sid.inpe.br/mtc-m21c/2020/02.13.15.40-TDI

MODELAGEM DA DISPERSÃO DE POLUENTES NA MESORREGIÃO DO VALE DO PARAÍBA DURANTE A GREVE NACIONAL DOS CAMINHONEIROS EM 2018

Ludmilla Manera Conti

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Meteorologia, orientada pelo Dr. Dirceu Luis Herdies, aprovada em 21 de fevereiro de 2020.

URL do documento original:
<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34R/3UU58AS>

INPE
São José dos Campos
2020

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE
Gabinete do Diretor (GBDIR)
Serviço de Informação e Documentação (SESID)
CEP 12.227-010
São José dos Campos - SP - Brasil
Tel.:(012) 3208-6923/7348
E-mail: pubtc@inpe.br

CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELECTUAL DO INPE - CEPPII (PORTARIA Nº 176/2018/SEI-INPE):

Presidente:

Dra. Marley Cavalcante de Lima Moscati - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CGCPT)

Membros:

Dra. Carina Barros Mello - Coordenação de Laboratórios Associados (COCTE)

Dr. Alisson Dal Lago - Coordenação-Geral de Ciências Espaciais e Atmosféricas (CGCEA)

Dr. Evandro Albiach Branco - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (COCST)

Dr. Evandro Marconi Rocco - Coordenação-Geral de Engenharia e Tecnologia Espacial (CGETE)

Dr. Hermann Johann Heinrich Kux - Coordenação-Geral de Observação da Terra (CGOBT)

Dra. Ieda Del Arco Sanches - Conselho de Pós-Graduação - (CPG)

Silvia Castro Marcelino - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon

Clayton Martins Pereira - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Simone Angélica Del Ducca Barbedo - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

André Luis Dias Fernandes - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Ivone Martins - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

Cauê Silva Fróes - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

sid.inpe.br/mtc-m21c/2020/02.13.15.40-TDI

MODELAGEM DA DISPERSÃO DE POLUENTES NA MESORREGIÃO DO VALE DO PARAÍBA DURANTE A GREVE NACIONAL DOS CAMINHONEIROS EM 2018

Ludmilla Manera Conti

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Meteorologia, orientada pelo Dr. Dirceu Luis Herdies, aprovada em 21 de fevereiro de 2020.

URL do documento original:
<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34R/3UU58AS>

INPE
São José dos Campos
2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Conti, Ludmilla Manera.

C767m Modelagem da dispersão de poluentes na mesorregião do Vale do Paraíba durante a greve nacional dos caminhoneiros em 2018 / Ludmilla Manera Conti. – São José dos Campos : INPE, 2020.

xviii + 122 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m21c/2020/02.13.15.40-TDI)

Dissertação (Mestrado em Meteorologia) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2020.

Orientador : Dr. Dirceu Luis Herdies.

1. Dióxido de Nitrogênio. 2. Óxido de Nitrogênio. 3. Dióxido de Enxofre. 4. Ozônio. 5. Região Metropolitana do Vale do Paraíba. 6. WRF-Chem I.Título.

CDU 551.508.951:656.021(815.6)

Esta obra foi licenciada sob uma Licença Creative Commons Atribuição-NãoComercial 3.0 Não Adaptada.

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License.

Aluno (a): ***Ludmilla Manera Conti***

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

Meteorologia

Dra. Simone Marilene Sievert da Costa Coelho

Presidente / INPE / Cachoeira Paulista - SP

( ) Participação por Video - Conferência

( ) Aprovado ( ) Reprovado

Dr. Dirceu Luis Herdies

Orientador(a) / INPE / Cachoeira Paulista - SP

( ) Participação por Video - Conferência

(X) Aprovado ( ) Reprovado

Dra. Débora Souza Alvim Rodrigues

Membro da Banca / INPE / Cachoeira Paulista - SP

( ) Participação por Video - Conferência

(X) Aprovado ( ) Reprovado

Dr. Marcelo Fellix Alonso

Convidado(a) / UFPEL / Rio Grande do Sul - RS

( ) Participação por Video - Conferência

(X) Aprovado ( ) Reprovado

Este trabalho foi aprovado por:

( ) maioria simples

(X) unanimidade

São José dos Campos, 21 de fevereiro de 2020

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais e avós, pelo apoio e incentivo à realização dos meus sonhos

Aos meus amigos de Mogi Mirim, Lorena e Cachoeira Paulista, pela compreensão e auxílio

Ao meu orientador Dr. Dirceu, pela paciência e incentivo

À Débora, pela prontidão e por me ouvir

Também agradeço o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq – Brasil, pelo apoio financeiro e pelo interesse nesse estudo

RESUMO

A poluição do ar tornou-se um dos fatores que mais afetam a qualidade de vida da população, ocasionando prejuízos a saúde humana e ao meio ambiente. Emissões de gases por veículos automotores comprometem significativamente a qualidade do ar na Região Metropolitana do Vale do Paraíba por liberarem grande quantidade de monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio (os quais são precursores do ozônio troposférico) e dióxido de enxofre. Estudos epidemiológicos brasileiros compravam que gases e material particulado são fatores responsáveis pela incidência de doenças alérgicas e asma brônquica em uma expressiva parcela da população. O presente estudo demonstra a relação direta existente entre a diminuição do tráfego de veículos pesados e consequentemente veículos leves durante a greve dos caminhoneiros no período de 21 a 31 de maio de 2018, bem como uma semana anterior e uma semana posterior ao evento, e a concentração de poluentes atmosféricos na Região Metropolitana do Vale do Paraíba. Os resultados das concentrações de CO, O_3, NO, NO_2 e SO_2 foram avaliados na forma de ciclos diurnos e médias diárias comparando os anos de 2017 e 2016 (sem greve) com 2018 (com greve) durante o mesmo período. Para representar diferentes condições de exposição às diferentes fontes veiculares, foram escolhidas quatro estações de monitoramento da qualidade do ar da CETESB: São José dos Campos, São José dos Campos - Jardim Satélite, Taubaté e Guaratinguetá. Neste estudo também foi-se empregado o modelo Weather Research and Forecasting with Chemistry, sistema de modelagem da atmosfera com a finalidade de proporcionar entendimento a cerca da precisão do modelo sobre o período de estudo sem a entrada forçada dos dados da CETESB. Durante o período da greve, ocorreu redução intensa nos poluentes primários avaliados (sendo os maiores valores obtidos para São José dos Campos: NO - 220%, SO_2 - 130%, NO_2 - 130%), diretamente associados à emissão veicular. Houve aumento de ozônio (com maior valore também obtido para a cidade de São José dos Campos: 554%) o qual esta diretamente relacionado a diminuição de NO.

Palavras-chave: Dióxido de nitrogênio. Óxido de nitrogênio. Dióxido de Enxofre. Ozônio. Região metropolitana do Vale do Paraíba. WRF-Chem.

MODELING OF THE DISPERSION OF POLLUTANTS IN MESOREGION OF THE VALE DO PARAÍBA DURING THE NATIONAL STRIKE OF TRUCKERS IN 2018

ABSTRACT

Pollution becomes one of the factors that most affect the population's quality of life, causing damage to human health and the environment. Gas emissions from motor vehicles compromised with the quality of the Metropolitan Region of Vale do Paraíba, releasing large amounts of carbon monoxide, nitrogen oxides (which are the precursors of tropospheric ozone) and sulfur dioxide. Brazilian epidemiological studies understand that gases and particulate materials are responsible for the incidence of allergic diseases and bronchial asthma in a significant portion of the population. The present study demonstrates a direct relationship between heavy vehicle traffic and, consequently, light vehicles during a period from May 21 to May 31, 2018, on trucks between May 21 and 31, 2018, as well as a previous week and one week after the event, and the concentration of air pollutants in the Metropolitan Region of Vale do Paraíba. The results of the analysis of CO, O textubscript 3, NO, NO textubscript 2 and SO textubscript 2 were used in the form of day cycles and social media compared between the years 2017 and 2016 (without interruption) with 2018 (with strike) during the same period. To select different exposure conditions for different vehicle sources, four CETESB quality monitoring stations were selected: São José dos Campos, São José dos Campos - Jardim Satélite, Taubaté and Guaratinguetá. The Meteorological Survey and Meteorological Model with Chemistry was also used in this study, an atmosphere modeling system using criteria of understanding and approximation of model precision over the study period without forced data entry from CETESB. During the strike period, there was an intense reduction in the primary pollutants evaluated (the highest values obtained for São José dos Campos: NO - 220 %, SO textsubscript 2 - 130 %, NO textsubscript 2 - 130 %), directly associated with vehicular emission. There was an increase in ozone (with higher value also obtained for the city of São José dos Campos: 554 %) which is directly related to a decrease in NO.

Keywords: Nitric dioxide. Nitric oxide. Sulfur dioxide. Ozone. Metropolitan Region of Vale do Paraíba. WRF-Chem.

LISTA DE FIGURAS

Pág.

4.1 Mapa da RMVP. 24
4.2 Mapa da localização das estacões de coleta. 28
4.3 Localização da estação da CETESB - São José dos Campos 29
4.4 Localização da estação da CETESB - São José dos Campos - Jardim Satélite 29
4.5 Localização da estação da CETESB - Taubaté 30

5.1 Gráfico da média diária da temperatura 42
5.2 Gráfico da média diária da radiação 43
5.3 Gráfico da média diária da direção e velocidade do vento em 2018 44
5.4 Gráfico da média diária da direção e velocidade do vento em 2017 45
5.5 Gráfico da média diária do CO dos dados in situ 48
5.6 Gráfico do ciclo diurno do CO dos dados in situ 49
5.7 Gráfico da média diária do NO_2 dos dados in situ 52
5.8 Gráfico da média diária do NO dos dados in situ 53
5.9 Gráfico do ciclo diurno do NO_2 dos dados in situ 55
5.10 Gráfico do ciclo diurno do NO dos dados in situ 56
5.11 Gráfico da média diária do O_3 dos dados in situ 60
5.12 Variação diurna e noturna do O_3 61
5.13 Gráfico do ciclo diurno do O_3 dos dados in situ 63
5.14 Gráfico da média diária do SO_2 dos dados in situ 66
5.15 Gráfico do ciclo diurno do SO_2 dos dados in situ 67
5.16 Gráfico da média diária do CO pelo WRF-Chem 70
5.17 Gráfico do ciclo diurno do CO pelo WRF-Chem 71
5.18 Médias horárias de todos os dias para o CO 72
5.19 Médias horárias de todos os dias para o CO 73
5.20 Gráfico da média diária do NO_2 pelo WRF-Chem 75
5.21 Gráfico do ciclo diurno do NO_2 pelo WRF-Chem 76
5.22 Gráfico da média diária do NO pelo WRF-Chem 77
5.23 Gráfico do ciclo diurno do NO pelo WRF-Chem 78
5.24 Médias horárias de todos os dias para o NO_2 80
5.25 Médias horárias de todos os dias para o NO_2 81
5.26 Médias horárias de todos os dias para o NO 82
5.27 Médias horárias de todos os dias para o NO 83
5.28 Gráfico da média diária do O_3 pelo WRF-Chem 85

5.29 Gráfico do ciclo diurno do O_3 pelo WRF-Chem 86
5.30 Médias horárias de todos os dias para o O_3 88
5.31 Médias horárias de todos os dias para o O_3 89
5.32 Gráfico da média diária do SO_2 pelo WRF-Chem 90
5.33 Gráfico do ciclo diurno do SO_2 pelo WRF-Chem 91
5.34 Médias horárias de todos os dias para o SO_2 92
5.35 Médias horárias de todos os dias para o SO_2 93

A.1 Temperatura e vento em 1000 hPa 111
A.2 Temperatura e vento em 1000hPa 112
A.3 Temperatura e vento em 1000hPa 113
A.4 Temperatura e vento em 1000hPa 114
A.5 Temperatura e vento em 1000hPa 115
A.6 Temperatura e vento em 1000hPa 116
A.7 Umidade relativa em 1000 hPa 117
A.8 Umidade relativa em 1000 hPa 118
A.9 Umidade relativa em 1000 hPa 119
A.10 Umidade relativa em 1000 hPa 120
A.11 Umidade relativa em 1000 hPa 121
A.12 Umidade relativa em 1000 hPa 122

LISTA DE TABELAS

Pág.

3.1 Algumas fontes de poluentes primários. 8
3.2 Padrões de qualidade do ar do Brasil 19
3.3 Padrões de qualidade do ar do Estado de São Paulo 20

4.1 ConFiguração da Rede Automática. 27
4.2 ConFiguração das estações, poluentes e anos dos dados disponíveis . . . 31
4.3 Redes de monitoramento automático e estimativas para RMVP 31
4.4 ConFigurações da parametrização física 38

5.1 Estatísticas CO período 2017-2018 48
5.2 Estatísticas NO_2 período 2017-2018 54
5.3 Estatísticas NO_2 período 2016-2018 57
5.4 Estatísticas NO período 2017-2018 57
5.5 Estatísticas NO período 2016-2018 58
5.6 10 maiores concentrações de ozônio e suas respectivas datas 62
5.7 Estatísticas O_3 período 2017-2018 65
5.8 Estatísticas O_3 período 2016-2018 65
5.9 Estatísticas SO2 período 2017-2018 68
5.10 Estatísticas do CO relacionas ao WRF-Chem 69
5.11 Estatísticas do NO_2 relacionadas ao WRF-Chem 79
5.12 Estatísticas do NO relacionadas ao WRF-Chem 79
5.13 Estatísticas do O_3 relacionadas ao WRF-Chem 87
5.14 Estatísticas do SO_2 relacionadas ao WRF-Chem 91

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ARW	–	Advanced Research WRF
CB-IV	–	Carbon Bond - IV
CBM-Z	–	Carbon Bond Mechanism - Z
CESTEB	–	Compania Ambiental do Estado de São Paulo
CLP	–	Camada Limite Planetária
CLPN	–	Camada Limite Planetária Noturna
CO	–	Monóxido de carbono
COVs	–	Compostos orgânicos voláteis
ECMWF	–	European Centre for Medium-Range Weather Forecasts
EDGAR	–	Emission Database for Global Atmospheric Research
F-TUV	–	Fast-Tropospheric Ultraviolet-Visible
FMC	–	Fumaça
GFS	–	Global Forecasting System
INPE	–	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
KPP	–	Kinetic Pre-Processor
MMA	–	Ministerio do Meio Ambiente
MP	–	Material particulado
NASA	–	National Aeronautics and Space Administration
NCAR	–	National Center for Atmospheric Research
NCEP	–	National Centers for Environmental Prediction
NEI	–	National Emissions Inventory
NOAA	–	National Oceanic and Atmospheric Administration
PNMA	–	Plano Nacional de Qualidade do Ar
PREP-CHEM	–	PREProcessor of Trace gas and Aerosol Emission
	–	Fields for Regional and Global Atmospheric CHEMistry Models
PTS	–	Partículas totais em suspensão
QUALAR	–	Sistema de Qualidade do Ar
RACM	–	Regional Atmospheric Chemistry Mechanism
RADM-2	–	Regional Acid Deposition Model - 2
RAMS	–	Atmospheric Modelling System
RETRO	–	REanalysis of the TROposhperic chemical composition
RMBS	–	Região Metropolitana da Baixada Santista
RMC	–	Região Metropolitana de Campinas
RMRP	–	Região Metropolitana de Ribeirão Preto
RMS	–	Região Metropolitana de Sorocaba
RMSP	–	Região Metropolitana da cidade de São Paulo
RMVP	–	Região Metropolitana do Vale do Paraíba e Litoral Norte
TUV	–	Tropospheric Ultraviolet-Visible
VAD	–	Valor absoluto da Diferença
VD	–	Viés da Diferença
WRF	–	Weather Research and Forecasting

WRF-Chem – Weather Research and Forecasting model coupled with Chemistry

SUMÁRIO

Pág.

1 INTRODUÇÃO **1**

2 OBJETIVOS **5**
2.1 Objetivos gerais 5
2.2 Objetivos específicos 5

3 REVISÃO DE LITERATURA **7**
3.1 Poluição do ar 7
3.1.1 Fontes Antropogênicas 11
3.1.2 Fontes Biogênicas 11
3.1.3 CO 11
3.1.4 NO e NO_2 14
3.1.5 O_3 16
3.1.6 SO_2 17
3.2 Legislação 18
3.3 Fatores que influenciam a poluição do ar 19
3.4 Modelos numéricos 21

4 METODOLOGIA **23**
4.1 Área de Estudo 23
4.1.1 Clima e hidrologia 24
4.1.2 Circulação local 25
4.2 Período de Estudo 25
4.3 Relatórios da Qualidade do Ar no Estado de São Paulo 26
4.3.1 Relatório de 2018 26
4.4 EPA ANTHRO EMIS 33
4.5 Modelo WRF-Chem 33
4.5.1 Elementos integrantes 34
4.5.2 Inicialização do modelo 36
4.5.2.1 Global Forecasting System (GFS) 36
4.5.2.2 Model for OZone and Related Chemical Tracers version 4 e Goddard Earth Observing System Model version 5 (MOZART-4/GEOS-5) . . 37
4.5.3 Discretização temporal 37

4.5.4 Parametrização física 37
4.5.5 Mecanismos químicos 37
4.5.6 Emissões 39
4.5.7 Validação do modelo 39

5 ANÁLISE DE DADOS 41
5.1 Análises Meteorológicas 41
5.1.1 Análise meteorológica do período de estudo 41
5.1.2 Análise meteorológica do mesmo período de 2017 46
5.1.3 Análise meteorológica do mesmo período de 2016 46
5.2 Dados in situ 47
5.2.1 CO 47
5.2.2 NO e NO_2 50
5.2.3 O_3 59
5.2.4 SO_2 66
5.3 Modelo WRF-Chem 68
5.3.1 CO 68
5.3.2 NO e NO_2 73
5.3.3 O_3 83
5.3.4 SO_2 89

6 CONCLUSÃO 95

7 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 97

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 99

APÊNDICE A - ANÁLISE SINÓTICA 111

1 INTRODUÇÃO

Desde a primeira Revolução Industrial, a poluição do ar tem se tornado um problema crescente nos centros urbanos, principalmente pela presença de veículos automotores que vieram somar às indústrias como fontes precursoras de contaminação, pela razão da atmosfera não apresentar barreiras aos poluentes emitidos, contribuindo assim, para o desencadeamento de problemas de saúde, como também, problemas ao meio ambiente (AGÊNCIA EUROPEIA DO AMBIENTE (AEA), 2017; SILVA JÚNIOR; ANDRADE, 2013; YU et al., 2019). A concentração de uma determinada substância que se encontra livre na atmosfera varia em função de reações cinéticas e fotoquímicas pelo tempo e espaço, sendo acometida pelas condições meteorológicas e topográficas, por isso, pode-se enunciar a importância das condições meteorológicas na descrição físico-química de transporte de poluentes entre a fonte até o receptor (LISBOA; KAWANO, 2007).

Regularmente, a má qualidade do ar tem efeitos pouco perceptíveis na saúde da população, contudo, estudos epidemiológicos têm corroborado correlações entre a exposição aos poluentes atmosféricos e os efeitos de morbidade e mortalidade causadas, principalmente, por problemas cardiovasculares e respiratórios, mesmo quando as concentrações destes na atmosfera não ultrapassam os padrões de qualidade do ar vigentes (BRASIL. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE (MMA), 2018). A vulnerabilidade da população está diretamente relacionada a grupos de riscos: crianças, idosos e parcela da população que já padece com doenças respiratórias. O aumento do dano causado à saúde também está relacionado com o tempo de exposição aos poluentes (BRASIL. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE (MMA), 2018).

No Brasil, a partir de estudos epidemiológicos, gases e material particulado são considerados como fatores responsáveis pela incidência de doenças alérgicas e asma brônquica em grande parte da população; salienta-se que o termo material particulado compreende poluentes sólidos e ou líquidos que ficam em suspensão na atmosfera (PANDYA et al., 2002; DAPPER et al., 2016; YANAGI et al., 2012).

Um compêndio de ações federais acerca do compromisso da melhoria da qualidade do ar está diretamente relacionado ao Ministério do Meio Ambiente (MMA) e a sistematização do Plano Nacional de Qualidade do Ar (PNMA) (BRASIL. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE (MMA), 2009). O PNMA foi concebido de forma coletiva pelos estados e pelas demais instituições interessadas pela temática, e tem por objetivo primordial "proteger o meio ambiente e a saúde humana dos efeitos da contaminação atmosférica, por meio da implantação de uma política contínua e integrada de

gestão da qualidade do ar no país". A atualização dos marcos normativos destinados à gestão, à adoção de medidas preventivas e corretivas, e à premissa de retomada de políticas públicas que corrijam as assimetrias nacionais profundas no trato desse tema, partiram de propostas do MMA (BRASIL. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE (MMA), 2009)

No estado de São Paulo, as medições sistêmicas da qualidade do ar são de responsabilidade da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), e os poluentes que passam pelo monitoramento servem como indicadores da qualidade do ar e são definidos pela sua frequência, ocorrência e pelos suas implicações adversas no indivíduo e meio ambiente (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2019a). Os poluentes são classificados em: compostos de enxofre, compostos de nitrogênio, compostos orgânicos, monóxido de carbono, compostos halogenados, metais pesados, material particulado e oxidantes fotoquímicos (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2019a).

A Região Metropolitana do Vale do Paraíba (RMVP) apresenta seis estações de coleta de qualidade do ar da CETESB, estas estão localizadas nas cidades de Guaratinguetá, Jacareí, três na cidade de São José dos Campos e Taubaté. A RMVP esta localizada entre as duas regiões metropolitanas mais importantes do Brasil, São Paulo e Rio de Janeiro, e é por ela que passa a rodovia Presidente Dutra, que é a mais significativa rota de transporte de cargas e passageiros do Brasil, mais da metade da riqueza nacional passa por essa rodovia, justamente devido a sua localização (CCR NOVA DUTRA, 2017). A região do Vale do Paraíba é a terceira região com maior investimento econômico do estado de São Paulo, as mais diversas indústrias instalaram-se em seu entorno durante os últimos vinte anos, transformando-se em um indutor do crescimento econômico brasileiro (CCR NOVA DUTRA, 2017; CCR NOVA DUTRA, 2019). Esse crescimento está diretamente relacionado com a utilização de veículos automotores leves e ou pesados, sendo os principais combustíveis utilizados por esses: etanol hidratado, gasolina comum, gás natural veicular e também o diesel (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2017). Depois de sucedida a combustão dessas substâncias, ocorre a emissão dos poluentes citados anteriormente, e desses poluentes os que se enquadram como indicadores da qualidade do ar são: Material Particulado (MP), Partículas Totais em Suspensão (PTS), Partículas Inaláveis (MP_{10}), Partículas Inaláveis Finas ($MP_{2,5}$), Fumaça (FMC), Dióxido de Enxofre (SO_2), Monóxido de Carbono (CO), Oxidantes Fotoquímicos, como o Ozônio (O_3), Compostos Orgânicos Voláteis (COV) e Óxidos de Nitrogênio (NOx) (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2019a). O vale do

Paraíba está localizado entre duas cadeias de montanhas a Serra do Mar e Serra da Mantiqueira, é portanto, uma região com circulação local diferenciada devido a relação vale-montanha, o que implica em movimentos de dispersão singulares (DEFANT, 1951). Muitas pesquisas foram e ainda estão sendo desenvolvidas de modo a estimar e quantificar os efeitos da poluição atmosférica sobre o meio no Brasil (HOSHYARIPOUR et al., 2016; ANDRADE et al., 2015; GAVIDIA-CALDERÓN et al., 2018; MARTINS et al., 2004; ROZANTE et al., 2017; RIBEIRO et al., 2016) e em específico para o Vale do Paraíba (MORENO; VEIGA, 2005; NASCIMENTO et al., 2004; PEITER; TOBAR, 1998), sendo primordialmente desenvolvidas com o objetivo de beneficiar a qualidade de vida da população em geral. A utilização de modelos atmosféricos com a parte meteorológica e química plenamente acopladas estão se tornando um excelente instrumento de simulação de poluentes na atmosfera (LIU et al., 2018; SANCHEZ-CCOYLLO et al., 2018; GAVIDIA-CALDERON et al., 2018; SAN JOSE et al., 2018). A simulação, então, torna-se importante a partir do momento em que o pleno entendimento da variação atmosférica dos componentes químicos estão diretamente relacionados a saúde publica.

Ocorreu do dia 21 de maio de 2018 à 1 de junho de 2018 a denominada greve dos caminhoneiros, também denominada de "crise do diesel", ao todo foram 11 dias de paralisação total, que já estava sendo anunciada desde o dia 18 de maio de 2018 por diversos caminhoneiros autônomos. O preludio da greve foi devido aos reajustes constantes dos combustíveis, em especial do óleo diesel, sem previsibilidade de estagnação ou baixa dos preços. Ocorreram paralisações e bloqueios em diversas rodovias dos 24 estados mais Distrito Federal, resultando na falta de combustíveis e bens de consumo. Com base nesse episódio considerou-se uma oportunidade singular para a investigação da influencia da queima dos combustíveis (laboratório natural), pelos veículos automotores, na qualidade do ar em uma das regiões mais importantes do Brasil, a Região Metropolitana do Vale do Paraíba.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

O presente trabalho terá como objetivo:

- Avaliação da influencia da queima de combustíveis pelos meios de transporte na qualidade do ar do Vale do Paraíba, principalmente as cidades São José dos Campos, Taubaté e Guaratinguetá, durante o período da paralisação dos caminhoneiros

2.2 Objetivos específicos

Com o intuito de atender o objetivo principal do presente trabalho, os objetivos específicos são:

- Levantamento dos dados observacionais disponíveis para a região de interesse
- Avaliação da concentração dos compostos para o período de estudo em comparação a outros anos
- Avaliação da situação meteorológica na influência da dispersão
- Estudos de modelagem da qualidade do ar para a região de estudo

3 REVISÃO DE LITERATURA

Para analisar e relatar a composição química da atmosfera empregando modelos atmosféricos é indispensável o desenvolvimento de conhecimento acerca de detalhes da meteorologia local, concentrações iniciais dos compostos químicos, suas fontes de emissão, bem como o pleno entendimento do software que será utilizado e respectiva interpretação de resultados.

3.1 Poluição do ar

Considera-se como poluente qualquer substância presente no ar, podendo ser ela: sólida, líquida ou gasosa, e que devido sua concentração, possa torná-lo nocivo ou impróprio à saúde, prejudicando o bem estar público, podendo também causar danos aos bens materiais, à fauna e flora (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2019a; AHRENS, 2009).

A poluição do ar pode ser proveniente de fontes naturais, denominadas biogênicas, e ou de atividades humanas, denominadas antropogênicas (AHRENS, 2009).

A atmosfera relaciona-se com a superfície da Terra através da mistura turbulenta quando a Camada Limite Planetária (CLP) é analisada. Durante o dia, consequentemente, os constituintes químicos presentes na CLP, são bem entremeados até uma altura que varia entre 1 a 2 km. Porém, a diluição desses por mistura turbulenta é menos eficiente à noite, quando a profundidade CLP é geralmente de algumas centenas de metros ou menos. Se um composto químico que se origina a partir da superfície da Terra sofre reação química ou fotoquímica dentro da CLP, ele eventualmente passa para a troposfera livre. Uma vez na troposfera livre, produtos químicos com longos tempos de permanência são transportados juntamente com o padrão de circulação global. O transporte também é restrito entre a troposfera livre e a estratosfera; a maior parte do transporte ascendente está nos trópicos e a maior parte do transporte descendente está em latitudes mais altas (WALSTRA et al.,).

A pluralidade das substâncias que podem ser encontradas na atmosfera é notável, tornando custosa a função de estabelecer uma classificação. Para tornar mais acessível, os poluentes foram categorizados em dois tipos:

- Primários: Os quais entram diretamente na atmosfera emitidos diretamente pelas fontes de emissão (a Tabela 3.1 sumariza algumas fontes de poluentes primários);

- Secundários: Componente formado na atmosfera através da reação química entre poluentes primários e componentes naturais da atmosfera, como o vapor d'água e ou mesmo outros poluentes, como o ozônio (AHRENS, 2009; COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2019a).

Tabela 3.1 - Algumas fontes de poluentes primários.

Fontes	Poluentes
Erupções Vulcânicas	Partículas e gases
Fogo em florestas	Fumaça, hidrocarbonos não queimados, cinzas, CO, óxidos de nitrogênio
Tempestade de poeira	Partículas em suspensão
Ondas oceânicas	Partículas de sal
Vegetação	Hidrocarbonos (COV) e pólen
Planta de energia (Carvão)	Cinzas, óxidos sulfurosos, óxidos de nitrogênio
Refinarias	Hidrocarbonos, óxidos sulfurosos, CO
Automóveis	CO, óxidos de nitrogênio, hidrocarbonos (COV), SO_2, material particulado
Queimada de lixo	CO, material particulado

Fonte: Adaptado de Ahrens (2009).

O monitoramento de poluentes realizado pela CETESB utiliza como indicadores da qualidade do ar os poluentes que apresentam uma alta frequência de ocorrência, bem como seus efeitos adversos. São eles:

- Material Particulado (MP): Sob essa denominação geral é possível encontrar todo um conjunto de poluentes que varia de poeiras, fumaças a todo tipo de material sólido e líquido que se mantém suspenso na atmosfera. A emissão de particulado para a atmosfera é geralmente proveniente de: veículos automotores, queima de biomassa, processos industriais, suspensão de solo etc. Uma outra forma do MP também se formar é através de gases como dióxido de enxofre (SO_2), óxidos de nitrogênio (NO_x) e compostos orgânicos voláteis (COV), os quais são emitidos através da combustão e transformando-se em partículas como resultado de reações químicas. O diâmetro das partículas está diretamente relacionado ao seu potencial como causador de problemas de saúde, quanto menores as partículas, maiores os

efeitos adversos provocados. Outro problema também acarretado pelo particulado é a diminuição da visibilidade da atmosfera (GOUVEIA et al., 2006; COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2019a). O material particulado pode ser classificado como:

- Partículas Totais em Suspensão (PTS): Podem ser definidas como tendo diâmetro menor ou igual a 50 μm. Essas partículas podem ser inaladas, o que acarreta problemas à saúde, podem interferir nas condições estéticas do ambiente, como também prejudicar as atividades normais da comunidade e a qualidade de vida da população (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2019a).
- Partículas Inaláveis (MP_{10}): Podem ser definidas como partículas cujo diâmetro é menor ou igual a 10 μm. Quanto menor o diâmetro, maior a possibilidade de ficarem retidas na parte superior do sistema respiratório, porém, mesmo assim, elas podem penetrar mais profundamente, chegando a alcançar os alvéolos pulmonares. Foi identificado que o material particulado inalável está relacionado ao aumento de 4,6% das internações por asma em crianças, de 4,3% por doença pulmonar obstrutiva crônica em idosos e de 1,5% por doença isquêmica do coração, também em idosos (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2019a; NASCIMENTO et al., 2017).
- Partículas Inaláveis Finas ($MP_{2,5}$): Podem ser definidas de como aquelas cujo diâmetro é menor ou igual a 2,5 μm. Devido ao seu tamanho, penetram profundamente no sistema respiratório (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2019a).
- Fumaça (FMC): Está diretamente relacionada com os processos de combustão e ao material particulado proveniente dessa. A determinação da fumaça é baseada na medida de refletância da luz que incide na poeira, o que confere a relação direta com o teor de fuligem na atmosfera (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2019a).

• Dióxido de Enxofre (SO_2): É resultante da queima de combustíveis que contêm enxofre, óleo diesel e gasolina, por exemplo, é um dos principais formadores da chuva ácida. O SO_2 também pode reagir com outras substâncias presentes no ar formando partículas de sulfato, as quais são responsáveis pela redução da visibilidade, também pode ser facilmente absorvido pelas vias respiratórias superiores, acarretando problemas de saúde, mesmo quando esse não ultrapassa os limites aceitáveis. Além do mais,

foi encontrada correlação positiva entre dióxido de enxofre e o número de internações por doenças respiratórias (MARTINS et al., 2002; FREITAS et al., 2004; COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2019a)

- Monóxido de Carbono (CO): É resultante da queima incompleta de de combustíveis de origem orgânica, é um gás incolor e inodoro. Como é principalmente emitido por veículos automotores, ele é geralmente encontrado em áreas de intensa circulação de veículos. CO é capaz de inibir a troca de oxigênio do sangue, e em concentrações elevadas, pode provocar a morte por envenenamento (COÊLHO, 2007; MARTINS et al., 2002; COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2019a).

- Ozônio (O_3): "Oxidante fotoquímico" é a denominação dos poluentes secundários formados pelas reações entre os óxidos de nitrogênio e compostos orgânicos voláteis, os quais são provenientes de combustão incompleta, na presença de luz solar; esses poluentes constituem a névoa fotoquímica ou "smog fotoquímico", o qual tem como principal característica a diminuição da visibilidade na atmosfera. Depois de ocorrida essa reação, o ozônio é o principal produto formado. É conveniente ressaltar que o ozônio encontrado próximo ao solo, o chamado de "mau ozônio", é de extrema toxicidade, podendo causar problemas respiratórios na população em geral. Entretanto, na estratosfera o ozônio tem a importante função de proteger a Terra dos raios ultravioletas emitidos pelo Sol. (FREITAS et al., 2004; COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2019a)

- Compostos Orgânicos Voláteis (COV): São resultantes da queima incompleta e evaporação de combustíveis e de outros produtos orgânicos, e podem ser encontrados em forma de gases ou vapores. Geralmente os aromáticos monocíclicos participam ativamente das reações de formação do "mau ozônio"e podem causar efeitos adversos à saúde (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2019a).

- Óxidos de Nitrogênio (NO_x): Os veículos geralmente são os principais responsáveis pela emissão dos óxidos de nitrogênio, pois são formados através dos processos de combustão. O NO se transforma em NO_2 sob a ação da luz solar e tem papel importante na formação do "mau ozônio". Elevadas concentrações de NO_2 podem provocar problemas respiratórios em crianças e em pessoas que já sofrem de asma (COÊLHO, 2007; COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2019a)

Além dos poluentes já citados, os quais servem como indicadores de qualidade do ar, a CETESB também monitora outros padrões, como o chumbo, o qual tem regulamentação conforme o Resolução CONAMA 491/2018 (BRASIL. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA), 2018). Atualmente o chumbo pode ser encontrado em quantidade excedente em locais específicos como próximo a fundições e indústrias de fabricação de baterias chumbo-ácido (YANAGI et al., 2012; PANDYA et al., 2002; COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2019a).

As estações de monitoramento da CETESB encontram-se dentro dos municípios do estado de São Paulo e em áreas diversas, pois o CO, SO_2, NO, NO_2 e O_3, os quais são objetos de estudo do presente trabalho, são predominantemente encontrados em maior concentração sobre os centros urbanos em escala local e regional e em devido aos seus pesos moleculares tendem a serem encontrados mais próximos ao solo (WALSTRA et al.,).

3.1.1 Fontes Antropogênicas

A poluição induzida pelo homem é introduzida na atmosfera de dois modos diferentes, ambos relacionadas à procedência: estacionárias ou móveis (AHRENS, 2009). As fontes estacionárias podem ser descritas como sendo provenientes de complexos industriais, plantas de energia, casas, prédios de escritórios. Já as fontes móveis podem advir de veículos automotores: carros, barcos, aeronaves e jet skis, por exemplo (AHRENS, 2009).

3.1.2 Fontes Biogênicas

As fontes biogênicas são de origem natural e incluem o vento, o qual arrasta material particulado; vulcões, que emitem toneladas de cinzas e poeira para a atmosfera e incêndios florestais, que produzem uma grande quantidade de fumaça (AHRENS, 2009). As florestas são as principais fontes biogênicas para a atmosfera de de COV, a importância da participação dos COV na química da troposfera está relacionada à presença de níveis elevados de NOx e às reações fotoquímicas que levam à formação do ozônio troposférico (AHRENS, 2009).

3.1.3 CO

A oxidação do metano (por OH) é uma das principais fontes de CO, assim como os processos de combustão de carburantes fosseis. É estimado que aproximadamente dois terços do CO provenha de atividades antropogênicas.

É de importância para o pleno entendimento dos processos químicos que ocorrem na atmosfera que a oxidação dos compostos que ocorre na troposfera inicia-se com a presença do radical hidroxila (OH), que não é reativo com o O_2, tornando-se um oxidante virtual para todas as espécies químicas.

Da química atmosférica dos compostos de carbono, o considerado mais simples em diversos aspectos é o CO. A oxidação do CO é precursora de diversas reações de moléculas orgânicas mais complexas.

Primeiramente o CO reage com radical hidroxila:

$$CO + OH \rightarrow CO_2 + H \tag{3.1}$$

e esse hidrogênio formado reage rapidamente com O_2 formando o radical hidroperoxila

$$H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M \tag{3.2}$$

Sendo M moléculas inertes (em sua maioria N_2 ou O_2). Assim, para o propósito de esclarecimento acerca das reações, podemos reescrever ambas as equações como:

$$CO + OH \underset{O_2}{\longrightarrow} CO_2 + HO_2 \tag{3.3}$$

O acréscimo de um hidrogênio a molécula de O_2 e o respectivo resultado, que é o radical hidroperoxila, reage mais facilmente que o próprio O_2. Quando NO esta presente, a mais importante reação que envolve o HO_2 ocorre com o NO:

$$HO_2 + NO \rightarrow NO_2 + HO \tag{3.4}$$

O radical hidroperoxila também reage consigo mesmo formando peróxido de hidrogênio:

$$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2 \tag{3.5}$$

O peróxido de hidrogênio é um reservatório temporário para HO_X(OH + HO_2):

$$H_2O_2 + hv \rightarrow OH + OH \tag{3.6}$$

$$H_2O_2 + OH \rightarrow HO_2 + H_2O \tag{3.7}$$

Sendo hv a energia necessária para realizar o processo de fotólise. A reação acima retorna dois HO_X para o sistema, porém, na reação seguinte um HO_X é perdido na formação do H_2O. O NO_2 formado pela reação 3.4 participa no ciclo fotoquímico do NO_2 e NO:

$$NO_2 + hv \rightarrow NO + O \tag{3.8}$$

$$O_2 + O + M \rightarrow O_3 + M \tag{3.9}$$

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2 \tag{3.10}$$

E finalmente a cadeia de formação envolvendo inicialmente o CO acaba quando o radical OH reage com o NO_2 para formar acido nítrico:

$$OH + NO_2 + M \rightarrow HNO_3 + M \tag{3.11}$$

Essa reação retira HO_X e NO_X do sistema. Assim, em termos de comportamento geral a oxidação do CO depende criticamente dos níveis de NO_X.

Sabendo que a concentração de CO esta diretamente relacionada com os níveis de NO e NO_2, temos que: a taxa de formação do O_3 dentro do sistema de CO, nas condições de baixos níveis de NO_X, podem ser observadas dentro dos seguintes termos:

$$P_{\mathrm{HO_X}} = 2k_{\mathrm{OH_2+OH_2}}[HO_2]^2 + k_{\mathrm{OH+NO_2}}[HO][NO_2] \tag{3.12}$$

A taxa de geração de HO_x é balanceada pela perda de ambas as reações HO_x+HO_x e HO_x+NO_x, ambos os termos podem ser denotados como:

$$NHL = 2k_{\mathrm{OH_2+OH_2}}[HO_2]^2 \tag{3.13}$$

$$NHL = k_{\mathrm{OH+NO_2}}[HO_2][NO_2] \tag{3.14}$$

Para valores baixos de NO_x, a principal via de consumo é a reação de HO_x é o HO_2 + HO_2. Negligenciando a reação do OH + NO_2, obtém-se um estado firme de concentração de HO_2 sobre condições de baixa concentração de NO_x:

$$[HO_2] \cong \left(\frac{HO_\mathrm{x}}{2k_{\mathrm{OH_2+OH_2}}}\right)^{1/2} \tag{3.15}$$

Sabendo que a taxa de produção de O_3 é simplesmente igual a taxa de HO_2+NO:

$$P_{\mathrm{O_3}} = k_{\mathrm{OH_2+NO}}[HO_2][NO] \tag{3.16}$$

Podemos substituir essa equação da taxa de HO_2 sobre condições de baixa concentração de NO_x na equação da taxa de produção de O_3 e obtemos a taxa de geração de O_3 durante a baixa concentração de NO_x:

$$P_{\mathrm{O_3}} \simeq k_{\mathrm{OH_2+NO}}\left(\frac{HO_\mathrm{x}}{2k_{\mathrm{OH_2+OH_2}}}\right)^{1/2}[NO] \tag{3.17}$$

Na troposfera remota, a formação de ozônio é sustentada pela oxidação de monóxido de carbono (CO) e metano (CH_4), cada um através da reação com OH. Tanto o CO quanto o CH_4 são espécies de vida longa, com vida útil atmosférica contra a reação do OH de cerca de 2 meses e 9 anos, respectivamente. Já para os centros urbanos e atmosfera regional, a formação de ozônio é dirigida principalmente por COV de vida curta emitidos por fontes antropogênicas e biogênicas (SEINFELD, 1998).

3.1.4 NO e NO_2

O óxido nítrico (NO) é emitido por fontes naturais (em torno de 10 milhões e toneladas por ano) e antropogênicas (em torno de 50 milhões de toneladas por ano) (CÓNSUL et al., 2004). O dióxido de nitrogênio (NO_2) é emitido em pequenas quantidades pelos processos de combustão junto com o NO e também é formado na atmosfera pela oxidação do NO. O óxido nítrico é o principal óxido de nitrogênio formado durante a combustão em alta temperatura, resultante da interação do nitrogênio no combustível com o oxigênio presente no ar e da conversão química do nitrogênio e oxigênio atmosféricos nas altas temperaturas de combustão.

Sabendo que o tempo de residência na troposfera dos óxidos de nitrogênio é menor que um dia (CRUTZEN, 1979), é possível inferir os processos químicos que os sorvem e que os mantém na troposfera.

Para uma atmosfera considerada "limpa"(fora da camada limite urbana e com concentração menor que 100 ug/m), a principal fonte de NO_2 na troposfera é devido ao processo de fotólise do ácido nítrico:

$$HNO_3 + hv \rightarrow OH + NO_2 \tag{3.18}$$

$$OH + HNO_3 \rightarrow H_2O + NO_3 \tag{3.19}$$

$$NO_3 + NO \rightarrow 2NO_2 \tag{3.20}$$

$$NO_2 + hv \rightarrow NO + O \tag{3.21}$$

$$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M \tag{3.22}$$

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2 \tag{3.23}$$

$$NO_2 \rightarrow nitratos \tag{3.24}$$

$$OH + NO_2(+M) \rightarrow HNO_3(+M) \tag{3.25}$$

E através das reações 3.23, 3.24 e 3.25 o equilíbrio entre NO e NO_2 é alcançado (CRUTZEN, 1979).

Porém, para a troposfera adjacente e acima de centros urbanos (considerada como "poluída"), o NO é uma das principais fontes antropogênicas (proveniente da combustão), de nitrogênio (CRUTZEN, 1979)

Espera-se que em ambientes urbanos as concentrações de hidroxila na camada limite planetária sejam substancialmente mais elevadas do que na troposfera considerada "limpa", de modo que a reação com OH possa proporcionar de modo eficiente o consumo necessário do NOx (SEINFELD, 1998).

No entanto, parte do ácido nítrico formado na camada limite "poluída"pode ser convertido novamente em NOx (o qual descende devido ao seu peso molecular) após dispersão na troposfera mais alta, à medida que o valor de equilíbrio da razão $(HNO_3)/(NO_2)$ diminui de 100 para 25 para 3 para concentrações de OH respectivamente 107, 106 e 105 cm^{-3}. Assim, é possível afirmar que nitratos ogânicos provem uma fonte de consumo eficiente de NOx urbano (SEINFELD, 1998).

O comportamento diurno do NO e NO_2 em seu curso estável pode ser descrito através da relação NO/NO_2:

$$\frac{[NO]}{[NO_2]} = \frac{j_{\mathrm{NO_2}}}{k_{\mathrm{NO+O_3}}[O_3]} \tag{3.26}$$

A principal via de consumo de NO_2 da atmosfera é:

$$OH + NO_2 + M \rightarrow HNO_3 + M \tag{3.27}$$

3.1.5 O_3

Em altitudes mais baixas a produção de ozônio em ambientes urbanos com troposfera "poluída"ocorre através da oxidação dos COVs provenientes de combustão incompleta e requer a presença de NO e NO_2 como catalisadores através de reações de smog (SEINFELD, 1998; CRUTZEN, 1979). Assim as principais rotas para formação do ozônio troposférico são:

Através da fotólise:

$$NO_2 + hv \rightarrow NO + O_{(\text{atômico})} \tag{3.28}$$

$$O_{(\text{atômico})} + O_2 + M \rightarrow O_3 + M \tag{3.29}$$

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2 \tag{3.30}$$

E através da degradação de COV:

$$RH + OH \rightarrow R + H_2O \tag{3.31}$$

$$R + O_2 \rightarrow RO_2 \tag{3.32}$$

$$HO_2 + NO \rightarrow OH + NO_2 \tag{3.33}$$

$$RO_2 + NO \rightarrow RO + NO_2 \tag{3.34}$$

$$RO + O_2 \rightarrow R'CHO + HO_2 \tag{3.35}$$

$$O_{(\text{atômico})} + O_2 + M \rightarrow O_3 + M \tag{3.36}$$

Sendo que RH são hidrocarbonetos (moléculas que só contem C e H), R'CHO são carbonilas (grupo funcional onde o C tem uma dupla ligação com O) (DAYANE NETTO et al., 2017).

Assumindo que o ozônio troposférico também é controlado pela transferência entre estratosfera-troposfera através da tropopausa extratropical, pode-se realizar as seguintes considerações: as emissões de NO_x desempenham um papel fundamental, por que se apenas as substâncias combustíveis: hidrocarbonetos e CO estiverem presentes à mistura de reação troposférica sem o NO_x, os radicais HO_2 formados consumiriam o O_3 ou recombinariam-se em peróxidos. Se esse mecanismo prevalecesse na troposfera, a remoção dos hidrocarbonetos, CO e outros poluentes devido a presença de OH seria totalmente dependente do transporte de O_3 da estratosfera (LELIEVELD; DENTENER, 2000).

Já degradação de ozônio ocorre principalmente devido a:

$$O_3 + hv \rightarrow O(D) + O_2 \qquad \lambda \leq 330nm \tag{3.37}$$

tendo em torno de 10% seguido pela seguinte reação:

$$O(D) + H_2O \rightarrow 2OH \tag{3.38}$$

Os átomos de $O_{(\text{atômico})}$ sofrem uma "desativação"pelas moléculas de N_2 e O_2 produzindo O(P) no estado fundamental, que reage imediatamente com a equação 5, não gerando efeitos nas concentrações de ozônio. Assim, afirma-se que o ozônio governa os processos de oxidação da atmosfera terrestre através da formação do radical OH (LELIEVELD; DENTENER, 2000).

3.1.6 SO_2

Dióxido de enxofre é o principal poluente que contem enxofre. As proporções de mistura de SO_2 no ar continente variam de 20 ppt a mais de 1 ppb; na camada limite marinha não poluída, os níveis variam entre 20 e 50 ppt. As taxas de mistura de SO_2 urbano podem atingir valores de várias centenas de partes por bilhão (ABDULWAHAB et al., 2018).

Diante de uma perspectiva termodinâmica, o dióxido de enxofre tem uma tendência forte a reagir com o oxigênio, uma reação estoica seria:

$$2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3 \tag{3.39}$$

Essa reação é tão lenta sem um catalisador que pode ser negligenciada como fonte natural de SO_3. Dióxido de enxofre reage na troposfera sob ambas as condições: fase gasosa e fase aquosa, e também é removido fisicamente via deposição úmida. Em relação somente a fase gasosa, reações com OH são dominantes (BACSKAY; MACKIE, 2005):

$$SO_2 + OH + M \rightarrow HOSO_2 + M \tag{3.40}$$

seguido pela regeneração da cadeia de transporte do radical HO_2

$$HOSO_2 + O_2 \rightarrow HO_2 + SO_3 \tag{3.41}$$

Trióxido de enxofre, na presença de vapor d'água, é convertido rapidamente em ácido sulfúrico:

$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + M \tag{3.42}$$

O tempo de vida do SO_2 baseado nas reações com o radical OH, nos níveis típicos do OH na atmosfera, gira em torno de uma semana. SO_2 é eficientemente removido da atmosfera através de deposição seca, sendo que a deposição seca tem velocidade em torno de 1cms^{-1}, o tempo de vida do SO_2 em torno de 1km abaixo da camada limite é em torno de um dia. Quando há nuvens, a remoção de SO_2 pode ser aprimorada mesmo além do atribuível à deposição a seco (BACSKAY; MACKIE, 2005).

3.2 Legislação

Os padrões nacionais foram estabelecidos pelo IBAMA – Instituto Brasileiro de Meio Ambiente, aprovados pelo CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente, por meio da Resolução CONAMA nº 491/18, os quais podem ser considerados na Tabela 3.2 (BRASIL. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA), 2018). Os PI's descritos na Tabela citada anteriormente representam Padrões Intermediários de qualidade do ar, que representam padrões que devem ser alcançados paulatinamente até que se atinja os valores finais descritos pelo PF - Padrão Final (BRASIL.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA), 2018).

Tabela 3.2 - Padrões de qualidade do ar do Brasil

	Período de referência	$\mu g/m^3$				ppm
		PI-1	PI-2	PI-3	PF	
Material Particulado - PM_{10}	24 horas	120	100	75	50	-
	anual	40	35	30	20	-
Material Particulado - $PM_{2,5}$	24 horas	60	50	37	25	-
	anual	20	17	15	10	-
Dióxido de Enxofre - SO_2	24 horas	125	50	30	20	-
	anual	40	30	20	-	-
Dióxido de Nitrogênio - NO_2	24 horas	260	240	220	200	-
	anual	60	50	45	40	-
Fumaça - FMC	24 horas	120	100	75	50	-
	anual	40	35	30	20	-
Partículas Totais em Suspensão - PTS	24 horas	-	-	-	240	-
	anual	-	-	-	80	-
Monóxido de Carbono - CO	8 horas	-	-	-	-	9
Ozônio - O_3	8 horas	140	130	120	100	-
Chumbo	8 horas	-	-	-	0,5	-

Fonte: Adaptado de Brasil. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) (2018).

Os padrões de qualidade do ar estaduais foram estabelecidos em 2013, pelo Decreto Estadual nº 59113/13, que podem ser analisados na Tabela 3.3; as MI's apresentados na Tabela são descritos como Metas Intermediárias, representam valores temporários a serem cumpridos em etapas, sendo o alcance da redução gradual das emissões, objetivo principal, descritas pelo PF - Padrões Finais (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2013).

3.3 Fatores que influenciam a poluição do ar

Algumas condições que podem influenciar a alta concentração de poluentes podem ser:

- O vento: a velocidade do vento tem o papel de solver a poluição. Quando uma quantidade muito grande de poluentes são dispersos no ar, quanto maior a velocidade do vento, mais rapidamente os poluentes serão mistu-

Tabela 3.3 - Padrões de qualidade do ar do Estado de São Paulo

	Período de referência	$\mu g/m^3$				ppm
		MI-1	MI-2	MI-3	PF	
Material Particulado - PM_{10}	24 horas	120	100	75	50	-
	anual	40	35	30	20	-
Material Particulado - $PM_{2,5}$	24 horas	60	50	37	25	-
	anual	20	17	15	10	-
Dióxido de Enxofre - SO_2	24 horas	60	40	30	20	-
	anual	40	30	20	-	-
Dióxido de Nitrogênio - NO_2	1 hora	260	240	220	200	-
	anual	60	50	45	40	-
Fumaça - FMC	24 horas	120	100	75	50	-
	anual	40	35	30	20	-
Partículas Totais em Suspensão - PTS	24 horas	-	-	-	240	-
	anual	-	-	-	80	-
Monóxido de Carbono - CO	8 horas	-	-	-	-	9
Ozônio - O_3	8 horas	140	130	120	100	-
Chumbo	anual	-	-	-	0,5	-

Fonte: Adaptado de Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (2013).

rados com o ar ao redor, diminuindo sua concentração. Quanto mais forte o vento mais turbulento o ar se torna, podendo produzir redemoinhos, os quais misturam os poluentes com o ar limpo ao seu redor, porém, se o vento parar e os poluentes não estiverem bem dispersos, estes têm a tendência de ficarem mais concentrados (AHRENS, 2009).

- Instabilidade e inversões: A atmosfera instável favorece as correntes de ar verticais, enquanto uma atmosfera estável resiste fortemente a esse tipo de movimento, consequentemente, poluentes emitidos em uma atmosfera estável tendem a se espalharem horizontalmente, em vez de se misturarem verticalmente. A instabilidade está diretamente relacionada ao modo com que a temperatura diverge com a altura, assim, quanto mais rapidamente a temperatura cai com a altura, os poluentes serão dispersos mais verticalmente do que horizontalmente. Inversões de superfície, ar quente fica sobre o ar mais frio, podem acarretar uma não dispersão de poluentes, contribuindo, inclusive, para problemas como a chuva ácida (AHRENS, 2009).

- Topografia: Durante a noite, o ar frio tende a descer, instalando-se em bacias e vales, este fato pode acarretar fortalecimento da inversão de superfície já pré-existente pode transportar poluentes para baixo das encostas vizinhas. Em vales, as montanhas circundantes tendem a bloquear a circulação do vento, por isso, com ventos fracos e uma camada rasa de mistura, o ar frio e mal ventilado só terá seus poluentes dispersos para frente e para trás. As concentrações de poluição do ar nos vales das montanhas tendem a ser maiores durante os meses mais frios (AHRENS, 2009).

3.4 Modelos numéricos

Os modelos numéricos historicamente são utilizados para a simulação do tempo e clima e previsão do tempo e clima, bem como mudanças climáticas associadas. A modelagem numérica que inclui os processos químicos da atmosfera tem sido utilizada como solução corrente no diagnóstico e prognóstico dos processos de emissão de poluentes em diversas escalas: urbana, regional e global. Tais modelos são comumente conhecidos como "modelos interligados", ou do inglês, on-line, atualmente os processos meteorológicos e químicos têm sido combinados com excelência, pois ambos apresentam um sistema de coordenadas único: vertical/horizontal e mesma dinâmica em escala de grade e sub-grade (FREITAS et al., 2009; ALONSO et al., 2010). Afirma-se, portanto, que a modelagem que inclui o transporte de gases traços e aerossóis descreve a atmosfera de maneira eficiente, pois são minimizados os erros numéricos provenientes das interpolações, também levam a uma não conservação da massa, permitindo através da retroalimentação que o modelo atmosférico deduza as perturbações resultantes da variação na composição química em cada passo temporal (FREITAS et al., 2009; ALONSO et al., 2010).

4 METODOLOGIA

4.1 Área de Estudo

A região do Vale do Paraíba localiza-se entre o leste do Estado de São Paulo e o sul do estado do Rio de Janeiro, com uma população girando em torno dos 3 milhões de habitantes e em uma área de 16.179,974 km^2, a relação da população e frota veicular específica de cada cidade de estudo pode ser encontrada na Tabela 4.3 (CIDADES PAULISTAS, 2015). O nome Vale do Paraíba é deve-se ao fato da região ser banhada pela bacia hidrográfica do Rio Paraíba do Sul, o qual deságua no oceano Atlântico pela costa norte do Rio de Janeiro (CIDADES PAULISTAS, 2015), insere-se no planalto Atlântico, delimitado por duas altas superfícies cristalinas, a Serra do Mar e a Serra da Mantiqueira, apresentando um dos maiores contrastes morfológicos do Brasil, que pode ser observado na Figura 4.2 (MORELLI, 2002).

A mesorregião do Vale do Paraíba Paulista é formada pela união de 30 municípios e dentre eles podemos citar: São José dos Campos, Campos do Jordão, Caraguatatuba, Guaratinguetá, Paraibuna, São Luiz do Paraitinga, Bananal, Queluz etc. Já o lado Fluminense é formado por 9 cidades (CIDADES PAULISTAS, 2015).

A região possui um parque industrial altamente desenvolvido, no qual podem-se destacar os setores automobilístico, aeroespacial, aeronáutico, bélico, metal-mecânico, siderúrgico entre outros, sendo a região considerada a terceira maior do Estado em volume de investimento. A agropecuária também é de grande importância, bem como turismo, que é enriquecido com 12 roteiros turísticos pelas cidades do Vale Histórico (CIDADES PAULISTAS, 2015). O índice de desenvolvimento humano da região esta na faixa do muito alto índice de desenvolvimento humano, em torno de 0,781 em 2010 (INSTITUTO DE PESQUISAS ECONÔMICAS APLICADAS, 2015).

Na região encontram-se importantes Rodovias como a Rodovia Presidente Dutra, Rodovia Oswaldo Cruz, Rodovia dos Tamoios, Rodovia Rio-Santos, Rodovia dos Tropeiros (que liga varias cidades do Vale Histórico), dentre outras (CIDADES PAULISTAS, 2015; CCR NOVA DUTRA, 2019). A rodovia Presidente Dutra tem grande importância econômica justamente por realizar a conexão entre as duas principais megalópoles do sudeste, São Paulo e Rio de Janeiro; mais da metade de toda a riqueza nacional passa por ela (CCR NOVA DUTRA, 2017).

Portanto, o domínio que setado para as rodadas do modelo, compreenderam a região metropolitana do Vale do Paraíba (RMVP), a qual pode ser observada na Figura

4.1.

Figura 4.1 - Mapa da RMVP.

Fonte: Adaptado de Empresa Paulista de Planejamento Metropolitano (2019).

4.1.1 Clima e hidrologia

A região da bacia hidrográfica do rio Paraíba do Sul pode ser descrita como:

- Clima: subtropical quente;
- Temperatura: média anual oscilando entre 18°C e 24°C;
- Precipitação máxima: ocorrem nas cabeceiras mineiras e entre os pontos mais altos das serra, chegando a valores em torno de 2.250mm/ano;
- Verão: chuvoso com média entre 200 e 250 mm/mês (dezembro e janeiro);
- Inverno: período mais seco com precipitação acumulada menor que 50 mm/mês;
- Afluentes mais importantes: Jaguari, Paraibuna, Pirapetinga, Pomba e Muriaé, pela margem esquerda, e os rios Bananal, Piraí, Piabanha e Dois Rios, pela margem direita;

- Vazão máxima: dezembro a março com picos em janeiro e fevereiro (MARENGO; ALVES, 2005).

4.1.2 Circulação local

Os escoamentos clássicos forçados termicamente que decorrem da interação vale-montanha são:

- os que ocorrem montanha acima durante o dia
- montanha abaixo durante a noite
- e escoamentos ao longo do vale:
  - vale acima a partir do meio do dia
  - vale abaixo a partir do meio da noite

Diversos artigos científicos abordam os sistemas vale-montanha com relação a estrutura do vento e temperatura, bem como a estrutura inferior da atmosfera e sua associação com terrenos complexos; também foram estudados em grande escala o interior do vale e o comportamento da estrutura da atmosfera (WEIGEL; ROTACH, 2004; WHITEMAN; DORAN, 1993; BANTA, 1983; WHITEMAN et al., 1999; BADER, 1981; COLLETTE et al., 2003). Já a região do Vale do Paraíba caracteriza-se por ser uma região com índice pluviométrico muito inferior a das regiões vizinhas e isso ocorre devido a circulação característica vale-montanha (SANT'ANNA NETO; ZAVATINI, 2000). No Vale do Paraíba o ar aquecido ascende formando uma zona de convergência que devido a Serra do Mar é favorecido com a umidade do oceano, apresentando taxa pluviométrica elevada, porém a noite, devido ao resfriamento, o ar frio e denso descende em direção ao vale, sugerindo que a brisa vale-montanha inibe a formação de chuva na região (SANT'ANNA NETO; ZAVATINI, 2000).

Assim, dada as características distintas da região, o estudo desse local específico é geograficamente oportuno.

4.2 Período de Estudo

Para uma análise mais detalhada utilizou-se o período de uma semana anterior a greve e uma semana posterior. O dia 21 de Maio de 2018 foi o primeiro dia da paralisação dos caminhoneiros, a qual inabilitou diversos setores e serviços (FOLHA DE SÃO PAULO, 2018; BRITISH BROADCASTING CORPORATION NEWS BRASIL, 2018).

Já no dia 24, quarto dia da paralisação, foram visíveis os impactos nos setores de abastecimento e transportes de pelo menos 15 Estados, mais Distrito Federal; decorreu desse fato disparo dos preços em postos de combustíveis, falta de combustíveis, redução da frotas de veículos automotores, cancelamento de voos, cancelamento de aulas em universidades, supermercados e centros de abastecimento com falta de mercadorias e a interrupção da produção de diversas indústrias (BRITISH BROADCASTING CORPORATION NEWS BRASIL, 2018).

Ao todo foram 11 dias de paralisação, que se estendeu do período de 21 de maio de 2018 a 1 de junho de 2018 (FOLHA DE SÃO PAULO, 2018).

Assim, o presente trabalho apurou as divergências relacionadas à dispersão dos poluentes NO_2, NO, CO, O_3 e SO_2, gerados pela utilização de veículos automotores, no período de 21 de maio a primeiro de junho de 2018, bem como o período de uma semana anterior e uma semana posterior ao evento.

4.3 Relatórios da Qualidade do Ar no Estado de São Paulo

As 22 Unidades de Gerenciamento de Recursos Hídricos do Estado de São Paulo (UGRHIs) estão previstas na Lei Estadual nº 16.337, de 14 de dezembro de 2016 do estado de São Paulo e é nela que está descrita a estrutura e o conceito de bacia hidrográfica (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2018). Nos relatórios de Qualidade do Ar as UGRHIs estão agrupadas em quatro unidade vocacionais, as quais são: industrial, em industrialização, agropecuária e conservação (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2018).

4.3.1 Relatório de 2018

A URGHI que condiz com a RMVP é a indicada pelo número 2 no relatório e tem unidade vocacional industrial; as cidades que apresentam estações de rede automática de coleta são: Guaratinguetá, Jacareí, Taubaté e São José dos Campos, sendo que esta última apresenta três estações. Na Tabela 3.1 é possível observar as conFigurações das redes automáticas de acordo com sua localização e na Figura 3.2 verifica-se a localização das estações (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2018).

Na rede automática, as estações caracterizam-se por processar as amostragens, realizadas a cada 5 segundos, em forma de média diária no próprio local de coleta e em tempo real (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2018). As médias são submetidas a validação técnica periódica e em seguida são disponibili-

Tabela 4.1 - ConFiguração da Rede Automática.

Localização	Parâmetros							
	$MP_{2,5}$	MP_{10}	SO_2	NO	NO_2	NO_x	CO	O_3
Guaratinguetá		x		x	x	x		x
São José dos Campos		x	x	x	x	x		x
SJC - Jd. Satélite	x		x	x	x	x		x
Taubaté	x	x	x	x	x	x	x	x

Fonte: Adaptado de Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (2018).

zadas no endereço eletrônico da CETESB a cada hora (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2018). Os mesmos dados também podem ser obtidos a partir do Sistema de Qualidade do Ar (QUALAR), ferramenta on-line da CETESB.

A estação de São José dos Campos localiza-se na Rua Ana Gonçalvez da Cunha, número 40, Bairro Monte Castelo, dentro da Obra Social Célio Lemos, com uma área total de 46 mil metros quadrados, compreendida por diversos locais, pequenos prédios e áreas verdes (Figura 4.3). Essa estação localiza-se a em torno de 750 metros da Rodovia Presidente Dutra, apresentando efeitos maiores de poluentes primários (NO, NO_2, CO e SO_2) e menores dos poluentes secundários (O_3).

Já a estação de São José dos Campos - Jardim Satélite, encontra-se de fato no bairro Jardim Satélite, na rua Cefeu, número 664, que é um Centro Poliesportivo denominado "João do Pulo". O bairro Jardim Satélite é considerado um "bairro-cidade"com extensa área comercial, porém, sua maior parte ainda continua sendo residencial (Figura 4.4). A estação localiza-se a 1000 metros da Rodovia Presidente Dutra, sofrendo efeitos maiores de poluentes primários.

A estação de Taubaté localiza-se no bairro Jardim das Nações, na Rua Espanha, 386. O bairro Jardim das nações é basicamente residencial com pouquíssima atividade varejista (Figura 4.5). A estação fica dentro de uma parque, sofrendo pouca influência da Rodovia Presidente Dutra, portanto, apresentando uma ligação menor com poluentes primários e maior com poluentes secundários.

Em Guaratinguetá a estação que realiza a coleta dos dados de qualidade do ar localiza-se na Avenida Doutor Ariberto Pereira da Cunha, 333, Portal das Colinas. Localizada nas imediações da Unesp Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, que compreende uma área total de 175 mil metros quadrados, sendo destes 14 mil

Figura 4.2 - Mapa da localização das estacões de coleta.

metros quadrados construídos, o restante pode ser analisado como área verde. A CETESB não dispôs de fotografias de localização, porém, pelo endereço e como já foi dito anteriormente, por ser em meio a uma área verde considera-se um efeito diminuto da Rodovia Presidente Dutra, apresentando efeitos maiores de poluentes secundários do que dos primários.

As estações de Jacareí e São José Vista Verde, não serão compreendidas na análise de localização devido a estas não disporem os dados necessários para realização do presente trabalho, o que também as impede de entrar em capítulos posteriores.

Os dados coletados pelas estações de rede automática apresentam cuidados acerca de sua representatividade, sendo os critérios adotados pela CETESB:

- Média horária: 3/4 das medidas válidas na hora;

Figura 4.3 - Localização da estação da CETESB - São José dos Campos

(a) <Localização> (b) <Em torno>

Adaptado de Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (2019b).

Figura 4.4 - Localização da estação da CETESB - São José dos Campos - Jardim Satélite

(a) <Localização> (b) <Em torno>

Adaptado de Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (2019b).

Figura 4.5 - Localização da estação da CETESB - Taubaté

(a) <Localização> (b) <Em torno>

Adaptado de Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (2019b).

- Média diária: 2/3 das médias horárias válidas no dia;
- Média mensal: 2/3 das médias diárias válidas no mês;
- Média anual: 1/2 das médias diárias válidas para os quadrimestres janeiro-abril, maio-agosto e setembro-dezembro (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2018).

Portanto, serão utilizadas médias horárias das estações de São José dos Campos, São José dos Campos - Jardim Satélite, Guaratinguetá e Taubaté. Foi realizado um estudo comparativo entre o período de estudo de 2018, com os respectivos mesmos períodos dos anos de 2016 e 2017 de acordo com a disponibilidade de dados (Tabela 4.2); essa comparação tem por finalidade demonstrar o impacto que, principalmente os veículos automotores causam na baixa troposfera.

A CETESB também disponibiliza estimativas acerca da população, frota e emissões com relação a fonte emissora estação de coleta como podemos verificar na Tabela 4.3.

A partir dos dados disponíveis coletados do ano de 2018, 2017 e 2016, fez-se uma comparação entre os anos de 2018 com 2017 e 2018 com 2016. Tal comparação foi realizada através de três modalidades estatísticas:

Tabela 4.2 - ConFiguração das estações, poluentes e anos dos dados disponíveis

	2018	2017	2016
SJC			
NO_2	x	x	
NO	x	x	
CO			
O_3	x	x	
SO_2	x	x	
SJC- JS			
NO_2	x	x	x
NO	x	x	x
CO	x	x	x
O_3	x	x	x
SO_2			
Taubaté			
NO_2	x	x	x
NO	x	x	x
CO	x	x	x
O_3	x	x	x
SO_2	x	x	
Guaratinguetá			
NO_2	x	x	
NO	x	x	
CO			
O_3	x	x	
SO_2			

Tabela 4.3 - Redes de monitoramento automático e estimativas para RMVP

	Monitoramento automático			Emissão (1000 t/ano)		
	População	Frota	Fontes	CO	NOx	SOx
Guaratinguetá	121.073	37.987	Fixa (3 ind)	<0,01	0,40	0,06
			Móvel	1,28	0,73	0,03
São José dos Campos	731.863	235.740	Fixa (10 ind)	2,20	4,40	5,85
			Móvel	5,93	2,03	0,06
Taubaté	311.854	111.241	Fixa (2 ind)	0,07	0,05	–
			Móvel	3,38	0,66	0,01

Fonte: Adaptado de Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (2018).

- Viés da diferença (VD): no qual o valor considerado como base foi o do ano de 2018 (2018concentração) e calculou-se sua diferença com relação aos anos de 2017 e 2016 (Xconcentração) e depois foi tirada uma média dividindo-se a soma de todos os valores pelo numero de dados horários disponíveis (n)

$$VD = \frac{\sum(Xconcentração - 2018concentração)}{n} \tag{4.1}$$

Tal medida tem a finalidade de mensurar a tendência com que os valores relativos aos ano de interesse (2018), estão subestimados ou superestimados com relação ao ano base (no caso 2017 e 2016) (HALLAK; PEREIRA FILHO, 2011).

- Valor absoluto da diferença (VAD): do mesmo modo que o VD, o valor considerado como base foi o do ano de 2018 (2018concentração) e calculou-se sua diferença com relação aos anos de 2017 e 2016 (Xconcentração), porém, em módulo. Depois foi tirada uma média dividindo-se a soma de todos os valores pelo numero de dados horários disponíveis (n)

$$VAD = \frac{\sum|Xconcentração - 2018concentração|}{n} \tag{4.2}$$

Já o valor absoluto da diferença contorna a problemática do viés da diferença que é relacionado aos erros positivos e negativos de mesma magnitude. Assim, como é menos afetado por valores anômalos, o valor absoluto da diferença é mais preciso e robusto com relação a magnitude de diferença entre o ano de interesse e os anos base (HALLAK; PEREIRA FILHO, 2011).

- %: porcentagem com que os valores das concentrações do ano de 2018 variaram com relação a 2017 e 2016, sendo o ano de 2017 e 2016 os anos de referência (100%) e 2018 foi o ano X, após a realização de uma regra de 3 foi tirada a média dividindo-se a soma de todos os valores pelo número de dados horários disponíveis

Posteriormente as análises dos dados in situ, foi realizada a modelagem da dispersão dos poluentes acima citados utilizando o Modelo WRF-Chem, processo que será descrito com mais detalhes em tópicos posteriores.

4.4 EPA ANTHRO EMIS

O mecanismo favorecido pelo EPA ANTHRO EMIS permite a criação de arquivos de input para o WRF-Chem, que compreende arquivos horários de emissão antropogênica a partir de relatórios globais de acordo com a latitude longitude estabelecida (RESEARCH, 2020). As emissões foram geradas no modo default, não tendo entrada forçada de dados reais.

4.5 Modelo WRF-Chem

O WRF é um modelo meteorológico da próxima geração que está sendo desenvolvido em colaboração entre várias agências (NOAA/NCEP, NOAA/ESRL, NCAR) e é o grupo de trabalho de química atmosférica do WRF que está orientando o desenvolvimento do WRF-Chem (U. S. DEPARTMENT OF ENERGY, 2019). Assim, o WRF-Chem é uma versão do WRF que simula simultaneamente a emissão, a mistura turbulenta, o transporte, a transformação e o destino de gases residuais e aerossóis (U. S. DEPARTMENT OF ENERGY, 2019).

Compete ao WRF-Chem os seguintes objetivos:

- Desenvolver uma melhor compreensão da evolução das forçantes radiativas de partículas e aerossóis em escala local e regional em escala sub-grade para modelos climáticos globais, a partir da integração de medições in situ as simulações do modelo
- Empregar a estrutura de modelagem do WRF-Chem para desenvolver novos tratamentos de processos de aerossol para modelos climáticos globais
- Realizar estudos de processo investigando a cronologia do aerossol, interações aerossol-nuvem e forçante radiativa de aerossóis
- Explorar a viabilidade de usar uma versão do WRF-Chem como um modelo climático regional (U. S. DEPARTMENT OF ENERGY, 2019).

São possíveis aplicações do atual sistema de modelagem:

- Previsão e simulação de clima regional e ou local;
- Modelo acoplado de previsão dispersão do tempo para simular a liberação e o transporte de constituintes;

- Acoplamento de: clima, dispersão, modelo de qualidade do ar com interação completa de espécies químicas, além da previsão de O_3 e adição UV, bem como material particulado;

- Estudo de processos que são importantes para as questões globais de mudança climática. Estes incluem, mas não se restringem ao forçamento direto e indireto de aerossóis (NATIONAL OCEANIC AND ATMOSPHERIC ADMINISTRATION, 2019).

Para o desenvolvimento do presente trabalho foi utilizada a versão 3.9.1.0, a qual era a mais recente durante o inicio da modelagem. Foram utilizadas saídas horarias para o período de 14 de maio de 2018 até 06 de junho de 2018 com resolução horizontal de 3 x 3 km^2 devido a complexidade do terreno, descrito em seções anteriores (RITTER et al., 2013).

4.5.1 Elementos integrantes

O pacote do modelo WRF-Chem consiste basicamente nos seguintes componentes:

- Deposição seca, associada ao esquema solo e a vegetação

- Quatro opções para emissões biogênicas:

  - Nenhuma emissão biogênica incluída
  - Cálculo online de emissões biogênicas
  - Modificação on-line de emissões biogênicas especificadas pelo usuário
  - Cálculo online de emissões biogênicas do Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature (MEGAN)

- Três opções para emissões antrópicas:

  - Nenhuma emissão antropogênica
  - Dados de emissões globais do RETRO e EDGAR
  - Emissões antropogênicas especificadas pelo usuário, como as disponíveis nos National Emissions Inventory (NEI): NEI-05 e NEI-11 da US-EPA

- Várias opções para mecanismos químicos em fase gasosa, incluindo:

  - Mecanismos químicos RADM2, RACM, CBM-4 e CBM-Z (discutido com mais detalhes em capítulo posterior)
  - O uso do pré-processador cinético (KPP), para gerar o mecanismos químicos
- Três opções para esquemas de fotólise:
  - Esquema de Madronich acoplado a hidrometeoros, aerossóis e parametrizações convectivas
  - Esquema de fotólise Fast-J acoplado a hidrometeoros, aerossóis e parametrizações convectivas
  - Esquema de fotólise de Fast Tropospheric Ultraviolet-Visible (F-TUV)
- Cinco escolhas para esquemas de aerossol:
  - O Modal Aerosol Dynamics Model for Europe (MADE/SORGAM)
  - O Modal Aerosol Dynamics Model for Europe with the Volitity Basis Set aerosols (MADE/VBS)
  - O Modal Aerosol Module (MAM)
  - O MOlecular SimulAtion Interchange Conventions (MOSAIC)
  - Um módulo de aerossol em massa da Goddard Chemistry Aerosol Radiation and Transport (GOCART)
- Efeito direto do aerossol através da interação com a atmosfera
- Uma opção para o transporte passivo de gases de efeito estufa
- Duas opções para um esquema de aerossol de cinzas vulcânicas
- Uma opção de transporte do traçador em que o mecanismo químico, deposição, etc.
- Um modelo de ascensão de pluma para tratar as emissões de incêndios florestais (NATIONAL OCEANIC AND ATMOSPHERIC ADMINISTRATION, 2019).

O WRF tem dois núcleos dinâmicos: o Advanced Research WRF (ARW) e o Non-Hydrostatic Mesoscale Model (NMM), ambos são Eulerianos seguindo as coordenadas verticais do terreno, porém, os sistemas químicos funcionam somente no ARW (NATIONAL CENTER FOR ATMOSPHERIC RESEARCH, 2019). Algumas características

do ARW são ser totalmente compressível, não hidrostático (com opção hidrostática), coordenada vertical η híbrida e grade Arakawa C (NATIONAL CENTER FOR ATMOSPHERIC RESEARCH, 2019). Para devido funcionamento o núcleo ARW dispõe das seguintes equações governantes: equações de fluxo e forma Eulerianas, inclusão de umidade, projeção de mapas, Coriolis e termos de curvatura e formas de perturbação das equações governantes (NATIONAL CENTER FOR ATMOSPHERIC RESEARCH, 2008).

4.5.2 Inicialização do modelo

Resolver as equações que governam os sistemas físicos que estão sendo modelados é um problema de valor inicial e de limite (WARNER, 2010). Assim, o processo de inicialização do modelo principia-se no procedimento de pelo qual as observações são processadas para definir as condições iniciais para as variáveis dependentes do modelo, a partir das quais a integração do modelo começa (WARNER, 2010). Existem essencialmente dois requisitos para a inicialização:

- as variáveis dependentes definidas na grade do modelo devem representar fielmente as condições reais da atmosfera
- as variáveis de campo de massa em grade (temperatura, pressão) e variáveis de campo de momento (componentes de velocidade) devem ser dinamicamente consistentes (WARNER, 2010).

Quando tais exigências não são cumpridas, o modelo gerará reações não físicas devido ao choque de inicialização que podem não representar a situação verdadeira da atmosfera, gerando uma solução inutilizável no período de ajuste, sendo uma das razões para a recomendação comum e histórica de que não se deve utilizar as saídas do modelos durante as primeiras doze horas de integração (WARNER, 2010).

4.5.2.1 Global Forecasting System (GFS)

Para inicialização do modelo WRF-chem, deverão ser empregados os dados dados provenientes do GFS, o qual é um modelo de previsão meteorológica elaborado pela NCEP (NATIONAL CENTERS FOR ENVIRONMENTAL INFORMATION, 2019). O GFS dispõe de uma cobertura de todo globo e apresenta resolução horizontal e vertical de 28 e 70 quilômetros entre os pontos de grade, respectivamente (NATIONAL CENTERS FOR ENVIRONMENTAL INFORMATION, 2019).

4.5.2.2 Model for OZone and Related Chemical Tracers version 4 e Goddard Earth Observing System Model version 5 (MOZART-4/GEOS-5)

Cria condições iniciais e de contorno a partir de um modelo químico global desenvolvido pelo National Center for Atmospheric Reaserch (NCAR) (NCAR, 2019).

4.5.3 Discretização temporal

O núcleo ARW utiliza-se de um esquema de integração time-split (NATIONAL CENTER FOR ATMOSPHERIC RESEARCH, 2008). De modo geral, os modos lentos ou baixa frequência meteorologicamente significativos são integrados usando um esquema de integração de tempo Runge-Kutta de terceira ordem (RK3), enquanto os modos acústicos de alta frequência são integrados em time steps menores para manter a estabilidade numérica (NATIONAL CENTER FOR ATMOSPHERIC RESEARCH, 2008). Os modos acústicos de propagação horizontal, incluem utilizam uma condição de pressão constatante, as ondas de gravidade que são integradas usando um sistema de integrações de tempo de avanço e retrocesso, já os modos acústicos de propagação vertical e oscilações de flutuabilidade são integrados verticalmente (NATIONAL CENTER FOR ATMOSPHERIC RESEARCH, 2008).

4.5.4 Parametrização física

As parametrizações físicas adéquam e aproximam os efeitos em massa de processos físicos de escala espacial mínima, de escala temporal curta, processos complexos demais ou computacionalmente custosos para serem resolvidos explicitamente (UNIVERSITY CORPORATION FOR ATMOSPHERIC RESEARCH, 2008). As parametrizações físicas disponíveis podem ser verificas no Apêndice 1.

Assim, para o desenvolvimento do presente trabalho serão utilizadas as parametrizações físicas descritas na Tabela 3.2 (VELA, 2019).

Tais parametrizações foram selecionados de acordo com a pesquisa realizada por Liduvino cujo estudo RMSP, próxima a região de interesse do presente estudo.

4.5.5 Mecanismos químicos

Os mecanismos químicos referentes a parte gasosa presentes no WRF-Chem são descritos mais detalhadamente abaixo devido aos componentes tratados pelo presente trabalho serem gases:

Tabela 4.4 - ConFigurações da parametrização física

	Atributo	Parametrização
	Versão do modelo	9.1.0
	Onda longa	Rapid Radiative Transfer Model for GCMs (RRTMG)
	Onda curta	RRTMG
	Camada de superfície	Monin-Obukhov
Física	Superfície da Terra	Noah unificado
	Modelo urbano	Canopy urbano
	Camada limite	Yonsei University (YSU)
	Cumulus	Multi-scale Kain-Fritsch (MSKF)
	Microfísica	Morrison 2-moment

Fonte: Adaptado de Vela (2019).

RADM-2: Regional Acid Deposition Model - 2, é a versão aprimorada do RADM-1 e contém uma lista com 63 espécies químicas, apresenta reações importantes de HO_2 com HO_2, porém, não inclui o transporte a transformação de CO_2 e H_2 em sua modelagem (STOCKWELL et al., 1990).

RACM: Regional Atmospheric Chemistry Mechanism é uma versão revisada do mecanismo RDMA-2 e compreende 17 espécies inorgânicas estáveis, 4 intermediários inorgânicos, 32 espécies orgânicas estáveis, 24 intermediários orgânicos e 237 reações. A produção de HO, bem como toda a parte aromática foi totalmente revisada (STOCKWELL et al., 1997).

CBM-IV: Carbon Bond Mechanism - IV é um mecanismo singularmente fotoquímico, o qual é popularmente conhecido por sua estrutura aglomerada condensada. As estruturas orgânicas são divididas em reações menores, pois são baseadas nas ligações de carbono e com os respectivos 12 VOC existentes (SIMONAITIS et al., 1997).

CBM-Z: Carbon Bond Mechanism-Z, é uma atualização do CBM-IV que permite simular hidrocarbonetos antropogênicos e isopreno em escala regional a global, apresenta 31 espécies orgânicas e 72 reações químicas adicionais à química inorgânica explícita (ZAVERI; PETERS, 1999).

Portanto, para a realização desse trabalho, foi utilizado o mecanismo RADM-2, o qual compreende todas as espécies químicas necessárias para desenvolvimento dos

acoplamentos químicos e fotólise necessárias (NOAA, 2013; VELA, 2019).

Para o atributo fotólise será utilizada a conFiguração F-TUV, que tem os bins de comprimento de onda entre 121 e 750 nm reduzidos de 140 para 1, deixando-o 8 vezes mais rápido que o original Tropospheric Ultraviolet-Visible (TUV) (TIE et al., 2003; GAVIDIA-CALDERON et al., 2018).

4.5.6 Emissões

Como opção de emissão biogênica, deverá ser utilizado dados provenientes do MEGAN, que tem como pre-processador o bio_emiss, que cria entradas específicas para o WRF-Chem (NCAR, 2019; GAVIDIA-CALDERON et al., 2018). Já como opção antropogênica serão utilizados os dados de emissão do RETRO (meio grau) e EDGAR (dez graus) acoplados.

4.5.7 Validação do modelo

Devido a complexidade do terreno avaliou-se necessário uma resolução horizontal maior, no caso 3 x 3 km. Modelos de qualidade de ar são propensos a erros sistemáticos, uns são devido ao modelo estimar as emissões com todas as incertezas e outros devido a limitação dos mecanismos físicos e químicos e sua respectiva interação (RITTER et al., 2013). Segue análise das saídas do WRF-Chem e posterior comparação com os dados reais.

Foram realizadas as estatísticas da raíz quadrada (RMSE) do erro médio e erro médio absoluto (MAE) como método de análise das saídas do modelo. Quanto mais alto o valor do RMSE da saída do modelo bruto, maior o ganho no pós processamento (RITTER et al., 2013). O RSME considera a compensação de erro devido a diferenças de sinal e encapsula o erro médio produzido pelo modelo (KUMAR et al., 2012). Não foi realizado nenhum tratamento de pós-processamento dos dados das saídas do modelo, assim, podemos realizar as análises que seguem acerca dos componentes químicos.

$$RSME = \frac{\sum (Xmodelo - Xreal)^2}{n} \tag{4.3}$$

$$MAE = \frac{\sum |Xmodelo - Xreal|}{n} \tag{4.4}$$

Sendo "n"o número de medidas, Xreal os valores reais obtidos a partir da plataforma

Qualar da CETESB e Xmodelo, os dados modelados.

5 ANÁLISE DE DADOS

5.1 Análises Meteorológicas

5.1.1 Análise meteorológica do período de estudo

Como discutido no item 2.3 do presente trabalho, alguns fatores ambientais influenciam a dispersão de poluentes, sendo assim, infere-se a importância da discussão acerca da direção do vento, temperatura conforme altura e topografia.

De acordo com imagens geradas a partir de dados de reanálise do GFS com resolução de 0,25 graus foi possível fazer as seguintes observações preliminares acerca da direção do vento e temperatura em superfície:

- Nos dias 20, 21, 22 e 23 de maio de 2018 verifica-se o avanço de cavados que dão suporte a sistemas frontais em superfície

- Especificamente no dia 21 observa-se o cavado atingindo o litoral sudeste, que provavelmente apoiou as baixas temperaturas observadas no gráfico 5.1, o qual foi gerado com dados das estações de coleta da CETESB, indicando conformidade com das saídas do modelo

As imagens referentes, podem ser encontradas no Apêndice A.

Com relação a temperatura do ano de 2018 em geral, afirma-se que esse foi o quarto ano mais quente desde 1980 (NATIONAL AERONAUTICS AND SPACE ADMINISTRATION (NASA), 2020), porém, os anos com que o período de estudo está sendo comparado, 2016 e 2017, foram respectivamente o primeiro e o segundo mais quente desde 1980, o que indica que o acréscimo de 0.83 graus Celsius não é uma variável a ser levada em conta como um diferencial do ano de 2018.

A partir das estações de coleta de dados da CETESB, gerou-se um gráfico com a média diária da temperatura para as cidades de São José dos Campos, Taubaté e Guaratinguetá (Figura 5.1), uma comparação entre os anos de 2018, 2017 e 2016 (a estação de Guaratinguetá não apresentou dados de temperatura para o período para o ano de 2016 - o mesmo ocorreu para radiação). Observa-se que, como já constatado anteriormente, que o ano de 2018 teve uma média menor de temperatura com relação aos anos de 2017 e 2016.

Figura 5.1 - Gráfico da média diária da temperatura

Média das temperaturas das estações de São José dos Campos e temperaturas de Guaratinguetá e Taubaté. Uma comparativa entre 2018, 2017 e 2016

Com relação a radiação solar, dispõe-se o seguinte gráfico (Figura 5.2), no qual observa-se que para o ano de 2018 o índice de radiação incidente foi maior do que para os anos de 2017 e 2016. O que implica em uma ocorrência maior do índice de fotólise e consequentemente aumento do O_3.

Figura 5.2 - Gráfico da média diária da radiação

Média das radiações das estações de São José dos Campos e temperaturas de Guaratinguetá e Taubaté. Uma comparativa entre 2018, 2017 e 2016

Com relação a velocidade e direção do vento constatou-se que para o ano de 2018 (Figura 5.3), em todas as estações, principalmente no período em que ocorreu a paralisação, a média diária da velocidade do vento girou em torno de 1,0 a 1,5 m/s apresentando direção predominante de leste com uma inversão entre o dia 23 e 24 de maio e que para o ano de 2017 (Figura 5.4) essa média sobe para 1,5 a 2,0 m/s, também apresentando direção predominante de leste porem com mais inversões, implicando que o ano de 2018 não teve favorecimento da dispersão por vento.

Figura 5.3 - Gráfico da média diária da direção e velocidade do vento em 2018

Média das direções e velocidades do vento das estações de São José dos Campos e direções e velocidades do vento de Guaratinguetá e Taubaté.

Figura 5.4 - Gráfico da média diária da direção e velocidade do vento em 2017

Média das direções e velocidades do vento das estações de São José dos Campos e direções e velocidades do vento de Guaratinguetá e Taubaté.

Não ocorreu precipitação no ano de 2018 durante o período de estudo devido a conformação de escoamento anticiclônico atípico na baixa troposfera e devido a atividade mais intensa do Anticiclone Subtropical do Atlântico Sul sobre a parte continental do país o qual inibiu as atividades de sistemas frontais na região, assim este fator meteorológico foi desconsiderado como agente de deposição úmida, também não implicando na diminuição de certos compostos, os quais serão discutidos em itens posteriores.

5.1.2 Análise meteorológica do mesmo período de 2017

Para o mesmo período do ano de 2017 ocorrem os seguintes fatores ambientais:

- Entre os dias 16 e 17 de maio ocorreu a passagem de uma frente fria sobre o estado de SP
- Dia 18 de maio um ramo estacionário permanecia sobre o estado de SP
- Dia 23 de maio havia uma frente fria estendida sobre o litoral de SP
- Entre os dias 31 de maio e 3 de junho houve chuvas centradas sobre todo estado de SP, com descargas elétricas, rajadas de vento e granizo
- Dia 4 de junho estava passando uma frente fria sobre o estado de SP

5.1.3 Análise meteorológica do mesmo período de 2016

Para o mesmo período do ano de 2016 ocorrem os seguintes fatores ambientais:

- Entre os dias 14 e 18 de maio ocorrem pancadas de chuva sobre o estado de SP
- Dia 19 ocorreu nebulosidade expressiva devido ao escoamento entre médio e baixos níveis da troposfera
- Dia 21 houve um reforço da instabilidade devido a chegada de um sistema frontal
- Dia primeiro de junho outro sistema frontal se forma sobre o estado de SP, intensificando novamente chuvas isoladas

5.2 Dados in situ

5.2.1 CO

Em termos dos respectivos comportamentos observados, verifica-se que os níveis de NO e NO_2 diminuíram durante o período estudado (descrito com mais detalhes no item 3.1.3).

Nas Figuras que seguem é possível evidenciar o comportamento do CO durante o período da paralisação, com as concentrações sendo descritas em média diária) bem como seu ciclo diurno (Figuras 5.5 e 5.6 respectivamente). O gráfico referente ao ciclo diurno difere quanto aos dados com relação as médias diárias, pois nele só foram utilizados dados exclusivamente do período da greve.

Nota-se uma diminuição mais qualitativa dos valores, comparativamente as concentrações referentes aos anos de 2017 e 2016, porém é fortemente evidenciado o pico pronunciado logo após o período da paralisação, implicando no retorno das atividades civis e industriais e ao período de estabilização das reações químicas que acontecem na atmosfera.

Níveis elevados de CO durante a manhã e tarde da noite (18 às 23 horas) podem ser observados (MAHALAKSHMI et al., 2014). Variações em dias normais podem ocorrer devido a combinações de emissões antrópicas, processos da camada limite, fontes locais, padrões de vento. Ocorrem dois picos durante a variações diária do CO, que nesse caso indicam os horários de maior emissão veicular. Já a diminuição acumulada durante o período de paralisação é um forte indicativo de diminuição de atividade de transporte como um todo.

Usualmente, mais de 90% do CO presente nas cidades é proveniente de emissões veiculares, sendo sensível a mudanças no fluxo de veículos, com picos que representam as horas de "rush", saída e entrada de escritórios e escolas, horário comercial em geral (LIU et al., 2018) Essa variação diurna do CO pode ser observada em diversos estudos realizados (UKPEBOR et al., 2010; MARTINS et al., 2004; CARVALHO et al., 2015; ROZANTE et al., 2017; RIBEIRO et al., 2016). De acordo com o relatório da CETESB de 2018, cujo alguns valores correlatos estão descritos na Tabela 4.3, sabe-se que para a cidade de São José dos Campos em torno de 73% do CO é proveniente de fontes móveis e para Taubaté essa estimativa sobe para 98%.

Estatísticas relacionadas ao período de 2017 comparativamente ao de 2018, podem ser observadas na Tabela 5.1.

Figura 5.5 - Gráfico da média diária do CO dos dados in situ

Concentração de CO das duas estações meteorológicas, sendo o primeiro gráfico uma comparativa entre 2017 e 2018 e o segundo gráfico uma comparativa entre 2016 e 2018.

Tabela 5.1 - Estatísticas CO período 2017-2018

	Período de referência	2017-2018		
		VD	VAD	%
SJC JS	Greve	-72,91	128,47	0
	Período todo	-21,67	135,00	0,47
Taubaté	Greve	-3,47	72,92	0
	Período todo	-33,34		0,67

VD - Viés da diferença; VAD - Viés absoluto da diferença;% - Porcentagem que 2018 diminui com relação a 2017

Figura 5.6 - Gráfico do ciclo diurno do CO dos dados in situ

Concentração de CO das duas estações meteorológicas, sendo o primeiro gráfico uma comparativa entre 2017 e 2018 e o segundo gráfico uma comparativa entre 2016 e 2018.

Constata-se que o viés da diferença é negativo para o período todo e para o período exato da paralisação, evidenciando a diminuição quantitativa dos valores das concentrações de CO, já o valor absoluto da diferença demonstra que o período da paralisação teve uma menor discrepância nos seus valores comparativamente ao período todo, isso ocorreu devido aos valores absolutos, revelando que os valores referentes ao período exato da paralisação são substancialmente inferiores. Já com relação a porcentagem de diminuição relativa, observa-se que percentualmente quase

não houve mudanças de fato visíveis, mas que mesmo assim representam uma queda nas concentrações.

Quando se é comparada a diminuição percentual do CO na RMSP (ALVIM et al., 2019), com a diminuição da RMVP, temos que para as estações da RMSP o percentual foi mais significativo e mais representativo do que os obtidos pelo presente trabalho, como deduz-se:

- Cerqueira César: 25%
- Grajau-Palheiros: 42%
- Marginal Tiête - Ponte dos Remédios: 23%
- São Caetano do Sul: 36%

Essa diferença de percentual observada pode ser explicada devido aos veículos leves serem os maiores contribuintes para a emissão de CO, sendo os veículos a gasolina os mais representativos (34%), mesmo a frota sendo menor que a de veículos flex (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2018). Por isso, como os veículos pesados foram os principalmente afetados durante a paralisação com relação ao trânsito na RMVP e também, como a frota de veicular da RMSP é muito maior que a da RMVP (7.282.803 contra 453.652) (ALVIM et al., 2019), foi-se obtida essa diminuição ínfima das concentrações de CO para a região de estudo.

5.2.2 NO e NO_2

Quando observamos os gráficos do NO_2 e NO (Figura 5.7 e 5.8 respectivamente) os quais são referentes as médias diárias das concentrações, é possível inferir (a partir do que foi descrito no item 3.1.4) que quando ocorre uma diminuição substancial da emissão desses poluentes, o tempo de permanência do remanescente excede um dia (em torno de 3 dias para o NO e 6 dias para o NO_2), que pode ser devido:

- conversão de ($HN0_3$) em óxidos de nitrogênio quando esse atinge troposfera superior;
- a presença elevada do radical hidroxila, que retarda a conversão do valor de equilíbrio de $(HN0_3)/(NO_2)$, que influência na queda abrupta dos valores de NO_2, mas que só chegam em torno de zero aparentemente 6 dias depois
- indústrias não terem cessado imediatamente suas atividades

- veículos de passeio e veículos de carga não terem cessado circulação logo após o início da greve

A queda quase a zero do NO logo nos três primeiros dias após o início da greve, principalmente em SJC Jd. Satélite, Guaratinguetá e Taubaté, pode ser devido a reação total dos nitratos orgânicos presentes na troposfera urbana, já na estação de SJC espera-se que a presença de atividade industrial que não tenha cessado totalmente suas atividades esteja influenciando os valores das medidas.

O pico ascendente pronunciado logo após o período da greve pode ser devido a diversos serviços, setores e grevistas como um todo, terem retornado as atividades normais. Já o pico descendente logo após ao pico ascendente pode ser devido a dois fatores:

- na ausência de novas emissões de NO_x, à medida que o sistema reage, o NO_x é esgotado mais rapidamente que os COV, e a taxa instantânea de COV:NO_2 terá um aumento com o tempo. Ocasionalmente, a concentração de NO_x se torna suficientemente baixa como resultado da remoção contínua de NO_2 pela reação OH-NO_2
- tempo de permanência na atmosfera do NO e NO_2
- noticia de uma segunda greve eminente

A sequência diurna do comportamento do NO e NO_2 pode ser descrita por ondas duplas. O primeiro pico é menor em magnitude do que o segundo. É perceptível através das Figuras 5.9 e 5.10 que o pico da manhã do NO_2 aparece entre 6 e 9 horas da manhã, já o do NO entre 7 e 10 horas, tendo uma diferença entre os máximos variando entre 1 e 2 horas. Após o pico da manhã, a concentração de NO decresce consideravelmente até atingir seus valores mais baixos, em torno de zero, logo após ao meio dia; já com relação ao NO_2, os valores de concentração diminuem também, porém com menor intensidade.

Já o comportamento noturno começa a partir do momento em que o NO_2 não sofre fotólise, o que resulta em um comportamento químico do NO_x diferente do que ocorre durante o período diurno. Todo NO presente no período noturno reage rapidamente com o O_3, resultando na conversão quase total de NO_x em NO_2.

Durante o período noturno as emissões de NO são limitadas ao interior da camada limite planetária noturna (CLPN) atingindo seu segundo maior valor entre 19 e 21

Figura 5.7 - Gráfico da média diária do NO_2 dos dados in situ

Concentração de NO_2 das quatro estações meteorológicas, sendo o primeiro gráfico uma comparativa entre 2017 e 2018 e o segundo gráfico uma comparativa entre 2016 e 2018.

horas, já o NO_2 atinge seus valores em torno de 1 ou 2 horas antes, tendo seus

Figura 5.8 - Gráfico da média diária do NO dos dados in situ

Concentração de NO das quatro estações meteorológicas, sendo o primeiro gráfico uma comparativa entre 2017 e 2018 e o segundo gráfico uma comparativa entre 2016 e 2018.

maiores valores entre as 18 e 20 horas.

Comparativamente aos anos anteriores (2017 e 2018), observa-se que o pico da manhã mantém a mesma conFiguração, sendo que este é proveniente da emissão veicular (horários de pico de trânsito), porém com relação ao período noturno pode-se realizar algumas considerações: a magnitude de ambas as curvas (NO e NO_2) é maior nos anos anteriores, bem como ambos os picos máximos estão deslocados em torno de 1 ou 2 horas (sendo que este pico noturno também está relacionado ao aumento da emissão veicular devido aos horários de pico).

Essa variabilidade temporal e de concentrações do NO e do NO_2 pode ser observadas em diversos centros urbanos, sendo que as variações podem ser afetadas pelas circulações locais específicas ou mesmo por eventos meteorológicos e ou fotoquímicos, porém, o padrão de duas ondas permanece plenamente visível (HAN et al., 2011; MAYER, 1999; SONG et al., 2011; SOUZA; OZONUR, 2020).

Assim, pode-se afirmar que a concentração dos oxidantes fotoquímicos pode ser adequada de acordo com a concentração de seus precursores, no caso o NO, NO_2 e compostos orgânicos voláteis.

Estatísticas relacionadas ao período inteiro de estudo, que compreende uma semana anterior e uma posterior ao período da paralisação, bem como o período exato da greve podem ser observadas nas Tabelas 5.2, 5.3, 5.4 e 5.5.

Tabela 5.2 - Estatísticas NO_2 período 2017-2018

	Período de referência	2017-2018		
		VD	VAD	%
Guará	Greve	-3,71	7,04	79,77
	Período todo	-1,80	6,58	97,53
SJC	Greve	-4,46	12,59	92,83
	Período todo	-2,99	10,92	96,73
SJC JS	Greve	-6,13	17,19	106,34
	Período todo	-1,67	15,36	129,87
Taubaté	Greve	-5,26	12,06	81,72
	Período todo	-1,73	10,42	101,25

VD - Viés da diferença; VAD - Valor absoluto da diferença; % - Porcentagem que 2018 diminui com relação a 2017

Verifica-se para o período de 2017 comparativamente ao de 2018 que o viés da diferença segue negativo para todas as estações e em ambos os períodos, provando que

Figura 5.9 - Gráfico do ciclo diurno do NO_2 dos dados in situ

Concentração de NO_2 das quatro estações meteorológicas, sendo o primeiro gráfico uma comparativa entre 2017 e 2018 e o segundo gráfico uma comparativa entre 2016 e 2018.

houve diminuição quantitativa dos valores das concentrações. O valor absoluto da

Figura 5.10 - Gráfico do ciclo diurno do NO dos dados in situ

Concentração de NO das quatro estações meteorológicas, sendo o primeiro gráfico uma comparativa entre 2017 e 2018 e o segundo gráfico uma comparativa entre 2016 e 2018.

diferença evidencia, nesse caso, que o período da greve teve uma maior discrepância

com relação ao período completo devido aos valores absolutos. Esse comportamento pode ser observado em diversas localidades, inclusive em análises posteriores.

Tabela 5.3 - Estatísticas NO_2 período 2016-2018

	Período de referência	2016-2018		
		VD	VAD	%
SJC JS	Greve	-5,27	11,25	84,44
	Período todo	-0,58	12,40	118,76
Taubaté	Greve	-5,94	11,29	75,24
	Período todo	-1,66	10,24	106,20

VD - Viés da diferença; VAD - Valor absoluto da diferença; % - Porcentagem que 2018 diminui com relação a 2016

Como já discriminado anteriormente, 2016 segue linearmente o comportamento de 2017, enquanto que 2018 é o ano de estudo. A diminuição das concentrações é evidenciada pelo viés da diferença. Invariavelmente, tais níveis e mudanças são observadas para NO nos anos de 2016 e 2017 quando comparados com 2018.

Tabela 5.4 - Estatísticas NO período 2017-2018

	Período de referência	2017-2018		
		VD	VAD	%
Guará	Greve	-2,60	4,24	64,39
	Período todo	-1,69	4,33	72,75
SJC	Greve	-7,03	15,25	182,65
	Período todo	-4,48	16,50	220,52
SJC JS	Greve	-5,78	13,23	133,31
	Período todo	-2,23	13,15	170,49
Taubaté	Greve	-1,20	4,74	81,50
	Período todo	-1,40	5,94	85,63

VD - Viés da diferença; VAD - Valor absoluto da diferença; % - Porcentagem que 2018 diminui com relação a 2017

Com relação as porcentagens de diminuição do NO_2 e NO observa-se que para o período completo as porcentagens são maiores que para o período exato da greve, esse comportamento é observado devido a elevação do background ocasionado pelo período que antecede e sucede a greve (o segundo principalmente devido ao au-

Tabela 5.5 - Estatísticas NO período 2016-2018

	Período de referência	2016-2018		
		VD	VAD	%
SJC JS	Greve	-5,11	10,34	116,90
	Período todo	-0,55	10,46	246,76
Taubaté	Greve	-3,86	7,05	92,11
	Período todo	-1,66	6,52	117,59

VD - Viés da diferença; VAD - Valor absoluto da diferença; % - Porcentagem que 2018 diminui com relação a 2016

mento pronunciado das concentrações em 2018), sendo que comparativamente a eles a diminuição é mais evidente.

Percentualmente quando comparadas as diminuição da concentração na RMVP com a diminuição ocorrida para o mesmo período na RMSP, observa-se que nessa última a concentração não teve uma baixa dos valores tão significativa quanto a da RMVP alvim/19. Para NO temos as seguintes diminuições percentuais para as devidas estações:

- Cerqueira César: 48%
- Cidade Universitária IPEN-USP: 18%
- Grajau-Palheiros: 48%
- Marginal Tiête - Ponte dos Remédios: 39%
- São Caetano do Sul: 58%

Já para o NO_2, temos:

- Cerqueira César: 25%
- Grajau-Palheiros: 42%
- Marginal Tiête - Ponte dos Remédios: 23%
- São Caetano do Sul: 36%

Enquanto que no presente trabalho observa-se percentuais muito maiores, transcendendo em algumas estações o 100%.

5.2.3 O_3

Quando o gráfico referente ao ozônio (Figura 5.11) é analisado em comparação aos de NO e NO_2 (Figuras 5.7 e 5.8), podemos inferir que baixas concentrações de ambos estão diretamente relacionados ao aumento do ozônio.

O radical hidroxila tem papel importante na formação do ozônio, a reação COV-OH inicia o processo de oxidação, existe uma competição entre COV e NO_x pelo radical OH. O papel essencial do NO_x na formação de ozônio é evidente no mecanismo de oxidação do CO, o qual já foi discorrido em item anterior.

Além dos fatores químicos discorridos anteriormente, o ano de 2018 também apresentou um maior índice de radiação sobre a região de estudo, o que implica no aumento da proporção das reações de fotólise que acontecem na atmosfera. Por isso podemos observar um aumento das concentrações de ozônio durante o período de estudo (Figura 5.12). Já as baixas concentrações podem ser relacionadas ao período de estabilização das reações químicas e o pico pronunciado de aumento logo após a paralisação pode ser devido a:

- Eminente segunda paralisação que estava prestes a ocorrer, o que gerou uma segunda diminuição do lançamento de NO_x na troposfera
- Estabilização das reações químicas que acontecem na troposfera

Os valores utilizados para a elaboração da Figura da média diária das concentrações leva em conta os valores noturnos de O_3, os quais, em dias normais, seriam menores que os valores diurnos, o que causa uma diminuição e uma camuflagem dos valores reais da concentração desse na atmosfera (a presente análise não foi realizada nos outros componentes químicos justamente pelo fato do ozônio ter o comportamento diurno e noturno bem definido). Porém, quando foi gerado o gráfico separadamente dos valores diurnos e noturnos (Figura 5.8) percebe-se que os valores noturnos de O_3 para o período da greve são tão altos quanto os diurnos.

Nota-se que o pico do valor noturno ocorre em torno de 12 horas, antes do máximo do período diurno, sendo que sua ascensão é quase linear. Esse fato ocorre devido ao NO_2, além do NO, serem agentes atenuantes do O_3 noturno através das seguintes reações (ELBAYOUMI et al., 2015):

$$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2 \tag{5.1}$$

Figura 5.11 - Gráfico da média diária do O_3 dos dados in situ

Concentração de O_3 das quatro estações meteorológicas, sendo o primeiro gráfico uma comparativa entre 2017 e 2018 e o segundo gráfico uma comparativa entre 2016 e 2018.

$$NO_3 + NO_2 + M \Leftrightarrow N_2O_5 + M \tag{5.2}$$

$$N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HNO_3 \tag{5.3}$$

Figura 5.12 - Variação diurna e noturna do O_3

Concentração de O_3 das quatro estações meteorológicas, sendo o primeiro gráfico uma comparativa entre 2017 e 2018 e o segundo gráfico uma comparativa entre 2016 e 2018.

Devido a concentração de NO e NO_2 ter diminuído substancialmente, o ozônio noturno não tem mais essa via de degradação, o que levou aos altos valores de concentração desse no período noturno. Outros fatores que também podem estar relacionados aos aumento do ozônio noturno, principalmente fora do período da paralisação, como é percebido em torno do dia 4 de junho, pode ser devido a (STEINBERGER; GANOR, 1980):

- Transporte horizontal a partir de outras localidades
- Descendência do ozônio estratosférico
- Ozônio que fica preso durante o dia sob uma camada de inversão desce em direção ao chão à noite, enquanto a base da camada de inversão também se move para baixo

Os maiores valores do O_3 dentro do período de estudo podem ser verificados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 - 10 maiores concentrações de ozônio e suas respectivas datas

Data	Concentração ug/m	Cidade
22/05/2018 16:00	121	SJC
22/05/2018 16:00	111	SJC JS
22/05/2018 15:00	109	SJC
22/05/2018 15:00	107	SJC JS
23/05/2018 16:00	105	SJC
23/05/2018 15:00	104	SJC
23/05/2018 14:00	103	SJC
24/05/2018 15:00	103	SJC
24/05/2018 14:00	102	SJC
22/05/2018 14:00	102	SJC JS

As maiores concentrações de O_3 podem ser verificadas dois dias após ao inicio da greve (dias 22/05 e 23/05, principalmente) no período das 15h e 16h, que de acordo com a literatura já é período do dia em que ocorre as maiores concentrações devido ao processo de fotólise devido a alta disponibilidade de radiação. As concentrações mais altas também são encontradas na cidade de São José dos Campos, em ambas as estações, o que também coincide com a literatura visto ser a maior cidade do Vale do Paraíba e do presente estudo, o que infere em uma maior concentração de veículos e industrias. Mesmo com esse aumento substancial das concentrações de ozônio, ele não ultrapassou os limites de padrão de qualidade do ar vigente para MI-1, porém está acima do no PF designado pela estado de SP. Já com relação aos valores delimitados pela Organização Mundial da Saúde (OMS), cujo padrão máximo é de 100 ug/m para um intervalo de 8 horas, tem-se que este foi extrapolado e que é o valor máximo que deve ser alcançado pelos PF e MF (COLVEZ et al., 2003).

Já com relação a variação diária, temos o gráfico a seguir (Figura 5.13), o qual foi gerado apenas com os dados referentes ao período da greve, com a finalidade de demonstrar que os níveis medidos são exclusivamente referentes ao período com baixa circulação de veículos e baixa atividade industrial.

Em geral, o ciclo diurno da concentração de ozônio atinge um pico durante o meio do dia e apresenta menores concentrações noturnas. A concentração de ozônio aumenta lentamente após o sol nascer, atingindo seu máximo durante o período diurno e depois sua concentração deprecia-se lentamente até o momento em que ocorre o próximo nascer do sol, que é acarretado pela início da fotólise. Esse padrão pode ser observado em diversas cidades ao redor do mundo e pode ser fundamentado devido a

Figura 5.13 - Gráfico do ciclo diurno do O_3 dos dados in situ

Concentração de O_3 das quatro estações meteorológicas, sendo o primeiro gráfico uma comparativa entre 2017 e 2018 e o segundo gráfico uma comparativa entre 2016 e 2018.

formação do ozônio pelas reações fotoquímicas. A conFiguração dos ciclos de ozônio são influenciados devidos ás condições meteorológicas e aos níveis relevantes de NO_x os quais são precursores desse (HAN et al., 2011). Das 08:00 às 14:00 - 15:00, um aumento na radiação solar global e da altura da camada de mistura resultam em uma diminuição na concentração de NO_x e um aumento no O_3 (HAN et al., 2011). Pela literatura os ciclos diurnos de O_3 e fluxo UV são semelhantes, com o máximo de O_3 ocorrendo às 14:00 (HAN et al., 2011).

Considerando a classificação de (KUNZ; SPETH, 1997), sobre como a passagem de uma frente fria influencia as concentrações de ozônio, podemos discorrer que:

- I: a concentração de ozônio próxima ao solo eleva-se rapidamente após a passagem de uma frente fria, geralmente 1-2 horas após; são frentes rápidas divididas em uma parte superior e uma parte inferior, essa separação ocorre geralmente devido a efeitos orográficos

- II: ocorre a diminuição da concentração de ozônio pós a passagem da frente fria

- III: temporariamente os valores da concentração de ozônio permanecem constantes, mas invariavelmente podem diminuir

Nos tipos II e III as frentes geralmente movem-se mais devagar e a tropopausa chega até o chão, gerando um aumento da concentração de ozônio diretamente e indiretamente em anafrontes e katafrontes. Assim, a frente fria decorrente nos dias precedentes aos dias da paralisação podem ser desconsiderados com relação a análise do elevação do ozônio relativo ao período devido a advecção de ar limpo ou elevação do índice de nebulosidade, que impedem a produção fotoquímica do ozônio, a qual é um dos três tipos de desenvolvimento vertical associados.

Estatisticamente podemos observar o comportamento do ozônio na Tabela 5.7 e 5.8.

Tabela 5.7 - Estatísticas O_3 período 2017-2018

	Período de referência	2017-2018		
		VD	VAD	%
Guará	Greve	7,18	16,20	296,52
	Período todo	3,21	13,42	195,76
SJC	Greve	14,67	18,40	170,72
	Período todo	11,25	16,17	149,45
SJC JS	Greve	14,07	21,81	544,81
	Período todo	8,22	18,00	351,01
Taubaté	Greve	12,37	17,18	267,40
	Período todo	6,81	14,74	187,30

VD - Viés da diferença; VAD - Valor absoluto da diferença; % - Porcentagem que 2018 aumentou com relação a 2017

Tabela 5.8 - Estatísticas O_3 período 2016-2018

	Período de referência	2016-2018		
		VD	VAD	%
SJC JS	Greve	15,42	20,33	267,55
	Período todo	9,60	17,74	184,35
Taubaté	Greve	15,43	19,44	278,20
	Período todo	10,68	15,76	199,34

VD - Viés da diferença; VAD - Valor absoluto da diferença; % - Porcentagem que 2018 aumentou com relação a 2016

Verifica-se para o período de 2017 e 2016, os quais seguem o mesmo comportamento, comparativamente ao de 2018 que o viés da diferença se mostrou positivo para todas as estações e em ambos os períodos de comparação, provando que houve um aumento quantitativa dos valores das concentrações de ozônio. O valor absoluto da diferença evidencia, nesse caso, que o período da greve teve uma maior discrepância com relação ao período completo devido aos valores absolutos (HAN et al., 2011). Já com relação aos percentuais, observa-se um grande aumento das concentrações de ozônio de maneira geral.

Quando comparamos o aumento do ozônio na RMSP com o aumento na RMVP, constata-se que a mesma proporcionalidade que encontrada para NO e NO_2, que

a diminuição nessa última foi mais significativa do que para a RMSP. Tal afirmação pode ser verificada a partir dos seguintes dados de aumento do ozônio para as respectivas estações:

- Cidade Universitária IPEN-USP: 47%
- Grajau-Palheiros: 66%
- São Caetano do Sul: 82%

5.2.4 SO_2

Nos gráficos que seguem é representado o comportamento do SO_2 durante o período da paralisação, com medidas em forma de média diária, bem como o comportamento durante o ciclo diurno (Figuras 5.14 e 5.15 respectivamente).

Figura 5.14 - Gráfico da média diária do SO_2 dos dados in situ

Concentração de SO_2 nas duas estações meteorológicas, sendo esse uma comparativa entre os anos de 2017 e 2018.

Pelos gráficos observa-se um comportamento quase que linear durante todo o pe-

ríodo, o pico pronunciado no ano de 2017 provavelmente indica uma fonte pontual.

Figura 5.15 - Gráfico do ciclo diurno do SO_2 dos dados in situ

Concentração de SO_2 nas duas estações meteorológicas, sendo este gráfico um apontamento acerca do ciclo diurno do SO_2, comparativamente entre os anos de 2017 e 2018.

Já com relação ao comportamento do ciclo diurno o SO_2 permanece quase linearmente constante, exceto por um pico pronunciado antes da 6 horas da manhã, o qual aparece em 2017 e 2018 na cidade de Taubaté, também indicando uma provável fonte pontual próxima estação. Tal fonte pontual pode ser definida como de origem predominantemente industrial, visto que tal comportamento ocorre em horas diferentes (PATERLINI et al., 2005).

Já as estatísticas relacionas ao SO_2 porem ser verificadas na Tabela 5.9.

Tabela 5.9 - Estatísticas SO2 período 2017-2018

	Período de referência	2016-2018		
		VD	VAD	%
SJC	Greve	-0,55	1,97	130,49
	Período todo	-0,48	1,44	113,76
Taubaté	Greve	-0,62	2,42	92,54
	Período todo	-0,17	2,44	112,09

VD - Viés da diferença; VAD - Valor absoluto da diferença; % - Porcentagem que 2018 diminui com relação a 2016

Verifica-se para o período de 2017 comparativamente ao de 2018, que o viés da diferença se mostrou negativo para todas as estações e em ambos os períodos de comparação, confirmando que houve a diminuição esperada da concentração de SO_2 na baixa troposfera próxima a superfície. O valor absoluto da diferença evidencia que os valores absolutos não são distintos entre si, Porém quando a relação da porcentagem que o SO_2 diminuiu com relação ao período anterior, observa-se que percentualmente os valores do período todo foram influenciados pela elevação do background e que ocorreu uma diminuição quantitativa intensa das concentrações.

5.3 Modelo WRF-Chem

Foram realizadas diversas simulações para o período de estudo, utilizando o modelo WRF-Chem, para verificar o desempenho comparativamente as observações obtidas durante o período.

5.3.1 CO

As Figuras 5.16 e 5.17 são resultados da simulação do CO realizado pelo WRF-Chem (das medias diárias e ciclo diurno, respectivamente) e a partir delas podemos realizar algumas considerações:

- Os resultados do modelo em geral subestimam os observados, ocorrendo praticamente em todas as estações analisadas
- Com relação a variação diurna, somente o segundo máximo modelado é bem representado, mesmo que uma escala diferente do observado
- De modo geral o modelo não consegue representar de modo satisfatório os reais valores comparativamente aos padrões de coleta

- Os resultados do modelo apresentam um deslocamento temporal de atraso, quando comparado aos dados observados, entretanto, considerando esse deslocamento o modelo reproduz todo o período da greve com redução de emissão durante a greve e aumento no período anterior e posterior, que provavelmente foi ocasionado devido a fatores como: vento, radiação solar precipitação e ou temperatura, visto que os dados não receberam tratamento preliminar

- Os horários da meia noite ao meio dia são mal representados, apresentando valores altos nas cidades menores (Guaratinguetá e Taubaté) e o que se esperaria, de acordo com a literatura, seriam valores menores do que em centros urbanos maiores, como São José dos Campos, por exemplo

O modelo subestimou as concentrações de CO para Taubaté em uma ordem de grandeza (38,99), e de 66,05 para São José dos Campos - Jardim Satélite.

Já com relação as estatísticas relacionadas ao desempenho do modelo comparativamente aos dados observados (Tabela 5.10), temos que o RSME e o MAE são bem baixos (SAIDE et al., 2011), com valores para o CO com o mesmo mecanismo químico que o presente trabalho (RADM-2), de RMSE e MAE, 2,75, 2,94, 2,85 e 1,37, 1,29, 1,43, respectivamente, valores que são baixos comparados com estatísticas posteriores, mas que ainda sim são mais altos do que as previstas pelo modelo.

Tabela 5.10 - Estatísticas do CO relacionas ao WRF-Chem

Estação	RMSE	MAE
SJC JS	0,27	0,13
Taubaté	0,20	0,11

RMSE - raíz quadrada do erro médio; MAE - erro absoluto médio

Figura 5.16 - Gráfico da média diária do CO pelo WRF-Chem

Figura 5.17 - Gráfico do ciclo diurno do CO pelo WRF-Chem

As Figuras 5.18 e 5.19 expõe a simulação do cenário a partir das médias horárias para todos os dias da simulação, seguindo cronologicamente hora por hora. Evidencia-se que concentrações menores são descritas a partir das 4 horas da manhã até em torno das 17 horas, principalmente em regiões que mais próximas a Serra do Mar e sobre os centros urbanos maiores, São José dos Campos, principalmente. Tal comportamento pode ser apontado como uma caracterização predominante da direção do vento, que da 1:00 da manhã até as 11:00 e das 17:00 até as 23:00 tem sua direção para sudeste, o que implica em um transporte para as regiões citadas anteriormente.

A partir da Tabela 4.3 sabe-se que as maiores emissões de CO para as cidades de Guaratinguetá, Taubaté e São José dos Campos são devido a fontes móveis, já para Jacareí os maiores emissores são as fonte fixas (10 industrias).

Figura 5.18 - Médias horárias de todos os dias para o CO

Concentração média do CO em ppmv a cada hora (da esquerda para a direita e de cima para baixo: 00:00 até as 11:00), do primeiro ao último dia de rodada (14 de maio a 6 de junho de 2018)

Figura 5.19 - Médias horárias de todos os dias para o CO

Concentração média do CO em ppmv a cada hora (da esquerda para a direita e de cima para baixo: 12:00 até as 23:00), do primeiro ao último dia de rodada (14 de maio a 6 de junho de 2018)

5.3.2 NO e NO_2

Observando os dados relacionados ao NO e NO_2 é possível notar uma semelhança no comportamento com relação aos dados reais medidos.

Com relação especificamente ao NO_2, observa-se que os valores estão subestimados em uma ordem de 17,25 para São José dos Campos, 16,94 para São José dos Campos Jardim Satélite, 15,62 para Taubaté e 9,44 para Guaratinguetá.

O pico pronunciado do dia 22 dos dados observados é representado com uma an-

tecedência maior que o previsto, também a concentração de Guaratinguetá é superestimada, visto que ela se aproxima das concentrações dos centros maiores (SJC e SJC-JS), mas lembrando que mesmo assim todas as medições estão subestimadas. Já com relação ao pico pós greve observado nos dados reais, verifica-se que este foi bem representado pelo modelo, tendo uma diferença em torno de um ou dois dias de antecedência.

Já com relação ao NO, podemos observar um comportamento similar entre a modelagem e os dados reais (Figuras 5.20 e 5.22), porém, o pico pronunciado que é observado nos dados reais após a greve esta sendo representado pelo modelo também com antecedência.

A diferença entre os valores reais e o modelo são da ordem de 10,46 para São José dos Campos, 7,18 para São José dos Campos - Jardim Satélite, 3,13 para Taubaté e 2,10 para Guaratinguetá. Uma possibilidade do modelo subestimar os valores de NOx pode ser devido as emissões da sub-rede são apenas resumidas na mesma célula da grade (RITTER et al., 2013).

Porém, quando é analisado ambos os ciclos diurnos (Figuras 5.21 e 5.23), percebe-se que os dados modelados não são representativos, visto que em ambos, tanto no NO, quanto no NO_2, não é representado o padrão de dupla onda, o qual pode ser considerado em diversas cidades ao redor do mundo e descrito em diversos trabalhos já citados no item 5.2.2.

Figura 5.20 - Gráfico da média diária do NO_2 pelo WRF-Chem

Figura 5.21 - Gráfico do ciclo diurno do NO_2 pelo WRF-Chem

Figura 5.22 - Gráfico da média diária do NO pelo WRF-Chem

Figura 5.23 - Gráfico do ciclo diurno do NO pelo WRF-Chem

Com relação as estatísticas (Tabelas 5.11 e 5.12), afirma-se que os valores relacionados ao RMSE estão dentro do esperado, visto que no trabalho realizado por Ritter et al. (2013), valores como 23,12 e 15,72 foram obtidos para o desempenho do WRF-Chem para o NO2 sobre a Suiça, com modelo totalmente acoplado e com o mecanismo químico CBMZ. O fato do presente trabalho ter utilizado o mecanismo químico RADM-2 afeta de maneira ínfima os valores do RSME, mas não sua ordem de grandeza (RITTER et al., 2013), então será tomado como base tais valores para comparação de desempenho do modelo.

Tabela 5.11 - Estatísticas do NO_2 relacionadas ao WRF-Chem

Estação	RMSE	MAE
SJC	21,12	17,22
SJC JS	22,63	16,91
Guará	12,60	9,43
Taubaté	20,45	15,60

RMSE - raíz quadrada do erro médio; MAE - erro absoluto médio

Já para o NO sucede-se a mesma linha de valores, os quais podemos notar que o modelo representa com mais robustez as estações de São José dos Campos e de São José dos campos - Jardim Satélite.

Tabela 5.12 - Estatísticas do NO relacionadas ao WRF-Chem

Estação	RMSE	MAE
SJC	23,15	10,92
SJC JS	18,76	7,50
Guará	4,89	2,19
Taubaté	8,79	3,26

RMSE - raíz quadrada do erro médio; MAE - erro absoluto médio

Para os painéis com médias horárias de todo o período (Figuras 5.24 e 5.25), é possível distinguir uma diminuição visível dos níveis de NO_2 a partir das 8 horas da manhã, com índices bem baixos (em uma ordem de 0,9 $\mu g/m^3$) das 11 da manhã até 15 horas, tal acontecimento pode ser explicado devido ao aumento do índice de radiação e favorecimento das reações de fotólise sobre o NO_2 para formar O_3, implicando na diminuição dos níveis de NO_2 e consequente aumento dos níveis de O_3, que será elucidado com maiores detalhes em tópicos posteriores.

O comportamento do ciclo diurno, que é descrito como um padrão de dupla onda, aqui também não foi bem representado como também não o foi. Todos os valores seguem as mesmas características de terem sido subestimados pelo modelo.

Figura 5.24 - Médias horárias de todos os dias para o NO_2

Concentração média do NO_2 em $\mu g/m^3$ a cada hora (da esquerda para a direita e de cima para baixo: 00:00 até as 11:00), do primeiro ao último dia de rodada (14 de maio a 6 de junho de 2018)

Figura 5.25 - Médias horárias de todos os dias para o NO_2

Concentração média do NO_2 em $\mu g/m^3$ a cada hora (da esquerda para a direita e de cima para baixo: 12:00 até as 23:00), do primeiro ao último dia de rodada (14 de maio a 6 de junho de 2018)

Já para NO (Figuras 5.26 e 5.27) o modelo apresenta uma maior eficácia na representatividade a partir da meia noite até em tono das 16 horas, apesar dos valores subestimados. Contudo, devido aos ciclos diurnos clássicos já descrito em itens posteriores, os valores de concentração do NO deveriam aumentar a partir das 17 horas devido aos picos de emissão veicular que se iniciam nesse horário, mas o modelo não representa esse padrão, exibindo uma diminuição das concentrações.

De acordo com o relatório da CETESB de 2018 (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2018), os maiores emissores de NOx para as cidades de Jacareí e São José dos Campos são as fontes fixas (14 industrias de acordo com a

Tabela 4.3), já para as cidades de Taubaté e Guaratinguetá os maiores emissores são as fontes móveis (Tabela 4.3). As fontes móveis são caracterizadas por apresentar os maiores valores de concentração nos horários de pico, que pode ser observado de maneira sutil pelo NO_2, visto que as maiores concentrações ocorrem das 17 horas até em torno das 9 da manhã. Porém, o NO foi representado como tendo valores absolutos de concentração menores e que diminuem a partir dos mesmo horários.

Também é perceptível que para ambos, NO e NO_2, os maiores valores de concentração ocorrem a sul e sudoeste dos mapas.

Figura 5.26 - Médias horárias de todos os dias para o NO

Concentração média do NO em $\mu g/m^3$ a cada hora (da esquerda para a direita e de cima para baixo: 00:00 até as 11:00), do primeiro ao último dia de rodada (14 de maio a 6 de junho de 2018)

Figura 5.27 - Médias horárias de todos os dias para o NO

Concentração média do NO em $\mu g/m^3$ a cada hora (da esquerda para a direita e de cima para baixo: 12:00 até as 23:00), do primeiro ao último dia de rodada (14 de maio a 6 de junho de 2018)

5.3.3 O_3

Pode-se encontrar uma maior similaridade com relação a simulação realizada pelo WRF-Chem com os dados reais, principalmente devido a este ter reproduzido os resultados com a mesma escala de valores, diferentemente do que ocorreu com o NO_2, NO e CO.

Porém, mesmo tendo um resultado satisfatório com relação as concentrações, o modelo ainda apresenta algumas incertezas em suas predições (Figura 5.28). O pico pronunciado de concentração de ozônio visto nos dados reais em torno do dia 24-25

de maio, foi bem representado, porém com antecedência de aproximadamente 2-3 dias. As concentrações referentes a a Guaratinguetá foram superestimadas, principalmente quando o que se é esperado maiores concentrações em cidades com contingente populacional maior, como São José dos Campos, por exemplo.

Já com relação ao segundo pico pronunciado logo após o período da greve dos dados reais, também foi representado com antecedência, contudo, menor do que a descrita anteriormente.

A comparação feita com o o ciclo diurno do modelo (Figura 5.29) para com os dados reais já não pode ser considerada tão satisfatória quanto o resultado obtido para as médias diárias , porém, ainda com resultados que mais se assemelham aos reais do que os outros componentes químicos descritos até agora.

Guaratinguetá também apresenta inconsistências com relação a proporcionalidade em comparação aos outros centros urbanos. Uma quase linearidade pode ser observada na simulação dos valores de concentração.

Figura 5.28 - Gráfico da média diária do O_3 pelo WRF-Chem

Figura 5.29 - Gráfico do ciclo diurno do O_3 pelo WRF-Chem

Estatisticamente os valores do RMSE para as concentrações de ozônio se assemelham as encontradas por Grell et al. (2005) para os mecanismos químicos RACM e CBMZ, 39,73 e 32,97 respectivamente, para a cidade de Delhi na Índia. Porém, para o trabalho realizado por Ritter et al. (2013), sobre a Suíça, observa-se uma compatibilidade ainda maior do RMSE. Valores como 22,82, 18,84, 16,44 e 12,52, foram obtidos para o mecanismo químicos CBMZ.

Já no trabalho realizado por Žabkar et al. (2015) que utilizou o mesmo mecanismo químico que o presente trabalho, os valores de MAE e RSME para o ozônio também foram próximos as estatísticas que seguem na Tabela 5.13. Valores como:

- MAE: 13,3 e 14,0
- RSME: 16,7 e 17,5

Foram obtidos.

Tabela 5.13 - Estatísticas do O_3 relacionadas ao WRF-Chem

Estação	RMSE	MAE
SJC	23,23	19,34
SJC JS	23,37	19,88
Guará	22,45	19,20
Taubaté	22,23	18,55

RMSE - raíz quadrada do erro médio; MAE - erro absoluto médio

A partir dos painéis com médias horarias de todos os dias para o O_3 (Figuras 5.30 e 5.31) nota-se um aumento geral sobre a região das concentrações a partir da 10 horas da manhã, tendo um aumento considerável até as 15 horas principalmente nas regiões em torno dos mapas, apresentando valores menores para as regiões de Guaratinguetá e Taubaté. Já a partir das 17 horas ocorre uma diminuição ainda maior das concentrações nessas mesmas regiões, se estendendo também para a região de São José dos Campos, com as menores concentrações ocorrendo as 8 da manhã a sudoeste.

A partir das 18 horas observa-se também uma inversão das maiores concentrações, que começam a se deslocar e ao mesmo tempo diminuir gradativamente de todo em torno do mapa para as regiões sudeste e nordeste.

Figura 5.30 - Médias horárias de todos os dias para o O_3

Concentração média do O_3 em $\mu g/m^3$ a cada hora (da esquerda para a direita e de cima para baixo: 00:00 até as 11:00), do primeiro ao último dia de rodada (14 de maio a 6 de junho de 2018)

Figura 5.31 - Médias horárias de todos os dias para o O_3

Concentração média do O_3em $\mu g/m^3$, direção e velocidade do vento (m.s^{-1}, a cada hora (da esquerda para a direita e de cima para baixo: 12:00 até as 23:00), do primeiro ao último dia de rodada (14 de maio a 6 de junho de 2018)

5.3.4 SO_2

Os valores do SO_2 também foram subestimados pelo modelo em ordem de 3,26 para Taubaté e 1,46 para São José dos Campos. Entretanto a representatividade com relação a modelagem são análogas aos dados reais (Figura 5.32), visto que o pico pronunciado observado na cidade de São José dos Campos nos dados reais e que foi descrito em capítulo anterior como sendo uma provável fonte pontual, foi representado pelo modelo em todas as cidades e com um deslocamento de em torno de 3 dias.

O modelo também representou um segundo pico logo após o período da greve, que na realidade deveria ser descrito nos dados reais também devido ao período de estabilização química da atmosfera, porém, não foi o que aconteceu na realidade, pelo menos com relação as medições realizadas pela CETESB.

A descrição do ciclo diurno do SO_2 pelo modelo (Figura 5.33) segue uma exposição mais fluida que os dados reais, porém, o componente apresenta picos de concentração em horas diferentes para as cidades de Taubaté e São José dos Campos nos dados reais e um comportamento linear ao longo do resto do dia, que não é representado pelo modelo, sendo para a cidade de São José dos Campos o contrário da emissão medida.

Figura 5.32 - Gráfico da média diária do SO_2 pelo WRF-Chem

Figura 5.33 - Gráfico do ciclo diurno do SO_2 pelo WRF-Chem

Estatisticamente (Tabela 5.14) o SO_2 foi bem representado pelo modelo, visto que para o trabalho de Almanza et al. (2012), o qual utilizou o mesmo mecanismo químico que o presente trabalho (RADM-2), apresentou valores de RMSE: 2,29, 2,00, 2,79, 2,82, por exemplo, e valores de MAE: 2,20, 1,72, 1,87, 1,51. Assim, podemos constatar que São José teve um desempenho mais satisfatório do para a cidade de Taubaté.

Tabela 5.14 - Estatísticas do SO_2 relacionadas ao WRF-Chem

Estação	RMSE	MAE
SJC	2,59	1,46
Taubaté	5,63	3,35

RMSE - raíz quadrada do erro médio; MAE - erro absoluto médio

De modo geral os valores de SO_2 são baixos para a região e de acordo com a Tabela 4.3 os maiores contribuidores para a presença de óxidos de enxofre (SO_2 e SO_3) na atmosfera são as fontes fixas (19 industrias consideradas como fonte de poluição), sendo que para São José dos Campos tem-se o maior valor de contribuição em 1000 t/ano.

Os maiores valores de concentração de SO_2 (Figuras 5.34 e 5.35) ocorrem a partir das 18 horas até as 7 da manhã na parte sudoeste dos mapas, região que é caracterizada por ser mais próxima da RMSP.

Figura 5.34 - Médias horárias de todos os dias para o SO_2

Concentração do SO2 em $\mu g/m^3$ a cada hora (da esquerda para a direita e de cima para baixo: 00:00 até as 11:00), do primeiro ao último dia de rodada (14 de maio a 6 de junho de 2018)

Figura 5.35 - Médias horárias de todos os dias para o SO_2

Concentração do SO_2 em $\mu g/m^3$, a cada hora (da esquerda para a direita e de cima para baixo: 12:00 até as 23:00), do primeiro ao último dia de rodada (14 de maio a 6 de junho de 2018)

6 CONCLUSÃO

O presente trabalho analisou as concentrações de CO, NO, NO_2, O_3 e SO_2 para a Região Metropolitana do Vale do Paraíba ao longo de 21 dias, dos quais 14 foram sucedidos pela denominada "greve dos caminhoneiros", que providenciou uma oportunidade única de investigar a influencia do transporte sobre a qualidade do ar. Os resultados indicaram:

- Durante o período de estudo a condições meteorológicas não variaram muito não sendo um fator que afetou de maneira a tornar os resultados de variação das concentrações dos compostos suscetíveis com relação aos anos de comparação (2017-2016)
- Pode ser observado que uma diminuição significativa dos componentes NO e NO_2, um aumento significativo nas concentrações de O_3 e uma linearidade com relação as concentrações CO e SO_2 estão diretamente relacionadas ao fluxo de veículos automotores
- A análise dos dados observacionais deixa claro uma redução das concentrações durante o período da greve, salientando o impacto das emissões da queima de combustíveis na qualidade do ar das cidades do Vale do Paraíba
- O modelo representa de maneira satisfatória o padrão dos componentes durante as médias diárias, implicando em precisão da modelagem mesmo apresentando problemas principalmente na representação dos ciclos diurnos
- Porém, as concentrações modeladas a partir do WRF-Chem, foram subestimadas para CO, NO, NO_2 e SO_2 e bem representadas para o O_3, o qual é um problema tipicamente observado nesse tipo de modelo de estudo
- Essas incertezas com relação a modelagem podem ser principalmente devido a: falta da entrada forçada de dados in situ, variações que combinam emissões antropogênicas, processos da camada limite, assim como fontes pontuais e padrões de vento e as próprias incertezas e simplificações relacionadas as reações cinéticas e fotoquímicas

7 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Acerca dos trabalhos que se seguirão, dispõe-se algumas recomendações:

- Verificação da influência da camada limite planetária e camada limite planetária noturna na dispersão dos componentes químicos
- Tratamento mais realista das concentrações de entrada do modelo
- Análise do desempenho do modelo em outros níveis da atmosfera

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDUL-WAHAB, S.; FADLALLAH, S.; AL-RASHDI, M. Evaluation of the impact of ground-level concentrations of SO2, NOx, CO, and PM10 emitted from a steel melting plant on Muscat, Oman. **Sustainable Cities and Society**, v. 38, p. 675–683, 2018. ISSN 22106707. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scs.2018.01.048>. 17

AGÊNCIA EUROPEIA DO AMBIENTE (AEA). **Poluição atmosferica**. 2017. Disponível em: <https://www.eea.europa.eu/pt/themes/air/intro>. Acesso em: 16 de janeiro 2019. 1

AHRENS, C. D. **Meteorology today and introduction to weather, climtae and enviroment**. California: Brooks Cole, 2009. 7, 8, 11, 20, 21

ALMANZA, V. H.; MOLINA, L. T.; SOSA, G. Soot and SO2 contribution to the supersites in the MILAGRO campaign from elevated flares in the Tula Refinery. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 12, n. 21, p. 10583–10599, 2012. ISSN 16807316. 91

ALONSO, M. F.; LONGO, K. M.; FREITAS, S. R.; FONSECA, R. M.; MARÉCAL, V.; PIRRE, M.; KLENNER, L. G. An urban emissions inventory for south america and its application in numerical modeling of atmospheric chemical composition at local and regional scales. **Atmospheric Environment**, v. 44, p. 5072 – 5083, 2010. 21

ALVIM, D.; ROZANTE, J. R.; CHIQUETTO, J.; GOBO, J. P. A. **Greve dos caminhoneiros e a diminuição dos poluentes monóxido de carbono e óxidos de nitrogênio e o aumento do ozônio na Região Metropolitana de São Paulo**. 2019. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/337059392_Greve_dos_Caminhoneiros_e_a_diminuicao_dos_poluentes_monoxido_de_carbono_e_oxidos_de_nitrogenio_e_o_aumento_do_ozonio_na_Regiao_Metropolitana_de_Sao_Paulo/related>. Acesso em: 20 de mar 2020. 50

ANDRADE, M.; 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**, v. 3, p. 1–14, 2015. ISSN 2296665X. 3

BACSKAY, G. B.; MACKIE, J. C. Oxidation of CO by so 2 : a theoretical study. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 109, n. 9, p. 2019–2025, 2005. ISSN 10895639. 18

BADER, T. B. M. D. C. Simulation of the daytime boundary layer evolution in deep mountain valley. **Fort Collins, Colorado: Colorado State University**, n. 344, p. 1–96, 1981. 25

BANTA, R. M. Daytime boundary-layer evolution over mountainous terrain. part 1: observations of the dry circulations. **Monthly Weather Review**, v. 112, p. 340–356, 1983. 25

BRASIL. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). **Resolução n. 491 de 19 de novembro de 2018: dispõe sobre padrões de qualidade do ar**. 2018. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=740>. Acesso em: 24 jan 2019. 11, 18, 19

BRASIL. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE (MMA). **Plano nacional de qualidade do ar**. 2009. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/qualidade-do-ar/plano-nacional-de-qualidade-do-ar>. Acesso em: 16 de jan. 2019. 1, 2

_____. **Qualidade do ar**. 2018. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/qualidade-do-ar>. Acesso em: 16 jan. 2019. 1

BRITISH BROADCASTING CORPORATION NEWS BRASIL. **Greve dos caminhoneiros: a cronologia dos 10 dias que pararam o Brasil**. 2018. Disponível em: <https://www.bbc.com/portuguese/brasil-44302137>. Acesso em: 19 jan. 2019. 25, 26

CARVALHO, V. S. B.; FREITAS, E. D.; MARTINS, L. D.; MARTINS, J. A.; MAZZOLI, C. R.; ANDRADE, M. d. F. Air quality status and trends over the Metropolitan Area of São Paulo, Brazil as a result of emission control policies. **Environmental Science and Policy**, v. 47, p. 68–79, 2015. ISSN 18736416. 47

CCR NOVA DUTRA. **Nosso compromisso e cuidar da sua viagem**. 2017. Disponível em: <http://www.novadutra.com.br/resources/files/misc/65d65d78a0dd483badbc8a81cdd2b0c9_af-ndu-revista-10.pdf>. Acesso em: 17 jan. 2019. 2, 23

_____. **Sobre a CCR NovaDutra**. 2019. Disponível em: <http://www.novadutra.com.br/institucional/>. Acesso em: 19 jan. 2019. 2, 23

CIDADES PAULISTAS. **Região do Vale do Paraíba**. 2015. Disponível em: <http://www.cidadespaulistas.com.br/prt/cnt/mp-vp.htm>. Acesso em: 19 jan. 2019. 23

COÊLHO, M. de S. Z. S. **Uma análise estatística com vistas a previsibilidade de internações por doenças respiratorias em função das condições meteorotropicas na cidade de São Paulo**. 195 p. Tese (Doutorado em Meteorologia) — Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2007. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/14/14133/tde-20022008-224808/en.php>. Acesso em: 21 jan. 2019. 10

COLLETTE, A.; CHOW, F. K.; STREET, R. L. A numerical study of inversion-layer breakup and the effects of topographic shading in idealized valleys. **Journal of Applied Meteorology**, v. 42, n. 9, p. 1255–1272, 2003. 25

COLVEZ, A.; CASTEX, A.; CARRIERE, I. Réversibilité de l'incapacité chez les personnes âgées: une étude du devenir à long terme en Haute-Normandie. **Revue d'Epidemiologie et de Sante Publique**, v. 51, n. 6, p. 565–573, 2003. ISSN 03987620. 62

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Decreto nº 59.113 de 23 de abril de 2013: estabelece novos padrões de qualidade do ar e dá providências correlatas**. 2013. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/qualidade-ar/wp-content/uploads/sites/28/2013/12/decreto-59113de230413.pdf>. Acesso em: 24 jan. 2019. 19, 20

_____. **Emissões veiculares no Estado de São Paulo 2017**. 2017. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/veicular/wp-content/uploads/sites/6/2018/12/Relat%C3%B3rio-Emiss%C3%B5es-Veiculares-jan-2017.pdf>. Acesso em: 17 jan. 2019. 2

_____. **Relatorio de qualidade do ar no Estado de São Paulo**. 2018. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/ar/wp-content/uploads/sites/28/2018/05/relatorio-qualidade-ar-2017.pdf>. Acesso em: 21 de fev. 2019. 26, 27, 30, 31, 50, 81

_____. **Poluentes**. 2019. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/ar/poluentes/>. Acesso em: 17 jan. 2019. 2, 7, 8, 9, 10, 11

_____. **Qualar - Sistema de informação da qualidade do ar**. 2019. Disponível em: <https://qualar.cetesb.sp.gov.br/qualar/relConfiguracaoEstacao.do?method=pesquisarInit>. Acesso em: 23 mar. 2020. 29, 30

CÓNSUL, J. M. D.; THIELE, D.; VESES, R. C.; BAIBICH, I. M.; DALLAGO, R. M. Decomposição catalítica de óxidos de nitrogênio. **Quimica Nova**, v. 27, n. 3, p. 432–440, 2004. ISSN 01004042. 14

CRUTZEN, P. J. The role of NO e NO2 in the chemistry of the troposphere and stratosphere. **Annual Review of Earth and Planetary Sciences**, v. 7, p. 443–72, 1979. 15, 16

DAPPER, S. N.; SPOHR, C.; ZANINI, R. R. Poluição do ar como fator de risco para a saúde: uma revisão sistemática no estado de são paulo. **Estudos Avançados**, v. 30, n. 86, p. 83–97, 2016. 1

DAYANE NETTO, F.; DAEMME, L. C.; PENTEADO, R.; CORRÊA, S. M.; BELTRÃO, V. d. C.; SILVA, V. C. B. da. Formação de ozônio troposférico: uma revisão da literatura. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE ENGENHARIA AUTOMOTIVA. [S.l.], 2017. 17

DEFANT, F. **Local winds**. Estados Unidos: T.F. Malone, 1951. 3

EARTH SYSTEM REASERCH LABORATORY. **Overview of the WRF - Chem Modeling System**. United States, 2013. 24 p. Disponível em: <https://ruc.noaa.gov/wrf/wrf-chem/wrf_tutorial_2013/WRF_CHEM_Overview.pdf>. 39

ELBAYOUMI, M.; AWANG, N.; RAMLI, N.; YAHAYA, A. S. High nighttime ground-level ozone concentrations in kemaman: NO and NO2 concentrations attributions. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 15, p. 1357–1366, 2015. 59

EMPRESA PAULISTA DE PLANEJAMENTO METROPOLITANO. **Região Metropolitana do Vale do Paraíba e Litoral Norte**. 2019. Disponível em: <https://emplasa.sp.gov.br/RMVPLN>. Acesso em: 23 mar. 2020. 24

FOLHA DE SÃO PAULO. **Entenda a crise dos caminhoneiros**. 2018. Disponível em: <https://www1.folha.uol.com.br/mercado/2018/09/entenda-a-crise-dos-caminhoneiros.shtml>. Acesso em: 19 jan. 2019. 25, 26

FREITAS, C.; BREMMER, S. A.; GOUVEIA, N.; PEREIRA, L. A. A.; SALDIVA, P. H. N. Internações e obitos e sua relação com a poluição atmosferica em São Paulo, 1993 a 1997. **Revista de Saúde Pública**, v. 38, n. 6, p. 251–257, 2004. 10

FREITAS, S. R.; LONGO, K. M.; RODRIGUES, L. F. Modelagem numerica da composição química da atmosfera e seus impactos no tempo, clima e qualidade do ar. **Revista Brasileira de Meteorologia**, v. 24, n. 2, p. 188 – 207, 2009. 21

GAVIDIA-CALDERÓN, M.; VARA-VELA, A.; CRESPO, N. M.; ANDRADE, M. F. Impact of time-dependent chemical boundary conditions on tropospheric ozone simulation with WRF-Chem: an experiment over the Metropolitan Area of São Paulo. **Atmospheric Environment**, v. 195, p. 112–124, 2018. ISSN 18732844. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.09.026>. 3

GAVIDIA-CALDERON, M.; VARA-VELA, A.; CRESPO, N.; M.F.ANDRADE. Impact of time-dependent chemical boundary conditions on tropospheric ozone simulation with WRF-chem: an experiment over the metropolitan area of São Paulo. **Atmospheric Environment**, v. 195, n. 1, p. 112–124, 2018. 3, 39

GOUVEIA, N.; FREITAS, C. U.; MARTINS, L. C.; MARCILIO, I. O. Hospitalizações por causas respiratorias e cardiovasculares associadas à contaminação atmosferica no município de São Paulo, Brasil. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 22, n. 12, p. 2669–2677, 2006. 9

GRELL, G. A.; PEACKHAM, S. E.; SCHMITZ, R.; MCKEEN, S. A.; FROST, G.; SKAMAROK, W. C.; EDER, B. Fully coupled "online" chemistry within the WRF model. **Atmospheric Environment**, v. 39, p. 6957–6975, 2005. 86

HALLAK, R.; PEREIRA FILHO, A. J. Metodologia para análise de desempenho de simulação de sistemas convectivos na região metropolitana de São Paulo com o modelo ARPS: sensibilidade a variação com os esquemas de advecção e assimilação de dados. **Revista Brasileira de Meteorologia**, v. 26, p. 591–608, 2011. ISSN 0102-7786. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci{_}arttext{&}pid=S0102-77862011000400009{&}nrm=iso>. Acesso em: 25 fev. 2020. 32

HAN, S.; BIAN, H.; FENG, Y.; LIU, A.; LI, X.; ZENG, F.; ZHANG, X. Analysis of the relationship between O3, NO and NO2 in Tianjin, China. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 11, n. 2, p. 128–139, 2011. ISSN 16808584. 54, 64, 65

HOSHYARIPOUR, G.; BRASSEUR, G.; ANDRADE, M. F.; GAVIDIA-CALDERÓN, M.; BOUARAR, I.; YNOUE, R. Y. Prediction of ground-level ozone concentration in São Paulo, Brazil: deterministic versus statistic models. **Atmospheric Environment**, v. 145, p. 365–375, 2016. ISSN 18732844. 3

INSTITUTO DE PESQUISAS ECONÔMICAS APLICADAS. **Atlas do desenvolvimento humano nas Regiões Metropolitanas Brasileiras**. 2015. Disponível em: <https://www.ipea.gov.br/portal/images/stories/PDFs/atlasdodesenvolvimentohumanorms.pdf>. Acesso em: 12 mar. 2020. 23

KUMAR, R.; NAJA, M.; PFISTER, G. G.; BARTH, M. C.; BRASSEUR, G. P. Simulations over South Asia using the Weather Research and Forecasting model with Chemistry (WRF-Chem): set-up and meteorological evaluation. **Geoscientific Model Development**, v. 5, n. 2, p. 321–343, 2012. ISSN 1991959X. 39

KUNZ, H.; SPETH, P. Variability of near-ground ozone concentrations during cold front passages - a possible effect of tropopause folding events. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v. 28, n. 1-3, p. 77–95, 1997. ISSN 01677764. 64

LELIEVELD, J.; DENTENER, F. J. What controls tropospheric ozone? **Journal of Geophysical Research Atmospheres**, v. 105, n. D3, p. 3531–3551, 2000. ISSN 01480227. 17

LISBOA, H. M.; KAWANO, M. C. **Controle da poluição atmosferica**. Brasil: [s.n.], 2007. 1

LIU, S.; HUA, S.; WANG, K.; QIU, P.; LIU, H.; WU, B.; SHAO, P.; LIU, X.; WU, Y.; XUE, Y.; HAO, Y.; TIAN, H. Spatial-temporal variation characteristics of air pollution in henan of china: localized emission inventory, WRF/chem simulations and potential source contribution analysis. **Atmospheric Environment**, v. 195, n. 1, p. 112–124, 2018. 3, 47

MAHALAKSHMI, D. V.; SUJATHA, P.; NAIDU, C. V.; CHOWDARY, V. M. Contribution of vehicular emission on urban air quality: results from public strike in Hyderabad. **Indian Journal of Radio and Space Physics**, v. 43, n. 6, p. 340–348, 2014. ISSN 0975105X. 47

MARENGO, J. A.; ALVES, L. M. Tendências hidrologicas da bacia do rio Paraíba do Sul. **Revista Brasileira de Meteorologia**, v. 20, n. 2, p. 215–226, 2005. 25

MARTINS, L. C.; LATORRE, M. R. D. O.; CARDOSO, M. R. A.; GONÇALVES, F. L. T.; SALDIVA, P. H. N.; BRAGA, A. L. F. Poluição atmosferica e atendimentos por pneumonia e gripe em São Paulo, Brasil. **Revista Saude Publica**, v. 36, n. 1, p. 88–94, 2002. 10

MARTINS, M. H.; ANAZIA, R.; GUARDANI, M. L.; LACAVA, C. I.; ROMANO, J.; SILVA, S. R. Evolution of air quality in the São Paulo metropolitan area and its relation with public policies. **International Journal of Environment and Pollution**, v. 22, n. 4, p. 430–440, 2004. ISSN 09574352. 3, 47

MAYER, H. Air pollution in cities. **Atmospheric Environment**, v. 33, n. 24-25, p. 4029–4037, 1999. ISSN 13522310. 54

MORELLI, A. F. **Identificação e transformação das unidades da paisagem no município de São Jose dos Campos (SP) de 1500 a 2000**. 401 p. Tese (Doutorado em Geociências) — Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, São Paulo, 2002. 23

MORENO, P.; VEIGA, S. Dispersão de poluentes no vale do Rio Paraíba. **Tempo**, p. 183–188, 2005. 3

NASCIMENTO, A. P.; SANTOS, J. M.; MILL, J. G.; SOUZA, J. B. de; REIS JÚNIOR, N. C.; REISEN, V. A. Association between the concentration of fine particles in the atmosphere and acute respiratory diseases in children. **Revista de Saude Publica**, v. 51, n. 1, p. 1–10, 2017. ISSN 00348910. 9

NASCIMENTO, L. F. C.; MÓDOLO, M. C. C.; CARVALHO JÚNIOR, J. a. A. Atmospheric pollution effects on childhood health: an environmental study in the Paraíba Valley. **Revista Brasileira de Saúde Materno Infantil**, v. 4, n. 4, p. 367–374, 2004. ISSN 1519-3829. 3

NATIONAL AERONAUTICS AND SPACE ADMINISTRATION (NASA). **2018 fourth warmest year in continued warming trend, according to NASA, NOAA**. 2020. Disponível em: <https://climate.nasa.gov/news/2841/2018-fourth-warmest-year-in-continued-warming-trend-according-to-nasa-noaa/>. 41

NATIONAL CENTER FOR ATMOSPHERIC RESEARCH. **A description of the advanced research WRF version 3**. 2008. Disponível em: <http://www2.mmm.ucar.edu/wrf/users/docs/arw_v3.pdf>. Acesso em: 14 mar. 2019. 36, 37

_____. **WRF-Chem tools for the community**. United States, 2019. Disponível em: <https://www2.acom.ucar.edu/wrf-chem/wrf-chem-tools-community>. 37, 39

_____. **WRF modeling system overview**. 2019. Disponível em: <http://mce2.org/wmogurme/images/workshops/ASEAN/day2/WRF_overview.pdf>. Acesso em: 5 fev. 2019. 35, 36

NATIONAL CENTERS FOR ENVIRONMENTAL INFORMATION. **Global Forecast System (GFS)**. 2019. Disponível em: <https://www.ncdc.noaa.gov/data-access/model-data/model-datasets/global-forcast-system-gfs>. Acesso em: 20 fev. 2019. 36

NATIONAL OCEANIC AND ATMOSPHERIC ADMINISTRATION. **WRF-Chem version 3.9.1.1 user's guide**. 2019. Disponível em: <https://ruc.noaa.gov/wrf/wrf-chem/Users_guide.pdf>. Acesso em: 2 fevereiro 2019. 34, 35

PANDYA, R. J.; SOLOMON, G.; KINNER, A.; BALMES, J. R. Diesel exhaust and asthma: hypotheses and molecular mechanisms of action. **Environmental Health Perspectives**, v. 110, n. 1, p. 103–112, 2002. 1, 11

PATERLINI, W. C.; WIATR, A. G.; CARDOSO, A. A.; ALLEN, A. G. O impacto da queima da cana-de-açúcar na formação do material particulado na atmosfera da região central do estado de São Paulo. **Environmental Sciences**, p. 1–2, 2005. 67

PEITER, P.; TOBAR, C. Poluição do ar e condições de vida: uma análise geográfica de riscos à saúde em Volta Redonda, Rio de Janeiro, Brasil. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 14, n. 3, p. 473–485, 1998. ISSN 0102-311X. 3

RESEARCH, N. C. F. A. **WRF-Chem Tools for the Community**. 2020. Disponível em: <https://www2.acom.ucar.edu/wrf-chem/wrf-chem-tools-community>. 33

RIBEIRO, F. N. D.; SALINAS, D. T. P.; SOARES, J.; De Oliveira, A. P.; De Miranda, R. M.; SOUZA, L. A. T. The eveolution of temporal and spatial patterns of carbon monoxide concentrations in the Metropolitan Area of Sao Paulo, Brazil. **Advances in Meteorology**, v. 2016, 2016. ISSN 16879317. 3, 47

RITTER, M.; MÜLLER, M. D.; TSAI, M. Y.; PARLOW, E. Air pollution modeling over very complex terrain: an evaluation of WRF-Chem over Switzerland for two 1-year periods. **Atmospheric Research**, v. 132-133, p. 209–222, 2013.

ISSN 01698095. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosres.2013.05.021>. 34, 39, 74, 78, 86

ROZANTE, J. R.; ROZANTE, V.; ALVIM, D. S.; MANZI, A. O.; CHIQUETTO, J. B.; D'AMELIO, M. T. S.; MOREIRA, D. S. Variations of carbon monoxide concentrations in the Megacity of São Paulo from 2000 to 2015 in different time Scales. **Atmosphere**, v. 8, n. 5, 2017. ISSN 20734433. 3, 47

SAIDE, P. E.; CARMICHAEL, G. R.; SPAK, S. N.; GALLARDO, L.; OSSES, A. E.; MENA-CARRASCO, M. A.; PAGOWSKI, M. Forecasting urban PM10 and PM2.5 pollution episodes in very stable nocturnal conditions and complex terrain using WRF-Chem CO tracer model. **Atmospheric Environment**, v. 45, n. 16, p. 2769–2780, 2011. ISSN 13522310. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.02.001>. 69

SAN JOSE, R.; PÉREZ, J. L.; PÉREZ, L.; BARRAS, R. M. G. Using the WRF/chem model to evaluate urban emission reduction strategies: Madrid case study. **LIFE: International Journal of Health and Life-Sciences**, v. 4, n. 1, p. –, 2018. 3

SANCHEZ-CCOYLLO, O. R.; ORDONEZ-AQUINO, C. G.; MUNOZ, A. G.; LLACZ, A.; ANDRADE, M. F.; LIU, Y.; REÁTEGUI-ROMERO, W.; BRASSEUR, G. Modeling study of the particulate matter in lima with the wrf-chem model: case study of april 2016. **International Journal of Applied Engineering Researchs**, v. 13, n. 11, p. 10129–10141, 2018. 3

SANT'ANNA NETO, J. L.; ZAVATINI, J. A. Chuvas no estado de São Paulo: a variabilidade pluvial nos últimos 100 ano. **Variabilidade e mudanças climáticas: implicações ambientais e socioeconômicas.**, p. 95–119, 2000. 25

SEINFELD, J. I. **Atmospheric chemistry and physics: from air Pollution to climate change**. [S.l.: s.n.], 1998. 26–26 p. ISSN 0013-9157. ISBN 9780471720171. 14, 15, 16

SILVA JÚNIOR, R. S.; ANDRADE, M. F. ValidaÇÃo de poluentes fotoquÍmicos e inclusão do inventario de emissões no modelo de qualidade do ar WRF/chem, para a região metropolitana de São Paulo. **Revista Brasileira de Meteorologia**, v. 28, n. 1, p. 105–121, 2013. 1

SIMONAITIS, R.; MEAGHER, J. F.; BAILEY, E. M. Evaluation of the condensed carbon bond (CB-IV) mechanism against smog chamber data at low VOC and NOx concentrations. **Atmospheric Environment**, v. 31, n. 1, p. 27–43, 1997. 38

SONG, F.; SHIN, J. Y.; JUSINO-ATRESINO, R.; GAO, Y. Relationships among the springtime ground-level NOX, O3 and NO3 in the vicinity of highways in the US East Coast. **Atmospheric Pollution Research**, v. 2, n. 3, p. 374–383, 2011. ISSN 13091042. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.5094/APR.2011.042>. 54

SOUZA, A. de; OZONUR, D. Statistical behavior of O3, OX, NO, NO2, and NOx in urban environment. **Ozone: Science and Engineering**, v. 42, n. 1, p. 66–78, 2020. ISSN 15476545. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/01919512.2019.1602468>. 54

STEINBERGER, E. H.; GANOR, E. High ozone concentrations at night in Jerusalem and Tel-Aviv. **Atmospheric Environment (1967)**, v. 14, n. 2, p. 221–225, 1980. ISSN 00046981. 61

STOCKWELL, W.; MIDDLETON P.; CHANG, J. S.; TANG, X. The second generation regional acid deposition model chemical mechanism for regional air quality modeling. **Journal of Geophysical Reaserch**, v. 95, n. D-10, 1990. 38

STOCKWELL, W. R.; KIRCHNER, F.; KUHN, M. A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling. **Journal of Geophysical Reaserch**, v. 102, n. D-22, 1997. 38

TIE, X.; MADRONICH, S.; WALTERS, S.; ZHANG, R.; RASCH, P. J.; COLLINS, W. Effect of clouds on photolysis and oxidants in the troposphere. **Journal of Geophysical Research Atmospheres**, v. 108, n. D20, p. 4642, 2003. 39

U. S. DEPARTMENT OF ENERGY. **WRF-chem**. 2019. Disponível em: <https://www.pnnl.gov/atmospheric/research/wrf-chem/>. Acesso em: 2 fev. 2019. 33

UKPEBOR, E. E.; UKPEBOR, J. E.; EROMOMENE, F.; ODIASE, J. I.; OKORO, D. Spatial and diurnal variations of Carbon monoxide (CO) pollution from motor vehicles in an Urban centre. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 19, n. 4, p. 817–823, 2010. ISSN 12301485. 47

UNIVERSITY CORPORATION FOR ATMOSPHERIC RESEARCH. **Physical parameterizations in the WRF Model**. 2008. Disponível em: <https://ral.ucar.edu/projects/armyrange/references/forecastconf_07/ppt_conversion/pdf/knievel_WRF_physics.pdf>. Acesso em: 19 fev. 2019. 37

VELA, A. L. V. **Modelling the formation of atmospherica erosol particles in the Metropolitan Area ofS ao Paulo**. 132 p. Tese (Doutorado em Meteorologia) — Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2019. 37, 38, 39

WALSTRA, P.; WOUTERS, J. T. M.; GEURTS, T. J. **Dairy science & technology, CRC Taylor & Francis Group**. [S.l.]: CRC Press. 441–445 p. 7, 11

WARNER, T. T. **Numerical weather and climate prediction**. Boulder, Colorado: Cambridge University Press, 2010. 36

WEIGEL, A. P.; ROTACH, M. W. Flow structure and turbulence characteristics of the daytime atmospherein a steep and narrow alpine valley. **Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society**, n. 130, p. 2605–2627, 2004. 25

WHITEMAN, C. D.; BIAN, X.; SUTHERLAND, J. L. Wintertime surface wind patterns in the Colorado River Valley. **Journal of Applied Meteorology**, v. 38, n. 8, p. 1118–1130, 1999. 25

WHITEMAN, C. D.; DORAN, J. C. Flow structure and turbulence characteristics of the daytime atmospherein a steep and narrow alpine valley. **Journal of Applied Meteorology and Climatology**, v. 32, p. 1669–1682, 1993. 25

YANAGI, Y.; ASSUNCAO, J. V.; BARROZO, L. V. Influência do material particulado atmosferico na incidência e mortalidade por câncer no Município de São Paulo, Brasil. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 28, n. 9, p. 1737–1748, 2012. 1, 11

YU, S.; EDER, B.; DENNIS, R.; CHU, S. H.; SCHWARTZ, S. E. **New unbiased symetric metrics for evaluation of the air quality model**. 2019. Disponível em: <https://cmascenter.org/conference/2003/session_poster/yu_abstract3.pdf>. Acesso em: 28 maio 2019. 1

ŽABKAR, R.; HONZAK, L.; SKOK, G.; FORKEL, R.; RAKOVEC, J.; CEGLAR, A.; ŽAGAR, N. Evaluation of the high resolution WRF-Chem (v3.4.1) air quality forecast and its comparison with statistical ozone predictions. **Geoscientific Model Development**, v. 8, n. 7, p. 2119–2137, 2015. ISSN 19919603. 86

ZAVERI, R. A.; PETERS, L. K. A new lumped structure photochemical mechanism for large-scale applications. **Journal of Geophysical Research,**, v. 104, n. D-23, p. 30,387–30,415, 1999. 38

APÊNDICE A - ANÁLISE SINÓTICA

Figura A.1 - Temperatura e vento em 1000 hPa

Dia 19/05/2018

Figura A.2 - Temperatura e vento em 1000hPa

Dia 20/05/2018

Figura A.3 - Temperatura e vento em 1000hPa

Dia 21/05/2018

Figura A.4 - Temperatura e vento em 1000hPa

Dia 22/05/2018

Figura A.5 - Temperatura e vento em 1000hPa

Dia 23/05/2018

Figura A.6 - Temperatura e vento em 1000hPa

Dia 24/05/2018

Figura A.7 - Umidade relativa em 1000 hPa

Dia 19/05/2018

Figura A.8 - Umidade relativa em 1000 hPa

Dia 20/05/2018

Figura A.9 - Umidade relativa em 1000 hPa

Dia 21/05/2018

Figura A.10 - Umidade relativa em 1000 hPa

Dia 22/05/2018

Figura A.11 - Umidade relativa em 1000 hPa

Dia 23/05/2018

Figura A.12 - Umidade relativa em 1000 hPa

Dia 24/05/2018

PUBLICAÇÕES TÉCNICO-CIENTÍFICAS EDITADAS PELO INPE

Teses e Dissertações (TDI)

Teses e Dissertações apresentadas nos Cursos de Pós-Graduação do INPE.

Notas Técnico-Científicas (NTC)

Incluem resultados preliminares de pesquisa, descrição de equipamentos, descrição e ou documentação de programas de computador, descrição de sistemas e experimentos, apresentação de testes, dados, atlas, e documentação de projetos de engenharia.

Propostas e Relatórios de Projetos (PRP)

São propostas de projetos técnico-científicos e relatórios de acompanhamento de projetos, atividades e convênios.

Publicações Seriadas

São os seriados técnico-científicos: boletins, periódicos, anuários e anais de eventos (simpósios e congressos). Constam destas publicações o Internacional Standard Serial Number (ISSN), que é um código único e definitivo para identificação de títulos de seriados.

Pré-publicações (PRE)

Todos os artigos publicados em periódicos, anais e como capítulos de livros.

Manuais Técnicos (MAN)

São publicações de caráter técnico que incluem normas, procedimentos, instruções e orientações.

Relatórios de Pesquisa (RPQ)

Reportam resultados ou progressos de pesquisas tanto de natureza técnica quanto científica, cujo nível seja compatível com o de uma publicação em periódico nacional ou internacional.

Publicações Didáticas (PUD)

Incluem apostilas, notas de aula e manuais didáticos.

Programas de Computador (PDC)

São a seqüência de instruções ou códigos, expressos em uma linguagem de programação compilada ou interpretada, a ser executada por um computador para alcançar um determinado objetivo. Aceitam-se tanto programas fonte quanto os executáveis.