



INVESTIGAÇÃO DOS PROCESSOS FONTE-SUMIDOURO DO OZÔNIO
TROPOSFÉRICO NA RMRJ: ABORDAGEM TEÓRICA E COMPUTACIONAL

Mauricio Soares da Silva

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Orientadores: Fernando Pereira Duda
Luiz Claudio Gomes Pimentel

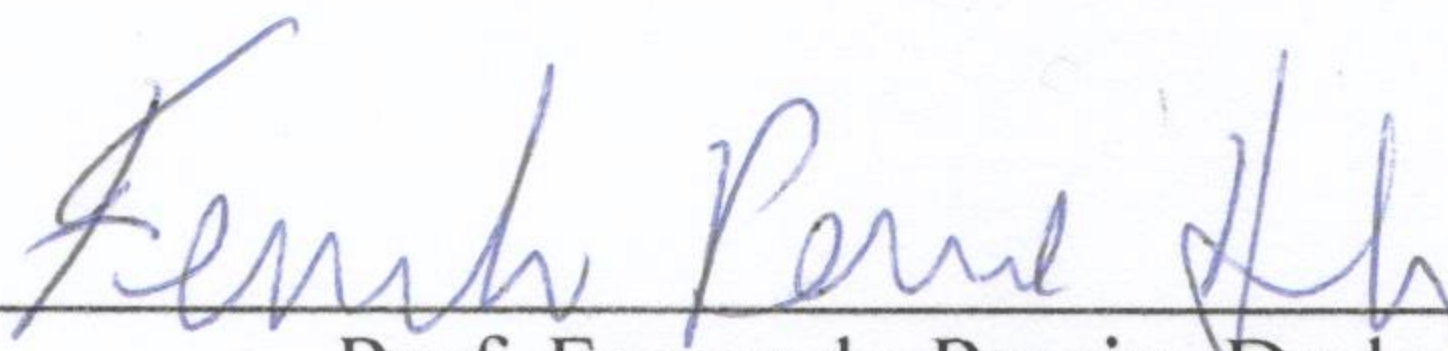
Rio de Janeiro
Março de 2019

INVESTIGAÇÃO DOS PROCESSOS FONTE-SUMIDOURO DO OZÔNIO
TROPOSFÉRICO NA RMRJ: ABORDAGEM TEÓRICA E COMPUTACIONAL

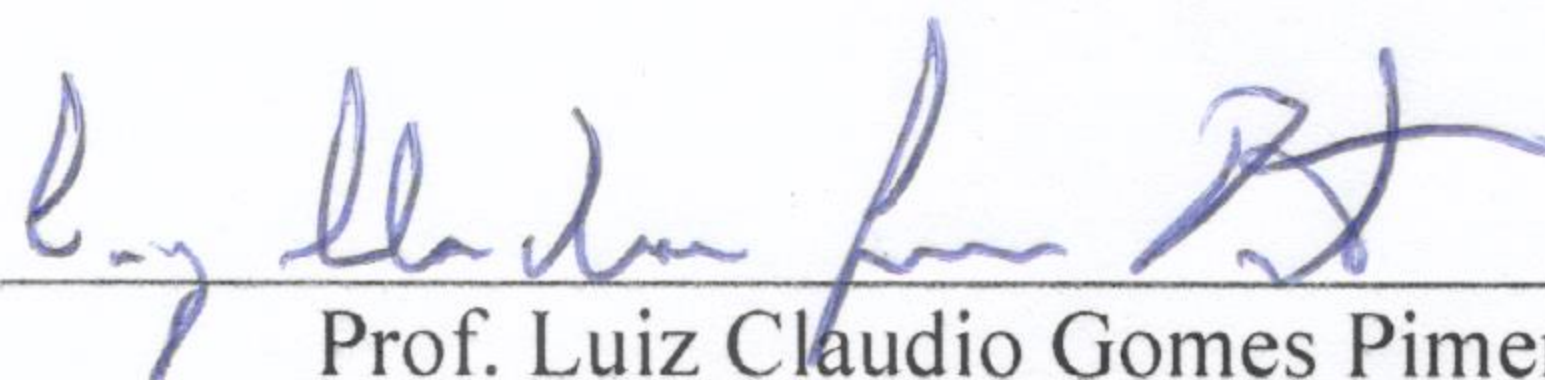
Mauricio Soares da Silva

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA MECÂNICA.

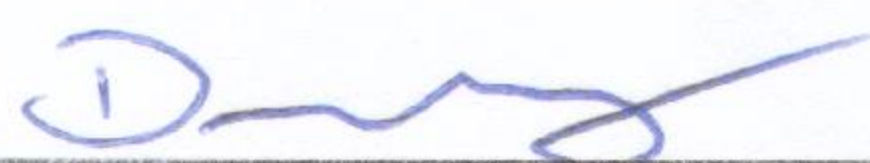
Examinada por:



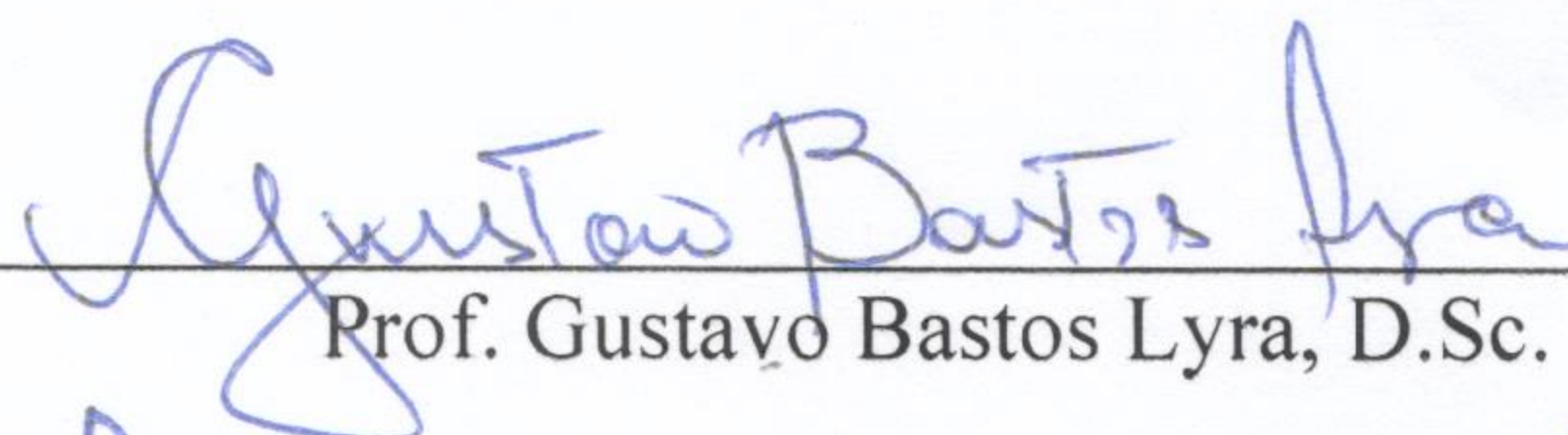
Prof. Fernando Pereira Duda, D.Sc.



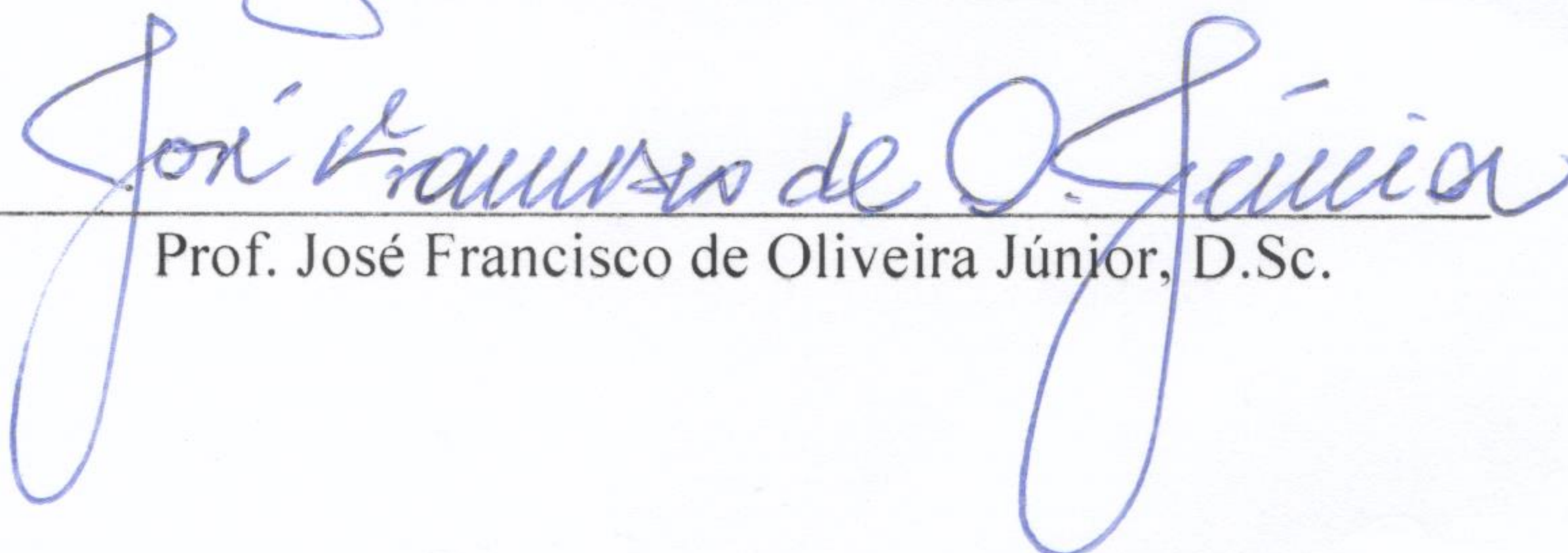
Prof. Luiz Claudio Gomes Pimentel, D.Sc.



Prof. Daniel Onofre de Almeida Cruz, D.Sc.



Prof. Gustavo Bastos Lyra, D.Sc.



Prof. José Francisco de Oliveira Júnior, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2019

Silva, Mauricio Soares da

Investigação dos processos fonte-sumidouro do ozônio troposférico na RMRJ: abordagem teórica e computacional / Mauricio Soares da Silva - Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2019.

XVII, 179 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Fernando Pereira Duda

Luiz Claudio Gomes Pimentel

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Mecânica, 2019.

Referências Bibliográficas: p. 170-179.

1. Ozônio. 2. Região Metropolitana do Rio de Janeiro. 3. Estatística Multivariada. 4. Modelagem da Qualidade do ar. I. Duda, Fernando Pereira *et al* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Mecânica. III. Título.

Ao meu amado Pai Sebastião.

*“Senhor, dai-me força para mudar o que pode ser mudado...
Resignação para aceitar o que não pode ser mudado...
E sabedoria para distinguir uma coisa da outra.”*

São Francisco de Assis

Agradecimentos

A Deus, que me dá todos os dias uma nova chance para vencer.

Ao meu pai Sebastião por ser o grande homem que é na minha vida, por sempre acreditar em mim e me mostrar que o ser humano nunca para de evoluir.

Obrigado a grande mulher Alessandra, mulher que amo e tenho enorme respeito e admiração, e que contribuiu para o meu amadurecimento como homem.

A minha querida mãe Rosânia e irmã Fernanda por todo afeto, carinho e paciência.

Aos orientadores Luiz Cláudio e Fernando Duda, que foram mais que orientadores, foram mestres, amigos, pais e exemplos para o resto da vida.

Se é verdade que na vida não fazemos nada sozinho, posso dizer que esta tese é uma prova disso. Agradeço a todos os amigos da academia que contribuíram de forma direta ou indireta nesta caminhada, em especial: Léo, Nilton, Larissa, Bianco, Ian, Geanderson, Aliba e Itamar.

À secretária de pós graduação Vera, amiga e parceira de todos os alunos, um verdadeiro anjo que nos guarda.

A todos amigos e parentes de Três Rios.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Ciências (D.Sc.)

INVESTIGAÇÃO DOS PROCESSOS FONTE-SUMIDOURO DO OZÔNIO
TROPOSFÉRICO NA RMRJ: ABORDAGEM TEÓRICA E COMPUTACIONAL

Mauricio Soares da Silva

Março/2019

Orientadores: Fernando Pereira Duda

Luiz Cláudio Gomes Pimentel

Programa: Engenharia Mecânica

As elevadas concentrações de ozônio na baixa troposfera são um dos maiores problemas relacionados à qualidade do ar no mundo. Na Região Metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ), revela-se que em aproximadamente 1/3 dos dias do ano ocorrem ultrapassagens ao padrão nacional de qualidade do ar no que tange o ozônio. Motivado por esta condição degradante, investigou-se os mecanismos de produção e consumo do ozônio troposférico nas diferentes sub-regiões da RMRJ. Para tal, adotou-se abordagens estatísticas, teóricas e computacionais que, de forma integrada, possibilitaram responder questões relacionadas ao ozônio. A partir da proposição de seis regiões homogêneas na RMRJ quanto as concentrações de ozônio, demonstrou-se que algumas destas são caracterizadas essencialmente pela produção, enquanto outras pelo consumo de ozônio. Observou-se também, que mesmo não sendo produtoras, algumas regiões são degradadas pelo transporte do poluente oriundo das regiões produtoras. De forma geral, as abordagens demonstraram que a influência dos óxidos de nitrogênio se sobrepõe aos compostos orgânicos voláteis na cinética química do ozônio presente na RMRJ.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

INVESTIGATION OF THE SOURCE AND SINK PROCESSES OF
TROPOSPHERIC OZONE IN RMRJ: THEORETICAL AND COMPUTATIONAL
APPROACH

Mauricio Soares da Silva

March/2019

Advisors: Fernando Pereira Duda
Luiz Cláudio Gomes Pimentel

Department: Mechanical Engineering

The high ozone concentrations in the low troposphere are one of the biggest problems related to air quality in the world. In the Metropolitan Region of Rio de Janeiro (MRRJ), it is revealed that in approximately 1/3 days of the year, the national standard of air quality for ozone is exceeded. Motivated by this degrading condition, was investigated the mechanisms of production and consumption of tropospheric ozone in the different subregions of the MRRJ. To this end, was adopted statistical, theoretical and computational approaches that, in an integrated manner, enabled answering questions related to ozone. From the proposition of six homogeneous regions in terms of ozone concentrations in MRRJ, was demonstrated that some of these are characterized essentially by the production, while others by the consumption of ozone. It was also observed that, even if they are not producers, some regions are degraded by transporting the pollutant from the producing regions. In general, the approaches showed that the influence of nitrogen oxides overlaps the volatile organic compounds in the chemical kinetics of ozone present in MRRJ.

Sumário

1. Introdução	1
2. Objetivos.....	5
3. Fundamentação Teórica.....	6
3.1. Principais Precursores do Ozônio Troposférico	6
3.1.1. Óxidos de Nitrogênio ($NOX = NO + NO_2$)	6
3.1.2. Compostos Orgânicos Voláteis (COV)	7
3.1.3. Mecanismo de Cinética Química do Ozônio Troposférico	8
3.1.4. Modelo Foto-Estacionário para o Ozônio Troposférico.....	14
3.2. Modelagem Estatística	16
3.2.1. Análise de Agrupamento	16
3.2.2. Matriz de Correlação	21
3.2.3. Análise das Componentes Principais	23
3.3. Modelagem da Dispersão de Precursores do Ozônio	27
4. Caracterização da Região	30
4.1. Aspectos Políticos e Socioeconômicos	30
4.2. Aspectos Fisiográficos	30
4.3. Aspectos Relacionados à Qualidade do Ar	34
4.4. Aspectos Meteorológicos	41
5. Revisão Bibliográfica	45
5.1. Europa	45

5.2.	Ásia	49
5.3.	Oceania.....	55
5.4.	América do Norte	56
5.5.	América Latina	58
6.	Estratégia Metodológica.....	63
6.1.	Análise de Agrupamento.....	67
6.2.	Diagnóstico do Ozônio e seus Precursores	69
6.3.	Matriz de Correlação.....	70
6.4.	Análise das Componentes Principais	70
6.5.	Modelo Simplificado para o Ozônio Troposférico	71
6.6.	Modelagem da Dispersão dos Precursores do Ozônio.....	73
6.6.1.	Caso de Estudo.....	74
6.6.2.	Sistema de Modelagem da Qualidade do Ar	75
7.	Resultados e Discussão	88
7.1.	Panorama do O ₃ na RMRJ	88
7.2.	Análise de Agrupamento.....	92
7.3.	Variabilidade temporal do O ₃ e de seus principais precursores	98
7.3.1.	Variabilidade Anual	98
7.3.2.	Variabilidade Mensal	103
7.3.3.	Variabilidade Diária	107
7.3.4.	Variabilidade Horária	109

7.4.	Matriz de Correlação.....	113
7.4.1.	Região Homogênea BG-BAIV	114
7.4.2.	Região Homogênea Centro-Sul	116
7.4.3.	Região Homogênea REDUC	118
7.4.4.	Região Homogênea BAIII-GNO.....	120
7.4.5.	Região Homogênea BAII-BAIII	121
7.4.6.	Região Homogênea BAI.....	123
7.5.	Análise das Componentes Principais	124
7.5.1.	Região Homogênea BG-BAIV	125
7.5.2.	Região Homogênea Centro-Sul	128
7.5.3.	Região Homogênea REDUC	130
7.5.4.	Região Homogênea BAIII-GNO.....	132
7.5.5.	Região Homogênea BAII-BAIII	135
7.5.6.	Região Homogênea BAI.....	138
7.6.	Modelo Simplificado para o Ozônio Troposférico	141
7.7.	Modelagem dos Precursores.....	144
7.7.1.	Análise Sinótica	144
7.7.2.	Avaliação do Modelo Atmosférico WRF	150
7.7.3.	Modelagem dos Precursores Industriais	153
7.7.4.	Modelagem dos Precursores Veiculares.....	156
7.7.5.	Modelagem dos Precursores Biogênicos.....	162

8. Conclusões	166
9. Recomendações para Estudos Futuros	169
Referências Bibliográficas	170

Lista de Figuras

Figura 1: fluxograma da cinética química do ozônio troposférico. Linhas tracejadas mostram o caminho de consumo do O ₃ pelo NO. Linhas contínuas e pontilhadas indicam o caminho de produção do ozônio. Fonte: Chou et al., (2006).	12
Figura 2: fluxograma dos principais procedimentos do método PCA.	25
Figura 3: aspectos físicos da RMRJ. O contorno em branco mostra os limites dos municípios da RMRJ, exceto Rio Bonito e Cachoeira de Macacu. Fonte: Elaboração própria.	31
Figura 4: caracterização do uso e cobertura do solo na RMRJ. Fonte: elaboração própria a partir de dados disponibilizados no site do INEA	32
Figura 5: configuração espacial das bacias aéreas estabelecidas pela FEEMA e as novas propostas por Martins et al. (2014). Fonte: Martins et al. (2014).....	34
Figura 6: contribuição relativa de cada poluente no total das estimativas de emissão na RMRJ em 2013. Fonte: INEA (2016b).	36
Figura 7: localização geográfica das estações de qualidade do ar com monitoramento de ozônio entre 2011 a 2016. Fonte: Elaboração própria.	41
Figura 8: localização geográfica das estações meteorológicas consideradas no estudo.	44
Figura 9: fluxograma esquemático das estratégias metodológicas e suas relações com os objetivos do estudo.	66
Figura 10: Ilustração dos domínios configurados no WRF.....	79
Figura 11: Configuração dos níveis verticais no WRF.	79
Figura 12: Fatores de emissão veiculares horários.	84
Figura 13: fluxograma do sistema de modelagem da dispersão dos precursores do ozônio na RMRJ.....	87
Figura 14: Número de ultrapassagens diárias ao padrão CONAMA 03/90 para O ₃ entre 2012 a 2016 por EQAr.	89
Figura 15: Número de dias com ultrapassagens por ano ao padrão CONAMA 03/90 para o O ₃	90
Figura 16: Média de dias com ultrapassagens por mês ao padrão CONAMA 03/90 para O ₃	91
Figura 17: Dendrograma das concentrações de O ₃ registradas nas EQAr's.	93
Figura 18: mapa de dissimilaridade para o ozônio entre as EQAr's presentes na RMRJ e as principais vias de trânsito.	96

Figura 19: variabilidade anual do ozônio e precursores nas regiões homogêneas da BG-BAIV e Centro-Sul.	100
Figura 20: variabilidade anual do ozônio e precursores nas regiões homogêneas da REDUC, BAIII-GNO, BAII-BAIII e BAI.	102
Figura 21: variabilidade mensal do ozônio e precursores na região homogênea BG-BAIV.	104
Figura 22: variabilidade mensal do ozônio e precursores na região homogênea Centro-Sul.	104
Figura 23: variabilidade mensal do ozônio e precursores na região homogênea REDUC.	105
Figura 24: variabilidade mensal do ozônio e precursores na região homogênea BAIII-GNO.	105
Figura 25: variabilidade mensal do ozônio e precursores na região homogênea BAII-BAIII.	106
Figura 26: variabilidade mensal do ozônio e precursores na região homogênea BAI..	106
Figura 27: variabilidade do ozônio e precursores durante os dias da semana nas regiões homogêneas.	109
Figura 28: variabilidade horária do ozônio e precursores na região homogênea BG-VAIV.	110
Figura 29: variabilidade horária do ozônio e precursores na região homogênea Centro-Sul.	111
Figura 30: variabilidade horária do ozônio e precursores na região homogênea REDUC.	111
Figura 31: variabilidade horária do ozônio e precursores na região homogênea BAIII-GNO.	112
Figura 32: variabilidade horária do ozônio e precursores na região homogênea BAII-BAIII.	112
Figura 33: variabilidade horária do ozônio e precursores na região homogênea BAI..	113
Figura 34: Matriz de Correlação do agrupamento BG-BAIV.	114
Figura 35: Matriz de Correlação do agrupamento Centro-Sul.	116
Figura 36: Matriz de Correlação do agrupamento REDUC.	119
Figura 37: Matriz de Correlação do agrupamento BAIII-GNO.	121
Figura 38: Matriz de Correlação do agrupamento BAII-BAIII.	122

Figura 39: Matriz de Correlação do agrupamento BAI.	124
Figura 40: gráficos biplot das três primeiras componentes principais para a região homogênea BG-BAIV.....	127
Figura 41: gráficos biplot das três primeiras componentes principais para a região homogênea Centro-Sul.....	130
Figura 42: gráficos biplot das três primeiras componentes principais para a região homogênea REDUC.....	132
Figura 43: gráficos biplot das três primeiras componentes principais para a região homogênea BAIII-GNO.....	134
Figura 44: gráficos biplot das quatro primeiras componentes principais para a região homogênea BAI-BAIII.	137
Figura 45: gráficos biplot das quatro primeiras componentes principais para a região homogênea BAI.	140
Figura 46: modelos simplificados para o ozônio troposférico.	142
Figura 47: cartas sinóticas do dia 26/02/2015 para o nível de superfície (a), baixos níveis (b), médios níveis (c) e altos níveis (d). Adaptado de: CPTEC/INPE.....	146
Figura 48: cartas sinóticas do dia 27/02/2015 para o nível de superfície (a), baixos níveis (b), médios níveis (c) e altos níveis (d). Adaptado de: CPTEC/INPE.....	147
Figura 49: cartas sinóticas do dia 28/02/2015 para o nível de superfície (a), baixos níveis (b), médios níveis (c) e altos níveis (d). Adaptado de: CPTEC/INPE.....	148
Figura 50: imagens do canal infravermelho do satélite GOES 13 às 15 horas local (18Z) dos dias 26/02/2015 (a), 27/02/2015 (b) e 28/02/2015 (c). Adaptado de: CPTEC/INPE.	149
Figura 51: meteogramas das variáveis temperatura do ar e vento para as estações meteorológicas (em azul) e respectivos pontos de grade mais próximos do WRF (em vermelho).....	152
Figura 52: mapas de concentrações de NO _x emitidos por fontes fixas para os horários das 05, 08 e 11HL do dia 27/02/2015.	154
Figura 53: mapas de concentrações de NO _x emitidos por fontes fixas para os horários das 14, 17 e 20HL do dia 27/02/2015.	155
Figura 54: mapas de concentrações de NO _x emitidos por fontes veiculares para os horários das 05, 08 e 11HL do dia 27/02/2015.....	158
Figura 55: mapas de concentrações de NO _x emitidos por fontes veiculares para os horários das 14, 17 e 20HL do dia 27/02/2015.....	159

Figura 56: mapas de concentrações de NMHC emitidos por fontes veiculares para os horários das 05, 08 e 11HL do dia 27/02/2015.....	160
Figura 57: mapas de concentrações de NMHC emitidos por fontes veiculares para os horários das 14, 17 e 20HL do dia 27/02/2015.....	161
Figura 58: mapas de concentrações de isopreno emitidos por fontes biogênicas para os horários das 14, 17 e 20HL do dia 27/02/2015.....	164
Figura 59: mapas de concentrações de isopreno emitidos por fontes biogênicas para os horários das 14, 17 e 20HL do dia 27/02/2015.....	165

Lista de Tabelas

Tabela 1: Padrões Nacionais de Qualidade do Ar. CONAMA 03/90.....	3
Tabela 2: Taxa de Emissão por tipo de Fonte na RMRJ (x 1000 ton/ano).	35
Tabela 3: percentuais anuais de dados presentes em cada EQAr para os poluentes O ₃ , NO _x , CO e NMHC.....	39
Tabela 4: descrição das estações meteorológicas.	43
Tabela 5: Características dos domínios utilizados nas simulações.....	78
Tabela 6: Parametrizações físicas utilizadas no WRF.	80
Tabela 7: classificação do tipo de via quanto ao número de faixas.	82
Tabela 8: autovalores da PCA para a região homogênea BG-BAIV.....	125
Tabela 9: autovetores da PCA para a região homogênea BG-BAIV.....	125
Tabela 10: autovalores da PCA para a região homogênea Centro-Sul.....	128
Tabela 11: autovetores da PCA para a região homogênea Centro-Sul.....	128
Tabela 12: autovalores da PCA para a região homogênea REDUC.....	131
Tabela 13: autovetores da PCA para a região homogênea REDUC.....	131
Tabela 14: autovalores da PCA para a região homogênea BAIII-GNO.....	133
Tabela 15: autovetores da PCA para a região homogênea BAIII-GNO.....	133
Tabela 16: autovalores da PCA para a região homogênea BAII-BAIII.	135
Tabela 17: autovetores da PCA para a região homogênea BAII-BAIII.	135
Tabela 18: autovalores da PCA para a região homogênea BAI.	138
Tabela 19: autovetores da PCA para a região homogênea BAI.	138

1. Introdução

O ozônio (O_3) presente próximo à superfície terrestre (*i.e.* ozônio troposférico) é o poluente secundário de maior importância em detrimento dos seus efeitos sobre alguns ecossistemas terrestres (EVTYUGINA et al. 2009). É um gás incolor, oxidante¹, reativo e produzido naturalmente em quantidades traço² na atmosfera. Na década de 80, quando pesquisadores descobriram o surgimento de uma grande região na estratosfera com baixa concentração de ozônio, que permite chegar mais radiação ultravioleta (UV) (mais energética no espectro da radiação solar e, que devido a essa característica mais perigosos apresenta para os seres vivos) na superfície terrestre, o mundo passou a associar o ozônio como um protetor da vida na Terra, o que é em parte verdade. No entanto, o que parte da sociedade ainda desconhece é que o contato direto com ozônio pode ser prejudicial à saúde, agricultura, materiais e ecossistemas naturais e urbanos. Esse contato ocorre na baixa troposfera, onde a maior parte da vida reside no planeta Terra. O seu alto poder de oxidação o torna tóxico às plantas, causa danos consideráveis às espécies vegetais nativas e culturas agrícolas. Entre os danos estão a redução na safra agrícola, influência no crescimento e sobrevivência de mudas de árvores e aumento da susceptibilidade a doenças e pragas. Estima-se que nos Estados Unidos, o ozônio junto com alguns outros poluentes, sejam responsáveis por danos na produção agrícola em cerca de 1 a 5 bilhões de dólares (VALLERO, 2008). Na Europa os danos estimados são de 3 bilhões de euros (EEA, 2014). Em termos de saúde humana, a sua inalação pode provocar uma variedade de problemas, que incluem dor no peito, tosse, irritação na garganta e congestão. Também pode levar o agravamento de doenças, como por exemplo, bronquite, enfisema, e asma, além de reduzir a capacidade pulmonar, inflamar o revestimento dos pulmões e intensificar problemas cardiovasculares entre outros males (FAJERSZTAJN et al., 2018). De acordo com agência europeia de meio ambiente (*European Environment Agency* - EEA), em 2011 morreram prematuramente cerca 26.000 pessoas na Europa devido à exposição ao ozônio (EEA, 2014).

¹ É um elemento que alcança um estado energético mais estável por meio do ganho de elétrons. O agente oxidante provoca a oxidação (perda de elétrons de uma substância) do agente redutor, ficando com alguns dos seus elétrons.

² Espécies que representam menos de 1% a massa da atmosfera.

Apesar de ser o principal produto de um conjunto de espécies denominada “oxidantes fotoquímicos”, o ozônio é apenas um dos seus componentes. Este conjunto de espécies são responsáveis por gerar diversos problemas na saúde dos homens, animais, danos aos vegetais, além de ser responsável pela deterioração de certos materiais (NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 1977). Segundo Guderian et al., (2002), os oxidantes fotoquímicos é a mistura de poluentes atmosféricos secundários formados pelas reações entre os óxidos de nitrogênio e compostos orgânicos voláteis reativos, na presença de radiação solar. Diversas espécies são produzidas por essas reações fotoquímicas, como por exemplo: o ozônio, o nitrato de peroxiacetila, peróxidos, aldeídos, cetonas, ácidos orgânicos e inorgânicos, aerossóis e dióxido de nitrogênio. Tais poluentes formam o chamada “*smog fotoquímico*” ou névoa fotoquímica. Por ser o principal produto destas reações fotoquímicas e de fácil monitoramento, o ozônio acaba sendo utilizado como parâmetro indicador da presença de oxidantes fotoquímicos na atmosfera e, conseqüentemente, o foco de muitos estudos, assim como este.

No documento intitulado "Primeiro Diagnóstico da Rede de Monitoramento da Qualidade do Ar do Brasil", elaborado pelo IEMA (2014), ficou exposto que o cenário brasileiro é agravante no que tange a qualidade do ar e sua gestão. Neste documento constata-se que das 15 regiões avaliadas em diversos estados brasileiros, apenas uma (Região Metropolitana de Vitória) não apresenta problemas devido às altas concentrações de ozônio na troposfera visto os padrões nacionais vigentes até o final de 2018 (Tabela 1).

Especificamente na Região Metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ), os relatórios de qualidade do ar apresentados pela Secretaria Municipal de Meio Ambiente do município do Rio de Janeiro (SMAC) e pelo Instituto Estadual do Ambiente (INEA) mostram que em um mesmo ano ocorrem dezenas a centenas de ultrapassagens ao padrão CONAMA 03/90 para o poluente ozônio em várias Estações de Monitoramento da Qualidade do Ar (EQAr's) espalhadas pela RMRJ (INEA, 2016a e SMAC, 2013).

Do ponto de vista científico, o ozônio é considerado um desafio não só pelos males que causa ao meio ambiente e os seres humanos, mas também pela complexidade dos processos físicos e químicos envolvidos em seu consumo e produção. Por não ser emitido diretamente na atmosfera, é dito secundário. A sua formação se dá por processos não lineares, entre os quais, diversas reações químicas a partir de precursores como os

Compostos Orgânicos Voláteis (COV) e óxidos de nitrogênio (NO_x), além de condições atmosféricas propícias.

Tabela 1: Padrões Nacionais de Qualidade do Ar. CONAMA 03/90.

Poluente	Tempo de Amostragem	Padrão Primário (µg/m ³)	Padrão Secundário (µg/m ³)
Partículas Totais em Suspensão (PTS)	24 horas ¹	240	150
	MGA ²	80	60
Partículas Inaláveis (PI, PM ₁₀ ou MP ₁₀)	24 horas ¹	150	150
	MAA ³	50	50
Fumaça	24 horas ¹	150	100
	MAA ³	60	40
Dióxido de Enxofre (SO ₂)	24 horas ¹	365 (140 ppb)	100 (40 ppb)
	MAA ³	80 (30 ppb)	40 (15 ppb)
Dióxido de Nitrogênio (NO ₂)	1 hora ¹	320 (170 ppb)	190 (101 ppb)
	MAA ³	100 (53 ppb)	100 (53 ppb)
Monóxido de Carbono (CO)	1 hora ¹	40.000 (35 ppm)	40.000 (35 ppm)
	8 horas ¹	10.000 (9 ppm)	10.000 (9 ppm)
Ozônio (O ₃)	1 hora ¹	160 (82 ppb)	160 (82 ppb)

1. Não deve ser excedido mais que uma vez ao ano; 2. Média geométrica anual; 3. Média aritmética anual. **Obs.:** Valores em ppm (10³ ppb) calculados para temperatura do ar de 25°C.

O caminho de formação do ozônio troposférico permeia pela meteorologia, sendo as condições atmosféricas fundamentais nos níveis de concentração. Essas condições influenciam as fontes emissoras de precursores, transporte, reações químicas além de processos de remoção úmida e seca. A compreensão da relação entre a concentração dos poluentes e as condições atmosféricas em diversas escalas é crucial para a previsão de episódios de poluição do ar (FLOCAS et al., 2009 apud CARVALHO et al., 2010). Na escala local (ou micro), as emissões de poluentes dependem da temperatura e umidade, enquanto os processos químicos dependem não apenas da temperatura e umidade mas também da radiação solar (DEMUZERE et al., 2009). Na mesoescala, as concentrações são influenciadas pelos regimes de brisa (vale-montanha, terra-mar, entre outras) e precipitação. E na escala sinótica fenômenos como sistemas frontais e Zonas de Convergência de Umidade (ZCOU) podem “limpar” a atmosfera assim como os bloqueios atmosféricos propiciam altas concentrações. Adicionalmente à química e a

meteorologia, o ozônio estratosférico ainda pode ser transportado para a baixa troposfera e contribuir para as concentrações do ozônio troposférico.

Segundo os mais recentes relatórios de qualidade do ar (INEA, 2016a e SMAC, 2013), a RMRJ sofre frequentemente com episódios de qualidade do ar inadequada. Isto se deve principalmente as altas concentrações de ozônio que ocorrem frequentemente. Este problema que gera sérios desdobramentos na saúde pública, fauna e flora (FAJERSZTAJN et al., 2018; VALLERO, 2008; EEA, 2014; PIMENTA, 2010), ainda não está equacionado por completo, e o que tudo indica, ainda não há proposta de solução ajustada para as especificidades da RMRJ e muito menos para cada região homogênea dentro da RMRJ. O que torna motivante e desafiador investigar os processos fonte-sumidouro do ozônio troposférico em cada localidade da RMRJ.

2. Objetivos

Baseado na problemática exposta, fundamentalmente algumas perguntas são importantes de serem formuladas e respondidas no estudo: quais são os processos físico-químicos e meteorológicos preponderantes que governam a produção de ozônio troposférico nas diversas sub-regiões da RMRJ? Quais são as principais fontes de precursores dos oxidantes fotoquímicos em cada microrregião da RMRJ? É possível hierarquizar a importância desses mecanismos para a formação do ozônio troposférico para cada microrregião da RMRJ? Deve-se ter a clareza, que anteriormente à resposta a essas questões, exige-se necessariamente que outra pergunta seja respondida a priori: quais localidades seguem padrões similares quanto à produção/consumo de ozônio e, conseqüentemente, constituem uma região homogênea dentro RMRJ?

Desta forma, o principal objetivo do estudo é investigar os principais fatores que governam os distintos padrões de produção/consumo de ozônio observados nas diferentes regiões homogêneas da RMRJ, buscando identificar e hierarquizar a importância desses mecanismos nos níveis de concentração do ozônio na camada limite atmosférica da região do estudo. Como objetivo específico destaca-se o desenvolvimento de metodologia integrada e universalizada, que combina a abordagem determinística e estatística, para o estudo do fenômeno da poluição atmosférica referente a oxidante fotoquímico em regiões metropolitanas e a identificação das possíveis localidades da RMRJ, que se caracterizam pela similaridade quanto aos padrões de produção/consumo do ozônio troposférico.

3. Fundamentação Teórica

A presente seção é primordialmente baseada no conteúdo do livro Seinfeld & Pandis (2006), que discute com detalhes os processos físico-químicos para a produção/consumo do ozônio troposférico.

3.1. Principais Precursores do Ozônio Troposférico

3.1.1. Óxidos de Nitrogênio ($NO_x = NO + NO_2$)

São gases altamente reativos que se formam principalmente quando o nitrogênio reage com o oxigênio durante a queima de combustíveis em altas temperaturas ou incidência de raios. As espécies mais abundantes dentre os NO_x são o dióxido de nitrogênio (NO_2) e o monóxido de nitrogênio (NO), também denominado óxido nítrico. A maior parte das emissões diretas de NO_x está na forma de NO. Apesar de emitido diretamente na atmosfera, importante fração do NO_2 é produzida na atmosfera pela conversão de NO em NO_2 . Devido a sua rápida inter-conversão (escala de tempo de 5 minutos na troposfera), os compostos NO e NO_2 são agrupados em NO_x . Uma pequena parte do NO_x é diretamente emitida na forma de NO_2 , geralmente entre 5 a 10% para a maioria das fontes. Veículos a diesel são uma exceção, responsáveis por emitir mais NO_2 que NO, cerca de 70% de todo o NO_x (EEA, 2014). Entretanto, o NO_2 é formado principalmente pela oxidação de NO. Embora tanto o dióxido de nitrogênio quanto o óxido nítrico sejam produzidos naturalmente pela ação de bactérias, suas concentrações em meios urbanos são cerca de 10 a 100 vezes maiores do que em áreas não urbanas. Em ambientes úmidos o dióxido de nitrogênio reage com o vapor d'água para produzir o ácido nítrico (HNO_3), uma substância que leva à produção de chuva ácida. Em altas concentrações produz uma névoa marrom avermelhada que reduz em muito a visibilidade local. A fonte principal dos óxidos de nitrogênio são os motores dos veículos, as industriais e as usinas termoeletricas a gás. Apesar dos perigos diretos à saúde relacionados às altas concentrações ao NO_x , uma das maiores preocupações atuais com este poluente é a sua contribuição no processo de produção do ozônio (O_3). Na atmosfera

o NO pode reagir com os Compostos Orgânicos Voláteis (COV) ou o monóxido de carbono através de uma complicada cadeia de reações culminando na produção de ozônio.

3.1.2. Compostos Orgânicos Voláteis (COV)

A definição de Compostos Orgânicos Voláteis, ou simplesmente COV, pode diferir ligeiramente segundo a literatura adotada. Mas de maneira geral são compostos orgânicos (*i.e.* contêm em sua estrutura molecular carbono e hidrogênio) com elevada pressão de vapor, ou seja, facilmente vaporizadas sobe às condições de temperatura e pressão ambientes, sendo encontrados na atmosfera na fase gás. Estes compostos compõem uma lista com mais de 600 compostos químicos, onde aproximadamente um terço destes constitui-se substâncias tóxicas (SCHIRMER & LISBOA, 2008). No entanto, há literaturas que excluem alguns compostos desta lista devido a pouca reatividade fotoquímica. Um exemplo é o metano (CH₄), que em muitas das vezes é estudado separadamente dos demais COV por possuir longo tempo de vida, cerca de 14 anos, conseqüentemente o COV de maior concentração na atmosfera. Segundo Schirmer & Lisboa (2008), os COV mais reativos são dotados de duplas ligações entre átomos de carbono, dada a sua capacidade de reagirem com os radicais livres.

Os COV são emitidos tanto por atividades antrópicas quanto biológicas. Ou seja, está presente em ambientes urbanizados e não urbanizados. Além disso, os COV podem ser gerados secundariamente por meio de reações químicas na atmosfera. Dentre as fontes antropogênicas, as emissões associadas à combustão de combustíveis fósseis em veículos e processos industriais são destaques, mas também há emissões em diversos outros processos, como a evaporação de combustíveis, uso de solventes e etc. As emissões naturais de COV, ou emissões de COV biogênicos, são oriundas de processos metabólicos de matéria viva, associadas aos vegetais, solos e ambientes marinhos. Estimativas globais sugerem que 1,8 bilhões de toneladas de COV são emitidos todos os anos na atmosfera, sendo as emissões de COV biogênicos sete vezes maior que as emissões antropogênicas. Em escala global, as maiores emissões de COV biogênicos ocorrem nas regiões tropicais, provenientes da vegetação presente nestas regiões, sendo o isopreno (C₅H₈) e os monoterpenos os compostos mais abundantes dentre os COV biogênicos emitidos, 44 e 11% respectivamente (GUENTHER et al, 1995; SEINDFEL & PANDIS, 2006). Numa escala de reatividade, os COV de maior reatividade, ou seja, os de vida curta, interagem

com NO_x para produzir ozônio, por isso são precursores do ozônio troposférico, sendo de grande interesse em estudos relacionados ao ozônio, em especial os COV biogênicos emitidos pela vegetação. Estudos sobre os COV tem ganhado interesse ao longo do tempo devido às consequências no clima e na qualidade do ar.

3.1.3. Mecanismo de Cinética Química do Ozônio Troposférico

Devido às duas classes de precursores envolvidas na formação de ozônio troposférico, COV e NO_x, uma questão chave é saber como a alteração dos níveis destes precursores influencia a formação de ozônio. Caminho que passa pelo entendimento das reações básicas que envolvem estes poluentes.

Oriundos dos processos de combustão em indústrias e veículos, os óxidos de nitrogênio estão entre os maiores precursores do ozônio, atuando tanto na formação quanto na destruição deste poluente. Quando NO e NO₂ estão presentes sobe atuação da radiação solar ($h\nu$), a formação de O₃ ocorre como resultado da fotólise³ de NO₂ em comprimento de ondas menor que 424 nm (1) e (2). M é qualquer molécula abundantemente disponível na atmosfera que participa das reações químicas apenas cedendo energia para que estas aconteçam. Geralmente estão associadas a gases como o nitrogênio (N₂) e/ou oxigênio (O₂).



A reação (2) é a principal fonte de ozônio na atmosfera, não havendo outras fontes significantes além desta reação. Uma vez formado, o O₃ reage com NO para gerar NO₂ (3). As letras j e k representam as taxas de fotólise e reatividade respectivamente das reações em questão.



Se considerado um sistema de reações composto apenas por estas três reações, e assumir algumas hipóteses, chega-se a conhecida relação de **Estado foto-estacionário**.

³ Decomposição química ou dissociação molecular provocada por absorção de fótons.

Essas hipóteses consideradas assumem que a concentração de O_2 é sempre abundante e a concentração de O_3 é constante no tempo. Levando a seguinte expressão:

$$O_3 = \frac{j_1[NO_2]}{k_3[NO]} \quad (4)$$

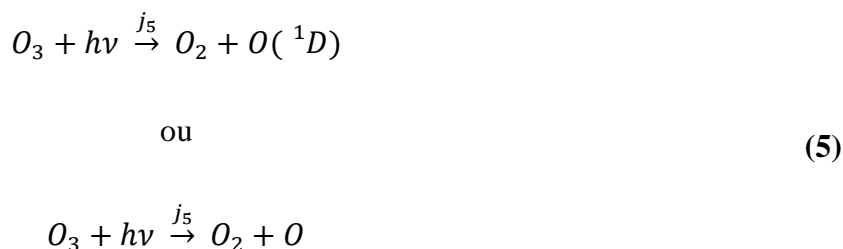
Onde j_1 é a taxa de fotólise do NO_2 , e k_3 é a taxa de reatividade do NO com O_3 . A (4) revela que a concentração do O_3 é proporcional a razão NO_2/NO . Esta é a expressão para a concentração do ozônio no seu estado estacionário, ou seja, em equilíbrio. Geralmente as razões de mistura observadas em ambientes urbanos são vezes maiores que as estimadas pela relação foto-estacionária. E uma vez que a maior parte do NO_x emitido está na forma de NO e não NO_2 , as concentrações estimadas seriam menores ainda que as observadas em ambientes urbanos. O que nos leva a concluir que outras reações envolvendo outros compostos além das três envolvidas no Estado Foto-estacionário são importantes para a química do ozônio troposférico, na qual altas concentrações de ozônio ocorrem. É aí que os Compostos Orgânicos Voláteis (COV, em inglês VOC) ganham importância. Para equacionar este problema é necessário recorrer a uma complexa cadeia de reações químicas que envolvem os COV e NO_x , além de condições meteorológicas.

Segundo Seinfeld & Pandis (2006), o processo de formação de ozônio inicia-se a partir da reação entre o radical hidroxila (OH) e moléculas orgânicas. As reações seguintes são catalisadas pelo NO_x em uma rede entrelaçada de reações com radicais livres. Desta maneira o entendimento sobre a cadeia de reações que envolvem OH é de suma importância para montar este “quebra-cabeça”. O radical OH é a principal espécie oxidante⁴ na troposfera. Devido a sua não reatividade com a molécula de oxigênio, uma vez produzido, o OH fica disponível para reagir com todas as espécies traço na atmosfera. Os oxidantes mais abundantes na atmosfera são O_2 e O_3 , porém envolvem grandes quantidades de energia em suas ligações atômicas, sendo em geral pouco reativos, tornando o radical hidroxila o principal oxidante na atmosfera.

A fotólise do O_3 , produz oxigênio em estado fundamental (O) ou no seu estado excitado ($O(^1D)$) (5). O átomo em seu estado fundamental reage rapidamente com O_2 para

⁴ Aquele que alcança um estado energético mais estável através do ganho de elétrons.

formar novamente O₃, de modo que este ciclo não tem efeito químico, sendo um ciclo nulo.



No entanto, o oxigênio excitado pode seguir o caminho para um ciclo nulo ou não. O oxigênio excitado não é convertido diretamente para o estado fundamental, mas a colisão com outras moléculas (*i.e.* N₂ e O₂) pode retirar energia do mesmo o transformando em estado fundamental que por sua vez seguirá o ciclo nulo novamente. Entretanto, ocasionalmente o oxigênio excitado colide com a molécula de água (H₂O) e produz dois radicais OH (6).



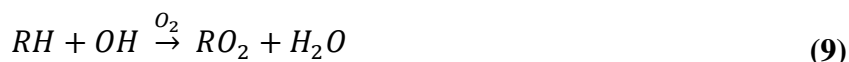
Segundo Seinfeld & Pandis (2006), esta é a única reação na fase gasosa na troposfera capaz de quebrar a ligação H-O da molécula de água. As reações (5) e (6) já revelam a importância que a meteorologia ocupa na química do ozônio troposférico. Na reação (5) nota-se a dependência quanto a disponibilidade de radiação, e na (6) a dependência quanto a umidade. Apesar de não reagir com os principais constituintes da atmosfera, tais como O₂, N₂, CO₂ ou H₂O, o radical OH é a mais importante espécie reativa na troposfera, reage com a maioria das espécies traço, e sua importância deriva tanto da sua alta reatividade como da sua concentração relativamente alta. Suas concentrações são sustentadas na ordem de 10⁶ moléculas/cm³. Apesar das reações (5) e (6) serem consideradas a principal fonte de OH, este radical também é formado por outras reações.

A reação entre COV e OH inicia a sequência de oxidação. O radical OH é a espécie dominante na oxidação dos COV, embora o O₃ seja uma importante espécie na oxidação

dos alcenos⁵. A reação de OH com os alcanos (RH⁶), que é uma das classes de COV, leva à formação de radicais alquilperoxila (RO₂) ((7) e (8).



Visto que segunda reação acima acontece rapidamente, pode-se assumir:



Em seguida o radical RO₂ pode reagir com NO:



A (11) ganha importância a medida que R é maior em tamanho. O radical alcóxi (RO) reage rapidamente com o oxigênio molecular.



Esta reação é o único caminho dos pequenos radicais alcóxi. O radical HO₂ reagirá com NO regenerando a hidroxila.



As reações que cessariam o ciclo de formação do ozônio são as seguintes:



⁵ Classe de hidrocarbonetos caracterizada pela dupla ligação entre carbonos. Em algumas situações é mais conveniente denotar os hidrocarbonetos como RH, essa notação indica que eles são radicais em potencial, isso ocorre quando perdem um átomo de hidrogênio.

⁶Os alcanos geralmente reagem substituindo um de seus átomos de hidrogênio. Uma vez que um átomo de hidrogênio é removido, a molécula se torna um radical livre, neste caso um radical alquila. Os radicais alquilas são designados pela letra "R", onde R designa a fórmula química para qualquer membro do grupo alquila. O elétron livre neste radical torna a espécie extremamente reativa.



No entanto, o que ocorre é a fotólise de NO_2 (1) culminando na formação do ozônio (2). Desta forma é possível entender o que ocorre na atmosfera quando há COV em abundância. Em condições onde a atmosfera apresenta altas concentrações de COV essa cadeia de reações adiciona ao menos uma molécula de ozônio, em detrimento da não participação do NO na destruição do O_3 , mas pode gerar mais de três moléculas de O_3 . Desequilibrando a relação produção/consumo do ozônio troposférico.

O fluxograma a seguir resume o mecanismo simplificado COV/ NO_x na química do ozônio troposférico (Figura 1).

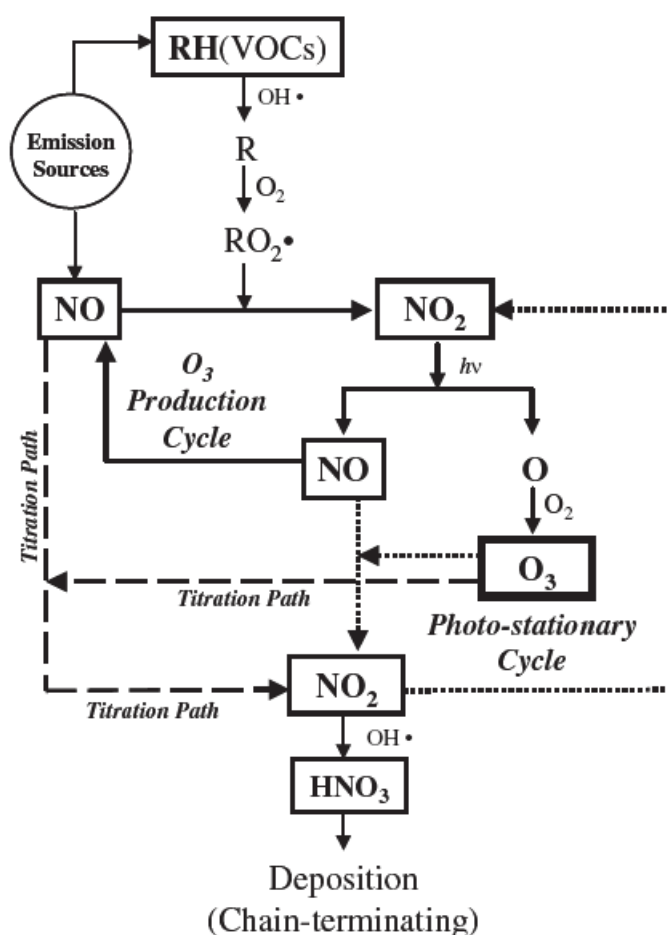


Figura 1: fluxograma da cinética química do ozônio troposférico. Linhas tracejadas mostram o caminho de consumo do O_3 pelo NO. Linhas contínuas e pontilhadas indicam o caminho de produção do ozônio. Fonte: Chou et al., (2006).

Há competição entre COV e NO_x pelo radical OH. Em elevadas razões de COV em relação à NO_x, o radical hidroxila irá reagir preferencialmente com os COV, porém, em razões pequenas a preferência de reação será com o NO_x. A hidroxila reage com COV e NO_x em uma mesma taxa quando a razão COV:NO_x é um determinado valor. Este valor depende em particular dos tipos de COV envolvidos, uma vez que a taxa de reação de OH com COV difere para cada espécie de COV. Em condições ambiente a constante de velocidade para a reação $NO_2 + OH$, é aproximadamente $1,7 \times 10^4 \text{ ppm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, em unidades de razão de mistura. Considerando uma mistura urbana média de COV, a constante de velocidade média para COV-OH é cerca de $3,1 \times 10^3 \text{ ppmC}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Usando estes valores a razão entre as constantes de velocidade é aproximadamente 5,5. Assim, quando a razão COV:NO₂ das concentrações é aproximadamente 5,5:1, as taxas de reações dos COV e NO_x com o radical hidroxila são iguais. Se valores menores são encontrados, a reação entre $NO_2 + OH$ predomina sobre a reação $COV + OH$. A reação $NO_2 + OH$ remove radicais hidroxilas que participariam do ciclo de oxidação dos COV e retarda a produção de O₃. Quando a razão excede 5,5:1, OH reage preferencialmente com COV. Quando isto acontece, a fotólise de produtos intermediários gerados pela reação $COV + OH$, gera novos radicais que aceleram a produção de O₃.

Devido a maior reatividade do OH com NO_x, comparada aos COV, a tendência é uma remoção mais rápida do NO_x do que COV. Na ausência de emissões de NO_x, este é consumido rapidamente e instantaneamente a taxa COV:NO_x crescerá. Sob baixas concentrações de NO_x, as reações entre os radicais peróxido se tornam importantes. No limite de baixas concentrações de NO_x, a taxa de formação de O₃ aumenta linearmente com o aumento de NO, sendo independente da concentração de COV. Em condições de NO_x saturado, a taxa de formação de O₃ aumenta com a taxa de COV, mas diminui à medida que NO_x aumenta. A explicação para tal fato é que com amplo NO_x disponível, à medida que aumenta NO_x, a taxa de reação entre $NO_2 + OH$ aumenta, e assim remove tanto HO_x e NO_x do sistema, limitando o ciclo OH - HO₂, e assim diminuindo a taxa de formação de O₃.

Apesar de não explicitado aqui, o papel do CO nos processos fonte-sumidouro do ozônio é similar ao apresentado para os COV. Contudo, deve-se destacar que a reatividade do CO é significativamente inferior à muitas espécies de COV. Vale ressaltar também que, embora o CH₄ seja o precursor disponível em maior quantidade na troposfera, sua

reatividade no ciclo de produção do ozônio é demasiadamente baixa, nove anos em média (SEINFELD & PANDIS, 2006).

3.1.4. Modelo Foto-Estacionário para o Ozônio Troposférico

É proposto e testado um Modelo Simplificado de Ozônio Troposférico (MSOT), também conhecido como modelo foto-estacionário. Este modelo é formulado a partir de apenas 4 reações químicas. A formulação teórica assim como os procedimentos matemáticos são apresentados a seguir.

Oriundos dos processos de combustão em indústrias e veículos, os óxidos de nitrogênio (NO_x , o qual denota o somatório de NO_2 e NO) estão entre os maiores precursores do ozônio, atuando tanto na formação quanto na destruição deste poluente. Assumindo uma atmosfera sem concentrações relevantes de COV pode-se dizer que a química do ozônio é governada pelas concentrações dos óxidos de nitrogênio e a disponibilidade de radiação solar, conforme fica explicitado nas reações químicas (1), (2), (3) e (5).

Quando NO e NO_2 estão presentes sobe atuação da radiação solar ($h\nu$), a formação de O_3 ocorre como resultado da fotólise de NO_2 em comprimento de ondas menor que 424 nm (1) e (2). A reação (2) é a principal fonte de ozônio na atmosfera, não havendo outras fontes significantes além desta reação (SEINFELD & PANDIS, 2006). Uma vez formado, o O_3 pode ser consumido através de uma reação com o NO para gerar NO_2 (3), ou por meio de foto-dissociação (5).

A partir da Lei de Velocidades de Reação podemos produzir uma equação que traduza a concentração de ozônio em função deste conjunto de 4 reações químicas.

$$\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k_2[\text{O}][\text{O}_2][\text{M}] - k_3[\text{O}_3][\text{NO}] - j_2[\text{O}_3]$$

ou

$$\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = \bar{k}_2[\text{O}] - k_3[\text{O}_3][\text{NO}] - j_2[\text{O}_3] \tag{17}$$

Em que, $[X]$ denota a concentração da espécie X qualquer, k_n é uma constante que representa a velocidade com que a reação ocorre (quantidade de moléculas produzidas em

1 cm³ pela reação a cada segundo), e j_n é a velocidade com que uma reação fotodissociativa ocorre. Como M é na maioria das vezes N₂ ou O₂, e suas concentrações se mantêm aproximadamente constantes no tempo, a equação (17) pode ser reescrita de modo que $\overline{k_2}$ representa o produto entre a constante de velocidade k_2 e as concentrações de [O₂] e [N₂].

Repare que na equação (17) ainda consta a concentração de oxigênio atômico, [O], porém, a informação sobre a concentração deste átomo na atmosfera é normalmente desconhecida, uma vez que as EQAr tradicionais não monitoram tal elemento. Portanto, deve-se equacionar tal elemento químico para encontrar-se uma solução para o ozônio em função das concentrações monitoradas nas EQAr (NO e NO₂). Desta forma, apresenta-se a equação (18) para oxigênio atômico:

$$\frac{d[O]}{dt} = j_1[NO_2] - k_2[O][O_2][M] + j_2[O_3]$$

ou

$$\frac{d[O]}{dt} = j_1[NO_2] - \overline{k_2}[O] + j_2[O_3] \quad (18)$$

Para resolver (18) faz-se necessário aplicar a Aproximação do Estado Pseudo Estacionário (APE). Conforme discutido por Aragão (2010), a APE é geralmente aplicada para espécies altamente reativas, com variações temporais da concentração desprezíveis na atmosfera. Como, por exemplo, os radicais livres, ou qualquer outra espécie formada e consumida rapidamente no ambiente. Em que a variação da sua concentração seja próxima a zero ou nula. Assim, torna-se desnecessário estimar estas concentrações via equação diferencial ordinária, que dificultam a solução do problema. Logo, a APE implica que a variação temporal de uma determinada espécie X pseudo estacionária seja representada por: $\frac{d[X]}{dt} = 0$. Desta forma, a partir da APE para o oxigênio atômico obtemos a equação (19).

$$\overline{k_2}[O] = j_1[NO_2] + j_2[O_3] \quad (19)$$

Por fim, a obtenção de uma solução algébrica para o ozônio (17), se dá pela substituição do resultado encontrado na equação (18) em (17) e a aplicação da APE sobre a concentração do ozônio troposférico. O resultado é o Modelo Simplificado para a concentração do Ozônio Troposférico descrito pela equação (4), também conhecido como modelo foto-estacionário.

Este MSOT considera que a concentração do O_3 é proporcional à razão NO_2/NO . Esta é a expressão para a concentração do ozônio no seu estado estacionário, assumindo uma atmosfera com concentrações de COV irrelevantes. Conforme pode ser verificado na equação (4), o modelo simplificado para o ozônio é linear. A razão j_1/k_3 é uma constante que representa fisicamente a taxa de reatividade e matematicamente a inclinação da reta do respectivo modelo linear, enquanto a razão $[NO_2]/[NO]$ representa a relação entre dois precursores do ozônio e matematicamente é variável independente do modelo linear.

3.2. Modelagem Estatística

3.2.1. Análise de Agrupamento

A Análise de Agrupamento (AA), ou “*Cluster Analysis*”, é o nome dado para o grupo de técnicas computacionais cujo propósito consiste em separar objetos em grupos, baseando-se nas características destes objetos. A técnica também pode ser empregada para reduzir a dimensão de um conjunto de dados à informação cerne do seu conjunto. Tendo em vista que AA é uma técnica de aprendizado não supervisionada, é possível extrair características dos dados e desenvolver hipóteses a respeito de sua natureza.

A ideia básica consiste em colocar em um mesmo grupo objetos que sejam similares de acordo com alguma métrica pré-determinada. Os grupos são formados de maneira a maximizar a similaridade entre os elementos de um grupo (similaridade intra-cluster) e minimizar a similaridade entre elementos de grupos diferentes (similaridade inter-cluster). As métricas baseiam-se em uma função de dissimilaridade ou similaridade intra-cluster, função esta que recebe dois objetos e retorna a “distância” entre eles. Os grupos determinados por uma métrica de sucesso devem apresentar alta homogeneidade intra-cluster e alta dissimilaridade inter-cluster. Isto quer dizer que os elementos de um determinado conjunto devem ser mutuamente similares e, preferencialmente, muito diferentes dos elementos de outros conjuntos (LINDEN, 2009).

São muitas as métricas de dissimilaridade (similaridade) que podem ser empregadas para avaliar os objetos. Dentre as diversas métricas, destacam-se: distância Euclidiana,

distância de Camberra, correlação de Pearson, distância de Jaccard, distância de Mahalanobis, distância Manhattan, entre outras. Para o presente estudo optou-se pela métrica correlação de Pearson, que mede a força do relacionamento de duas variáveis, logo é uma medida de similaridade, diferentemente da maioria das métricas que são medidas de dissimilaridade. Assim como Gramsch et al. (2006), a razão pela qual optou-se pela métrica da correlação é o fato de se buscar tendências, padrões qualitativos, isto é, comportamentos similares entre as localidades avaliadas e não similaridades baseadas em quantitativos. Um exemplo é que localidades que apresentam ordens de grandeza diferentes quanto às concentrações de um determinado poluente podem sofrer influência dos mesmos mecanismos, apesar das diferenças quantitativas.

O coeficiente de correlação é representado pela letra “ r ” e não possui unidades (20). Sua faixa de valores é $[-1, 1]$, em que a magnitude da correlação representa sua força e o seu sinal representa o tipo de relacionamento: sinais positivos indicam associação direta (quando uma cresce a outra também cresce) enquanto que sinais negativos indicam associação inversa (quando uma cresce a outra diminui).

$$r = \frac{\frac{1}{N} \sum_i (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x})^2} \sqrt{\sum_i (y_i - \bar{y})^2}} \quad (20)$$

em que, x_i e y_i representam dois objetivos avaliados, isto é, concentrações de ozônio de EQAr distintas, \bar{x} e \bar{y} são as respectivas médias de x_i e y_i , e N é o número total de registros horários monitorados em ambas EQAr.

Uma vez calculada a similaridade entre todos os possíveis pares de objetos, os relacionamentos relevantes entre os objetos podem ser descritos por uma matriz que contém os valores resultantes da métrica aplicada. A partir desta matriz aplica-se o método de agrupamento que define os grupos de maneira a maximizar a similaridade entre os elementos de um grupo e minimizar a similaridade entre elementos de grupos diferentes. Da mesma forma que existem diversas métricas para medir a distância entre os elementos (intra-cluster), existem diversas técnicas de agrupamento (inter-cluster). Os métodos de agrupamento podem ser divididos em diversos tipos, cada um com princípio diferente. Fraley & Raftery (1998) sugerem dividir os métodos de agrupamento em dois grupos principais: Hierárquicos e Particionais.

Diferente dos métodos Hierárquicos em que os agrupamentos vão até a última instância de agrupamento, os métodos Particionais requer o pré estabelecimento de um número, K , de clusters, antes que os procedimentos de agrupamento sejam aplicados. Uma vantagem desta classe de métodos é que durante o procedimento de agrupamento é possível realocar um cluster para outro, o que não é possível nos métodos Hierárquicos (exceto quando se emprega algoritmos complementares). Para alcançar uma otimização máxima, este método exige uma iteração exaustiva sobre todas os elementos possíveis (ROKACH & MAIMON, 2005). Dentre todos os métodos classificados como Particionais, o *K-means* é o mais difundido. Este método cria inicialmente K clusters particionados de forma randômica ou por alguma heurística conhecida, a partir de então usa a técnica de realocação iterativa até que se obtenha o melhor particionamento possível entre os K clusters (ROKACH & MAIMON, 2005). Uma limitação deste método é que o critério é exclusivamente baseado na distância Euclidiana.

Os métodos Hierárquicos, como o próprio nome sugere, constrói a hierarquia de grupos particionando recursivamente as instâncias por meio de uma abordagem divisiva ou aglomerativa. Como resultado deste método, obtém-se uma estrutura de grupos na forma de árvore em que é possível identificar todos os grupos possíveis, desde grupos com apenas um objeto até o nível em que todos os objetos compõem um único grupo. Na abordagem aglomerativa os dados são inicialmente distribuídos de modo que cada objeto (*i.e.* variável ou parâmetro) represente um grupo e, então, esses grupos são recursivamente agrupados considerando alguma medida de similaridade inter-cluster, até que todos os objetos pertençam a um único cluster. Na abordagem divisiva, o processo inicia-se com apenas um grupo contendo todos os objetos que recursivamente é dividido em subgrupos segundo alguma métrica inter-cluster até que cada objeto se torna um próprio grupo. Uma das principais desvantagens do método hierárquico é que em sua forma pura, sofre do problema de não poder aplicar correções uma vez que foi tomada uma decisão sobre mesclar ou dividir. No entanto, algoritmos complementares podem ser empregados visando a reordenação dos grupos de modo que se obtenha a mínima distância intra-clusters. No presente estudo o método hierárquico foi empregado juntamente com um algoritmo de reordenação.

O critério para se agrupar dois clusters é a distância entre eles (inter-cluster) de acordo com uma métrica específica. A cada iteração são aglutinados os dois grupos que estão mais próximos segundo uma métrica inter-cluster. Nos algoritmos dos principais

pacotes estatísticos estão disponibilizadas diversas funções para medir a distância inter-cluster. Essas funções (métricas) que calculam as distâncias inter-clusters e realizam os agrupamentos são denominadas *Linkage*. As principais métricas inter-cluster são:

- **Simples (*vizinho mais próximo*):** considera a distância entre dois clusters igual à menor distância de qualquer membro de um cluster a qualquer membro do outro cluster, ou seja, pela distância entre os objetos mais similares inter-cluster. De maneira geral é uma métrica pouco indicada na literatura, pois tende a formar longas cadeias, isto é, um primeiro grupo de um ou mais elementos passa a incorporar, a cada iteração, um grupo de apenas um elemento. O que torna difícil definir um nível de corte para classificar os elementos em grupos maiores (VALE, 2005).
- **Completa (*vizinho mais distante*):** considera a distância entre dois agrupamentos igual à maior distância de qualquer membro de um agrupamento a qualquer membro do outro agrupamento, ou seja, a distância entre os seus objetos menos similares inter-cluster. É uma das métricas mais indicadas na literatura, pois tende a formar grupos compactos e conseqüentemente os ruídos demoram a serem incorporados à novos grupos. Ademais, como resultado, a hierarquia entre grupos é estruturada de tal forma que facilita a definição de níveis de corte dos agrupamentos (ROKACH & MAIMON, 2005).
- **Centróide:** a distância entre dois grupos é definida pela distância entre os centroides dos grupos. O centróide é a média dos objetos do grupo. Esta métrica inter-cluster apresenta robustez à presença de ruídos, entretanto, não é recomendada quando a distância inter-cluster for diferente da distância Euclidiana (VALE, 2005).
- **Média:** considera a distância entre dois clusters igual à média das distâncias de qualquer membro de um cluster a qualquer membro do outro cluster. Algumas características desta métrica são: menor sensibilidade a ruídos em relação às métricas Simples e Completa, tende a formar longas cadeias assim como o Simples, além disso, tende a formar grupos com número de elementos similares (ROKACH & MAIMON, 2005; VALE, 2005).
- **Ward:** é um critério de agrupamento de dados que forma grupos de maneira a atingir sempre o menor erro interno entre os objetos que compõe cada grupo e o objeto médio do grupo. Isto equivale a buscar o mínimo desvio padrão entre os

dados de cada grupo. Este critério é um dos mais utilizados dentre as métricas Hierárquicas, entretanto, só deve ser utilizado quando a distância Euclidiana for empregada como métrica inter-cluster.

Por meio da técnica de clusterização (ou agrupamento), Gramscha et al. (2006) classificaram as EQAr's de Santiago no Chile segundo a métrica correlação. Seus resultados indicaram que mesmo considerando dois poluentes com ciclos distintos (*i.e.* PM₁₀ e O₃), é possível definir regiões que seguem padrões similares, regidos por exemplo, pela a topografia e condições meteorológicas. Pires et al. (2008a e 2008b) empregaram a Análise de Agrupamento hierárquico na tentativa de otimizar a rede de monitoramento na região de Porto, Portugal. Neste estudo os autores identificaram áreas da cidade com comportamentos similares no que tange a poluição atmosférica. Os principais resultados mostraram que há áreas caracterizadas por um mesmo padrão de poluição do ar e coberta por muitas estações de monitoramento, sugerindo um gerenciamento ineficaz da rede. Segundo os resultados, o número de estações poderiam ser reduzidas pela metade em um cenário conservador. Com o mesmo objetivo, W.-Z. Lu et al. (2011) avaliaram o desempenho de métodos estatísticos para a gestão da rede de monitoramento da qualidade do ar de Hong Kong e a redução das despesas associadas. Um dos métodos aplicados foi a Análise de Agrupamento por Hierarquização. De modo geral, os autores verificaram que os agrupamentos obtidos por meio da Análise de Agrupamento foram mais consistentes, seguindo as características geográficas. Os resultados demonstraram que a rede de monitoramento pode ser otimizada eliminando estações ineficientes, ainda que há diferenças entre os agrupamentos obtidos para cada poluente. Wang et al. (2018) empregaram cinco técnicas combinadas afim de identificar redundâncias na rede de monitoramento de uma cidade chinesa, dentre as técnicas considerou-se a Análise de Agrupamento por hierarquização. Como fruto do estudo, dentre as 13 EQAr's que monitoraram seis poluentes durante o ano de 2016, os autores identificaram três redundantes.

Diferente das aplicações até então referidas, Carvalho (2006) aplicou a Análise de Agrupamento para estabelecer uma hierarquia de relações entre os dados meteorológicos e de qualidade do ar monitorados em uma única EQAr localizada na Bacia Aérea III da RMRJ. Em seus resultados a autora destacou uma interessante conexão entre O₃ e umidade relativa, que segundo a mesma, a umidade relativa pode contribuir na destruição

do ozônio, devido à reação da molécula da água com o oxigênio atômico, resultando na formação do radical hidroperoxila e na posterior formação do radical peroxila, que apresenta reatividade com o ozônio. De maneira semelhante, Leoni et al. (2017) aplicaram a Análise de Agrupamentos sobre um conjunto de dados coletados por uma EQAr entre julho e outubro de 2011, no bairro da Gávea, na cidade do Rio de Janeiro. Neste estudo os autores avaliaram as variáveis NO₂, NO, CO, O₃, velocidade escalar do vento, radiação solar global, temperatura e umidade relativa. Foram desconsiderados os dias chuvosos, finais de semana e período noturno. A análise de agrupamentos indicou uma significativa relação entre NO₂, NO e CO, sugerindo que na localidade estes poluentes são da mesma origem, veiculares. Um agrupamento também foi verificado entre as variáveis O₃, velocidade do vento, temperatura e radiação. A umidade relativa não se correlacionou fortemente com nenhuma variável nas três técnicas aplicadas.

Visto o exposto, optou-se por utilizar o método Hierárquico, com a métrica Correlação de Pearson para distâncias inter-cluster, e ligação Completa para a métrica intra-cluster. A escolha do método fundamentou-se na possibilidade de empregar-se a correlação como métrica inter-cluster e a livre proposição quanto ao número de clusters visto que o método Hierárquico proporciona ao usuário esta definição no pós-processamento, via análise de dendrograma.

3.2.2. Matriz de Correlação

Outra técnica estatística de análise multivariada interessante que pode ser aplicada ao problema de qualidade do ar é a Matriz de Correlação (MC). Apesar de simples, esta técnica pode revelar muito sobre como os fatores atmosféricos interagem e influenciam na produção (consumo) do ozônio troposférico. No presente trabalho a MC é aplicada objetivando verificar a intensidade das relações entre o ozônio, seus principais precursores e parâmetros meteorológicos, de modo que seja possível determinar os principais fatores que governam a presença do ozônio em cada região homogênea avaliada. Além disso, é importante ressaltar que os resultados obtidos pela MC quando analisados de forma integrada com outras técnicas, podem confluir no sentido de permitir fazer afirmações com maior grau de confiabilidade.

A matriz de correlação expressa a correlação linear entre os elementos estudados. Na maioria dos estudos encontrados na literatura voltados para a atmosfera (CARVALHO, 2006; ABDUL-WAHAB et al. 2005; LEONI et al. 2017 entre outros), a correlação considerada é baseada no coeficiente de Correlação Linear de Pearson (20). Este coeficiente expressa o grau de dependência linear entre duas variáveis. O coeficiente de correlação tem valores entre -1 e 1, sendo negativo quando uma variável é inversamente proporcional à outra, positivo quando uma variável é diretamente proporcional à outra, e valores próximos de zero indica pouca ou nenhuma correlação. Devem-se destacar as seguintes propriedades: r não varia se todos os valores de qualquer uma das variáveis são convertidos para uma escala diferente; o valor de r não é afetado pela escolha de x ou y ; r só mede o grau de relacionamento linear, e não serve para relacionamentos não lineares.

Muitos estudos de qualidade do ar vêm aplicando a MC na tentativa de encontrar as relações entre os elementos atmosféricos (*i.e.* químicos e meteorológicos). Visando obter uma ferramenta para o prognóstico a curto prazo do O₃ troposférico no Kuwait, Abdul-Wahab et al. (2005) empregaram diversas técnicas entre elas a Matriz de Correlação. Em que através da MC verificaram que as concentrações de ozônio estavam significativamente anti-correlacionadas com NMHC, CO, CO₂, NO, e NO₂ durante os períodos diurno e noturno, o que denota transporte do ozônio de outras localidades.

Especificamente para a RMRJ, Carvalho (2006) verificou para uma EQAr localizada no município de Belford Roxo, que a baixa correlação entre O₃ e NO₂ nesta localidade é um indicativo de influência não local, ou seja, tanto os precursores quanto o ozônio podem estar sendo advectados de outras localidades. Leoni et al. (2017) verificaram por meio da MC e outras técnicas que O₃ monitorado na Gávea (um bairro do município do Rio de Janeiro) pode ser oriundo de outras localidades vizinhas, uma vez que existe significativa correlação entre o vento e as concentrações de O₃. Gioda et al. (2018) aplicaram a MC dentre outras técnicas para buscar entender a formação do ozônio troposférico em duas ilhas na RMRJ, isto é, Ilha do Governador e Ilha de Paquetá. Para a Ilha do Governador, a mais urbanizada, verificaram-se que as correlações mais altas estiverem entre CO, NO_x, NO e NO₂, o que pode sugerir uma mesma tipologia de fonte, em contra partida uma correlação negativa foi obtida entre o O₃ e NO, fruto da reação entre estes poluentes que produz NO₂ e O₂. Por outro lado, a Ilha de Paquetá, de características rurais, indicaram que altas correlações foram observadas entre NO_x, NO₂

e NO, talvez explicada pelo transporte de outras regiões. Silva et al. (2017) empregaram a MC para avaliar as correlações entre 29 COV mais abundantes amostrados em oito localidades na RMRJ. Seus resultados indicaram forte correlação entre os compostos aromáticos, mas não entre estes e os demais compostos. Além disso, verificaram-se que os alcanos e alcenos são significativamente correlacionados, sugerindo uma possível fonte em comum.

3.2.3. Análise das Componentes Principais

A Análise de Componentes Principais (PCA, do inglês *Principal Component Analysis*) é uma técnica de mineração de dados cuja finalidade é a redução dos dados avaliados por meio de eliminação de sobreposições e a seleção das formas mais representativas de dados a partir de combinações lineares das variáveis originais (REGAZZI, 2001 apud VICINI, 2005). O método PCA proporciona uma maneira de identificar a relação entre características extraídas de dados. É uma técnica muito interessante quando há muitas variáveis (*i.e.* vetores de características com muitas dimensões), e se faz necessário sumarizar os dados por um conjunto menor de variáveis derivadas do conjunto original.

O conjunto original de dados é representado por uma matriz de n registros por p variáveis (atributos), que podem ou não estar correlacionados, que quando submetido ao método sumariza esse conjunto por eixos não correlacionados (componentes principais) que são uma combinação linear das p variáveis originais. As primeiras k componentes abrangem a maior quantidade de variação possível dos dados, consequentemente explicam melhor o conjunto de dados avaliado (PRATI, 2010).

A técnica assume que o centroide dos n registros, \bar{X}_i , é definido pela média de cada variável. A variância de cada variável presente no conjunto de dados, V_i , é definida pela média dos quadrados das diferenças dos n registros com relação a média de cada variável (21).

$$V_i = \frac{1}{n-1} \sum_{m=1}^n (X_{im} - \bar{X}_i)^2 \quad (21)$$

em que, i e m são respectivamente a variável e registro avaliados. Assim, X_{im} é o valor da variável i na posição m .

O grau de correlação linear entre duas variáveis avaliadas (i e j) é representado pela sua covariância (22). Que por sua vez será calculado para todos os pares de variáveis, resultando numa matriz de covariância.

$$C_{ij} = \frac{1}{n-1} \sum_{m=1}^n (X_{im} - \bar{X}_i)(X_{jm} - \bar{X}_j) \quad (22)$$

O procedimento seguinte é calcular os autovalores e autovetores da matriz covariância. Os autovalores e autovetores calculados são arranjados de forma que as linhas são determinadas a partir dos autovetores da matriz covariância, onde a primeira linha, o elemento (0,0), seja o autovetor correspondente ao maior autovalor, e assim sucessivamente até que a última linha corresponda ao menor autovalor. A associação do autovetor com o maior autovalor corresponde à componente principal do conjunto de dados usado. Isso implica que esse é o relacionamento mais forte entre as variáveis dos dados. De um ponto de vista diferente, o objetivo é rotacionar rigidamente os eixos desse espaço p -dimensional para novas posições (eixos principais) de modo que: o eixo principal 1 (componente principal 1) tem a maior variância, o eixo 2 (componente principal 2) tem a próxima maior variância, e assim sucessivamente; a covariância entre cada par de eixos é zero, ou seja, as componentes principais não são correlacionadas. Cada eixo principal é uma combinação linear das variáveis originais.

A PCA se utiliza da distância euclidiana calculada a partir das p variáveis como uma medida de dissimilaridade entre os n registros. O método calcula as p melhores possíveis dimensões a partir da distância euclidiana entre os objetos.

Calcular covariância entre variáveis só faz sentido se as mesmas possuem a mesma unidade. De forma que, para contornar este obstáculo, deve-se aplicar um procedimento de normalização das variáveis. Assim, arranja-se a matriz de covariância entre cada par de variáveis, isto é, matriz de correlações, visto que a covariância entre variáveis normalizadas são correlações. Na matriz resultante, os elementos da diagonal principal são as variâncias (covariância entre variáveis iguais é a própria variância), e as demais posições são as covariâncias normalizadas (correlações).

A matriz covariância é quadrada, simétrica e real, sendo possível encontrar um conjunto de n autovalores e seus autovetores ortonormais correspondentemente (ANTON e RORRES, 2004). Encontrar as componentes principais envolve encontrar os autovetores e autovalores da matriz covariância. Posto que os autovetores são perpendiculares (ortogonais) entre si, é possível expressar os dados em termos dos autovetores. O último passo é ordenar os autovetores de acordo com os autovalores de maior valor (principais). A Figura 2 mostra o fluxograma dos principais procedimentos do método.

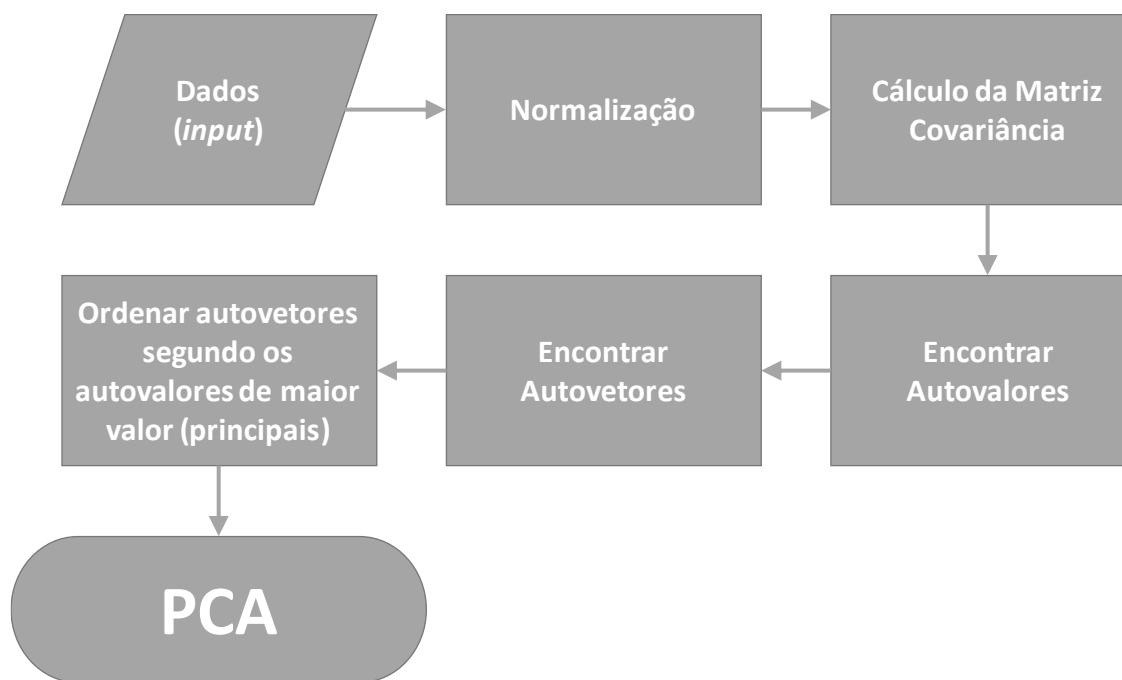


Figura 2: fluxograma dos principais procedimentos do método PCA.

Por fim, a PCA é um método exploratório porque auxilia na elaboração de hipóteses gerais a partir dos dados coletados, constataando com estudos direcionados nos quais hipóteses prévias são testadas. É também capaz de separar a informação importante da redundante e aleatória. O emprego do PCA torna a visualização de diversas variáveis em um determinado conjunto de dados mais produtivo, rápida, objetiva e eficiente.

Smeyers-Verbek et al. (1984) investigaram os COV e suas relações com os fatores meteorológicos na Holanda por meio dessa técnica. Os resultados indicaram uma relação dos níveis de concentração de determinados poluentes com a direção do vento, que possibilitaram indicar as potenciais fontes emissoras que interferem na qualidade do ar

de cada região monitorada. Ademais, os autores relataram a importância da ferramenta para a detecção de *outliers* nos registros.

Statheropoulos et al. (1998) relacionou os poluentes monitorados às respectivas possíveis fontes emissoras presentes em Atenas. Constataram-se uma forte explicação da 1ª componente principal pelos poluentes CO, NO e NO₂, enquanto a 2ª maior componente explicou o O₃, NO₂ e CO. Indicando que a 1ª componente estava associada às emissões veiculares e a 2ª fruto de interações fotoquímicas entre os poluentes representantes. Uma 3ª componente foi explicada por SO₂ e fumaça, emitidos predominantemente por processos industriais. Com o mesmo objetivo, Pires et al. (2008a e 2008b) e Lelto et al. (2014) aplicaram a PCA para identificar as principais fontes emissoras de cada poluente. O primeiro na Região Metropolitana do Porto, em Portugal e o segundo na província de Bari, Itália. Lelto et al. (2014), verificaram que as concentrações de CO, Benzeno e Tolueno estavam principalmente relacionadas às emissões veiculares, enquanto o PM₁₀ é influenciado principalmente por diferentes fatores. Este autores ainda destacaram a vantagem de que a PCA não exige conhecimento a priori dos inventários de emissões, assim como os modelos receptores. No Brasil, Tresmondi & Tomaz (2004) também utilizaram a PCA que visa buscar relações entre os níveis de concentração dos poluentes SO₂, PM₁₀, NO, NO₂, CO e O₃ e as fontes emissoras em Paulínia, uma região industrial no estado de São Paulo. Os autores conseguiram indicar a origem dos poluentes encontrados em cada site de monitoramento.

Klaus et al, (2001) estudaram a variação espacial e temporal do ozônio e suas relações com os parâmetros meteorológicos na Região Metropolitana da Cidade do México por meio da PCA. Seus resultados indicaram significativa relação do vento com as altas concentrações ozônio.

Especificamente para a RMRJ, Gioda et al. (2018) avaliaram a influência das emissões veiculares nas Ilhas do Governador (características urbanas) e Paquetá (características rurais), localizadas na Baía de Guanabara. Aplicaram-se algumas técnicas estatísticas multivariadas, dentre elas a PCA, sobre dois anos de dados (2012 e 2013) de monitoramento meteorológico e da qualidade do ar. Os resultados da PCA para a Ilha de Governador indicaram que NO, NO₂, NO_x, CO e Xylenos são oriundos de um mesmo tipo de fontes emissoras. O ozônio tem uma possível ligação com a velocidade do vento. Já para Paquetá, o ozônio apresentou-se relacionado com NO_x e CO, enquanto o etil-

benzeno esteve relacionado com a temperatura e radiação solar, indicando uma possível fonte de evaporação segundo os autores. Leoni et al. (2017) aplicaram a PCA sobre dados monitorados na Gávea (um bairro do município do Rio de Janeiro), e constataram que há uma relação forte entre a velocidade do vento e o O₃, sugerindo que parte significativa do O₃ ali encontrado pode ser oriundo de outras localidades.

Um interessante trabalho foi realizado por Pérez-Arribas et al. (2017), que se dedicaram a discutir a aplicação e interpretação da técnica PCA estritamente em estudos de qualidade do ar. Neste estudo foram apresentadas diversas dicas práticas para a obtenção de sucesso no uso da técnica sobre dados de qualidade do ar. Dentre os pontos abordados pelos autores, destacaram: a importância de filtrar períodos de interesse, tratar registros inválidos, como padronizar as variáveis antes de aplicar a PCA. Quanto aos procedimentos pós aplicação do método, ressaltou-se que apenas as componentes cujo os autovalores são maiores que 1 são importantes no que se refere a explicar o conjunto de dados, entretanto, é altamente recomendável considerar um mínimo de duas componentes principais em qualquer análise. Destacaram também que a correlação e a importância das variáveis avaliadas devem ser analisadas plotando-se o gráfico dos “loadings” (coeficiente de correlação entre uma variável original e uma determinada componente principal, variando de -1 a 1) das componentes principais. Isso geralmente é feito desenhando uma linha do eixo de coordenadas de origem até o ponto de coordenadas representado para cada par de pesos do componente.

3.3. Modelagem da Dispersão de Precursores do Ozônio

A modelagem do transporte de poluentes baseia-se nas descrições lagrangianas e eulerianas do fenômeno. Os modelos eulerianos descrevem os processos de dispersão por meio de um observador fixo com relação ao movimento da pluma de poluentes. Nesses modelos, quando aplicados para situações de transporte turbulentos modelados com auxílio da Teoria K, a parametrização dos coeficientes de difusão se torna a chave do problema. Em relação à descrição lagrangiana, que descreve a trajetória de cada partícula do poluente a partir de um referencial se movendo com o escoamento, pode-se modelar o fenômeno utilizando um modelo estocástico para velocidades lagrangianas ou usando o cálculo numérico do campo de velocidade euleriano. A primeira técnica é conhecida como método da partícula, o qual representa o campo de dispersão usando partículas

como elementos lagrangianos que se movem com o escoamento médio e são representados por modelos do tipo *Random Walk* (e.g., THOMSON, 1987). A outra técnica lagrangiana utilizada para modelar os contaminantes atmosféricos se dá por meio de modelos do tipo puff, que preservam a descrição do espalhamento espacial do elemento lagrangiano (neste caso o puff), além da localização do seu centroide, de modo que uma descrição contínua do campo de concentração é obtida usando um pequeno número de elementos lagrangianos (BASS 1980, apud SYKES & HENN (1995)).

Segundo Soares da Silva (2012), uma das formas de se interpretar um puff é imaginar uma nuvem ou um pacote de poluentes, onde a massa se conserva. A distribuição dos poluentes nesta nuvem pode ser representada por uma distribuição Gaussiana, onde a concentração tende a zero no infinito (na borda do puff) e é máxima no centro do puff. O centroide de cada puff é transportado pelo campo médio de velocidade, e pode assim um puff variar de tamanho. Outra forma de interpretar um puff é imaginar uma curva Gaussiana se movendo de acordo com o vento médio onde seu desvio padrão varia de acordo com a dispersão.

A teoria empregada nos modelos lagrangianos de puffs Gaussianos (e.g., CALPUFF e SCIPUFF), representa uma pluma contínua de poluentes por meio de um número de pacotes discretos de material poluente, isto é, puffs. Esta representação também pode ser interpretada como uma pluma segmentada em vários puffs que são tratados individualmente. Imagine uma fonte emitindo uma quantidade Q de poluentes, onde essa massa emitida em um determinado intervalo de tempo é dividida em vários puffs que são emitidos sequencialmente, individualmente e instantaneamente em intervalos de tempo suficientemente pequenos a ponto de ser considerada uma emissão contínua. Essa técnica, onde uma emissão contínua é aproximada por n -emissões instantâneas, tem como principais vantagens a possibilidade de modelar as variações das emissões no tempo e a facilidade de tratar o transporte de poluentes sobre terrenos irregulares.

A descrição matemática do puff geralmente se dá por meio de uma distribuição Gaussiana (SCIRE *et al.* (2000b) e SYKES (2006)) que representa a distribuição do material poluente dentro de cada puff (23). Vale ressaltar que a equação (23) é um caso geral da equação que descreve a concentração no interior de um puff sem contabilizar as reflexões.

$$c(\mathbf{x}, t) = \frac{Q}{(2\pi)^{3/2} (Det(\sigma))^{1/2}} \exp \left[-\frac{1}{2\sigma_{ij}(t)} (x_i - \bar{x}_i(t))(x_j - \bar{x}_j(t)) \right] \quad (23)$$

em que, c é a concentração do poluente em um determinado ponto ($\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), Q a massa de poluente (g) em cada puff, σ_{ij} são as componentes do tensor σ que representa os desvios padrões (m) da distribuição Gaussiana ao longo dos eixos i e j , x_i é a coordenada de um ponto qualquer (m) em relação ao eixo i , \bar{x}_i a coordenada do centro do puff (m) em relação ao eixo i , x_j a coordenada de um ponto qualquer (m) em relação ao eixo j , \bar{x}_j a coordenada do centro do puff (m) em relação ao eixo j , e t é tempo em segundos.

A representação do transporte de um puff com localização \bar{x}_i no tempo, ou seja, a evolução de um *puff*, se dá por uma formulação matemática como a equação (24) (SOARES da SILVA, 2012). Onde $\bar{u}_i(\bar{\mathbf{x}})$, é o vento médio na posição do puff, que provém de um modelo de campo de velocidade euleriano, por exemplo, um modelo de previsão do tempo. E $\overline{u'_i c'}$ é o fluxo turbulento de concentração, que geralmente é parametrizado por meio de modelos empíricos ou através da teoria da similaridade, assim como σ_{ij} .

$$\frac{d\bar{x}_i}{dt} = \bar{u}_i(\bar{\mathbf{x}}) + \int_V (\overline{u'_i c'}) dV \quad (24)$$

Maiores detalhes sobre a formulação destes modelos lagrangianos de puffs Gaussianos podem ser verificados em Soares da Silva (2012).

4. Caracterização da Região

4.1. Aspectos Políticos e Socioeconômicos

A RMRJ ocupa aproximadamente área equivalente a 15% da área do estado do Rio de Janeiro, concentrada em cerca de 6.734 km², que abriga uma população superior a 12 milhões de pessoas (cerca de 75% da população do Estado – sendo 53% no município do Rio de Janeiro) (INEA, 2016b). A RMRJ é composta por 21 municípios: Rio de Janeiro, Mesquita, Nilópolis, São João de Meriti, Belford Roxo, Duque de Caxias, Nova Iguaçu, Japeri, Paracambi, Magé, Itaboraí, Tanguá, Queimados, Seropédica, Itaguaí, São Gonçalo, Rio Bonito, Cachoeiras de Macacu, Maricá, Guapimirim e Niterói. Das Regiões Metropolitanas (RMs) existentes no País, a do Rio de Janeiro apresenta a segunda maior densidade demográfica, aproximadamente 1.773 hab·km⁻², com alto grau de urbanização (INEA, 2016b). Concentra 70 % da força econômica do Estado e 12,5 % de todos os bens e serviços produzidos no País (INEA, 2010), possuindo a segunda maior concentração de população, de veículos, de indústrias e de fontes emissoras de poluentes do país (INEA, 2016a).

4.2. Aspectos Fisiográficos

A RMRJ é caracterizada pela alta complexidade no que se refere aos aspectos fisiográficos. A topografia e a cobertura da terra são caracterizadas pela heterogeneidade. Por ser uma região costeira, grande parte do seu território se encontra próximo ao nível médio do mar, entretanto, nesta região estão inseridos os maciços do Mendanha, Pedra Branca e da Tijuca, que ultrapassam os 1000 m de altitude, um contraste topográfico acentuado visto às elevações próximas ao nível do mar a poucos quilômetros de distância. Esses maciços funcionam como barreiras geográficas para a dispersão de poluentes, uma vez que dificultam a ventilação desta região ou (PIMENTEL et al., 2014). Além dos maciços, se faz presente na porção Sudeste da RMRJ a Serra da Tiririca, que divide os municípios de Niterói, Maricá e São Gonçalo RMRJ. Ao Norte a RMRJ é limitada ao pela Serra dos Órgãos, com altitudes de até 2.300 m, ao Sul pelo Oceano Atlântico, além

disso, as Baías de Sepetiba e Guanabara são grandes corpos d'água presentes nesta região (Figura 3).



Figura 3: aspectos físicos da RMRJ. O contorno em branco mostra os limites dos municípios da RMRJ, exceto Rio Bonito e Cachoeira de Macacu. Fonte: Elaboração própria.

A cobertura e uso da terra na RMRJ são tão diversificados quanto o seu relevo (Figura 4), isso se deve ao rápido crescimento demográfico e ocupação desordenada observada nas últimas décadas. Que trouxe uma verticalização e compacidade das edificações, formando os chamados “*canyons urbanos*”. De fato, verifica-se que a maior parte da RMRJ é ocupada por áreas urbanas, onde a cobertura vegetal original (Mata Atlântica) foi substituída por edificações, asfalto e concreto. O restante da região encontra-se dividida entre campos, pastagens, restingas, manguezais, formações rochosas, corpos d'água (lagoas e represas, entre outros), além de florestas, dentre elas resquílios da Mata Atlântica sobre os maciços e as serras.

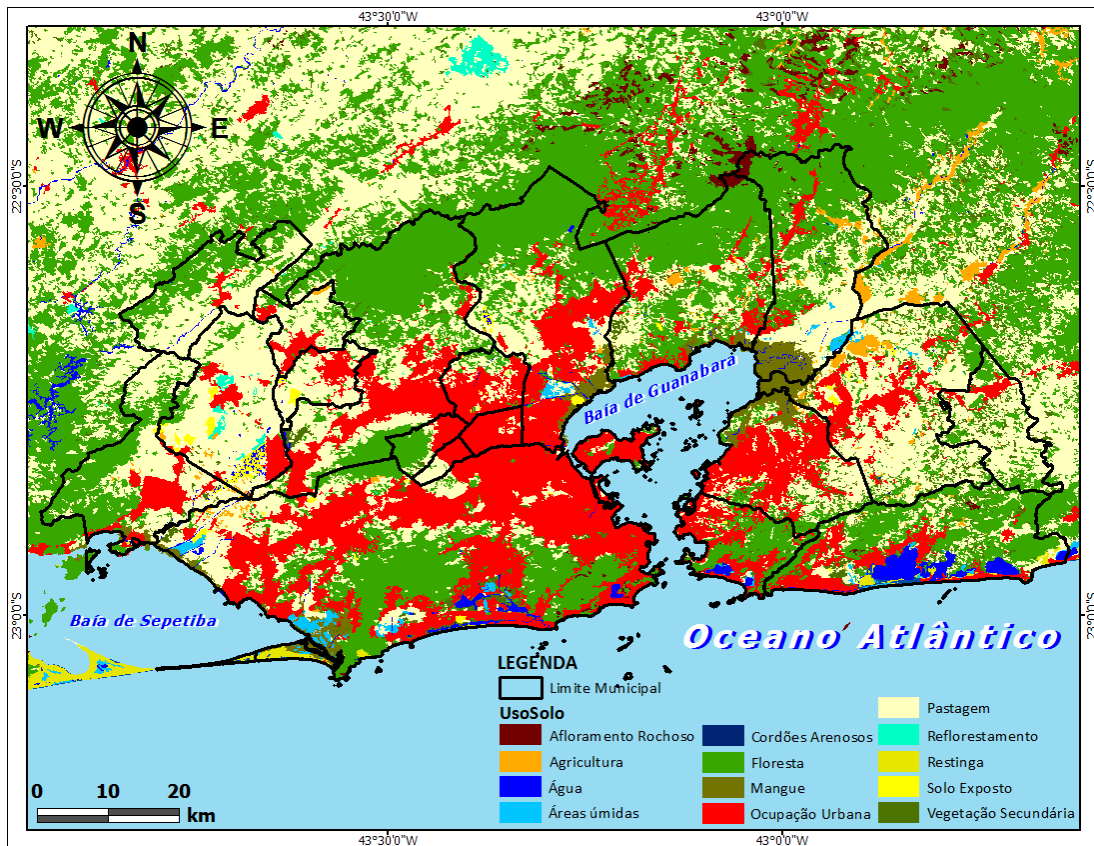


Figura 4: caracterização do uso e cobertura do solo na RMRJ. Fonte: elaboração própria a partir de dados disponibilizados no site do INEA .

Neste contexto deve-se destacar o Parque Nacional da Floresta da Tijuca, ou simplesmente Floresta da Tijuca. Floresta que cobre os três maciços da RMRJ e é considerada a maior floresta urbana do planeta. Segundo o seu plano de manejo, a Floresta da Tijuca é composta por uma diversidade de espécies vegetais, o que aumentam as chances de abrigar espécies de elevado potencial emissor de COV biogênicos.

Em diversos lugares no mundo e inclusive na RMRJ, os aspectos fisiográficos vêm sendo utilizados no objetivo de se criar estratégias para a gestão da qualidade do ar. Uma estratégia interessante é a definição de sub-regiões com características dispersivas similares segundo os aspectos fisiográficos. A determinação destas sub-regiões é normalmente baseada no conceito de bacias aéreas. Por analogia ao conceito de bacia hidrográfica, em 1976 empregou-se pela primeira vez o termo Bacia Aérea no contexto de gestão espacial da qualidade do ar, originalmente em inglês “*Airshed*” (SOARES da SILVA e PIMENTEL, 2017). Conceitualmente, bacia aérea é uma parte da atmosfera, que se apresenta de maneira homogênea com respeito à dispersão dos poluentes. Uma Bacia Aérea é delimitada pelo relevo a partir de uma cota altimétrica, cujo espaço

geográfico está sob a mesma condição quanto a qualidade do ar (FARIAS, 2013). No Brasil, por exemplo, os estados do Rio de Janeiro e São Paulo classificam seus territórios em sub-regiões. No Rio de Janeiro especificamente, essa caracterização teve origem no conceito de bacia aérea, entretanto, atualmente a nomenclatura empregada é sub-regiões.

Considerando a influência topográfica e meteorológica da região, a FEEMA dividiu a RMRJ, em quatro sub-regiões: Bacia Aérea I (BAI), Bacia Aérea II (BAII), Bacia Aérea III (BAIII) e Bacia Aérea IV (BAIV) (destacado em laranja na Figura 5). Que segundo Martins et al., (2014), a cota altimétrica considerada para a delimitação das bacias aéreas na RMRJ foi de 100 metros. No entanto, estes mesmos autores (MARTINS et al., 2014) propuseram uma interessante atualização das Bacias Aéreas por meio de uma ferramenta de Sistema de Informação Geográfica (SIG) integrando diferentes bases de dados, por exemplo, dados históricos de monitoramento de perfis meteorológicos. Como resultado do estudo foi proposto três novas bacias aéreas e a alteração da configuração espacial das bacias aéreas existentes, conforme apresenta-se destacado em verde na Figura 5. Destaca-se que a nova proposta feita por Martins et al., (2014) preenche importantes lacunas deixadas na delimitação inicial, pois regiões como Zona Sul do município do Rio de Janeiro, Niterói, além de toda a costa à Leste da Baía de Guanabara passa a ser contemplada neste novo desenho.

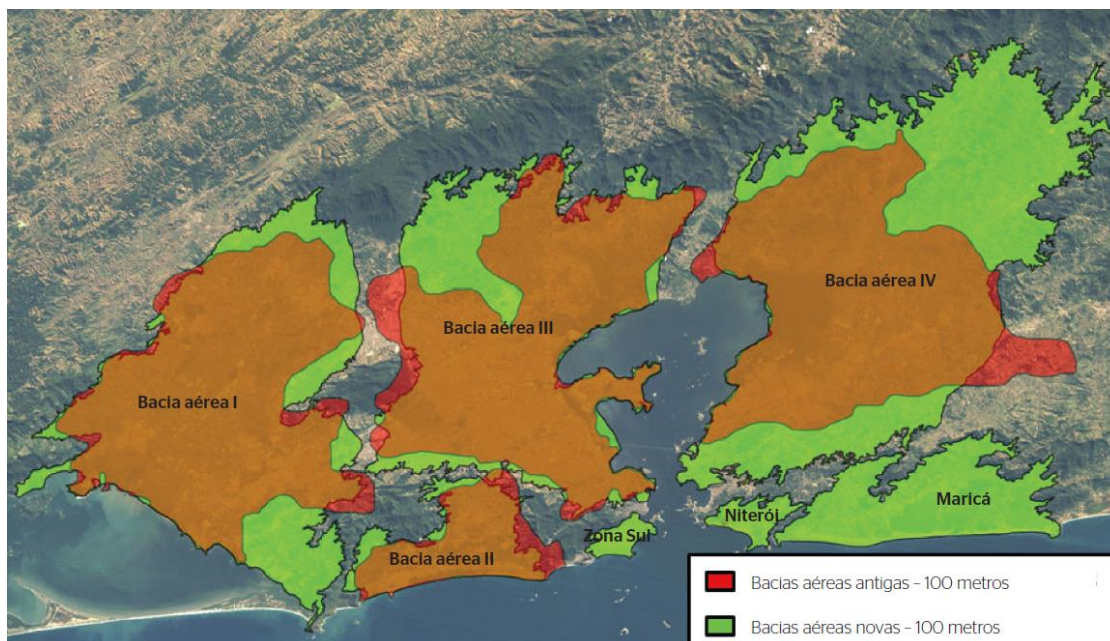


Figura 5: configuração espacial das bacias aéreas estabelecidas pela FEEMA e as novas propostas por Martins et al. (2014). Fonte: Martins et al. (2014).

4.3. Aspectos Relacionados à Qualidade do Ar

Segundo o relatório anual sobre qualidade do ar do INEA (INEA, 2016a), a RMRJ contempla atividades associadas aos seguintes setores: petroquímico, metalúrgico, geração de energia, plásticos, tintas, vernizes e produtos de química fina. No que tange os municípios, os que se destacam pela produção industrial são: Duque de Caxias (polo petroquímico de Campos Elíseos), Belford Roxo (indústria química), Niterói (indústria naval, material de transporte, química, gráfica, e produtos alimentares), Nova Iguaçu (setor industrial moveleiro, produtos de perfumaria, bebidas e alimentos), São Gonçalo (minerais não metálicos, produtos alimentares, indústria farmacêutica e química), Seropédica (usinas termoeletricas) e o Distrito de Santa Cruz, no Rio de Janeiro (siderurgia, usinas termoeletricas, entre outros).

Conforme exposto anteriormente, a RMRJ sofre com a má qualidade do ar, visto o grande número de violações ao padrão nacional de qualidade do ar (CONAMA 03/90). Em alguns casos a degradação da qualidade do ar de certas regiões não é consequência das emissões locais, mas sim do transporte de poluentes oriundos de outras regiões. No entanto, especificamente na RMRJ os dados mostram que há significativas fontes de

emissões que contribuem para a degradação local da qualidade do ar (FEEMA, 2004). De acordo com o último inventário de emissões antropogênicas do Estado do Rio de Janeiro realizado pela Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente – RJ (FEEMA, 2004), atual Instituto Estadual do Ambiente – RJ (INEA), a RMRJ concentra o segundo maior número de fontes de poluentes atmosféricos do País. Que aliados às características físicas e condições meteorológicas podem potencializar a degradação da qualidade do ar. Neste diagnóstico, inventariou-se 1.641 fontes fixas (atividades industriais), e 241 fontes móveis (segmentos das vias de tráfegos) (FEEMA, 2004). Para todas estas fontes consideraram-se emissões de material particulado (na forma total e menor que 10 µm), dióxido de enxofre (SO₂), óxidos de nitrogênio, monóxido de carbono e compostos orgânicos (Hidrocarbonetos Totais (HCT)). Como resultado deste inventário chegou-se aos valores resumidos na Tabela 2.

Tabela 2: Taxa de Emissão por tipo de Fonte na RMRJ (x 1000 ton/ano).

Tipo de Fonte	MP₁₀	SO₂	NO_x	CO	HCT
Fixas	10,6	55,8	30,3	6,3	25,9
Móveis	7,8	7,5	60,2	314,7	53,4
Total	18,4	63,3	90,5	321,0	79,3

Fonte: FEEMA 2004.

Ainda segundo FEEMA (2004), dentre os setores industriais inventariados que se destacam pelo potencial poluidor quanto às quantidades de dióxido de enxofre emitidas são: a indústria petroquímica, respondendo por 51 % das emissões, e o setor de geração de energia, respondendo por 36 %. Apenas estes dois setores respondem por 87 % do total de emissões deste poluente. O mesmo também é observado quanto às emissões de óxidos de nitrogênio, onde 46 % são provenientes do setor de geração de energia e 38 % da indústria petroquímica, totalizando 84 % das emissões. Com relação aos hidrocarbonetos, a contribuição do setor petroquímico corresponde à cerca de 90 % do total emitido na região metropolitana. Apesar dos dados apresentados em 2004 já serem significativos, sabe-se que o País passou por grande crescimento econômico após a apresentação destes dados, sendo a RMRJ uma das áreas do País que mais recebeu investimentos neste período pós inventário. Investimentos estes que estão associados a novos

empreendimentos e aumento da frota de veículos, que por sua vez incrementaram o número de fontes de emissões antropogênicas nesta região.

Especificamente para fontes veiculares, recentemente o INEA elaborou um importante estudo inventariando as principais fontes de emissões veiculares na RMRJ (INEA, 2016b). Dentre as vias de tráfego de veículos presentes na RMRJ, inventariou-se 1599 trechos representando as emissões das principais vias para os poluentes CO, NO_x, SO_x, Aldeídos (RCHO), PM₁₀ e NMHC. Neste estudo chegou-se a conclusão que dentre os poluentes mais emitidos por fontes veiculares os três de maiores destaques são: CO representando 55,61% das emissões, os NO_x com 33,73% e os Hidrocarbonetos Não Metanos com 8,59% (Figura 6). Ainda segundo este estudo, atribuiu-se as emissões de CO principalmente aos automóveis assim como para os NMHC, enquanto as emissões de NO_x como fonte majoritária os veículos a diesel.

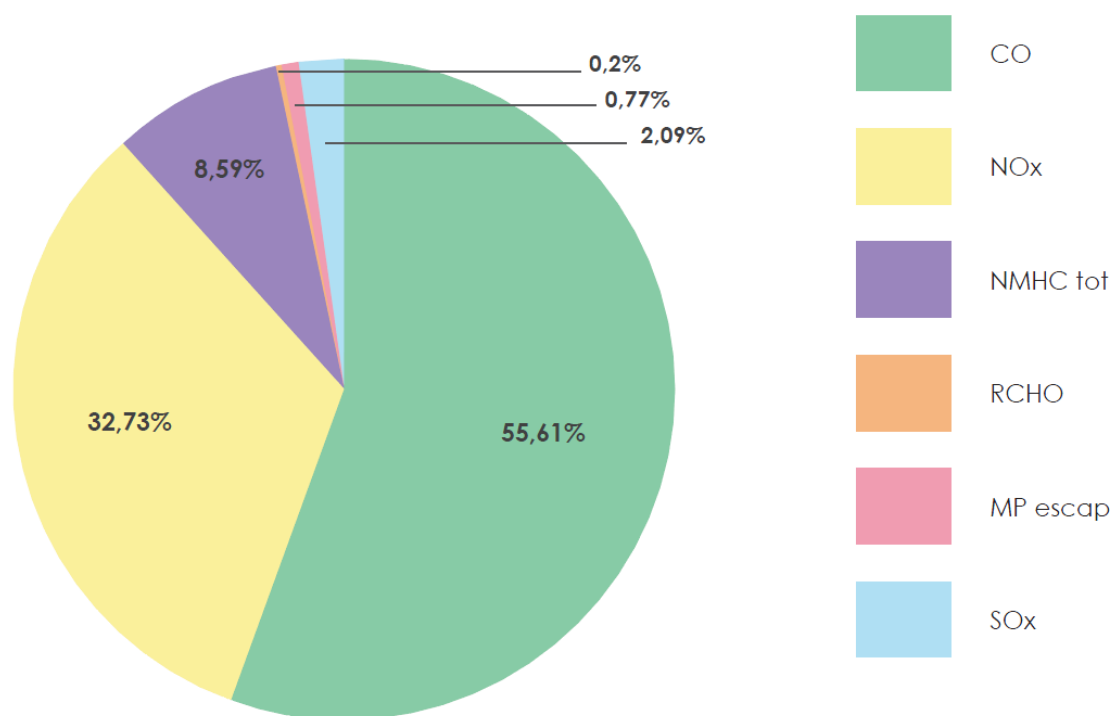


Figura 6: contribuição relativa de cada poluente no total das estimativas de emissão na RMRJ em 2013. Fonte: INEA (2016b).

Quanto às emissões biogênicas especificamente, ainda se têm poucos estudos que visam quantificar estas emissões na RMRJ. A maior parte dos métodos utilizados no mundo para quantificar estas emissões se dá por medições das concentrações, que

posteriormente são convertidas em emissões. Um dos raros estudos para a RMRJ foi elaborado por Custódio (2009), que coletou 160 amostras contemplando aldeídos e BTEX (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno). Neste estudo as amostras foram coletadas em quatro locais, sendo apenas dois deles imerso a vegetação (Parque Nacional da Tijuca) e outros dois sobre efeitos diretos de fontes antropogênicas. De maneira geral, os resultados para formaldeído apresentaram os maiores valores de concentração, seguido pelo acetaldeído. O local mais urbanizado (Praça Saes Peña) foi o que apresentou as maiores concentrações. Numa comparação com outras regiões do mundo constatou-se que as concentrações são relativamente menores quanto aos poluentes amostrados. Porém, deve-se destacar que os poluentes amostrados neste estudo têm características mais urbanas, ao passo que outros poluentes biogênicos, como isopreno e monoterpeno são conhecidamente mais abundantes em florestas tropicais (GUENTER et al., 1995).

Outra fonte de informação encontrada foi o estudo realizado por Silva et al. (2017). Neste estudo os autores realizaram amostragens em dois pontos nas BAI, BAIII e BAIIV, e um ponto na BAI e Zona Sul do município do Rio de Janeiro. Realizaram-se coletas em um único dia, no início da manhã (7:30-9:30 h), pois segundo os autores, é um horário de intenso tráfego veicular além de pouca radiação solar, o que minimiza a decomposição fotoquímica e as reações dos compostos de interesse. Se tratando do COV Biogênicos, os resultados do estudo revelaram concentrações médias de isopreno variando no intervalo de $1,15 \mu\text{g m}^{-3}$ (Bacia Aérea I) a $16,76 \mu\text{g m}^{-3}$ (Bacia Aérea IV). No entanto, os valores elevados na Bacia Aérea IV foram atribuídos em parte a atividades de manejo de grama no local de coleta, o que poderia implicar no aumento das emissões devido o stress da vegetação. Além disso, ressaltaram que as coletas na Bacia Aérea IV foram realizadas num dia ensolarado, enquanto em outras microrregiões aconteceram em dias nublados.

Além dos estudos citados, há dois estudos sendo desenvolvidos nesta mesma instituição (COPPE/UFRJ), que visam obter as emissões dos principais COV biogênicos emitidos na RMRJ. Um destes estudos tem por objetivo obter os fatores de emissão por meio de amostragens e o outro, a partir de simulações numéricas. Ambos os estudos são de caráter inédito e suas informações estão sendo compartilhadas para a elaboração do presente estudo. Resultados preliminares do estudo por método de amostragem indicam que concentrações médias de isopreno no Parque Nacional da Tijuca ultrapassam 6 ppbv.

Se considerado o cenário nacional de monitoramento da qualidade do ar, pode-se dizer que a RMRJ contempla uma das maiores redes de monitoramento da qualidade do ar (IEMA, 2014). A rede de monitoramento da qualidade do ar na RMRJ teve início no final da década de 60 (CAVALCANTI, 2003) e vem se expandindo significativamente ao longo dos últimos anos. Atualmente, o monitoramento presente na RMRJ é realizado pelo INEA, SMAC, além diversas instituições privadas de significativo potencial poluidor. No que tange às estações com localização fixa e com monitoramento do ozônio, verificou-se 42 EQAr's na RMRJ que apresentam algum registro entre o período de janeiro de 2011 a dezembro de 2016, período que é considerado no estudo. Apresenta-se na Tabela 3 o resumo dos percentuais anuais de dados registrados para o ozônio e seus principais precursores monitorados em cada uma destas 42 EQAr's. E na Figura 7 apresenta-se as posições geográficas das respectivas estações de qualidade do ar.

Tabela 3: percentuais anuais de dados presentes em cada EQAr para os poluentes O₃, NO_x, CO e NMHC.

EQAr	O ₃ (%)						NO _x (%)						CO (%)						NMHC (%)					
	12	13	14	15	16	Total	12	13	14	15	16	Total	12	13	14	15	16	TT	12	13	14	15	16	Total
1 Sambaetiba ^P	88	94	98	94	78	90	92	94	94	77	81	88	95	98	96	95	80	93	65	85	82	66	42	68
2 Porto das Caixas ^P	95	96	92	84	81	90	93	95	93	87	44	82	94	96	93	97	81	92	67	91	88	60	47	71
3 UERJ S. Gonçalo ^I	55	44	69	68	90	65	37	16	0	0	0	11	55	56	75	78	45	62	0	0	0	0	0	0
4 Caio Martins ^I	66	94	75	85	56	75	93	36	0	0	0	26	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5 Ilha de Paqueta ^P	86	86	49	96	73	78	88	85	49	87	14	65	88	86	46	89	2	62	88	85	47	60	37	63
6 I. do Governador ^P	96	95	59	96	73	84	95	96	51	88	38	74	96	95	59	77	69	79	91	94	40	45	46	63
7 Centro SMAC ^S	96	95	93	97	90	94	0	0	0	0	0	0	0	63	90	79	49	56	0	0	0	0	0	0
8 Centro INEA ^I	0	63	91	86	54	59	0	37	57	51	72	43	96	95	91	97	92	94	0	0	0	0	0	0
9 Gamboa ^I	0	58	81	85	0	45	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10 São Cristóvão ^S	97	91	95	97	89	94	0	0	0	0	0	0	98	86	90	91	91	91	0	0	0	0	0	0
11 Maracanã ^I	0	5	97	95	93	58	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
12 Tijuca ^S	98	95	88	98	90	94	23	58	78	99	82	68	97	98	93	99	95	96	0	0	0	0	0	0
13 Engenho ^I	0	64	81	96	41	56	0	42	37	85	31	39	0	62	81	94	17	51	0	33	10	61	24	26
14 Urca ^I	0	70	75	98	55	59	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
15 Copacabana ^S	97	97	96	99	92	96	0	0	0	0	0	0	96	97	91	98	95	96	0	0	0	0	0	0
16 Lagoa ^I	5	96	94	98	60	71	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
17 Leblon ^I	0	60	75	89	69	58	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
18 São Conrado ^I	0	0	0	5	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
19 Campos Elíseos ^P	98	92	93	94	92	94	94	98	95	95	93	95	85	99	98	98	95	95	27	55	93	97	92	73
20 Vila São Luiz ^P	77	98	98	93	91	91	80	48	98	88	92	81	75	96	93	93	95	91	63	94	97	84	94	86
21 Jardim Primavera ^P	97	98	97	98	96	97	98	98	93	97	90	95	71	98	99	98	96	92	97	83	88	98	95	92

Percentuais anuais de dados presentes em cada EQAr para os poluentes O3, NOX, CO e NMHC. (continuação)

EQAr	O ₃ (%)						NO _x (%)						CO (%)					NMHC (%)						
	12	13	14	15	16	Total	12	13	14	15	16	Total	12	13	14	15	16	TT	12	13	14	15	16	Total
22 Pilar ^P	66	74	96	94	85	83	80	97	99	94	93	93	0	0	0	0	0	0	53	46	63	92	86	68
23 São Bento ^P	95	96	79	92	95	91	98	98	97	92	94	96	0	0	0	0	0	0	96	96	93	92	86	93
24 Irajá ^S	98	93	0	90	91	74	98	95	91	99	94	95	98	95	92	99	93	95	92	91	92	92	82	90
25 São Bernardo ^I	0	40	38	98	61	47	0	27	53	65	0	29	0	24	55	94	60	46	0	6	0	10	10	5
26 Monteiro Lobato ^I	92	90	86	95	65	85	25	64	15	53	52	42	51	69	39	0	0	32	61	35	0	0	0	19
27 Gericinó ^I	0	55	92	94	43	57	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
28 Campos dos Afonsos ^I	0	40	91	93	72	59	0	39	68	7	0	23	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
29 Taquara ^I	25	81	92	93	0	58	21	49	37	84	49	48	23	82	51	93	53	60	17	76	2	0	0	19
30 Jacarepaguá ^I	0	0	0	79	51	26	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
31 Lab. INEA ^I	92	82	82	91	67	83	20	58	35	65	58	47	72	87	81	98	29	73	0	0	0	0	0	0
32 Bangu ^S	96	97	94	98	89	95	97	98	94	99	88	95	96	95	91	97	92	94	97	71	92	80	50	78
33 Campo Grande ^S	89	98	94	99	93	95	98	100	94	99	93	97	98	99	94	97	91	96	0	0	59	93	77	46
34 Engenheiro Pedreira ^P	95	98	97	95	94	96	70	98	77	95	47	77	97	98	96	97	94	97	74	94	51	90	93	81
35 Jardim Guandú ^P	0	0	64	95	95	51	0	0	46	96	95	47	0	0	71	96	94	52	0	0	0	0	0	0
36 Pedra de Guaratiba ^S	96	93	95	98	83	93	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
37 Largo do Bodegão ^P	94	94	99	97	92	95	92	91	98	98	94	95	0	0	0	0	0	0	39	92	99	95	81	81
38 Adalgisa Nery ^P	97	98	95	96	92	95	89	93	99	97	93	94	93	99	98	98	95	96	60	96	97	92	72	83
39 Piranema ^P	55	7	5	76	45	38	48	7	11	75	69	42	19	7	5	76	61	34	26	7	16	75	50	35
40 Monte Serrat ^P	97	99	96	97	91	96	89	96	96	98	96	95	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
41 Coroa Grande ^P	0	0	0	0	52	10	0	0	0	0	51	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
42 Itacuruçá ^P	0	0	0	0	48	10	0	0	0	0	50	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

*as estações com sombreamento em vermelho foram excluídas da Análise de Análise de Agrupamento por registrarem percentuais inferiores a 80% de dados válidos para o ano de 2015. ^P Estações Privadas. ^I Estações do INEA. ^S Estações da SMAC.

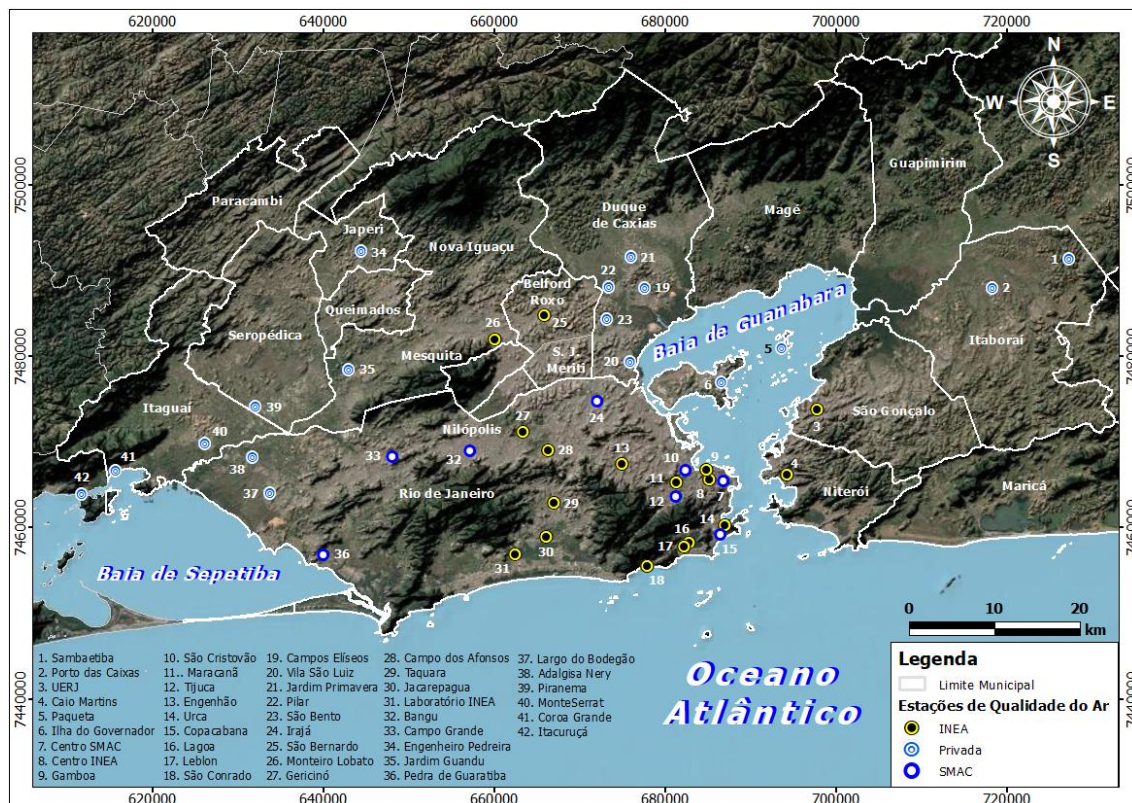


Figura 7: localização geográfica das estações de qualidade do ar com monitoramento de ozônio entre 2011 a 2016. Fonte: Elaboração própria.

Apesar do número de EQAr's ser expressivo em comparação ao monitoramento presente nas demais regiões metropolitanas do país (IEMA, 2014), ainda verifica-se que há locais com ausência de monitoramento do ozônio, por exemplo, pode-se citar os municípios de Paracambi, Magé, Guapimirim e Maricá (Figura 7). Ademais, destaca-se também que muitas EQAr's não possuem um monitoramento contínuo em muitos anos (Tabela 3).

4.4. Aspectos Meteorológicos

A RMRJ sofre influência da atuação de sistemas meteorológicos em diversas escalas no espaço e tempo como, por exemplo: frentes frias e frentes subtropicais, ciclones extratropicais, anticiclones migratórios, Anticiclone Subtropical do Atlântico Sul (ASAS), bloqueios atmosféricos, Zona de Convergência do Atlântico sul (ZCAS) e Zona de Convergência de Umidade (ZCOU), sistemas convectivos de mesoescala, Ilha

de Calor Urbana (ICU), além do desenvolvimento de circulações locais provocadas por gradientes de temperatura. Em regiões litorâneas como a RMRJ, é frequente a atuação de brisas marítima e terrestre, resultado da diferença de temperatura entre o continente e o oceano. Fenômenos deste tipo proporcionam ventilação constante sobre a área de atuação, assim como transporta umidade para o interior do continente que, ao se deparar com a topografia, favorecem a formação de nuvens e, conseqüentemente, precipitação. Além das brisas marítimas e terrestres, a presença de relevo acidentado pode gerar brisas do tipo vale-montanha, onde o aquecimento diferenciado deste relevo provoca ventos anabáticos durante o dia e catabáticos à noite.

Enquanto alguns sistemas atmosféricos propiciam a dispersão, como por exemplo: os sistemas frontais que são mais frequentes durante o inverno e na primavera (OLIVEIRA JÚNIOR, 2008) produzindo ventos mais intensos e precipitação que renovam o ar; o estabelecimento de ZCOU ou ZCAS durante a primavera e verão que contribuem significativamente no regime de precipitação, conseqüentemente “lavando” a atmosfera. Outros, como o Anticiclone Subtropical do Atlântico Sul (principalmente quando se configura bloqueio atmosférico) são responsáveis por promover estabilidade atmosférica e calmarias, que por sua vez concentram poluentes. Sazonalmente, as condições meteorológicas podem atuar de maneiras distintas na concentração de alguns poluentes. No inverno quando o fluxo radiativo é menor, gera-se menos turbulência de origem térmica culminando em Camadas Limites Atmosféricas (CLA) menos espessas, que resulta numa maior concentração de poluentes atmosféricos próximos à superfície. Além deste fato, o inverno é a estação mais seca da RMRJ (SOBRAL et al., 2018b), o que aumenta o número de queimadas além de não promover remoção úmida. O inverso ocorre no verão, onde a forte turbulência térmica associada à disponibilidade de radiação, o excesso de precipitação e CLA mais espessas atuam na dispersão. Este padrão sazonal é comum para todos os poluentes legislados, exceto para o ozônio. O ozônio troposférico geralmente é observado em maiores concentrações no verão, e baixas concentrações no inverno. Como seu processo de formação depende diretamente da disponibilidade de radiação solar, seu ciclo sazonal é inverso ao dos outros poluentes.

Em relação ao monitoramento meteorológico, as estações meteorológicas podem ser classificadas como de superfície ou altitude. A primeira é composta por instrumentos meteorológicos fixados no solo que medem as variáveis apenas no nível da superfície (2 ou 10 metros dependendo do instrumento), a segunda realiza medições em vários níveis

da atmosfera por meio de torres instrumentadas, balões cativos, radiossondas ou sensoriamento remoto (Satélite, RADAR, SODAR e entre outros).

Para todo o período estudado, verificou-se 10 estações meteorológicas de superfície e 1 de altitude com monitoramento contínuo na RMRJ e que atendem os padrões estabelecidos pela Organização Mundial de Meteorologia (OMM) (Tabela 4). Dentre as 10 estações de superfície, cinco delas compõem a Rede de Meteorologia do Comando da Aeronáutica (REDEMET) e disponibilizadas por meio de mensagens METAR (Relatório Meteorológico de Aeródromo, do inglês *METeorological Aerodrome Report*), um relatório codificado associado às observações meteorológicas e utilizado para fornecer informações sobre condições do tempo horárias em um aeródromo específico. Dentre as variáveis meteorológicas reportadas no METAR estão: temperatura do ar, temperatura do ponto de orvalho, pressão, velocidade e direção do vento, condições de tempo presente e cobertura de nuvens. As demais cinco estações meteorológicas de superfície são gerenciadas pelo Instituto Nacional de Meteorologia (INMET), que registram continuamente em frequência horária dados de temperatura do ar, temperatura do ponto de orvalho, umidade relativa, pressão, velocidade e direção do vento, rajada, precipitação, e radiação solar global. Dados estes que são disponibilizados livremente por meio do site www.inmet.gov.br. Quanto à estação meteorológica de altitude, só existe uma estação na RMRJ cujo os dados são disponibilizados gratuitamente. Esta estação está localizada no aeroporto internacional Antônio Carlos Jobim (Galeão), cuja sigla é SBGL (Tabela 4 e Figura 8)

Tabela 4: descrição das estações meteorológicas.

Estação	Tipo	Localidade	Responsável
SBGL	Superfície	Aeroporto do Galeão	REDEMET
SBAF	Superfície	Base Aérea Campos dos Afonsos	REDEMET
SBRJ	Superfície	Aeroporto Santos Dumont	REDEMET
SBJR	Superfície	Aeródromo de Jacarepaguá	REDEMET
SBSC	Superfície	Base Aérea de Santa Cruz	REDEMET
Ecologia Agrícola	Superfície	Seropédica	INMET
Marambaia	Superfície	Marambaia	INMET
Vila Militar	Superfície	Vila Militar	INMET
Xerém	Superfície	Xerém	INMET
Forte de Copacabana	Superfície	Forte de Copacabana	INMET
SBGL	Altitude	Aeroporto do Galeão	REDEMET

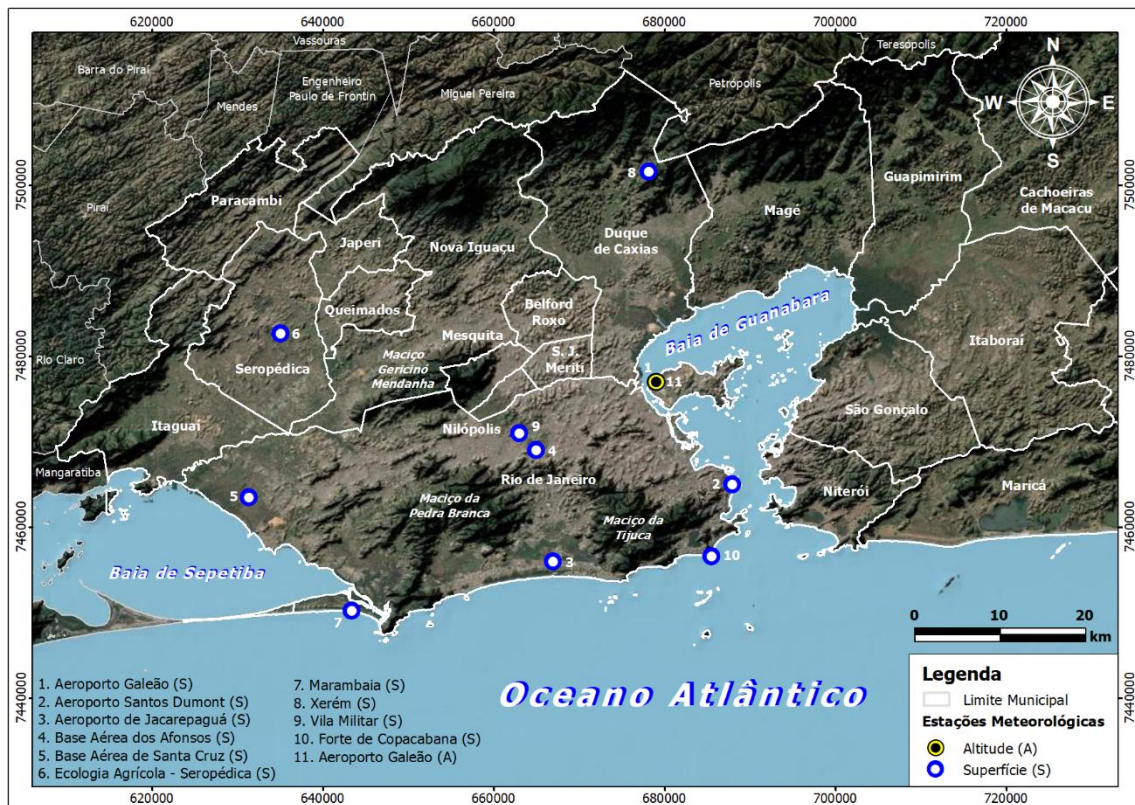


Figura 8: localização geográfica das estações meteorológicas consideradas no estudo.

Fonte: Elaboração própria.

Uma análise subjetiva do mapa com as estações meteorológicas (Figura 8) permite indicar que a rede de estações meteorológicas da RMRJ é provavelmente insuficiente para representar suas distintas sub-regiões, visto o elevado nível de complexidade fisiográfica e os diversos sistemas e fenômenos meteorológicos atuantes.

5. Revisão Bibliográfica

A problemática da degradação ambiental pelo ozônio está presente em diversas localidades do planeta. Entretanto, como as condições atmosféricas, precursores e a disponibilidade de recursos variam de local para local, a investigação dos elevados níveis de ozônio é realizada por meio de diferentes metodologias e estratégias segundo as características da região de interesse e dados disponíveis. Baseado nisto, buscou-se na revisão bibliográfica, compreender e apresentar as diferentes metodologias empregadas no equacionamento do problema, a fim de subsidiar e nortear o presente estudo quanto às particularidades da RMRJ.

5.1. Europa

Em Portugal, mas especificamente no Nordeste deste País, uma região montanhosa com características rurais, o ozônio é tema de diversos estudos que buscam entender as frequentes concentrações elevadas de ozônio. O que torna essa região um laboratório para investigações relacionadas aos processos fonte-sumidouro do ozônio. Um destes estudos foi o realizado por Evtyugina et al., (2009), que destacaram a importância dos COV biogênicos e o transporte de precursores em escala sinótica para a formação de ozônio. Neste estudo, realizaram-se amostragens de ozônio, precursores e parâmetros meteorológicos em algumas localidades. Devido a menor reatividade fotoquímica, conseqüentemente maior tempo de residência, os autores verificaram que os compostos C₂-C₇ são mais suscetíveis ao transporte em escala sinótica. Isto foi constatado por meio de um modelo lagrangiano de trajetória, que também mostrou que o transporte proveniente do mar não impactava nas concentrações de C₂-C₇ da região de estudo, devido a origem antrópica destes compostos. Evtyugina et al., (2009) avaliaram também a contribuição individual dos diferentes hidrocarbonetos na formação fotoquímica do ozônio através de uma escala de reatividade com a hidroxila. Em que verificou-se uma maior contribuição dos COV biogênicos na produção de ozônio em relação aos demais COV, mesmo estes últimos estando em maiores concentrações.

Ainda na mesma região de Portugal, outro estudo interessante foi desenvolvido por Carvalho et al. (2010), que caracterizaram as principais condições atmosféricas

associadas a episódios de altas concentrações de O₃. Realizaram-se análises das concentrações médias de ozônio, precursores e parâmetros meteorológicos no domínio do tempo e frequência. Como resultado, foi verificado uma forte correlação entre as flutuações de ozônio e temperatura, com um máximo de 90% para flutuações na escala diária, decorrente do estabelecido ciclo diurno destas variáveis. Entretanto, revelou-se que grande parte da variância do ozônio estava associada ao decréscimo de temperatura e aumento de velocidade do vento atribuídos ao transporte na escala sinótica. Visto que o transporte em escala sinótica desempenhou importante papel nas concentrações de ozônio, selecionou-se 76 dias com concentrações horárias de ozônio acima de 200 ug·m⁻³ para análise dos padrões sinóticos. Por meio dos dados de reanálise do projeto ERA-Interim do centro europeu de previsão do tempo (*European Centre for Medium-Range Weather Forecasts – ECMWF*), elaborou-se campos de anomalias para as variáveis: altura geopotencial, temperatura, temperatura do ponto de orvalho, umidade relativa, componentes zonal e meridional do vento e pressão, para os níveis de superfície, 850 hPa e 500 hPa. Verificou-se forte advecção de ar quente e seco proveniente do Norte da África, além de uma forte anomalia positiva de temperatura na região centro-norte da Espanha que associado a anomalia de ventos de Nordeste justificariam o transporte de ozônio e seus precursores para a região de Lamas d'Olo em Portugal. Com o modelo e trajetória rastrearam-se as trajetórias das parcelas de ar que chegaram a Lamas d'Olo durante os dias com altas concentrações. Baseada nas trajetórias destes eventos, aplicou-se uma técnica de agrupamento para resumir as quatro trajetórias principais percorridas por massas de ar relacionadas com altas concentrações de ozônio.

Um estudo similar ao desenvolvido por Carvalho et al. (2010) foi elaborado por Monteiro et al. (2012) também para a mesma região de Portugal com o objetivo de elucidar a origem e os processos envolvidos na formação do O₃ durante um episódio com concentrações de 350 ug·m⁻³. Para tal, empregou-se análise espectral cruzada no domínio da frequência e simulação numérica. Por meio de gráficos das concentrações dos poluentes monitorados (O₃, NO₂, SO₂ e PM₁₀) identificou-se que os picos das concentrações de todos os poluentes ocorreram em horários próximos, o que indicou a formação não local do ozônio, uma vez que o padrão horário dos poluentes SO₂ e PM₁₀ difere dos O₃ e NO₂. Outros resultados que corroboraram para tal conclusão foram: o pico de O₃ depois do horário de atividade fotoquímica máxima (entre 17 a 21 horas local); um aumento de 150 ug·m⁻³ de O₃ em apenas 1 hora; e a mudança brusca de direção do vento

nos horários de pico. Por meio de um modelo de trajetória verificou-se que as massas de ar que chegaram a Lamas d'Olo às 17 horas, passaram pela Espanha, vindo preferencialmente de Leste. Quanto a análise estatística, por meio da densidade espectral evidenciou-se três sinais mais intensos quanto a periodicidade das flutuações: 24, 12 e 8 horas respectivamente. Já a análise espectral cruzada foi utilizada com o objetivo de encontrar relações entre as concentrações de ozônio e variáveis meteorológicas. Estas análises mostraram que o sinal mais importante foi o de 24 horas, conseqüente do ciclo diurno. O sinal de 12 horas correlacionou-se com a intensidade da componente meridional do vento. Além disso, verificou-se que as flutuações diárias da componente zonal contribuíram para o decréscimo de concentração de O₃, enquanto as flutuações das 12 e 8 horas relacionadas com a brisa contribuem para o acréscimo das concentrações.

Já na costa oeste de Portugal, próximo a região de Aveiro, Evtugina et al. (2006) realizaram duas campanhas de monitoramento para investigar o ozônio troposférico. Campanhas estas que contemplaram medições de precursores, medições perfiladas de ozônio e parâmetros meteorológicos em três localidades. Um modelo de trajetória foi aplicado para averiguar as origens das massas de ar. Notou-se que durante o período de escoamento advindo do oceano, as concentrações aumentavam à medida que se adentrava continente, transportando poluentes primários da região mais urbanizada próximo ao litoral para o interior do continente, onde se tinha áreas florestadas com maiores emissões de COV biogênicos. E o contrário quando a origem da massa de ar era continental, em que os biogênicos foram transportados para a região mais urbanizada. As medidas perfiladas mostraram uma camada de inversão demarcada pela manhã tanto pela temperatura quanto pela concentração de O₃, onde as concentrações aumentavam com a altura. À tarde, a temperatura, umidade e O₃ mantiveram-se constantes até o topo da camada limite, o que caracterizou uma camada misturada e homogênea com a altura. Quanto aos precursores, entre os COV de origem antropogênica o de maior contribuição na formação de ozônio foi o isobuteno, já entre os biogênicos foi o isopreno. Os compostos aromáticos também contribuíram para a formação do ozônio. A contribuição aumentaram gradualmente na direção oceano-continente, que refletiu a contribuição natural das florestas.

Para a região costeira da Espanha, Caballero et al. (2007) estimaram a variabilidade espacial do ozônio troposférico por meio de um modelo simplificado. O modelo consistia em determinar uma equação para a concentração de ozônio em função da altitude e a

distância à costa. Para determinar a equação foram utilizados dados de cinco pontos de amostragens localizados em diferentes distâncias e altitudes em relação às fontes de emissão. Os locais de amostragens foram localizados próximos de zonas rurais e suburbanas, pouco afetadas pelo NO, que é responsável pelo consumo do ozônio. Assim, através dos coeficientes calculados de regressão linear múltipla, estimaram-se as concentrações de ozônio em outros pontos além dos cinco citados. Os resultados se mostraram satisfatórios, com desvios menores que 20 % e correlações superiores a 0,81.

Pires et al., (2008a e 2008b) realizaram um estudo em que empregaram-se Análise das Componentes Principais (ACP, sendo em inglês PCA) e Análise de Agrupamento (AA) para a gestão do monitoramento da qualidade do ar na Região Metropolitana do Porto em Portugal. Neste estudo, as técnicas estatísticas foram utilizadas na tentativa de otimizar a rede de monitoramento, isto é, identificar áreas da cidade com padrão similar de poluição atmosférica e localizar fontes de emissão. As opções métricas escolhidas para a técnica AA foi a distância euclidiana para intra-variância e Ligação Completa para a distância inter-cluster. Os resultados mostraram que há áreas caracterizadas por um mesmo padrão de poluição e coberta por muitas estações de monitoramento, sugerindo um gerenciamento ineficaz da rede. Segundo os resultados, o número de estações poderia ser reduzido pela metade. Os autores concluíram que as técnicas possuem imenso potencial para o gerenciamento do monitoramento da qualidade do ar e que a combinação das técnicas fornece uma abordagem prática para auxiliar a gestão dos recursos.

Lengyel et al., (2004) aplicaram os métodos PCA, *Multiple Linear Regression*—MLR, *Partial Least Squares*—PLS e *Principal Component Regression*—PCR para investigar o ozônio troposférico em Miskolc, a segunda maior cidade da Hungria. A PCA foi empregada primeiramente para reconhecimento de padrões e desvendar semelhanças entre variáveis e casos. As outras três técnicas (MLR, PLS e PCR) foram aplicadas em seguida objetivando a proposição de modelos que possam fornecer prognóstico do ozônio a curto prazo. Um cuidado óbvio tomado pelos autores porém negligenciado em diversos estudos foi a separação dos dados em períodos diurno e noturno. Por meio da PCA evidenciou-se dois grupos distintos separados pelo período do dia, enfatizando a importância de filtrar períodos de interesse quando se deseja investigar o ozônio. Visto que a ferramenta poderá favorecer padrões relacionados à variação no tempo (*e.g.* horário e sazonal).

5.2. Ásia

Zhang e Kim Oanh (2002) estudaram o O_3 e sua tendência na Região Metropolitana de Bangcoc. Variações mensais e diurnas de ozônio foram analisadas em relação às variações de seus precursores e condições meteorológicas por meio de observações. As EQAr's com menor frequência de excedências ao padrão nacional de qualidade do ar estavam mais próximas das principais vias de tráfego, consequência da reação envolvendo o O_3 e NO, que é mais eficiente nas proximidades das fontes. Nas EQAr's distantes das fontes a formação de O_3 foi favorecida pela reação com NO_2 e COV, que possuem "tempo de vida" maior (escala de horas). Além disso, observou-se anomalia positiva de altas concentrações de O_3 para um ano com muitas queimadas. Sazonalmente, as menores concentrações ocorreram no período úmido e as maiores no período seco, decorrente do escoamento de monção que traz ar seco e poluído da região mais continental. Na relação entre episódios críticos e condições meteorológicas, o padrão encontrado foi de pouca nebulosidade, baixa umidade relativa e maiores períodos de insolação. Avaliou-se também a relação das concentrações de NO_x e NMHC com as concentrações de O_3 , por meio de diagramas de isopleias e gráficos de regressão linear, considerando os máximos de concentração de NO_x e NMHC do início da manhã (4:00 - 6:00, antes do nascer do sol), e o incremento de O_3 (ΔO_3), determinado como a diferença entre o valor máximo durante o dia e o valor mínimo no início da manhã. Os resultados indicaram que a razão ótima de NO_x /NMHC para formação de ozônio é de 0,07.

Visando obter uma ferramenta para o prognóstico a curto prazo de O_3 troposférico no Kuwait, Abdul-Wahab et al., (2005) utilizaram dados de concentrações de sete poluentes (CH_4 , NMHC, CO, CO_2 , NO, NO_2 e SO_2) e parâmetros meteorológicos para construir modelos de regressão. Primeiramente os autores utilizaram a PCA para otimizar os padrões espaciais, remover variáveis independentes, redundantes e multicolinearidade, visto que, podem aumentar a variância dos coeficientes de regressão e consequentemente tornando os modelos de regressão instáveis. Além das duas técnicas mencionadas, os autores investigaram a relação entre as variáveis monitoradas por meio da Matriz de Correlação, e verificaram que as concentrações de ozônio estavam correlacionadas negativamente com NMHC, CO, CO_2 , NO, e NO_2 durante os períodos diurno e noturno. Baseado nos resultados da PCA os autores selecionaram as variáveis que melhor explicavam as componentes principais. Os autores ressaltaram que a transformação

logarítmica dos dados melhora substancialmente a performance do modelo obtido na Análise de Regressão Múltipla.

Jallad e Espada-Jallad (2010) avaliaram os níveis de ozônio e seus precursores para uma região populosa no Kuwait. Verificou-se que os picos dos precursores (NO₂ e NMHC) ocorreram em horários de maior congestionamento na região, as 8 e 21 horas local. Quanto ao ozônio, próximo das 13 horas, entretanto, outro máximo local ficou evidenciado durante a madrugada, na ausência da radiação solar. Os autores indicaram que este fenômeno pode estar associado a ausência de NO para destruir o O₃, sinergicamente com inversões térmicas que ocorrem na maior parte das noites e estando mais intensificadas no mesmo horário de pico do O₃, por volta das 4 horas local. Sazonalmente, as menores concentrações de O₃ ocorreram nos dias de inverno chuvoso, devido ao menor índice de radiação. As concentrações de NO₂ seguiram um padrão similar as de NMHC, com médias menores durante o verão (julho e agosto), enquanto nos demais meses se mantiveram altas. O O₃ apresentou comportamento oposto aos NO₂ e NMHC, com menores médias nos meses de novembro, dezembro, janeiro e fevereiro (outono e inverno) e as maiores em julho e agosto (verão). Segundo os autores a temperatura do ar observada nos períodos de outono e inverno e a alta umidade relativa, poderiam influenciar positivamente no consumo de O₃ e produção de NO₂. Os baixos níveis de NO₂ e NMHC durante o verão foi explicado pelo êxodo de moradores que deixam Kuwait todos os anos, diminuindo o tráfego e, conseqüentemente as emissões de poluentes primários.

Visando avaliar a sensibilidade do ozônio troposférico às concentrações dos precursores em Taiwan, Chen e Chang (2006) propuseram um indicador de transição ideal para determinar se o ozônio é mais sensível aos COV ou NO_x. Segundo os autores, a razão NO_Z⁷/NO_Y⁸, e as concentrações dos poluentes NO_Y e O₃ caracterizam a poluição atmosférica de uma determinada massa de ar, que quando utilizados em conjunto com um Indicador de Transição é possível obter equações relevantes. Assim, um modelo de qualidade do ar foi executado para quatro dias objetivando avaliar a distribuição espacial e temporal do ozônio e dos Indicadores de Transição propostos: PERO/HNO₃, PERO/NO_Z, H₂O₂/HNO₃, H₂O₂/NO_Z, H₂O₂/PAN, O₃/HNO₃, O₃/NO_Z e O₃/PAN. No qual

⁷ NO_Z = [NO_Y] - [NO_X]. Resultado da subtração entre NO_Y e NO_X

⁸ NO_Y - É o somatório dos óxidos de Nitrogênio (NO_X) mais todos os compostos produzidos pela oxidação de NO_X na atmosfera. Estão inclusos neste grupo: HNO₃, HONO, NO₃, N₂O₅, HNO₄, PAN, RONO₂, ROONO₂.

PERO inclui peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e peróxidos orgânicos (ROOH), e PAN inclui nitrato peroxiacetilo e análogos de ordem superior. O modelo foi executado para 25 combinações diferentes de emissões de COV e NO_x . Os indicadores propostos foram analisados apenas nas células de grade com concentrações de ozônio superiores a 60 ppb. A partir dos resultados das simulações construiu-se um gráfico com isopletas de O_3 sobrepostas por isopletas do indicador selecionado para que o Indicador ideal de Transição fosse selecionado. Os resultados obtidos para todas as células de grade mostraram que PERO/ HNO_3 e H_2O_2/HNO_3 são os melhores indicadores. Entretanto, como há uma dificuldade de se medir vários compostos PERO, os autores selecionaram o H_2O_2/HNO_3 como indicador ideal. A partir de então os autores construíram equações exponenciais de regressão para H_2O_2/HNO_3 e NO_x , aplicando em todas as células de grade sob diferentes concentrações de O_3 . A avaliação da sensibilidade do ozônio, mostrou que 73% das células de grade são mais sensíveis aos COV, 4% são mais sensíveis a NO_x e 23 % foram classificadas como dentro da faixa de transição.

Em Taipei, Taiwan, um fato interessante associado à qualidade do ar foi reportado e investigado por Chou *et al.*, (2006). Segundo os autores, as políticas de controle da qualidade do ar alcançaram resultados positivos quanto à diminuição das concentrações dos precursores do ozônio (NO_x e COV), contudo, os resultados não influenciaram positivamente nas concentrações de ozônio, pelo contrário, as concentrações médias aumentaram. Visando investigar as causas, os autores analisaram as tendências da razão de mistura de O_3 , NO_x e COV nesta região. Uma das estratégias propostas foi avaliar os compostos O_3 e NO_2 somados a fim de se obter uma melhor medida da real produção do ozônio, uma vez que o NO_2 é um potencial formador de O_3 . A partir de então, analisaram-se médias mensais de O_3 e “ $O_3 + NO_2$ ” para diferentes regiões, onde se verificou que as variações sazonais eram similares em todas as regiões. Entretanto, destacou-se que apesar das menores concentrações de O_3 ocorrerem na região urbana, há maior produção de oxidantes fotoquímicos que as demais, visto que as concentrações de “ $O_3 + NO_2$ ” para a região urbana eram maiores. Ademais, descobriu-se que o ciclo sazonal na zona urbana de Taipei é similar ao encontrado em Tóquio, com variação no ciclo sazonal do ozônio por consequência de fatores além da escala local. Para comprovar a hipótese, empregou-se um modelo lagrangiano e foi constatado que há transporte de ar poluído para o Leste da Ásia (Taipei e Tóquio) oriundo de massas de ar continentais associadas a sistemas frontais no inverno. Apesar das concentrações médias de 24 horas no inverno serem

maiores que as do verão, a frequência de picos durante o verão são maiores. Os autores afirmaram que: o aumento do ozônio é resultado da diminuição da destruição do O_3 pelo NO; e que os oxidantes totais " $O_3 + NO_2$ " permanecem constantes durante todo o período de observação utilizado, sendo correlacionadas as duas afirmações. Além disso, quando avaliado apenas as maiores concentrações de ozônio (percentil 95 e 90) nota-se um decréscimo desses máximos durante os anos estudados. E visto que a maior parte destes máximos ocorre no verão, ou seja, quando o escoamento proveniente do continente asiático é negligenciável, a avaliação dos percentis reflete melhor o status da produção fotoquímica local. De forma resumida, concluiu-se que: o aumento de O_3 foi resultado da diminuição de NO, o que se pode dizer que a diminuição de NMHC é mais efetiva no controle do ozônio que a de NO_x em Taipei; as taxas de oxidantes totais " $O_3 + NO_2$ " de fato foram reduzidas até certo ponto, quando ambas emissões de NO_x e NMHC também diminuíram. No entanto, o aumento de O_3 nas massas de ar provenientes do interior do continente asiático compensou a redução na produção fotoquímica e nivelou a tendência de longo prazo dos oxidantes totais.

Pudasainee et al. (2006) realizaram um estudo visando analisar as variações diurnas e sazonais do ozônio troposférico além de suas relações com NO_x e parâmetros meteorológicos em Katmandu, Nepal. Para a análise diária os autores construíram médias de oito horas (9 às 17 horas local) para cada dia. Verificou-se que durante o inverno as concentrações estiveram dentro dos limites estabelecidos pela Organização Mundial de Saúde (OMS), que é de 60 ppb. Quanto a variação diurna no inverno, os picos de NO, NO_2 e O_3 ocorreram em 7 as 9 horas, 9 a 11 horas e 12 as 15 horas respectivamente. Um segundo pico durante a noite ocorreu para NO e NO_2 entre 19 as 21 horas, porém, sendo o pico da manhã mais elevado. Verificaram-se também diferenças nas concentrações médias dos poluentes entre os dias de semana, finais de semana e um período de greve. Notou-se que as concentrações de O_3 foram maiores para o período de greve, seguido pelos finais de semana e por último dias úteis. Enquanto o contrário foi visto para NO e NO_2 , com concentrações menores nos períodos de menos atividades. Indicando que a diminuição de NO em períodos de menores atividades afeta a destruição de O_3 .

Um estudo realizado em Tianjin, uma região populosa da China, foi elaborado por Bian *et al.* (2007) visando compreender os possíveis impactos dos aerossóis na concentração do ozônio. A região é caracterizada por apresentar baixa visibilidade devido às altas concentrações de aerossóis, que por sua vez influencia significativamente o

balanço radiativo terrestre. Sabendo que a radiação UV que chega à superfície é afetada principalmente pela presença de nuvens e secundariamente pela concentração de aerossóis, buscou-se separar os efeitos das nuvens e da presença de aerossóis no fluxo de radiação UV. Para tal, os autores investigaram um período de sete dias, caracterizado por condições sinóticas persistidas (com ausência de nuvens) e alta variabilidade nas concentrações de PM₁₀, pareando o fluxo de radiação UV com a concentração de PM₁₀, para os períodos diurnos. Constataram-se uma não correlação entre essas informações. Para confirmar, analisou-se um dia com baixas concentrações de ozônio e outro com altas concentrações, sendo que enquanto o O₃ é correlacionado com UV nos dois dias, não é correlacionado com o PM₁₀. As razões entre os períodos de alta e baixa concentrações de ozônio para o fluxo de UV, O₃ e PM₁₀ foram de 3,0, 3,0 e 0.45, respectivamente. Os autores concluíram que a redução do fluxo de UV entre os dois dias analisados resultou da alta concentração de aerossóis sobre Tianjin, que por sua vez implicou em redução de aproximadamente 70% nas concentrações de O₃.

Outro estudo desenvolvido para a China (Wang *et al.*, 2014) avaliou os efeitos da variação diária do ozônio troposférico na região metropolitana de Beijing–Tianjin–Hebei, caracterizada por padrões de qualidade do ar que são frequentemente excedidos. Dez EQAr's foram utilizadas monitorando os poluentes PM₁₀, PM_{2.5}, O₃, NO, NO₂, NO_x, SO₂ e CO em tempo real, sendo uma delas equipada com sensores meteorológicos em uma torre de 325 m de altura. Todas as estações se encontravam distantes das principais fontes pontuais de emissão. Os autores definiram o efeito fim de semana percentual como a razão: $W / \text{dia de semana}$. A diferença W , é a concentração média de ozônio da quarta, quinta e sexta-feira menos a concentração média de sábado, domingo e segunda-feira, considerou-se apenas as concentrações do período diurno. A análise dos resultados indicou uma clara periodicidade significativa na variação diária da concentração do ozônio troposférico, com uma menor concentração de ozônio a partir de quarta-feira até sexta-feira (dias da semana) e maior concentração de sábado a segunda-feira (fim de semana). A análise do NO_x também mostrou um ciclo diário definido, com os máximos ocorrendo durante a semana, e os mínimos nos finais de semana. Sugerindo que a reação de consumo do O₃ pelo NO tem influência fundamental na regulação do ozônio sobre a região. Por meio dos dados medidos na torre, constatou-se que as concentrações de ozônio aumentam com a elevação, entretanto, o efeito fim de semana decai, pois a variabilidade das concentrações durante a semana diminui com a altura. No caso do NO_x a

variabilidade e as concentrações aumentam à medida que se aproxima da superfície. Este resultado também sugere que transporte do ozônio estratosférico tem influência significativa na concentração do ozônio troposférico, sinergicamente isso também reforça a hipótese de que a relação entre NO_x e formação de ozônio pode ser inversa, através da diminuição de NO. A correlação dos níveis de concentração em cada site com o nível das atividades humanas revelou que a menor redução de compostos orgânicos voláteis (no caso usou-se o CO como referência) e a maior redução nas concentrações de NO_x no fim de semana podem levar a valores superiores na relação COV/ NO_x , o que pode aumentar a eficiência da produção de ozônio em áreas com regime limitado de COV. Além disso, observou-se um ciclo semanal claro na concentração de aerossóis finos, com valores máximos ocorrendo nos dias de semana e os mínimos nos fins de semana. Esse ciclo é mais destacado quando se trata de $\text{PM}_{2.5}$, devido a sua maior associação com as atividades humanas. As concentrações mais elevadas de aerossóis durante a semana podem reduzir o fluxo de radiação UV por dispersão ou absorção, o que leva a uma diminuição na eficiência de produção de ozônio. Um significativo ciclo semanal da radiação UV consistente com a concentração de aerossóis foi descoberto na torre meteorológica de Beijing, validando a hipótese.

Na região de Kanto no Japão, a mais desenvolvida do País, também são investigados os processos de formação do ozônio. Neste sentido Ooak et al., (2011) investigaram a influência das condições meteorológicas nos níveis de ozônio em Kanto. Segundo o estudo, houve diminuição nas concentrações da maioria dos poluentes nos últimos anos, devido principalmente a aplicação de normas de controle de exaustão de gases em indústrias e automóveis. No entanto, as concentrações dos oxidantes fotoquímicos não diminuíram, ao contrário, o número de dias com concentrações alarmantes de ozônio aumentaram, principalmente no verão. Para investigar o fenômeno, primeiramente adotou-se uma abordagem estatística a fim de analisar a relação entre os níveis de ozônio no verão e as variações das condições meteorológicas de longo prazo (1985 a 2005). Os padrões meteorológicos foram examinados através de simulação numérica, que detalharam a formação de ozônio sobre condições de Ilha de Calor Urbana. Nesta análise utilizou-se um modelo de regressão linear múltipla, sendo possível prever como a concentração de ozônio depende dos fatores meteorológicos de longo prazo. Dados de 34 EQAr's e uma estação meteorológica foram utilizadas para compor a média das concentrações máximas diárias de ozônio (variável predita pelo modelo de regressão),

média da temperatura máxima diária e média da velocidade do vento (variáveis independentes do modelo de regressão) durante o período de verão. O experimento numérico foi realizado por meio do sistema acoplado de modelagem da qualidade do ar MM5/CMAQ, para o período de 12 a 15 de agosto de 2005, período este que se caracterizou por registrar as maiores concentrações de ozônio na região de estudo. Os resultados obtidos mostraram que há forte relação entre as variações meteorológicas e as variações nas concentrações do ozônio. Uma vez que 84% das variações do pico de ozônio estiveram relacionadas com as variações das médias diárias de temperatura e das intensidades dos ventos. Além disso, constatou-se que enquanto as altas concentrações de ozônio na região urbana estão diretamente relacionadas com a deposição do ozônio oriundo de camada mais altas da atmosfera, nas regiões rurais o papel da química e do transporte advectivo (brisa marítima) são predominantes para as altas concentrações, efeitos estes que exercem influência negativo nas áreas urbanas.

Wang et al. (2018) empregaram cinco técnicas combinadas afim de identificar redundâncias na rede de monitoramento de um cidade chinesa: Análise de Correlação, Análise das Componentes Principais, Método de Associação, Análise de Agrupamento e Análise de Correspondência. A Análise de Correlação foi utilizada para verificar se potencialmente haveria estações redundantes avaliado a correlação de cada poluente entre as EQAr's, visto que as correlações eram altas aplicou-se a PCA e Métodos de Associação para indicar as estações redundantes e por último a Análise de Agrupamento foi utilizada para determinar as estações que mais representam as redundantes indicadas. Por último *correspondence analysis* foi empregada para verificar a representatividade das estações. Como fruto do estudo, dentre as 13 EQAr's que monitoraram seis poluentes (*i.e.* SO₂, PM_{2.5}, PM₁₀, O₃ e CO) durante o ano de 2016, os autores identificaram três EQAr's redundantes.

5.3. Oceania

Diante do cenário preocupante imposto pelas elevadas concentrações de ozônio na região metropolitana de New South Wales, Austrália, Duc et al., (2018) avaliaram a contribuição de diversas fontes de emissão nas concentrações de ozônio por meio da modelagem do transporte e cinética química do ozônio. Constatou-se que as emissões de

COV contribuem significativamente para as concentrações médias e máximas de ozônio no Noroeste de Sydney. Depois do comércio e uso doméstico, as usinas de geração de energia elétrica foram consideradas a próxima maior fonte antropogênica contribuinte para as concentrações máximas de ozônio no noroeste de Sydney. No entanto, no sudoeste de Sydney, além de fontes comerciais e domésticas, os veículos foram os que mais contribuíram para os níveis máximos de ozônio, seguidos por fontes biogênicas.

Um outro estudo interessante foi o realizado para a região metropolitana de Sydney durante um grande episódio de incêndio florestal (ARYAL et al., 2018). A análise do material particulado monitorado ao redor da zona de incêndio mostrou que as concentrações de PM_{10} e $PM_{2.5}$ aumentaram em mais de 200% e permaneceram altas por uma semana. Constatou-se que durante o período de pico do incêndio, as concentrações de SO_x , NO_x e O_3 aumentaram em 52%, 29% e 42%, respectivamente, acima dos níveis habituais registrados na região metropolitana de Sydney. Por meio da técnica Análise de Agrupamento os autores encontram fortes relações entre as concentrações de NO_x e material particulado quando a atmosfera de Sydney foi impactada pelo o incêndio, além de uma forte relação positiva entre o $PM_{2.5}$ e ozônio.

Utilizando dados de monitoramento e análises estatísticas simples, Adeeb e Shooter (2004) investigaram o ozônio em Auckland, Nova Zelândia. Os autores verificaram que o efeito do NO_x sobre as concentrações de O_3 era distinto entre os locais de monitoramento. Onde episódios de elevadas concentrações de ozônio parecem ter sido gerados localmente ou por meio de precursores transportados de sudoeste. Os autores evidenciaram que um dos motivos pelos quais as concentrações de ozônio em Auckland são geralmente inferiores à outras no mundo é a mistura do ar poluído da cidade com o ar limpo da costa oeste. Uma segunda característica citada foi a interação entre as partículas de sal marinho e o ozônio, onde reações entre os compostos do sal marinho e NO_2 desfavorecem a produção do ozônio.

5.4. América do Norte

Regiões na América do Norte também vem estudando o ozônio em detrimento dos diversos episódios de má qualidade do ar relacionados a este poluente. Uma destas regiões é a metropolitana de Toronto, Canadá. Que mesmo com esforços na tentativa de diminuir

as emissões de precursores de ozônio, não verificou-se nenhuma melhora significativa nas concentrações de ozônio ao nível do solo, onde o padrão nacional é excedido com frequência (HURYN e GOUGH, 2014). No sentido de buscar explicações para tal fenômeno, Huryn e Gough (2014) se propuseram a estudar a variabilidade do ozônio entre os dias da semana, uma vez que há uma significativa diferença entre as concentrações de precursores entre finais de semana (sábado e domingo) e os demais dias. Como resultado, os autores descobriram que mesmo com a drástica diminuição das concentrações de precursores nos finais de semana, os níveis de NO_x ainda se mantinham saturados, o que conseqüentemente mantinham também os concentrações de ozônio nos mesmos patamares.

Com o objetivo de entender a influência de grandes aglomerados urbanos na qualidade do ar regional, um estudo foi proposto por Bereitschaft (2008) para uma extensa área urbanizada entre os estados da Carolina do Norte e Carolina do Sul nos EUA, em que explorou-se a distribuição espacial e temporal do ozônio troposférico considerando dez anos de dados de monitoramento. Neste estudo o autor verificou que os precursores emitidos por fontes móveis influenciavam mais as concentrações de ozônio do que os emitidos por fontes fixas. Por meio de uma ferramenta do tipo SIG(Sistema de Informação Geográfica) elaborou-se interessantes mapas que auxiliaram na visualização da distribuição do ozônio troposférico, em que uma das conclusões obtidas foi de que há transporte de precursores e do próprio ozônio entre as bacias aéreas da região.

Apesar dos esforços para reduzir as emissões de NO_x , as concentrações de ozônio no nível do solo ainda excedem com frequência o padrão de qualidade do ar nas cidades americanas, além de estudos projetaram um futuro aumento na formação de O_3 devido às mudanças climáticas globais (JING et al., 2014). No objetivo de compreender melhor esta problemática, Jing et al., (2014) examinaram a resposta horária do O_3 durante os verões aos controles de emissão e mudança de temperatura na cidade de Chicago, EUA. Por meio de análises estatísticas simples das observações de ozônio, precursores e variáveis meteorológicas, os autores descobriram que a meteorologia explica cerca de 53% da variação do O_3 em Chicago. Os dados apresentados no estudo evidenciaram que enquanto as emissões de NO_x diminuíram constantemente durante nove anos em Chicago, as concentrações de COV dobraram. Conseqüentemente os autores sugerem que a produção de O_3 tornou-se mais sensível aos COV limitada quanto ao NO_x . Associado a este resultado os autores indicam que uma atenção deve ser dada à melhoria dos inventários

de COV. Além disso, o clima mais quente também foi apontado como responsável pelo aumento da tendência do ozônio na região.

5.5. América Latina

Depois de registrados concentrações de ozônio em níveis de emergência em até 177 dias por ano na Cidade do México entre 1990 a 1992, diversos estudos e políticas foram propostas para melhorar os índices de saúde (KLAUS et al., 2001). Um destes estudos foi proposto por Klaus et al. (2001), que estudaram a variação espacial e temporal do ozônio e suas relações com os parâmetros meteorológicos na Região Metropolitana da Cidade do México por meio da ACP. A partir dos resultados obtidos os autores indicaram significativa relação do vento com as altas concentrações ozônio.

Gramscha et al. (2006) examinaram a tendência dos poluentes atmosféricos PM_{10} e O_3 em Santiago do Chile, além de avaliar a disposição da rede de estações da qualidade do ar. Para o estudo, os autores se valeram dos dados do ano de 2000 da rede de monitoramento de Santiago, composta por oito EQAr's equipadas com instrumentos meteorológicos. Os resultados mostraram que os níveis de concentração têm um ciclo sazonal definido, com PM_{10} sendo maior no inverno e o O_3 no verão. As estações de monitoramento registraram um pico de PM_{10} às 08:00 horas local, que indica a influência do tráfego pela manhã na ida ao trabalho. Além disso, um pico de PM_{10} às 00:00 horas local ficou evidenciado no inverno em todas as estações de monitoramento, relacionado com o decréscimo da velocidade do vento e a menor espessura da camada de inversão. Fato este que só não foi observado na estação de maior altitude, com o topo da camada de inversão abaixo do nível da estação. Os resultados para O_3 mostraram tendência similar ao da radiação UV. Na avaliação da disposição espacial da rede de monitoramento empregou-se a técnica Análise e Agrupamento. Os resultados mostraram que mesmo para dois poluentes com ciclos distintos, constatou-se que a cidade de Santiago pode ser dividida em quatro grandes áreas com diferentes padrões, devido à topografia e condições meteorológicas.

Para a RMRJ alguns estudos também foram elaborados com o objetivo de se criar um diagnóstico da qualidade do ar. Carvalho (2006) investigou as relações da meteorologia e óxidos nitrogenados com o ozônio troposférico. Neste estudo foram

utilizadas quatro EQAr's: duas no município do Rio de Janeiro, localizadas nos bairros centro e Jacarepaguá; e duas na Baixada Fluminense, nos municípios de Nova Iguaçu e Belford Roxo. Como metodologia, empregaram-se análises do comportamento médio anual das concentrações; análise da variação diurna das concentrações para cada dia da semana; avaliações anuais, mensais, e diurnas por dia da semana por meio de comparações entre a razão NO_2/NO com as concentrações O_3 ; análise dos regimes de ventos e as concentrações dos poluentes por meio de rosas dos ventos e de poluição, com o intuito de avaliar a relação entre o transporte advectivo dos poluentes estudados; e por último a aplicação da técnica Mineração de Dados (*Data Mining*) para estabelecer uma hierarquia de relações entre os dados meteorológicos e de qualidade do ar. Na análise sazonal, constatou-se que os maiores valores mensais de ozônio ocorrem no período de agosto a fevereiro, enquanto os menores de março a julho. Verificou-se também forte correlação entre as concentrações horárias de ozônio e a razão NO_2/NO para todas as estações de qualidade do ar e anos avaliados, o que indica notória dependência das concentrações de ozônio a estes precursores. A análise por dia da semana mostrou que enquanto as concentrações de ozônio são maiores nos finais de semana, as de NO e NO_2 são menores, e o contrário ocorre nos dias úteis. Na avaliação horária, as menores concentrações de ozônio corresponderam aos horários onde as máximas concentrações de NO foram verificadas, ou seja, na hora da saída para o trabalho pela manhã. As maiores concentrações médias horárias ocorreram às 15:00 horas local. A partir da análise estatística, verificou-se também que as concentrações de ozônio são inversamente correlacionadas com a umidade relativa, e que estas duas variáveis apresentam ciclos, amplitudes e variabilidades semelhantes.

Um estudo mais recente para a RMRJ foi elaborado por Silva Moraes (2013). Neste estudo realizou-se um diagnóstico dos níveis de concentração de ozônio na Bacia Aérea III da RMRJ, durante o período de 2001 a 2012. Avaliou-se a disponibilidade e representatividade das bases de dados de ozônio; a frequência e duração das ultrapassagens ao padrão de qualidade do ar; a variação anual, sazonal e horária da concentração média de ozônio; o perfil das faixas de concentrações médias anuais, sazonais e horárias de ozônio pré-definidas pelo Índice de Qualidade do Ar. No estudo utilizou-se registros médios horários do poluente ozônio monitorados continuamente por estações automáticas distribuídas na RMRJ administradas pelo INEA e SMAC. Dentre as estações operadas e gerenciadas pelo INEA, um total de oito estações foram

selecionadas e estão dispostas entre os municípios do Rio de Janeiro (2), Nova Iguaçu (1) e Duque de Caxias (5), respectivamente: Centro-INEA e Jacarepaguá; Nova Iguaçu; Campos Elíseos, Jardim Primavera, Pilar, São Bento e Vila São Luiz. Das estações administradas pela SMAC quatro foram selecionadas, e estão instaladas em Copacabana, Tijuca, Centro-SMAC e São Cristóvão. Constatou-se que existe um significativo comprometimento na qualidade das medições realizadas nas estações gerenciadas pelo INEA, principalmente nas mais antigas, quando comparada com as gerenciadas pela SMAC. Quanto às concentrações de ozônio, verificou-se que o pior cenário dentre as estações avaliadas ocorreu nas estações localizadas no município de Duque de Caxias. Com exceção da estação Copacabana, a mais próxima do litoral, todas apresentaram ultrapassagens ao padrão de qualidade do ar estabelecido pela Resolução CONAMA 03/90. As maiores concentrações foram registradas nos meses de verão, entre as 11:00 e 15:00 horas local.

Leoni et al. (2017), aplicaram três técnicas estatísticas multivariadas, Matriz de Correlação, PCA e Análise de Agrupamentos (critério de Ward) sobre um conjunto de dados coletados por uma EQAr entre julho e outubro de 2011, no bairro da Gávea, na cidade do Rio de Janeiro. Neste estudo os autores avaliaram as variáveis NO₂, NO, CO, O₃, velocidade escalar do vento, radiação solar global, temperatura e umidade relativa. Foram desconsiderados os dias chuvosos, finais de semana e período noturno da análise. Nos resultados obtidos pela Matriz de Correlação e PCA constatou-se que existe uma relação forte entre o vento e o O₃, sugerindo que parte significativa do O₃ ali encontrado pode ser oriundo de outras localidades. A análise de agrupamentos foi aplicado sobre as variáveis, e assim como a PCA, indicou uma significativa relação entre NO₂, NO e CO, sugerindo que na localidade estes poluentes são da mesma origem, isto é, veicular visto às características locais. Um agrupamento também foi verificado entre as variáveis O₃, velocidade do vento, temperatura e radiação. A umidade relativa não se correlacionou fortemente com nenhuma variável nas três técnicas aplicadas.

Visando avaliar a influência das emissões veiculares nas ilhas Ilha do Governador (características urbanas) e Paquetá (características rurais), localizadas na Baía de Guanabara, RMRJ, Gioda et al. (2018) aplicaram algumas técnicas estatísticas multivariadas, dentre elas a PCA, Matriz de Correlação e Boruta, sobre dois anos de dados (2012 e 2013) de monitoramento meteorológico e da qualidade do ar. Os resultados da PCA para a Ilha de Governador indicaram que NO, NO₂, NO_x, CO e xylenos são oriundas

de um mesmo tipo de fontes emissoras. O ozônio tem possível ligação com a velocidade do vento, como também observado na matriz de correlação. Para a Ilha de Paquetá, o ozônio apresentou-se relacionado com NO_x e CO, além do etil-benzeno relacionado com temperatura e radiação solar, indicando possível fonte de evaporação. Nos outros resultados verificou-se que os níveis de Hidrocarbonetos foram similares nas duas ilhas, mesmo com níveis de urbanização significativamente diferentes. Supreendentemente, os níveis de O_3 foram até 1,5 vezes maiores em Paquetá. Que segundo os pesquisadores, a resposta pode ser explicada pelas razões HCT/ NO_x e NO_x/NO muito mais altas em Paquetá.

Assim como na RMRJ a Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) apresenta problemas de qualidade do ar no que se refere às concentrações de ozônio. E neste sentido estudos também têm sido desenvolvidos para esta região no objetivo de se investigar os ingredientes que mais contribuem na formação e destruição do ozônio.

Um destes estudos foi desenvolvido por Alvim (2013), que por meio de amostragens de COV e ensaios de emissões veiculares no percurso urbano, determinou os fatores de emissão de poluentes e obteve o conhecimento de quais COV são mais importantes para a formação do ozônio na cidade de São Paulo. Para investigar os principais COV precursores de O_3 são emitidos por veículos movidos a etanol, gasolina e diesel, utilizou-se a escala de incremento de reatividade (IR) calculada por meio do modelo de trajetórias OZIPR (*Ozone Isopleth Package for Research*) em conjunto com o mecanismo químico SAPRC (*Statewide Air Pollution Research Center*). Os resultados das amostragens mostraram forte correlação entre os COV totais e CO, exceto pela manhã durante o horário de tráfego intenso, que segundo a autora, neste período a velocidade dos veículos diminui, acarretando diferença no regime do motor. Que denota emissões de COV com origem antrópica na estação avaliada. Em campanhas realizadas os anos de 2006 e 2008, as distribuições de massa por classe dos COV mostraram que os alcanos representam 50 % e 49 % do total dos COV, 26 % e 28 % para os alcenos, 16 % e 14 % para os aromáticos, aldeídos 7 % e 7 % e alcadienos 2 % e 1 %, respectivamente. Uma outra campanha realizada entre 2011/2012, mostrou que depois do etanol, os formaldeídos e acetaldeídos são os COV mais encontrados na RMSP. As maiores concentrações dos compostos ocorreram durante os meses de inverno. Em uma análise de sensibilidade com o modelo OZIPR, investigou-se o impacto da diminuição das emissões veiculares (CO, NO_x e COV) na concentração de O_3 . De maneira geral, os resultados

indicaram que a diminuição de CO e COV levaria a diminuição de O₃, enquanto a diminuição de NO_x levaria aumento na concentração do poluente. Quanto ao incremento de reatividade, o grupo dos aldeídos representaram 32,7 % da capacidade de formação de ozônio, aromáticos 25,4%, alcenos, 22,5 %, alcanos 17,5 % e alcadienos (isopreno) 1,9 %. Considerando a capacidade de formar ozônio multiplicado por sua concentração na atmosfera, o acetaldeído foi responsável pela formação de 61,2 % do ozônio na atmosfera da RMSP. Os aldeídos foram responsáveis por 74 % da formação de ozônio na atmosfera, seguido dos aromáticos 14,5 %, os alcenos 10,2 %, os alcanos 1,3 % e alcadienos (isopreno) 0,03%.

Quanto à contribuição relativa de cada tipo de veículo/combustível na formação de ozônio, as emissões dos COV por veículos a gasolina contribuem em 50 % na formação de ozônio. Apesar dos veículos a diesel representarem apenas 5 % da frota, este tipo de veículo é responsável por 12 % da formação de ozônio, devido a maior emissão de formaldeído, do que veículos a etanol e gasolina. As motos contribuem em 15% para formação de ozônio. Considerando a emissão de cada composto e o número de veículos de cada classe estudada, os aldeídos foram os principais precursores de O₃ representando 55,6% os aromáticos representaram 22,8 %, seguido por alcenos 18,1 %, alcanos 3,1 % e alcadienos 0,4 %. Os veículos a diesel contribuíram com 59% do formaldeído para a formação de ozônio. Na frota a etanol o composto que mais contribuiu como precursor deste poluente é o acetaldeído, representando 42 %.

6. Estratégia Metodológica

Conforme verifica-se na revisão bibliográfica, os recentes estudos propostos pela comunidade científica, se apoiam em sua maioria, em conjuntos de metodologias combinadas estrategicamente de maneira que se complementam entre si, que fornecem resultados exitosos no entendimento dos processos e mecanismos fonte-sumidouro do ozônio troposférico.

As estratégias empregadas vão desde a análise simples de dados já monitorados, às modelagens mais complexas que envolvem uma gama de inputs e a representação dos processos dinâmicos, termodinâmicos e físico – químicos que ocorrem na atmosfera como, p. ex.: informações sobre a localização, tipologia e fatores de emissão das fontes dos poluentes atmosféricos primários; mecanismo cinético de reações químicas, modelos paramétricos de turbulência, equações de conservação de massa, quantidade de movimento e calor; condições de contorno e iniciais para o campo de vento, temperatura e concentração das espécies; base de dados de topografia, uso do solo e cobertura vegetal. Uma linha muito importante de estratégias é norteadas por campanhas, que envolvem medições das variáveis de interesse como: os poluentes, seus precursores, parâmetros meteorológicos e etc. em locais específicos. Quando bem planejadas e dotadas de recursos, as campanhas podem gerar dados experimentais que, contribuem para o maior entendimento do fenômeno da poluição atmosférica. No entanto, destaca-se que campanhas são geralmente muito custosas, há uma dependência de recursos nem sempre disponíveis, como por exemplo equipamentos, instrumentos e sensores para a medição de variáveis como o intensidade e direção do vento, temperatura, umidade, pressão e concentração dos poluentes na região de estudo. Quando possível, a realização das campanhas acabam limitadas quanto à abrangência temporal e/ou espacial.

Neste sentido, busca-se para o presente estudo uma investigação fundamentada em um conjunto de estratégias metodológicas suportadas por: técnicas estatísticas multivariadas (*i.e.* Análise das Componentes Principais, Matriz de Correlação e Análise de Agrupamento), modelos matemáticos simplificados, além de modelagem computacional da dispersão de poluentes. Quando combinadas, podem fornecer respostas confiáveis tanto para problemas locais quanto generalizados, cujas ferramentas empregadas são menos onerosas.

Cada estratégia metodológica é empregada a fim de atender os objetivos gerais e específicos, entretanto, também fornece informações adicionais específicas inerentes ao método utilizado. A seguir são apresentados de forma resumida as ferramentas e os respectivos objetivos diretos e indiretos a serem alcançados.

- **Análise de Agrupamento:** (1) determinar regiões homogêneas dentro RMRJ cujas localidades seguem padrões similares quanto à produção/consumo de ozônio; (2) redução e otimização das análises quanto ao número de estações de monitoramento da Qualidade do Ar; (3) propor uma nova configuração otimizada para a distribuição espacial da rede de monitoramento da qualidade do ar na RMRJ, podendo ser utilizada para outras regiões de estudo.
- **Diagnóstico das concentrações do ozônio e precursores:** (1) quantificar e diagnosticar as regiões homogêneas mais degradadas quanto às concentrações de ozônio e precursores; (2) avaliar subjetivamente a relação produção/consumo do ozônio em vista dos quantitativos dos principais precursores e com base nas observações das variáveis meteorológicas e em cada região homogênea.
- **Matriz de Correlação:** (1) verificar a relação entre os níveis de concentração de ozônio nas proximidades da superfície, seus principais precursores e as condições atmosféricas, com base nas informações meteorológicas de vento, temperatura e umidade, visando determinar os principais fatores locais que governam o mecanismo de cinética química do ozônio local.
- **Análise das Componentes Principais:** (1) indicar o efeito de produção/consumo de cada precursor em cada região homogênea; (2) identificar as principais fontes emissoras relacionadas aos precursores do ozônio em cada região homogênea;
- **Modelagem fotoquímica simplificada:** (1) avaliar para cada região homogênea a hipótese de regime foto-estacionário para a concentração do ozônio para longos períodos; (2) auxiliar na hierarquização da importância dos precursores na formação/consumo do ozônio em cada região homogênea.
- **Modelagem da dispersão dos precursores:** (1) simular a dispersão dos precursores biogênicos e antropogênicos do ozônio, de modo que se avalie o transporte advectivo destes intra/entre as distintas regiões homogêneas da RMRJ; (2)

hierarquizar as principais fontes emissoras antropogênicas relacionadas aos precursores do ozônio em cada região homogênea (complementação à ACP); (3) avaliar a influência do sistema de brisa terra/mar no mecanismo de dispersão dos precursores de ozônio.

Na Figura 9 apresenta-se o fluxograma metodológico para a investigação dos fatores contribuintes para o processo de formação/consumo do ozônio troposférico, assim como as respectivas ferramentas e materiais envolvidos em cada uma delas.

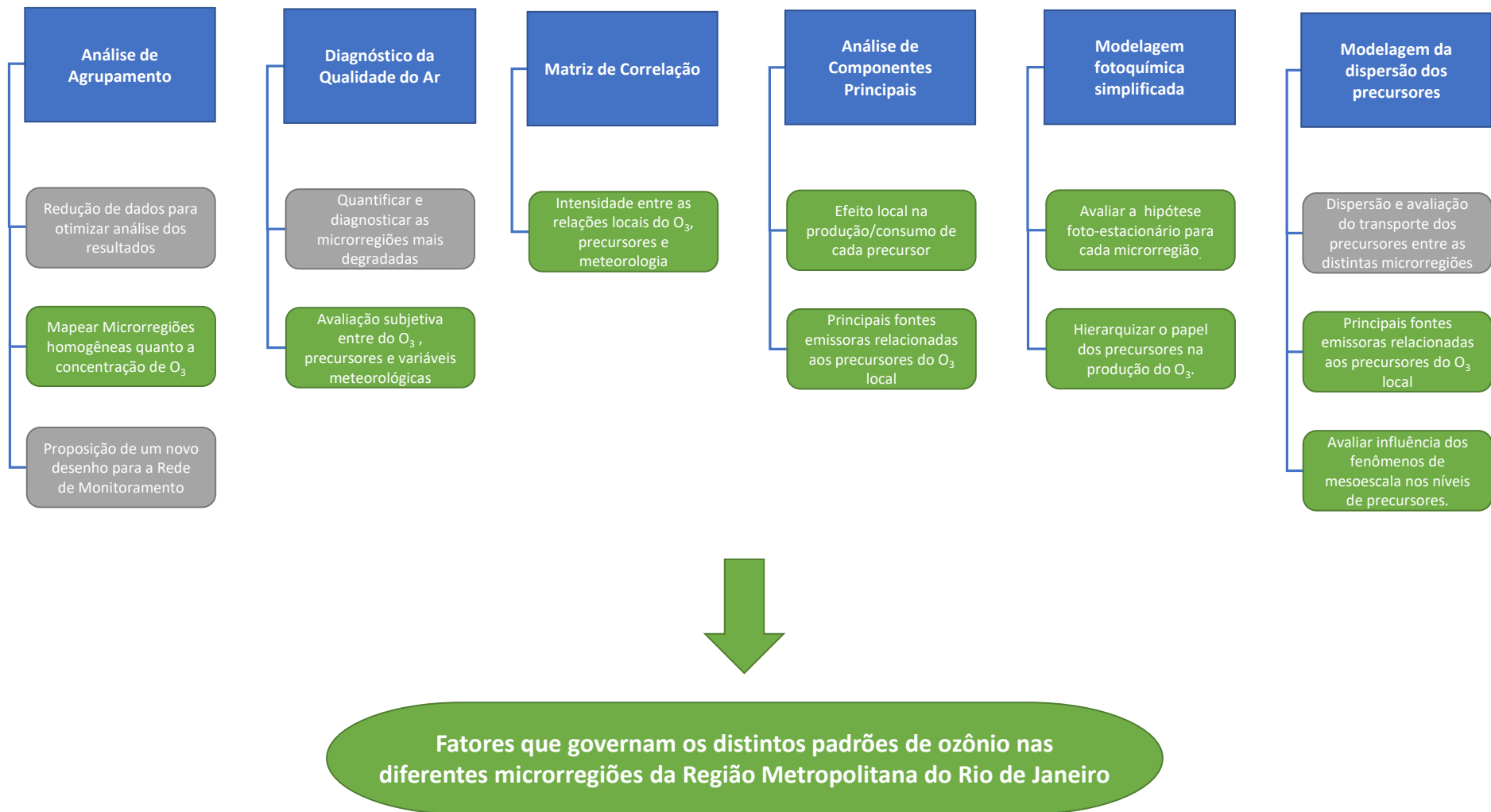


Figura 9: fluxograma esquemático das estratégias metodológicas e suas relações com os objetivos do estudo.

6.1. Análise de Agrupamento

Conforme mencionado na Caracterização da Região, no que se refere a rede de estações de monitoramento da qualidade do ar presente na RMRJ, pode-se dizer que é significativamente numerosa se compararmos às outras RM's do Brasil (IEMA, 2014). A análise individual de todas as EQAr's da RMRJ é uma tarefa árdua, extensiva e provavelmente pode resultar em muita informação redundante. De maneira a simplificar a análise de todo o volume de dados produzidos nas EQAr's, propõe-se aplicar a técnica Análise de Agrupamento (do inglês, *Cluster Analysis*) que proporcionará o agrupamento de estações com informações similares, de forma que seja possível reduzir a análise dos dados por grupos sem perda de informações essenciais. Os agrupamentos definidos serão considerados em todas as demais estratégias a fim de reduzir e otimizar as análises dos respectivos resultados. Esta estratégia metodológica possibilitará definir quais regiões homogêneas (representadas por agrupamentos de EQAr's) se caracterizam pela similaridade (ou dissimilaridade) entre si quanto aos padrões das concentrações de ozônio, isto é, que respondem à processos iguais (ou diferentes) relacionados à sua produção (consumo). A Análise de Agrupamento aqui empregada propõe uma classificação hierárquica entre os elementos avaliados segundo o grau de similaridade por meio de uma métrica qualitativa. Por exemplo, regiões onde o ozônio está limitado pela disponibilidade de precursores podem ser reunidas dentro de um mesmo grupo, assim como regiões limitadas pelas condições meteorológicas podem ser reunidas em outro agrupamento.

Outra finalidade da Análise de Agrupamento é de cunho prático para os gestores da qualidade do ar. Diante do alto custo de aquisição e manutenção de uma estação completa de monitoramento da qualidade do ar, aproximadamente US\$ 390.000,00 dólares por um ano (FRONDIZI, 2008), é inviável adquirir e manter uma quantidade de estações que represente a qualidade do ar de cada bairro, por exemplo. Porém, através de estudos é possível otimizar uma rede com um número suficiente de estações que representem regiões com características homogêneas e que se adeque as limitações econômicas desta região. Associado a este fato, a atual escassez de investimentos e recursos na área, muitas EQAr's ficam inoperantes por longos períodos e até mesmo são desativadas. É neste sentido que a técnica pode fornecer informações valiosas para um redimensionamento da

rede de estações, em que as redundantes podem ser desativadas sem ônus para a gestão da qualidade do ar, e conseqüentemente, aumentando a disponibilidade de recursos para manutenção de outras EQAr's e/ou até mesmo para o monitoramento em áreas ainda não monitoradas.

É importante destacar que a técnica de agrupamento descarta qualquer horário que não possua todas as observações, isto é, em um determinado horário avaliado é necessário que todas as EQAr's consideradas possuam observações válidas. Essa característica da técnica implica que, quanto maior o número de estações consideradas, maior a probabilidade de descarte de um determinado horário na análise. No presente estudo, quando consideradas todas as EQAr's fixas com monitoramento de ozônio na RMRJ, constata-se que não há nenhum horário em que todas as EQAr's possuem registros concomitantemente. Por esta razão e a fim de garantir um equilíbrio entre o número de EQAr's e registros válidos, descartou-se as EQAr's com menos registros e anos de análise. Baseado na análise de percentuais de dados presentes (Tabela 3) considerou-se apenas as EQAr's cujos dados válidos fossem iguais ou superiores à 80% referente ao ano de 2015, ano este com o maior número de observações válidas. Como consequência deste filtro, um total de 36 EQAr's foram consideradas na Análise de Agrupamento.

A implementação computacional da Análise de Agrupamento foi realizada por meio de um algoritmo desenvolvido em linguagem Python. Neste algoritmo, assimila-se os dados de concentrações horárias de ozônio das EQAr's, submetendo-os às rotinas matemáticas da biblioteca *Scipy*, responsável por executar todos os procedimentos inerentes à técnica estatística, produzindo ao final um gráfico de estrutura do tipo árvore, um dendrograma. Vale destacar que habilitou-se a opção *optimal_ordering* do pacote *Scipy* para que o recurso de reordenação fosse realizado até que se obtenha a mínima distância intra-clusters.

Por se tratar de dados provenientes de instituições distintas, os dados são disponibilizados sem uma formatação padrão quando às unidades dos parâmetros monitorados. O que exigiu um esforço para uniformizar todas as unidades dos poluentes considerados no estudo. Desta forma, optou-se por considerar as unidades expressas em partes por volume (ppm e ppb), de acordo com a ordem de grandeza do poluente na atmosfera. Este procedimento de uniformização de unidades também foi implementado através de um algoritmo desenvolvido em linguagem Python, em que a lei dos gases ideais

foi empregada e conseqüentemente os registros de temperatura do ar e pressão atmosférica das respectivas horas das concentrações monitoradas.

6.2. Diagnóstico do Ozônio e seus Precursores

Uma vez definida/identificada as regiões homogêneas distintas quanto ao padrão do ozônio troposférico, a presente estratégia propõe-se: avaliar quantitativamente as concentrações do ozônio e seus precursores em cada uma das regiões homogêneas; investigar subjetivamente a relação de produção/consumo do ozônio por meio de tendências médias horárias, diárias, mensais e anuais dos poluentes além das variáveis meteorológicas em cada região homogênea. Esta estratégia possibilita identificar as áreas quanto o grau de degradação da qualidade do ar, indicar tendências específicas de cada localidade e a evolução de longo prazo das espécies avaliadas, além de preliminarmente apontar os fatores que mais contribuem na produção do ozônio em cada região homogênea.

Visto que NO, NO₂, CO e NMHC são os principais precursores monitorados continuamente nas redes de EQAr's da RMRJ, esta estratégia é fundamentalmente calcada na análise das concentrações médias destes compostos mais o ozônio. Além dos compostos químicos mencionados, serão avaliados duas variáveis meteorológicas: temperatura do ar à 2 metros e umidade específica à 2 metros (estimada a partir da umidade relativa), que são importantes nos processos químicos. Em consequência da escassez e validade dos registros monitorados, não considerou-se o parâmetro radiação solar.

Apesar da presença de diversos estudos e relatórios abordando o tema qualidade do ar na RMRJ (CARVALHO, 2006; MORAES, 2013; LEONI et al., 2017 entre outros), até o presente momento da proposição deste estudo não foi encontrado nenhum documento que avaliasse a qualidade do ar de um determinado poluente na RMRJ integrando todas as EQAr's fixas presentes, independente do órgão mantedor (*i.e.* municipal, estadual e privado). Os estudos até então encontrados na literatura ora se debruçam sobre localidades específicas da RMRJ (CARVALHO, 2006; MORAES, 2013; GIODA et al., 2018; DA SILVA et al., 2018; LEONI et al., 2017), outrora sobre redes de estações mantidas por determinada instituição específica (SMAC 2013; LEONI et al., 2017; GIODA et al.,

2018). Um pouco mais abrangentes são os relatórios anuais do INEA (INEA, 2015 e INEA, 2016), que apesar de não considerarem as estações da SMAC, consideram além das próprias EQAr's as privadas, contudo, são documentos exclusivamente descritivos, sem qualquer proposição de cunho científico. De forma inédita, pretende-se aqui preencher esta lacuna científica, propondo-se uma análise integrada do ozônio em toda a RMRJ, considerando as EQAr's fixas de todos os órgãos nas quais o poluente é monitorado.

6.3. Matriz de Correlação

No presente estudo a Matriz de Correlação foi calculada a partir da biblioteca *pandas*, implementada via algoritmo em linguagem de programação Python. Neste algoritmo, assimila-se os dados horários de todas as variáveis de interesse, submetendo-os às rotinas matemáticas da biblioteca, responsável por executar todos os procedimentos inerentes à técnica estatística, produzindo ao final uma matriz que mostra a correlação entre todas as variáveis analisadas.

Visto que no período noturno não há fotólise pela ausência de radiação UV, optou-se por considerar apenas os dados medidos no período diurno, isto é, entre 8:00 às 18:00 horas local. Além disso, a fim de focar-se nos dias propensos a ocorrerem elevadas concentrações de ozônio, considerou-se apenas os meses mais quentes do ano: outubro, novembro, dezembro, janeiro, fevereiro e março, ou seja, as estações da primavera e verão. Uma outra vantagem destes filtros sobre os dados é minimizar a dependência quanto às variáveis temperatura e radiação neste complexo problema que é a química do ozônio troposférico.

6.4. Análise das Componentes Principais

Apesar da PCA indicar as regiões homogêneas que possivelmente são dirigidas por processos iguais ou diferentes, está ainda deixa uma questão quanto aos processos envolvidos que distinguem os agrupamentos (regiões homogêneas) quanto à química do ozônio troposférico. É neste sentido que outras estratégias metodológicas calcadas na

análise estatística multivariada são adotadas neste estudo: Análise das Componentes Principais (do inglês, *Principal Components Analysis* - PCA) e Matriz de Correlação. Estas estratégias além da avaliação do regime quasi-estacionário confluem no sentido de apontar os possíveis fatores preponderantes na formação do ozônio em cada localidade, porém, também fornecem informações adicionais específicas inerentes ao método. Como pode ser verificado, a PCA é uma ferramenta muito poderosa, podendo ser aplicada em muitos problemas que envolvem uma grande quantidade de dados. Diversos autores das mais diversas regiões do mundo aplicaram a técnica PCA sobre dados de qualidade do ar com diferentes objetivos, a seguir alguns exemplos.

Assim como na Análise de Agrupamento, a implementação computacional da PCA foi por meio de um algoritmo em linguagem Python de programação. Neste algoritmo, assimila-se os dados de concentrações horárias de ozônio e demais variáveis de interesse, como NMHC, HC, NO, NO₂ e etc., submetendo-os à rotina *sklearn.preprocessing.StandardScaler* da biblioteca *Scikit-Learn*, que normaliza os dados segundo a equação (25).

$$Z_{im} = \frac{(X_{im} - \bar{X}_i)}{\sigma_i} \quad (25)$$

Em que σ_i é o desvio padrão da variável i . Finalmente as componentes principais são geradas a partir da rotina *sklearn.decomposition.PCA* da biblioteca *Scikit-Learn*. A partir dos resultados é possível construir representações gráficas de quaisquer pares de componentes principais.

Da mesma forma que descrita para a Matriz de Correlação, optou-se por considerar apenas os dados medidos no período diurno, isto é, de 8:00 às 18:00 horas local, nos meses das estações do ano da primavera e verão.

6.5. Modelo Simplificado para o Ozônio Troposférico

Na química, quando a concentração de uma determinada substância permanece constante em relação ao tempo é dito que esta substância alcançou um estado estacionário (do inglês *steady-state*), ou estado de equilíbrio. Para que se possa alcançar este equilíbrio (estado estacionário) as fontes da substância avaliada devem estar balanceadas com os

sumidouros. No entanto, quando consideramos a atmosfera com toda a sua complexidade química consequente da sua composição, fontes, sumidouros e a variabilidade dos parâmetros meteorológicos (*i.e.* radiação, temperatura, umidade pressão, vento entre outras), este estado estacionário é praticamente inimaginável. Em vista do exposto, o que realmente acaba acontecendo na atmosfera é uma pequena variação da concentração de determinada espécie em determinado período de tempo, que é em muitas das vezes denominado na literatura científica como Aproximação do Estado Pseudo Estacionário (AEPE) (ARAGÃO et al., 2010). Partindo desta premissa, é possível considerar um conjunto de reações químicas importantes no ciclo do ozônio troposférico, traduzi-las matematicamente em equações diferenciais através da Lei de Velocidades de Reação (ARAGÃO et al., 2014), assumir algumas hipóteses (dentre elas, AEPE de uma espécie na atmosfera) e por fim chegar-se a uma equação algébrica simplificada, isto é, um modelo para a concentração do ozônio local. Neste sentido, a presente estratégia propõe-se a formular e testar um modelo simplificado para a concentração do ozônio.

Desta forma, pretende-se plotar um diagrama de dispersão com $[O_3]$ vs $[NO_2]/[NO]$, realizar regressão linear e avaliar se os dados se ajustam à um modelo linear conforme o modelo simplificado proposto equação (4). Como não há um termo de grau zero (*i.e.* intercepto) na equação (4), espera-se que quanto mais ajustado for os dados ao modelo, mais próximo do ponto $[O_3] = 0$ seja a interceptação da reta ao eixo das ordenadas, representado pelo próprio $[O_3]$. Se o modelo proposto se ajustar satisfatoriamente alguma microrregião consequentemente obtém-se duas informações de grande importância. A primeira delas é o valor para a constante de reatividade (j_1/k_3) entre as espécies consideradas, que é uma informação inerente às propriedades físico-químicas da atmosfera local, diferentemente de valores padrões propostos em experimentos de laboratório. A segunda informação valiosa é a possibilidade de empregar o modelo bem ajustado para prognosticar a concentração do ozônio através apenas da relação $[NO_2]/[NO]$. Conforme já mencionado anteriormente, caso o modelo proposto não se ajuste aos dados medidos na localidade, também produz um informação valiosa, isto é, de que a química do ozônio é influenciada por fatores além daqueles considerados no modelo, por exemplo, COV e/ou CO. Ou até mesmo dizer que a hipótese do regime pseudo-estacionário não se aplica.

Assim como adotado nas estratégias anteriores, ao invés do MSOT serem avaliados para cada EQAr's, estes serão avaliados para as microrregiões definidas na Análise de

Agrupamento, de modo que cada registro de uma região homogênea é a média dos registros de todas as EQAr's que compõem a respectiva microrregião. Além disso, também optou-se por considerar apenas os dados medidos no período diurno, isto é, entre 8:00 às 18:00 horas local, e durante as estações mais quentes do ano, primavera verão, visto que algumas reações consideradas dependem da presença de radiação solar aliado ao fato da problemática do ozônio troposférico na RMRJ ocorrer predominantemente durante os períodos mais quentes do ano.

O MSOT foi implementado computacionalmente por meio de um algoritmo em linguagem Python de programação. Neste algoritmo, assimila-se os dados de concentrações horárias de O₃, NO e NO₂, e por meio da biblioteca *seaborn* e *scipy* elaboram-se diagramas de dispersão e aplicam-se regressões lineares respectivamente. Ressalta-se que esta proposta metodológica não foi encontrada na literatura científica até então, o que a torna inédita em estudos de qualidade do ar, conseqüentemente abre novas perspectivas para a investigação da química atmosférica.

De forma pessimista, o não enquadramento do modelo ao que ocorre nas diferentes regiões homogêneas da RMRJ já forneceria informações importantes sobre a dinâmica do ozônio local. Por exemplo, possibilitaria afirmar que os processos governantes em determinada região homogênea não são aqueles considerados ou compostos por mais processos. Por outro lado, se alguma localidade se enquadrar na formulação aqui proposta, é possível aventar quais poluentes controlam a produção/consumo do ozônio na região avaliada. Este modelo algébrico simplificado pode servir como ferramenta importante na gestão da qualidade do ar, preenchendo uma lacuna atual na RMRJ, que é a ausência de um modelo prognóstico em regime operacional para prever eventos críticos relacionados à qualidade do ar.

6.6. Modelagem da Dispersão dos Precursores do Ozônio

Diversos estudos têm sido realizados para a RMRJ objetivando identificar e investigar os precursores do ozônio, porém, até o presente momento nenhum estudo avaliou de forma conjunta e detalhada todas as fontes de precursores emitidos na RMRJ. Conforme Silva *et al.*, (2017) ressaltaram em um estudo de amostragens de COV em algumas Bacias Aéreas na RMRJ, “... as bacias apresentam não só características geográficas diferentes, como, também, características químicas (composição do ar) e

físico-químicas (reatividade e potencial formador de ozônio) diferentes relacionadas ao uso do solo, grau de urbanização e atividades econômicas, não existindo dados suficientes para elucidar se há eventual transporte de compostos químicos entre as diferentes bacias.” No entanto, a única forma até então viável de investigar o transporte de precursores entre as diferentes regiões homogêneas da RMRJ é utilizar um modelo de dispersão de poluentes para avaliar o transporte. E é neste sentido que a presente estratégia metodológica visa atuar, ou seja, avaliar o transporte de precursores e conseqüentemente a disponibilidade dos mesmos em cada região homogênea da RMRJ. Uma outra informação muito valiosa que pode ser extraída nesta estratégia refere-se a contribuição das diferentes fontes de emissões na atmosfera de cada localidade. É importante destacar que o fato de ignorar o possível transporte de poluentes entre as regiões homogêneas na RMRJ, pode levar ao insucesso na gestão local da qualidade do ar, uma vez que a origem da má qualidade do ar de uma localidade pode estar distante da área avaliada.

Para alcançar tal objetivo, é necessário empregar um conjunto de procedimentos e ferramentas. Passando pela seleção de casos interessantes no que tange o ozônio troposférico na RMRJ, a implementar, configurar e assimilar um sistema de modelagem da qualidade do ar que seja capaz de resolver as complexas características geofísicas peculiares da RMRJ. É de extrema importância destacar que apesar da alta reatividade dos precursores avaliados, não serão considerados nesta estratégia quaisquer reações químicas, isto é, apenas o transporte difusivo-advectivo é levado em consideração. Esta limitação é assumida no estudo.

6.6.1. Caso de Estudo

Buscou-se selecionar um evento que as concentrações ocorressem de maneira generalizada, ou seja, na maioria das regiões homogêneas. Além do dia de ocorrência do evento, também é avaliado o dia anterior e posterior ao evento. O nível de variação das concentrações dos precursores antes, durante e depois do evento é mais uma informação que corrobora para indicar se estes precursores são preponderantes ou não na formação de ozônio. Desta maneira o período definido para simulação foi de 26/02/2015 a 28/02/2015, em que no dia 27/02/2015 ocorrem ultrapassagens ao padrão CONAMA

03/90 em 16 EQAr's. Considerando todas as Bacias Aéreas monitoradas, só não houve registro de ultrapassagens na BAI.

6.6.2. Sistema de Modelagem da Qualidade do Ar

De acordo com Soares da Silva (2012) e Velloso (2007), a escolha de um sistema de modelagem da qualidade do ar está diretamente ligada ao problema que se pretende resolver, ou seja, às características da área de estudo: geográficas e meteorológicas. Neste contexto, a complexidade do terreno é um fator extremamente complicador na modelagem da qualidade do ar. Esta complexidade é função de diversas variáveis e parâmetros, como por exemplo, topografia, uso e ocupação do solo e presença de corpos d'água. Regiões com alto grau de complexidade exigem modelos fisicamente mais consistentes, que consideram o maior número de processos envolvidos no transporte dos poluentes. A RMRJ possui todas as características descritas e, continuamente vem aumentando o grau de urbanização e de emissão dos poluentes, sendo ainda influenciada por diversos fenômenos meteorológicos, que variam desde a escala local a sinótica, e conseqüentemente interferindo na qualidade do ar. Devido à complexidade da RMRJ, selecionou-se para estudo o Sistema de Modelagem CALPUFF (SMC), que é indicado para estudos de qualidade do ar em regiões com características físicas adversas como: terreno complexo, regime de vento variável, entre outras, segundo o órgão ambiental americano EPA (*Environment Protect Agency*), (EPA, 2005). Além de mostrar melhor desempenho em alguns estudos realizados para a RMRJ (SOARES da SILVA, 2010; VICENTINI, 2011; SOARES da SILVA, 2012; SOARES da SILVA et al., 2014).

O Sistema de Modelagem CALPUFF (SMC) foi originalmente concebido pela *Sigma Research Corporation* (SRC) no final da década de 80 sob financiamento da *California Air Resources Board* (CARB), e disponibilizado pela primeira vez em 1990. Desde então, significativos avanços vem sendo implementados no SMC por meio de várias versões até chegar a presente versão 7. Seus códigos foram desenvolvidos por meio da linguagem de programação FORTRAN, que são disponibilizados juntamente com seus documentos no endereço eletrônico do desenvolvedor: <http://www.src.com>. O sistema de modelagem consiste em três componentes principais e um conjunto de programas de pré-processamento e pós-processamento. Os principais componentes são: CALMET (modelo

meteorológico diagnóstico tridimensional), CALPUFF (modelo de dispersão atmosférica) e o CALPOST (pacote de pós-processamento) (SCIRE et. al. 2000a e 2000b). Além destes componentes principais, existem diversos programas de pré-processamento que organizam, formatam e tratam informações, como as meteorológicas (medidas e/ou prognosticados), de terreno e qualidade do ar.

O *California Meteorological Model* (CALMET) (SCIRE et. al., 2000a) é um modelo meteorológico diagnóstico integrante do SMC, capaz de produzir campos tridimensionais de vento e temperatura além de estimar parâmetros micrometeorológicos, que posteriormente são assimilados no modelo de dispersão (CALPUFF). Segundo Corrêa (2008), os campos tridimensionais são construídos por meio de técnicas de análise objetiva e parametrizações que computam os efeitos cinemáticos, bloqueio do terreno, e o escoamento em encostas. A parte micrometeorológica do CALMET é responsável por estimar parâmetros da camada limite atmosférica (velocidade de atrito, comprimento de Monin-Obukhov, classes de estabilidade Pasquill-Gifford, altura da camada de mistura, fluxo de calor sensível e escala de velocidade convectiva) sobre o continente e sobre o oceano.

A inicialização do CALMET depende da assimilação de informações meteorológicas e de terreno. As informações de terreno basicamente são: mapeamento topográfico e uso/ocupação do solo. Considerou-se nas simulações os dados topográficos do projeto *Shuttle Radar Topographic Mission* (STRM) com resolução de 90 metros e os dados de uso/ocupação do solo do INEA com 30 metros de resolução. As informações meteorológicas são divididas em superfície e ar superior, sendo que há possibilidade de utilizar tanto dados observados em estações meteorológicas quanto prognosticados por modelos de previsão do tempo, ou ainda empregá-los sinergicamente. Seguindo os melhores resultados obtidos por Soares da Silva (2012), o CALMET foi configurado de tal forma que tanto os dados oriundos do modelo numérico de previsão do tempo WRF quanto os dados observados em estações meteorológicas fossem utilizados. Apesar das observações meteorológicas serem mais recomendadas por representarem a realidade medida, a alta variabilidade espacial e temporal no escoamento próximo à superfície associado à complexidade fisiográfica da RMRJ (PIMENTEL et al., 2014), exige que modelos como o WRF supra a ausência do monitoramento meteorológico em algumas localidades. Todas as estações meteorológicas apresentadas no capítulo “Caracterização da Região” (Figura 8 e Tabela 4) foram assimiladas CALMET.

Antes de serem assimilados no CALMET, todos os dados meteorológicos e de terreno foram pré-formatados em padrões exigidos pelo o modelo. Para tal, utilizou-se pré-processadores fornecidos pelo o desenvolvedor do SMC além de outros desenvolvidos especificamente para os devidos fins.

O domínio utilizado no CALMET foi ajustado para abranger toda a RMRJ. A grade definida possui 260 x 140 pontos na horizontal com 0,5 km de resolução. Na vertical foram definidos 12 níveis estendendo-se da superfície até a atmosfera livre (4.000 metros). Todas as demais configurações físicas e numéricas do modelo foram definidas de acordo com os melhores resultados obtidos por Soares da Silva (2012).

O WRF (*Weather Research and Forecasting*), modelo numérico de previsão do tempo utilizado para compor os campos meteorológicos no CALMET, foi desenvolvido tanto para fins de pesquisa quanto operacionais (SKAMAROCK et al. 2008) por um conjunto de instituições e agências governamentais americana: *National Center for Atmospheric Research (NCAR)*, *National Oceanic and Atmospheric Administration (the National Oceanic and Atmospheric Administration)* (representado pelo *National Centers for Environmental Prediction (NCEP)* e o *Forecast Systems Laboratory (FSL)*), *Air Force Weather Agency (AFWA)*, *Naval Research Laboratory*, *Oklahoma University* e *Federal Aviation Administration (FAA)*. Seu código é aberto e flexível, portátil e eficiente em ambientes de computação paralela. Pode ser usado em aplicações de diferentes escalas espaciais, desde alguns metros até milhares de quilômetros. Estas aplicações incluem previsões numéricas do tempo operacionais e voltadas para a pesquisa, pesquisas de parametrizações físicas e assimilação de dados, modelos dirigidos de qualidade do ar, acoplamento oceano-atmosfera e simulações idealizadas (<http://www.wrf-model.org/index.php>).

O WRF pode produzir simulações com base nas condições atmosféricas reais a partir de observações e análises (condições iniciais e de contorno), ou simulações para condições idealizadas. É um modelo compressível e não hidrostático, resolve numericamente as equações de Navier-Stokes, termodinâmica e transferência radiativa, tanto no tempo e espaço (SKAMAROCK et al. 2008). Utiliza um sistema de coordenadas verticais híbrido que se adapta as variações topográficas (SKAMAROCK et al. 2008). Oferece uma diversidade de parametrizações físicas, além de sistemas avançados de assimilação de dados que estão sendo desenvolvidos e testados em conjunto com o

modelo. Os manual físico do modelo é detalhado em Skamarock et al. 2008, outros documentos como manual de instalação, manual de boas práticas e parametrizações físicas podem ser encontrados no site dos desenvolvedores: <http://www2.mmm.ucar.edu/wrf/users/>.

O WRF consiste basicamente em dois principais módulos: o WRF Preprocessing System (WPS) e ARW solver. O WPS possui funções como: definição de domínios (grade) de simulação, interpolação de dados de terreno para o domínio de simulação, descompacta e interpola as condições iniciais e de contorno, isto é, dados meteorológicos de outros modelos de maior escala.

Visto que a escala que pretende-se resolver está entre 0,5 a 1 km, configurou-se no WRF quatro grades telescópicas aninhadas, com resoluções espaciais horizontais decaindo na proporção de 3:1 (Tabela 5 e Figura 10), conforme as recomendações de boas práticas do modelo. A interação entre os domínios é unidirecional (“one-way”), ou seja, as informações são enviadas do domínio maior para o menor subjacente sucessivamente. As grades foram aninhadas de forma que a menor e mais resolvida (G4) abrangesse toda a RMRJ (Figura 10). O domínio maior foi centrado na latitude de $-22,869737^{\circ}$ S e longitude de $-43,391642^{\circ}$ W. Todos os domínios foram configurados com 45 níveis na vertical, sendo 11 níveis nos primeiros 1000 metros (Figura 11). Utilizou-se os dados de topografia e uso do solo com diferentes resoluções espaciais conforme a Tabela 5.

Tabela 5: Características dos domínios utilizados nas simulações.

Domínios / Grades	Pontos X e Y	Resolução Horizontal (m)	Uso do Solo	Topografia
G1	130 x 100	24.000	MODIS 30s (~ 1 km)	GTOPO 30s (~ 1 Km)
G2	148 x 106	8.000	MODIS 30s (~ 1 km)	GTOPO 30s (~ 1 Km)1
G3	172 x 112	2,6666	MODIS 30s (~ 1 km)	GTOPO 30s (~ 1 Km)
G4	181 x 112	0,8888	MODIS 15s (~ 0.5 km)	GTOPO 30s (~ 1 Km)

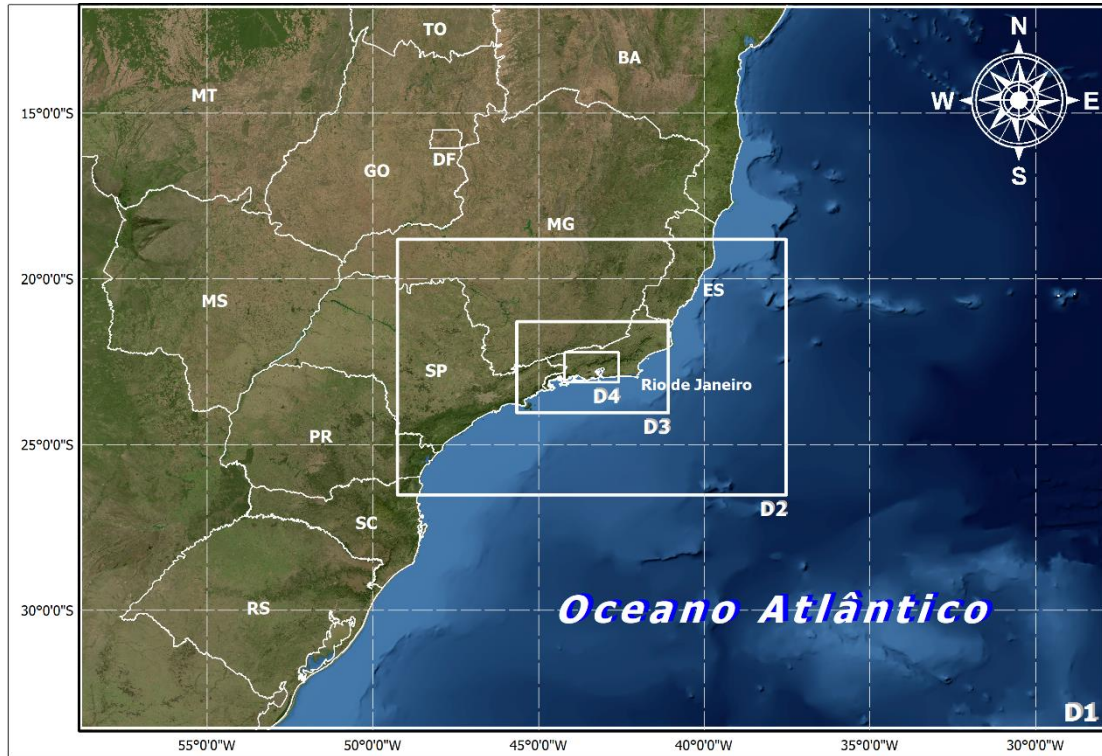


Figura 10: Ilustração dos domínios configurados no WRF.
 Fonte: Elaboração própria.

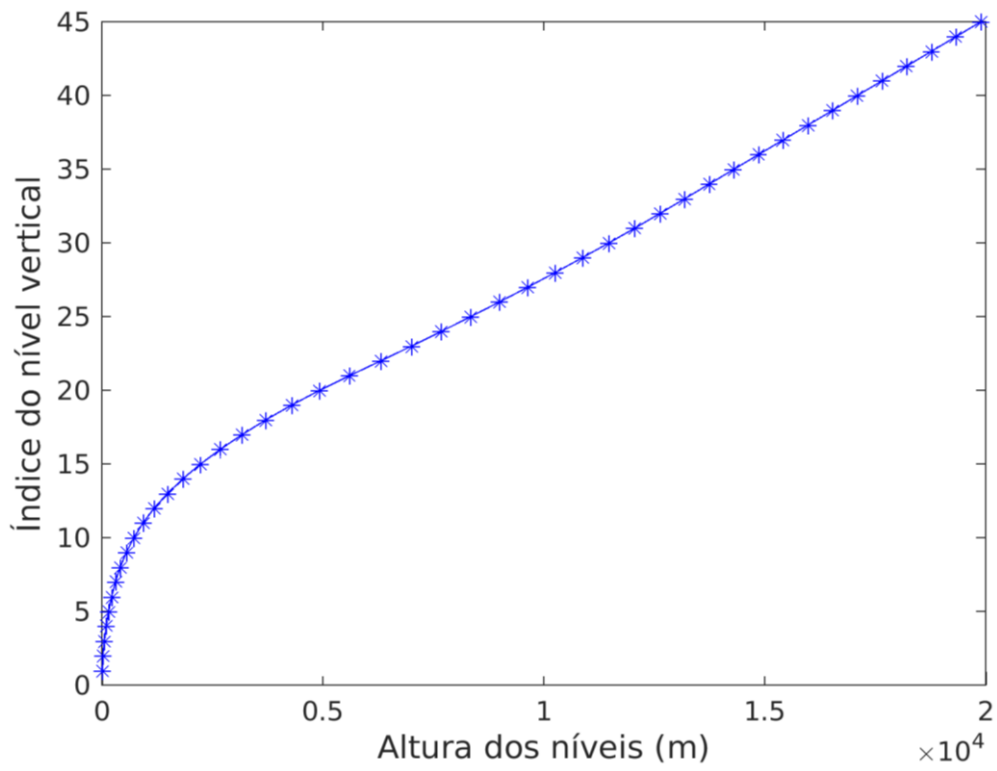


Figura 11: Configuração dos níveis verticais no WRF.

As parametrizações físicas definidas para o estudo estão apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6: Parametrizações físicas utilizadas no WRF.

Tipo	Opção	Referência
Radiação de Onda Curta	RRTMG	Iacono <i>et al.</i> (2008)
Radiação de Onda Longa	RRTMG	Iacono <i>et al.</i> (2008)
Modelo de Solo	Noah–MP Land Surface Model	Niu <i>et al.</i> (2011)
Camada Superficial	Revised MM5 surface layer	Jiménez <i>et al.</i> (2012)
Camada Limite	Yonsei University (YSU)	Hong <i>et al.</i> (2006)
Cumulus*	Kain–Fritsch Scheme	Kain (2004)
Microfísica de Nuvens	WRF Single–moment 3–class	Hong <i>et al.</i> (2004)

*Ativada apenas para o D01.

As Condições Iniciais (CI) e de contorno (CC) selecionadas para o WRF são oriundas do *Global Forecasting System model* (GFS) do NCEP. As informações do GFS possuem resolução espacial de 0,5° (~55 km) e temporal de 6 horas. Resumidamente, o GFS é um modelo atmosférico de escala global, que embute cálculos estatísticos em suas simulações além da solução numérica da equação do transporte difusivo-advectivo. Maiores detalhes sobre o GFS podem ser obtidos no site do desenvolvedor: <http://www.emc.ncep.noaa.gov/GFS/.php>. Além do GFS foram assimilados campos de Temperatura da Superfície do Mar com resolução espacial de 1 km e temporal de 24 horas oriundas do projeto *Multi-scale Ultra-high Resolution Sea Surface Temperature* (MUR SST), assim como foi assimilado por Dragaud (2014) e Dragaud *et al.*, (2018).

Em cada caso de estudo, integrou-se o WRF para 3 dias e 12 horas. Sendo as primeiras 12 horas para ajuste do modelo (*spin-up*), um dia anterior ao episódio de interesse, o dia em questão, e o dia posterior ao evento. Segundo Warner *et al.* (1997), modelos de área limitada como WRF devem ser inicializados antes do período de interesse, permitindo que a dinâmica do modelo ajuste o balanço de energia em resposta às forçantes de mesoescala e de escala sinótica. Desta forma, os resultados referente às primeiras 12 horas são descartados.

Uma vez executado o CALMET com todas as informações meteorológicas, seus resultados são utilizados como *input* no modelo de dispersão atmosférica CALPUFF. O CALPUFF (*Californian Puff Model*) é um modelo com descrição referencial lagrangiana do tipo puff gaussiano, isto é, representa uma pluma contínua de poluentes por meio de

um número de pacotes discretos de material poluente (puffs). Esta representação também pode ser interpretada como uma pluma segmentada em vários pacotes (puffs) que são tratados individualmente. Além disso, o modelo é não estacionário, multi-camada, multi-espécies, que tem a capacidade de simular os efeitos das variações meteorológicas no tempo e espaço, condições de ventos calmos, transformações químicas de primeira ordem, além de processos de remoção úmida e seca no decorrer do transporte (SCIRE et. al., 2000b; SOARES da SILVA, 2012).

Além dos campos meteorológicos, também são necessárias ao CALPUFF informações sobre as emissões atmosféricas. As principais fontes de precursores do ozônio são basicamente as veiculares, industriais e biogênicas. De forma inédita para a RMRJ, este estudo propõe-se a considerar estes três tipos de fontes na modelagem dos precursores do ozônio.

O inventário de fontes industriais considerado é o mesmo empregado por Vicentini (2011), que contempla os poluentes SO₂, CO e NO_x, emitidos por 492 fontes pontuais representando as principais fontes fixas inventariadas na região. Por não desempenhar papel importante na química do ozônio troposférico, o poluente SO₂ foi excluído da análise. Destaca-se que este inventário não contempla emissões dos COV. As emissões são constantes no tempo, porém, é sabido que as principais fontes emitem continuamente durante às 24 horas e sete dias por semana. Sendo raras as interferências nos processos industriais. Nenhum processo de interação com edificações (*Building Downwash*) foi modelado, visto que não estão disponíveis as plantas 3D de cada empreendimento emissor. Ressalta-se ainda que este inventário é o mais atual e o único compilado disponível com as informações mínimas requeridas por um modelo de dispersão.

Quanto às fontes veiculares, considerou-se o inventário produzido pelo INEA (INEA, 2016b), em que constam 1599 trechos representando as emissões das principais vias da RMRJ para os poluentes CO, NO_x, SO_x, RCHO, PM₁₀ e NMHC. Além das emissões por poluente, para cada via inventariada constava o seu comprimento, as coordenadas geográficas em UTM do início e fim, a classificação quanto ao número de faixas (principal, arterial, coletora, secundária e local) e a área (bairro ou município) inserida dentro da RMRJ. Para que fosse possível assimilar as emissões veiculares no sistema de modelagem CALPUFF, necessitou-se de uma série de ajustes sobre os dados contidos neste inventário.

O primeiro procedimento foi a correção de dezenas de coordenadas geográficas e seus respectivos comprimentos. Um exemplo deste problema é a via “Avenida Nossa Senhora de Copacabana”, cuja distância estava registrada como 6.712,13 km, quando na verdade seu comprimento é pouco mais de 3 km. Objetivando diminuir o número de fontes na modelagem, combinou-se pares de segmentos com sentidos opostos correspondentes à uma mesma via, neste caso considerou-se apenas um segmento, porém, as emissões correspondiam ao somatório dos dois sentidos. Alguns segmentos foram excluídos, visto que ultrapassavam os limites da RMRJ e conseqüentemente o domínio de modelagem.

Um informação ausente porém necessária para a modelagem é a largura de cada via. Para contornar tal problema mediu-se a largura das principais vias por meio do software de informação geográfica Google Earth, enquanto as demais vias por meio da classificação quanto ao número de faixas informadas no inventário (Tabela 7).

Tabela 7: classificação do tipo de via quanto ao número de faixas.

Tipo de Via	Número de Faixas
Principal	≥ 4
Arterial	≥ 3
Coletora	2
Secundária	2
Local	1

*INEA (2016b)

Adotou-se a medida de 3 metros para a largura de cada faixa (uma medida média aproximada), para as vias Principais e Arteriais que não possuem definição exata quanto ao número de faixas considerou-se um número de 4 faixas. Assim, a largura de cada via foi definida pelo número de faixas multiplicado por 3 metros.

Visto que o inventário do INEA contempla apenas as coordenadas iniciais e finais de cada via, além das emissões, necessitou-se dividir muitos destes segmentos de reta em vários sub-seguimentos. De forma que obtenha-se uma razoável representação geométrica das vias, ou seja, caracterização de curvas e desvios ao longo de toda extensão de uma via. Este procedimento foi realizado para dezenas de vias (i.e. as vias principais mais extensas), de forma que todo o trajeto de uma via fosse representado adequadamente sob o ponto de vista geográfico.

Apesar do fluxo de veículos variar significativamente no decorrer do dia, as emissões disponibilizadas no inventário veicular INEA (2016b) são invariantes no tempo e informadas em $\text{ton}\cdot\text{ano}^{-1}$. A fim modelar as variações horárias, primeiramente converteu-se as emissões em $\text{g}\cdot\text{dia}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ considerando a distância de cada via, em seguida propõe-se 24 fatores de emissão que variam segundo às 24 horas do dia (Figura 12).

A construção dos fatores de emissão (Figura 12) baseou-se numa metodologia inversa, isto é, nas concentrações médias horárias monitoradas em 10 EQAr's. Estas 10 EQAr's foram selecionadas segundo a disponibilidade dos dados de concentração do poluente CO, que é predominantemente oriundo de fontes veiculares (FEEMA 2004), e segundo a proximidade às vias de tráfego com importância significativa na RMRJ. As EQAr's selecionadas foram: UERJ São Gonçalo, à 15 m da Rua Francisco Portela; Engenhão, à 260 m da Linha Amarela; Engenheiro Pedreira, à 600 m do Arco Metropolitano; Monteiro Lobato, à 120 m da Via Light e 1 km da Rodovia Presidente Dutra; Vila São Luiz, à 70 m da Rodovia Washington Luís; Jardim Primavera, à 40 m da Rodovia Washington Luís; Tijuca, à 60 m da Rua Conde de Bonfim; Irajá, à 100 m da Estrada Água Grande e 900 m da Avenida Brasil; Centro INEA, à 50 m da Avenida Presidente Vargas; e por último, Lourenço Jorge, à 50 m da avenida Ayrton Senna e 600 m da Avenida das Américas. A partir de todo o período de dados observados nas EQAr's, calculou-se as médias horárias de cada uma das 10 EQAr's, em seguida promediou-se as médias de todas as EQAr's por horário, resultando em uma única média para cada horário. Por fim, dividiu-se cada média horária resultante pelo o somatório das 24 médias, culminando no fator de emissão horário (Figura 12).

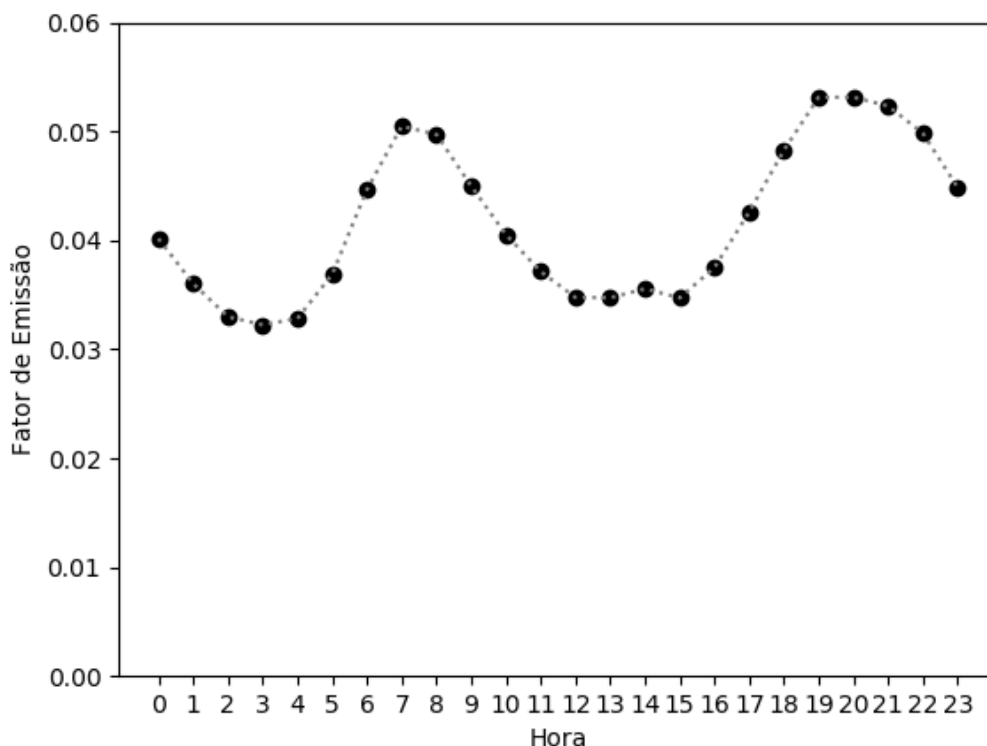


Figura 12: Fatores de emissão veiculares horários.

Constata-se que os dois máximos locais na Figura 12 coincidem com os horários de “rush” da manhã e tarde/noite, o que demonstra a razoabilidade da metodologia.

Ao final foi desenvolvido um algoritmo em python para ler as informações dispostas em planilha eletrônica, aplicar os fatores de emissão sobre cada fonte veicular, estimar os parâmetros de dispersão lateral e vertical iniciais (σ_y e σ_z)⁹ segundo a USEPA (2016), e escrever as emissões variando no tempo segundo o formato de arquivo requerido pelo CALPUFF.

A versão mais atual do CALPUFF (versão 7) introduz a capacidade de modelar as emissões veiculares de maneira mais eficiente do que as versões anteriores. A nova abordagem usa o conceito de que cada via é uma “haste” (do inglês *rod*) alongada que emite puffs horizontalmente simétricos. Enquanto a abordagem anterior representava uma via através de um grande número de volumes emissores adjacentes, um *rod* pode substituir dezenas de volumes, e conseqüentemente fornecer um significativo ganho

⁹ São parâmetros empíricos que denotam a dispersão inicial conseqüente da turbulência produzida pelo fluxo veicular. A unidade está em metros, e sua formulação depende da largura da via e altura média dos veículos.

computacional. Esta abordagem é de grande valia para o presente estudo, visto que o domínio de modelagem é extenso e a quantidade de fontes é expressiva.

Conforme apresentado anteriormente, as emissões biogênicas são fundamentais na produção do ozônio troposférico, entretanto, estas informações são em muitas das vezes raras pela dificuldade de se quantificá-las. Uma vez que cada vegetal pode emitir um ou vários tipos de COV em diferentes quantidades segundo sua espécie e condições climáticas experimentadas, se torna complexo inventariar as emissões COV biogênicos e conseqüentemente ter estudos sobre a dispersão de tais compostos. Na RMRJ, a situação não é diferente, estudos sobre emissões COV biogênicos são quase inexistentes. No entanto, modelos de emissão vêm sendo utilizados no Brasil e no mundo como alternativas à ausência destas informações medidas. Especificamente para Brasil, Cunha (2012) modelou as emissões dos COV biogênicos oriundos da floresta Amazônica por meio do modelo MEGAN (GUENTHER et al., 1995) enquanto Moraes (2017) aplicou o mesmo modelo para estimar as emissões dos COV biogênicos para RMRJ. Neste sentido, a fim de se modelar o transporte de tais precursores na RMRJ, considerou-se o modelo MEGAN para obter-se as estimativas de emissões COV biogênicos.

O MEGAN - *Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature* é um sistema de modelagem que estima a emissão de gases reativos e aerossóis a partir de ecossistemas terrestres que interagem com a atmosfera (GUENTHER et al., 1995). As estimativas de emissões provêm de compostos oriundos de ambientes urbanos, rurais e de agricultáveis no mundo, baseado nos mais recentes conhecimentos de estimativas de emissões biogênicas. As variáveis utilizadas incluem o uso do solo, parâmetros atmosféricos e composição química da atmosfera. O MEGAN é um modelo global, com resolução de base de aproximadamente 1 km e por isso é apropriado para serem utilizados em modelagem de alta resolução como a presente proposta. O modelo é disponibilizado em linguagem de programação FORTRAN e estruturado para funcionar em plataforma do tipo UNIX, com a necessidade de instalação prévia de diversas bibliotecas.

A execução do MEGAN exige informações sobre as características da cobertura da superfície terrestre além das meteorológicas. As informações da cobertura da superfície provêm de: dados de índice de área foliar (LAI - *Leaf Area Index*), definido como a razão entre a área foliar do dossel e a unidade de superfície projetada no solo (m^2/m^2); tipo funcional da planta que é utilizado qualitativamente para descrever os ecossistemas e

quantitativamente a fração de cada tipo funcional para cada pixel do modelo; e do fator de emissão que representa a emissão de compostos dentro do dossel em condições padrões. Os parâmetros meteorológicos assimilados no MEGAN são: velocidade e intensidade do vento, razão de mistura do vapor d'água, chuva acumulada em 24 horas, pressão atmosférica, radiação solar, radiação fotossinteticamente ativa, temperatura do ar, além de umidade, temperatura e tipo de textura do solo. Os dados meteorológicos assimilados no MEGAN são oriundos de modelos de previsão do tempo, no caso, o modelo WRF. O composto considerado no CALPUFF foi o Isopreno, considerado o mais importante COV emitido por vegetais (GUENTHER et al, 1995; SEINDFEL & PANDIS, 2006).

O MEGAN foi implementado e executado para os eventos selecionados para o estudo, de forma a produzir emissões horárias para cada pixel, isto é, aproximadamente 1 x 1 km, a mesma resolução do modelo. As emissões horárias por unidade de área foram assimiladas no CALPUFF, entretanto, ressalta-se que para viabilizar tal assimilação foram realizados significativos esforços computacionais. O primeiro deles foi ler e traduzir o formato binário NetCDF (*Network Common Data Form*) do MEGAN, cujas projeções e sistema de coordenadas cartográficas são diferentes das do CALPUFF. O segundo foi reduzir o número de fontes emissores produzidas pelo MEGAN, uma vez que computacionalmente é inviável executar tal simulação com o número de fontes geradas. A redução do número de fontes foi realizada de tal forma que para cada horário de emissão um algoritmo mesclasse fontes adjacentes com emissões de mesma ordem de grandeza. Um terceiro procedimento foi associar cada fonte área à uma cota altimétrica de um arquivo com informações topográficas, de modo que cada fonte fosse representada na cota correta. Todos estes procedimentos realizados para a assimilação das emissões BCOVs foram desenvolvidos na plataforma de programação *Mathematica*, a execução destes algoritmos consumiram aproximadamente 2 dias para cada evento, utilizando um desktop com 12 GB de memória RAM e processador i7 de 3ª geração.

A seguir apresenta-se um fluxograma resumindo a estrutura utilizada para modelar a dispersão dos precursores do ozônio na RMRJ (Figura 13).

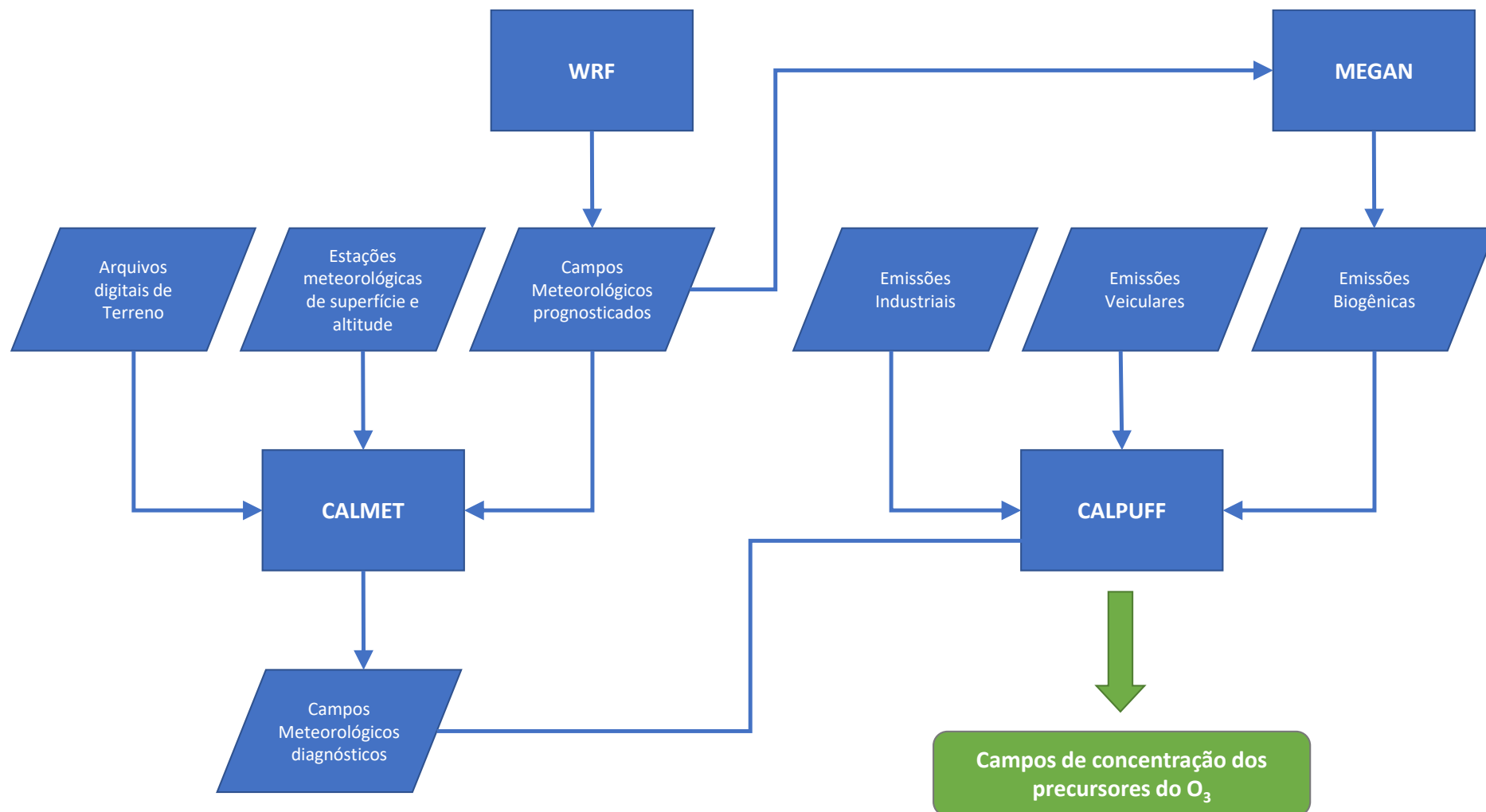


Figura 13: fluxograma do sistema de modelagem da dispersão dos precursores do ozônio na RMRJ.

7. Resultados e Discussão

7.1. Panorama do O₃ na RMRJ

Como este estudo é o primeiro a considerar todas as EQAr's instaladas na RMRJ independente do órgão mantedor, conseqüentemente este estudo também é o primeiro a apresentar um diagnóstico geral de toda a RMRJ no que tange às concentrações de ozônio troposférico. Desta forma, apresenta-se alguns resultados que possibilitam revelar e quantificar a problemática do ozônio na RMRJ e grau de degradação gerado pelas concentrações deste poluente secundário. As ultrapassagens diárias ao padrão de qualidade do ar para o ozônio em cada EQAr existente na RMRJ foram avaliadas segundo a resolução CONAMA 03/90. Vale ressaltar que os dias com mais de uma excedência ao padrão horário não foram contabilizados. O período das amostragens compreendem os anos 2012 a 2016. O número de ultrapassagens mostrou que a má qualidade do ar na RMRJ não são apenas fatos isolados decorrente de condições incomuns, mas sim, uma condição frequente e significativa. Destaca-se ainda que em muitas destas EQAr's o monitoramento foi interrompido por motivos técnicos ou outros quaisquer, o que leva a acreditar que o cenário pode ser ainda pior. Dentre as cinco EQAr's que registraram o maior número de ultrapassagens, quatro estão localizadas na porção noroeste (NW) da Baía da Guanabara (Campos Elíseos, São Bento, Jardim Primavera e Pilar). Nesta região se encontra importante refinaria de petróleo da RMRJ e do país, a Refinaria de Duque de Caxias (REDUC), instalada no município de Duque de Caxias. As quatro EQAr's citadas anteriormente são mantidas pela REDUC, que além destas também mantém a EQAr Vila São Luiz, ao sul (S) da refinaria (Figura 7). Vale ressaltar também que na região estão presentes diversas vias de tráfego veiculares com intenso fluxo, como por exemplo, BR-040, BR-493, RJ-101, além das Linha Vermelha e Avenida Brasil. Todas caracterizadas por fluxo de veículos pesados, cujas emissões de NO_x se dão predominantemente na forma de NO₂, precursor imediato do ozônio.

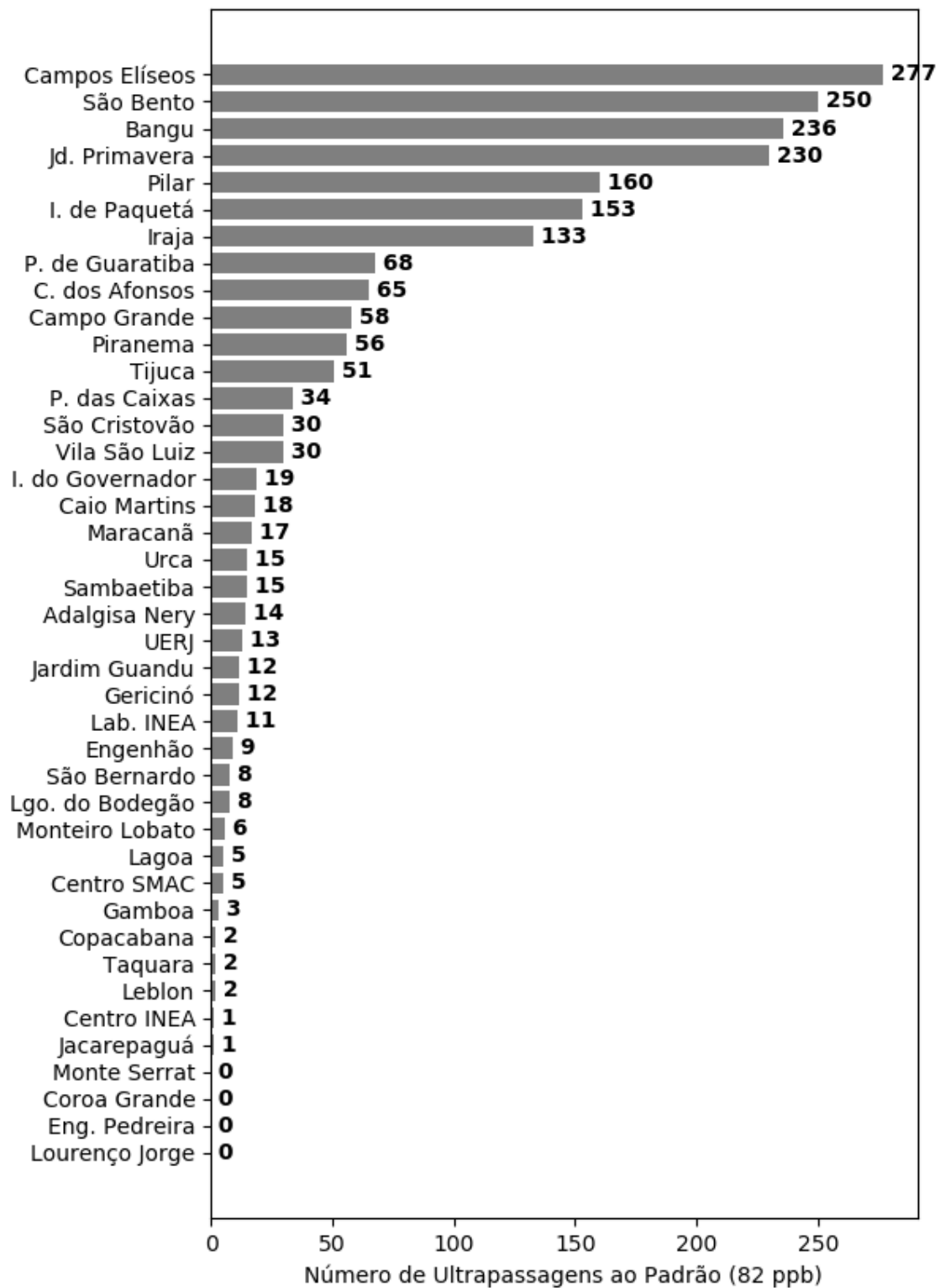


Figura 14: Número de ultrapassagens diárias ao padrão CONAMA 03/90 para O₃ entre 2012 a 2016 por EQAr.

A avaliação anual (Figura 15) do número de dias com excedência ao padrão de qualidade reforça o elevado grau de degradação da qualidade do ar na RMRJ. Nos cinco anos avaliados, os dias caracterizados pela má qualidade do ar no que tange o ozônio ocorrem em aproximadamente 1/3 do ano. Destaque para o ano de 2012, em que a condição foi pior, com mais da metade dos dias na condição imprópria. A série de dados apontou impactos significativos na saúde pública de toda a população da RMRJ, merecendo medidas urgentes por parte dos órgãos ambientais.

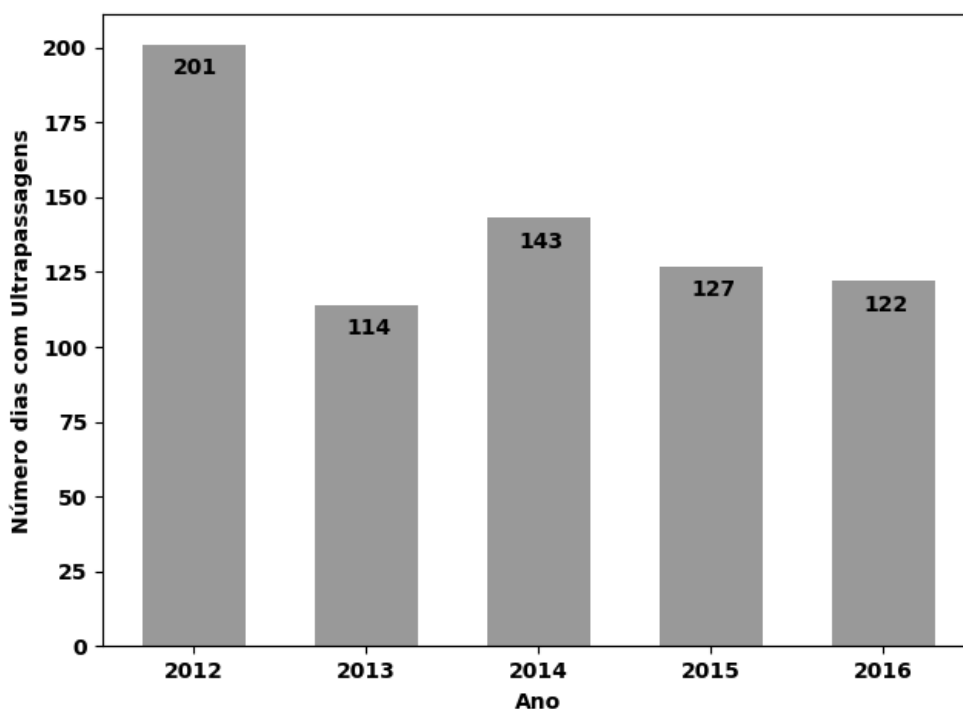


Figura 15: Número de dias com ultrapassagens por ano ao padrão CONAMA 03/90 para o O₃.

Na Figura 16 apresenta-se a média de dias com ultrapassagens ao padrão do O₃, verificou-se imediatamente que o as concentrações de ozônio seguem o ciclo anual de radiação solar e temperatura. Os meses mais degradados são os mais quentes, enquanto os meses de inverno são os menos degradados. No entanto, destacam-se os meses de dezembro, janeiro, fevereiro e março que em média são caracterizados pela má qualidade do ar em mais da metade dos dias no que tange o poluente ozônio (Figura 16). No mês de janeiro, em média 2/3 dos dias são impróprios segundo o padrão CONAMA 03/90. Por outro lado, os meses de maio, junho e junho são os meses com menos ultrapassagens ao padrão CONAMA 03/90, porém, ainda sim ocorrem em média seis ultrapassagens dentre os 30(31) dias de cada mês.

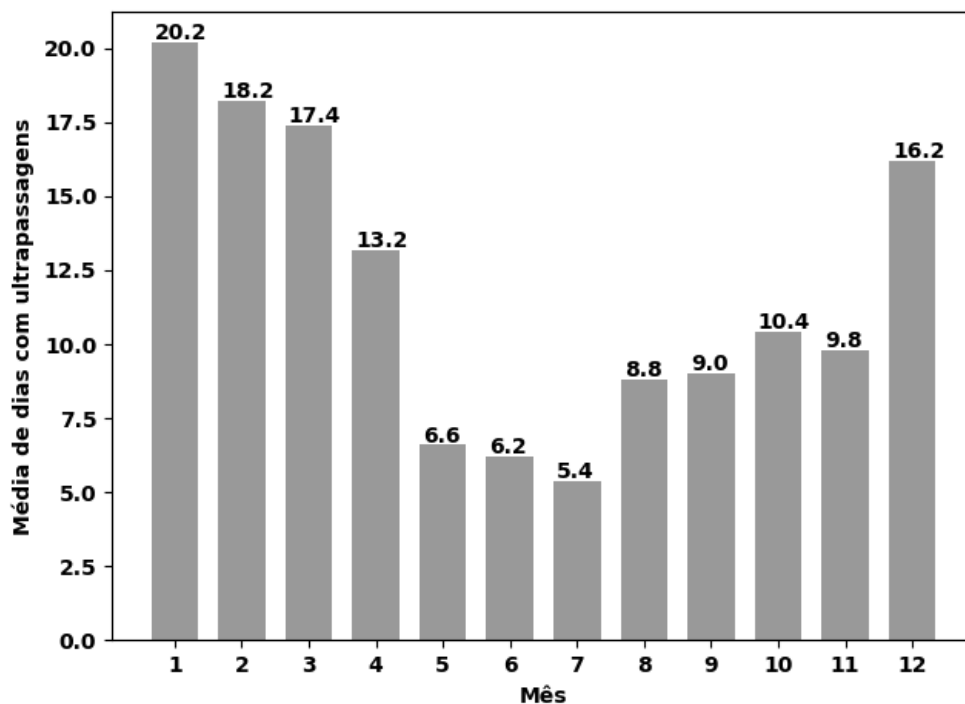


Figura 16: Média de dias com ultrapassagens por mês ao padrão CONAMA 03/90 para O₃.

A partir da avaliação destacada, é notória a importância de um estudo mais detalhado e aprofundado, buscando-se identificar e hierarquizar os principais fatores e processos que contribuem para os altos níveis de concentração do poluente ozônio troposférico, considerando a diversidade e peculiaridades das microrregiões que compõem a RMRJ. Tal investigação pode subsidiar as políticas de gestão da qualidade do ar na RMRJ, servindo ainda para gerar protocolos e procedimentos universais à utilização em outras regiões metropolitanas, megacidades e aglomerados urbanos do país e do mundo. Após as análises dos padrões de ultrapassagens de O₃ em multi-escala foi possível identificar as microrregiões da RMRJ que apresentam características homogêneas com relação a qualidade do ar. A análise de agrupamento foi utilizada com esse intuito, permitindo ainda identificar possíveis redundâncias na rede de monitoramento da qualidade do ar na RMRJ, contribuindo para a redistribuição espacial dos locais de monitoramento, com conseqüente otimização da rede.

7.2. Análise de Agrupamento

A forma mais comum de apresentar os resultados obtidos via Análise de Agrupamento é o dendrograma (Figura 17). Um diagrama que ilustra a hierarquia de similaridades ou dissimilaridades entre indivíduos por meio de representação gráfica em forma de árvore. O dendrograma exhibe os agrupamentos de acordo com o nível de dissimilaridade (similaridade) das variáveis, à medida que se exige maior grau de similaridade entre os elementos de um mesmo grupo mais agrupamentos surgem com menos elementos. No estudo, o eixo das ordenadas é a dissimilaridade, variando entre 0 a 1, quanto mais próximo de zero mais similares são as EQAr's. A interpretação deste diagrama se dá pela proximidade das barras horizontais que ligam as variáveis (EQAr's) em relação ao eixo das abscissas. Quanto menor a dissimilaridade entre as variáveis, mais próximos do eixo estarão as barras horizontais. Neste diagrama os “ramos” (ou “pernas”) mais próximos uns dos outros e próximos de zero são os que indicam maior similaridade entre si.

Para identificar os níveis de dissimilaridade, basta imaginar uma linha horizontal no dendrograma. O padrão de como a dissimilaridade muda de um passo para outro pode ajudar a escolher os agrupamentos de interesse. O passo onde os valores mudam abruptamente é um bom indicativo para se definir o agrupamento final. Uma das grandes vantagens da classificação hierárquica é a liberdade do usuário propor um determinado número de agrupamentos após o procedimento de classificação. A biblioteca *scipy* propõe um conjunto de agrupamentos pré-definidos por cores, mas também é possível que o usuário defina o número de agrupamentos de maneira que faça mais sentido físico, por exemplo, levando em consideração o conceito de bacias aéreas. A Figura 17 mostra o dendrograma produzido a partir dos dados de monitoramento do ozônio em 36 EQAr's.

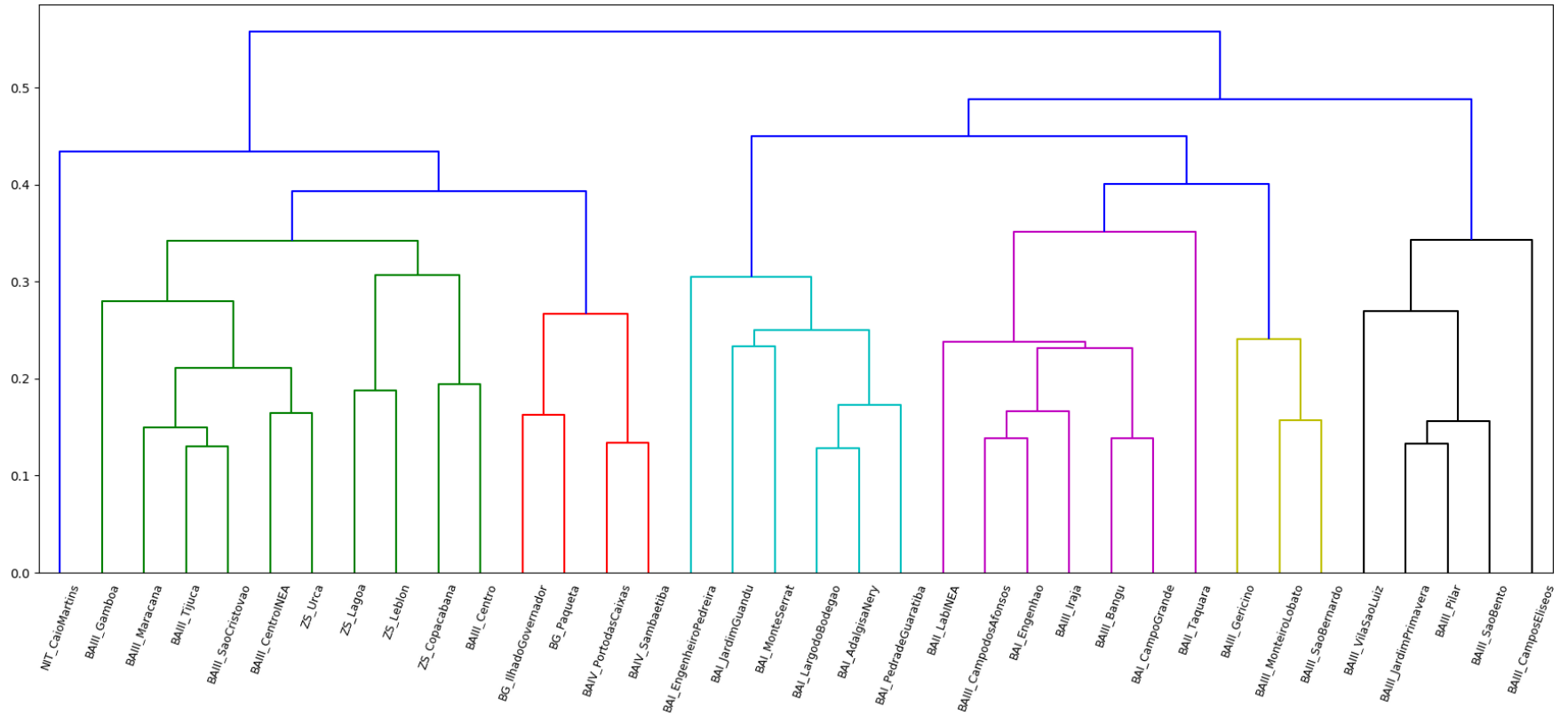


Figura 17: Dendrograma das concentrações de O₃ registradas nas EQAr's.

Verificou-se que há varias EQAr's com grau de similaridade (baixa dissimilaridade) entre si, que por sua vez indicou redundância na rede de monitoramento na RMRJ. Se assumido valores inferiores à 0,2 de dissimilaridade entre as EQAr's, isto é, mais de 80% de correlação, constata-se que diversos pares de EQAr's, possuem padrões significativamente homogêneos, o que dá margem para o redimensionamento da atual rede de monitoramento. Se ainda assumirmos a hipótese de que os órgãos mantedores das EQAr's não estabelecerão qualquer parceria, ainda assim é possível apontar vários pares de EQAr's com potencial redundância, por exemplo: Tijuca e São Cristóvão, Copacabana e Centro SMAC, Bangu e Campo Grande que são administradas pela SMAC; Centro INEA e Urca, Lagoa e Leblon, Campos dos Afonsos e Engenhão, Monteiro Lobato e São Bernardo, administradas pelo INEA; Ilha do Governado e Paquetá, Porto das Caixas e Sambaetiba, Largo do Bodegão e Adalgisa Nery, Jardim Primavera e Pilar, pares estes administrados por uma mesma instituição privada. Ainda que este estudo não considere o PM₁₀, que também é responsável pela má qualidade do ar na RMRJ frequentemente (INEA 2016a, SMAC 2013), os resultados aqui apresentados são indiscutivelmente valiosos do ponto de vista prático, visto que, recursos podem ser economizados, além da possibilidade de um novo desenho para a rede de monitoramento mais eficiente e representativo. Esta possibilidade de otimização e o cenário atual em que muitas EQAr são mantidas de forma precária (vide Tabela 3) pela a insuficiência de recursos públicos, evidência ainda mais a importância prática de tais resultados para a gestão da qualidade do ar na RMRJ.

Verificou-se pela escala de cores no dendrograma que o algoritmo propõe seis agrupamentos e um elemento distinto de todos os demais (Caio Martins). A verificação se esta proposição de agrupamentos alinha-se com características fisiográficas é de certa forma dificultada pelo fato de que o dendrograma por si só não fornece nenhuma informação geográfica das EQAr's. Mesmo sendo um diagrama interessante para avaliar a hierarquização e os possíveis agrupamentos, este tipo de representação gráfica não proporciona avaliar o nível de similaridade e sua relação com as feições fisiográficas de forma direta, que é muito importante para os objetivos do estudo. Neste sentido, é proposto de forma inédita um mapa que reúne tanto as características geográficas quanto informações referentes aos agrupamentos e graus de dissimilaridade entre as EQAr's intra-cluster encontra-se na Figura 18. Nela cada EQAr é representada no mapa, onde uma EQAr de mesma cor compõem um mesmo agrupamento e o tamanho do círculo

refere-se ao grau de similaridade em relação à EQAr mais correlacionada, ou seja, quanto maior o diâmetro do círculo, maior o grau de similaridade.

Com base no mapa de similaridade verificou-se que a classificação sugerida pelo algoritmo se alinha com aspectos geográficos e a distribuição espacial de algumas fontes emissoras. Este resultado é de certa forma surpreendente, uma vez que se for avaliado as características locais de cada EQAr, será constatado diferenças significativas quanto à exposição a fontes emissoras de poluentes. Como exemplo cita-se as EQAr's Paquetá (5) e Ilha do Governador (6). Enquanto a Ilha de Paquetá caracteriza-se pela baixa densidade demográfica e a ausência de emissões antropogênicas *in situ*, a EQAr localizada na Ilha do Governador está inserida em uma área de elevada densidade demográfica e cercada por diversas vias de tráfego veicular. Um outro exemplo são as EQAr's Jardim Guandu (35) e Adalgisa Nery (38). A primeira está localizada em uma área de baixa densidade populacional e cercada por vegetação, em contrapartida, a EQAr Adalgisa Nery está a 400 metros da Rodovia Rio-Santos (BR 101) e nas vizinhanças de um dos maiores complexos siderúrgicos do país. Este resultado indica que apesar das notáveis diferenças locais entre as EQAr's, as forçantes de mesoescala que atuam diferentemente em cada Bacia Aérea são preponderantes nos padrões de concentração do ozônio destas regiões homogêneas.

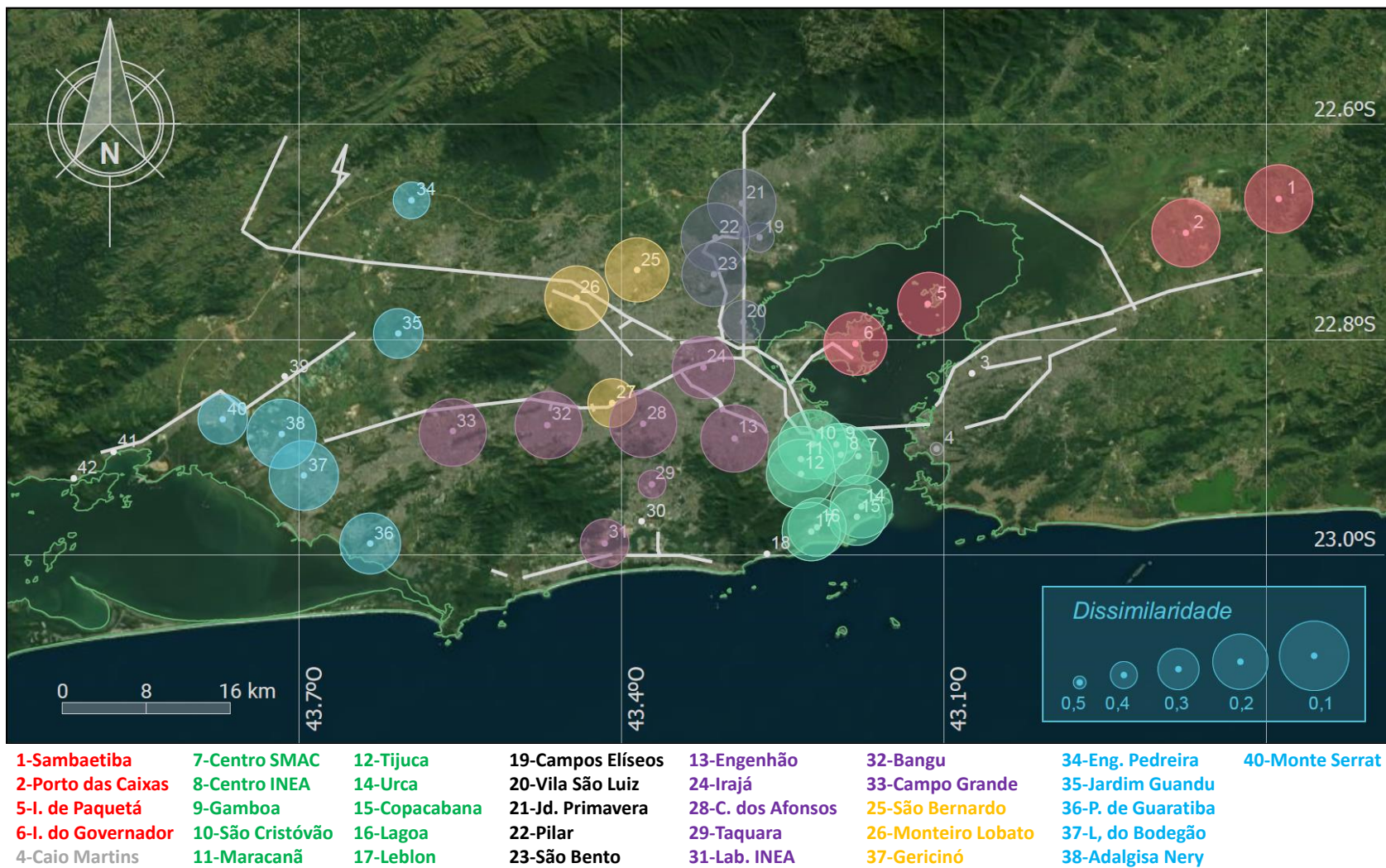


Figura 18: mapa de dissimilaridade para o ozônio entre as EQAr's presentes na RMRJ e as principais vias de trânsito.

As ilhas de Paquetá e do Governador, seguido do território à Leste e Nordeste desta Baía, denominada Bacia Aérea IV, formam um único grupo composto por quatro EQAr's (1, 2, 5 e 6) destacadas em vermelho no mapa (Figura 18) e no dendrograma (Figura 17). Apesar das ilhas estarem próximas da BAIII, que é a mais saturada do ponto de vista de emissões, é provável que as circulações de mesoescala como a brisa de baía influenciem de tal modo que se aglomerem com as EQAr's da BAIIV. A EQAr de Caio Martins (4), que se encontra localizada na micro bacia de Niterói se distingue de todas as outras EQAr's, destaca-se que não existe outra EQAr com dados substanciais nesta micro bacia para o período avaliado. O maior grupo homogêneo contabilizou 10 EQAr's (em verde nas Figura 17 e Figura 18) concentradas na porção Sul da BAIII, formado pelas estações localizadas na Zona Sul e Centro do município do Rio de Janeiro, além das EQAr's Maracanã, Tijuca e São Cristóvão. Todas as EQAr's estão localizadas próximas a corredores de tráfego e em locais densamente urbanizados e povoados. Na porção Noroeste da Baía da Guanabara, cinco EQAr's (19, 20, 21, 22 e 23, em preto nas Figura 17 e Figura 18) possuem um padrão de concentração similar, que provavelmente é governado pelas emissões dos precursores oriundos da REDUC (localizada na porção Noroeste da Baía da Guanabara) e de importantes rodovias (BR-040, BR-493, RJ-101, Linha Vermelha e Avenida Brasil). Três EQAr's em amarelo (25, 26 e 27) compõem uma grupo homogêneo no Noroeste da BAIII. Vale destacar que mesmo estando muito próxima de EQAr's pertencentes ao grupo homogêneo destacado em lilás, a EQAr Gericinó (27) compõe um grupo cujas EQAr's ficam mais distantes. O agrupamento mais heterogêneo e que mais se desalinha do conceito de Bacias Aéreas é o Lilás, composto por sete EQAr's (13, 24, 28, 29, 31, 32 e 33), sendo quatro destas localizadas na BAIII e duas na BAI. O último agrupamento proposto abrange seis EQAr's (34, 35, 36, 37, 38, e 40) localizadas na BAI (destacadas em azul). Neste grupo homogêneo verifica-se quatro estações (36, 37, 38 e 40) próximas e alinhadas à Baía de Sepetiba, e outras duas (34 e 35) localizadas na porção Nordeste da BAI. Ainda que mais distantes da Baía de Sepetiba, toda a área que compõe a BAI é governada por ventos de Sudoeste e Nordeste consequência da brisa da Baía de Sepetiba além de brisas vale-montanha (OLIVEIRA JÚNIOR et al., 2013; PIMENTEL et al., 2014; e ARAGÃO 2018).

Os resultados obtidos via Análise de Agrupamento revelam diferenças marcantes no que tange às concentrações de O₃. Estes resultados mostram que o conceito de Bacias Aéreas ainda precisa ser reformulado e atualizado com base em medidas dos parâmetros

meteorológicos e poluentes atmosféricos. Uma vez que a gestão do poluente é o objetivo principal do conceito de Bacias Aéreas. Por este motivo, a investigação sobre os mecanismos de advecção, formação e consumo do ozônio será feita com base nessa nova configuração de agrupamentos. Desta forma o grupo em vermelho é denominado aqui como Baía da Guanabara e Bacia Aérea IV (BG-BAIV). O grupo em verde é denominado como Centro-Sul, pois as EQAr's se localizam em sua maioria na Zona Sul e Centro do município do Rio de Janeiro. Em preto denomina-se o grupo REDUC, uma vez que as cinco EQAr's deste grupo são mantidas pela própria refinaria. Em amarelo o grupo BAIIGNO, que abrange estações dentro da BAIIG próximas do maciço Gericinó. O grupo em lilás é aqui considerado como Bacia Aérea II e Bacia Aérea III (BAII-BAIIG), pois as EQAr's deste agrupamento se concentram nestas bacias aéreas. Por fim, o agrupamento Bacia Aérea I (BAI), que contempla as EQAr's em azul. A EQAr Caio Martins não é considerada nas avaliações por não haver registros suficientes dos precursores do ozônio (vide Tabela 3) e por não se enquadrar em nenhum grupo homogêneo.

7.3. Variabilidade temporal do O₃ e de seus principais precursores

Nesta seção é apresentada a variabilidade temporal das concentrações do O₃ assim como dos seus principais precursores monitorados (NO, NO₂, NMNM e CO), e das variáveis meteorológicas temperatura e umidade específica.

7.3.1. Variabilidade Anual

Com base na média das concentrações do O₃, foi observada alta variabilidade entre os anos 2012 a 2016. Vale ressaltar que as médias obtidas para os anos de 2015 e 2016 foram maiores que as obtidas para os anos de 2012, 2013 e 2014 na maioria das microrregiões (e Figura 20). Esse resultado é um indício de que as políticas de gestão da qualidade do ar envolvendo os oxidantes fotoquímicos e, em particular o O₃, não estão sendo exitosas. Porém, observou-se alguns padrões distintos, nos diferentes grupos homogêneos, entre a variável dependente (a concentração do poluente ozônio) e as variáveis independentes (concentração dos precursores, temperatura e umidade específica).

Para o grupo homogêneo BG-BAIV não se observou padrão relacional que possa ser explicado a partir do conhecimento prévio sobre o mecanismo de cinética química do O_3 (Figura 19). A variável que mais explica a variação anual do ozônio nesta região homogênea é o NO_2 . Como precursor direto do O_3 , a concentração de NO_2 influencia diretamente nas concentrações do O_3 . No ano de 2014, houve uma diminuição significativa da concentração do O_3 em relação a todo o período do estudo, que pode ser explicado a partir da diminuição dos precursores NO_2 e NO . Para o ano de 2016 verificou-se que as concentrações médias anuais de NO superam as do NO_2 , isso explica a diminuição da concentração de ozônio em 2016 em relação ao ano anterior, visto que a reação entre NO e O_3 é mais rápida do que o conjunto de reações que ocorre desde a fotólise do NO_2 à efetiva formação de O_3 (SEINFELD & PANDIS, 2006). Para todo o período a concentração de NMHC permaneceu constante e houve um suave decaimento da concentração de CO . Com relação às variáveis meteorológicas, houve um aumento da temperatura e umidade específica ao longo do período, que indica uma possível relação com o aumento da concentração do ozônio durante o período e que carece de uma investigação mais pronunciada.

Para o grupo homogêneo denominado Centro-Sul, a variabilidade anual do O_3 parece seguir a tendência inversa do poluente CO (Figura 19). No entanto, considerando a cinética química das reações do ozônio, a correlação entre a concentração desses poluentes deveria ser positiva, o que a princípio indicaria que esse comportamento não é compatível com o conhecimento atual sobre a formação de oxidantes fotoquímicos e em particular do poluente ozônio. Pode-se afirmar que a tendência de evolução da concentração do NO_2 e NO no período explica o aumento da concentração do ozônio entre 2012 - 2016. Inclusive a correlação negativa entre a concentração de NO e O_3 pode ser explicada pela reação de consumo do O_3 através do NO . Observou-se que apenas no ano de 2013 a concentração de NO superou a concentração do NO_2 , sendo marcante nesse ano a diminuição da concentração do poluente ozônio como esperado do ponto de vista da cinética das reações químicas. É importante salientar que nada pode ser dito sobre os COV representados pelos NMHC, pois não há monitoramento destes compostos em nenhuma EQAr presente nesta região homogênea, mesmo sendo uma área caracterizada por intenso trânsito veicular. A carência dessa informação dificulta a análise envolvendo a produção/consumo de ozônio na região, que inclusive pode ser impactada pelo transporte de COV biogênicos, oriundos do Parque Nacional da Tijuca.

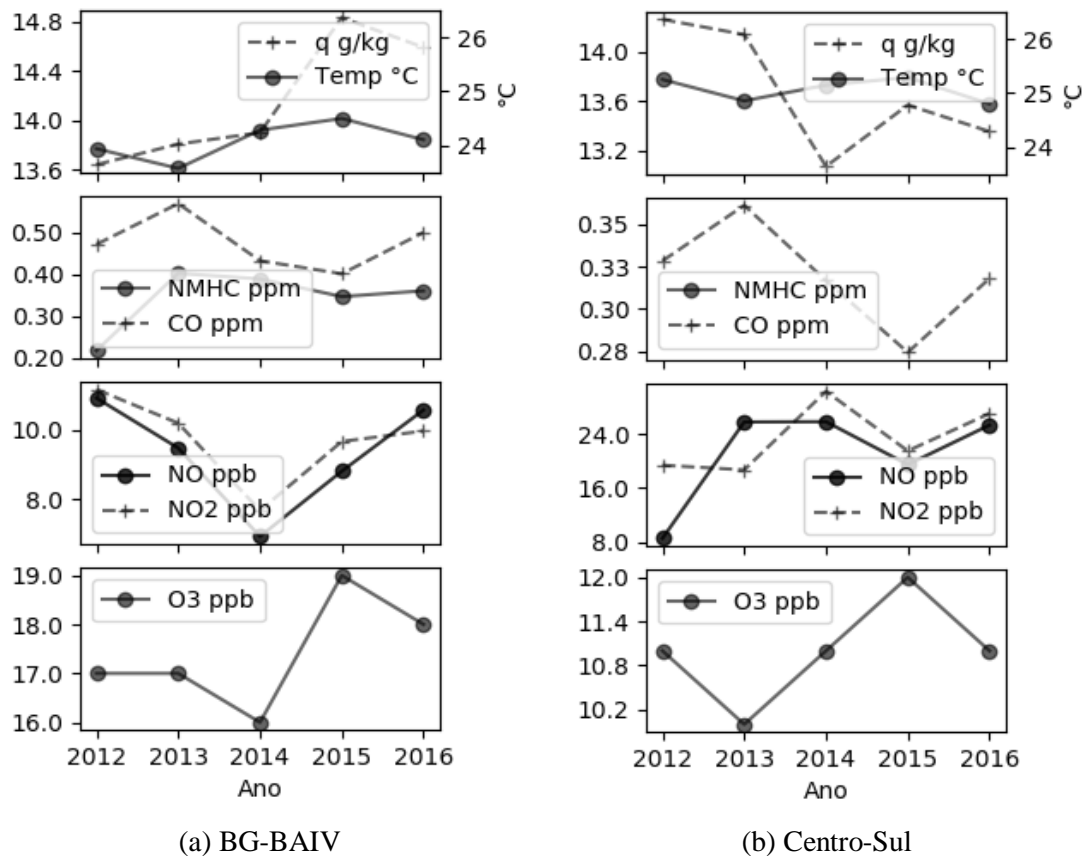


Figura 19: variabilidade anual do ozônio e precursores nas regiões homogêneas da BG-BAIV e Centro-Sul.

Na região homogênea da REDUC as tendências anuais que mais se destacam ocorrem entre os poluentes CO e NO₂ com as concentrações do ozônio (Figura 20). A presença dos precursores CO e NO₂ nesta região homogênea podem estar ligados tanto às emissões do polo petroquímico quanto do intenso fluxo de veículos movidos à diesel estão presentes nesta região homogênea. Apesar da notável, porém suavizada e não sistemática, relação positiva entre NO e O₃, sabe-se que o caminho químico que liga positivamente estes dois poluentes é através dos COV. No entanto, não há qualquer tendência definida no gráfico (Figura 20) que indique relação entre COV (NMHC) e O₃ nesta região homogênea. Por outro lado, a oxidação do CO na atmosfera possui muitas das características-chaves das complexas moléculas orgânicas, o que poderia levar a formação do ozônio por cadeias de reações químicas similares às descritas para os COV. A hipótese de que o NO contribua na produção do ozônio na REDUC será melhor investigada nas demais abordagens metodológicas consideradas no estudo.

No gráfico para a BAIII-GNO não se observa nenhuma relação sistemática explicada pela cinética química do ozônio troposférico (Figura 20). Levanta-se duas razões para a não verificação de qualquer padrão na análise anual. Sabe-se que as reações químicas que envolvem o ozônio troposférico ocorrem na escala de segundos a horas, assim, em alguns casos as médias anuais podem suavizar ou esconder possíveis relações entre o O₃ e seus precursores. A outra razão é o fato da região homogênea avaliada não contribuir significativamente na produção e consumo do ozônio, sendo apenas caminho do fluxo deste poluente que está sendo transportado de uma região para outra. Estas razões serão melhores investigadas nos demais resultados apresentados neste estudo.

A variabilidade anual do ozônio e precursores para a região homogênea BAII-BAIII (Figura 20) é marcada pelas tendências observadas entre O₃ e NO₂. Visto que o NO₂ é o precursor direto mais importante para a produção do ozônio e a variabilidade anual entre estes dois poluentes é sistematicamente correlacionada em todos os anos, pode-se indicar que as emissões de NO₂ ou a conversão de NO em NO₂ nesta região homogênea controlam a produção de ozônio quando analisadas a longo prazo. Nada pode se afirmar para os NMHC, CO e NO, já que não apresentam qualquer relação com o O₃.

Para a região homogênea da BAI da RMRJ, observou-se que as concentrações de ozônio pouco variam entre os anos considerados (Figura 20), menos de 1 µg·m⁻³, a menor variabilidade entre todas as regiões homogêneas. Contudo, a relação entre NO e O₃ está marcada pela tendência anual destes poluentes. Conforme já mencionado anteriormente, a relação inversa entre NO e O₃ se dá pela reação de consumo do O₃ através do NO. Este resultado é um indicio de que a longo prazo as concentrações do ozônio na BAI é controlada pelas concentrações de NO.

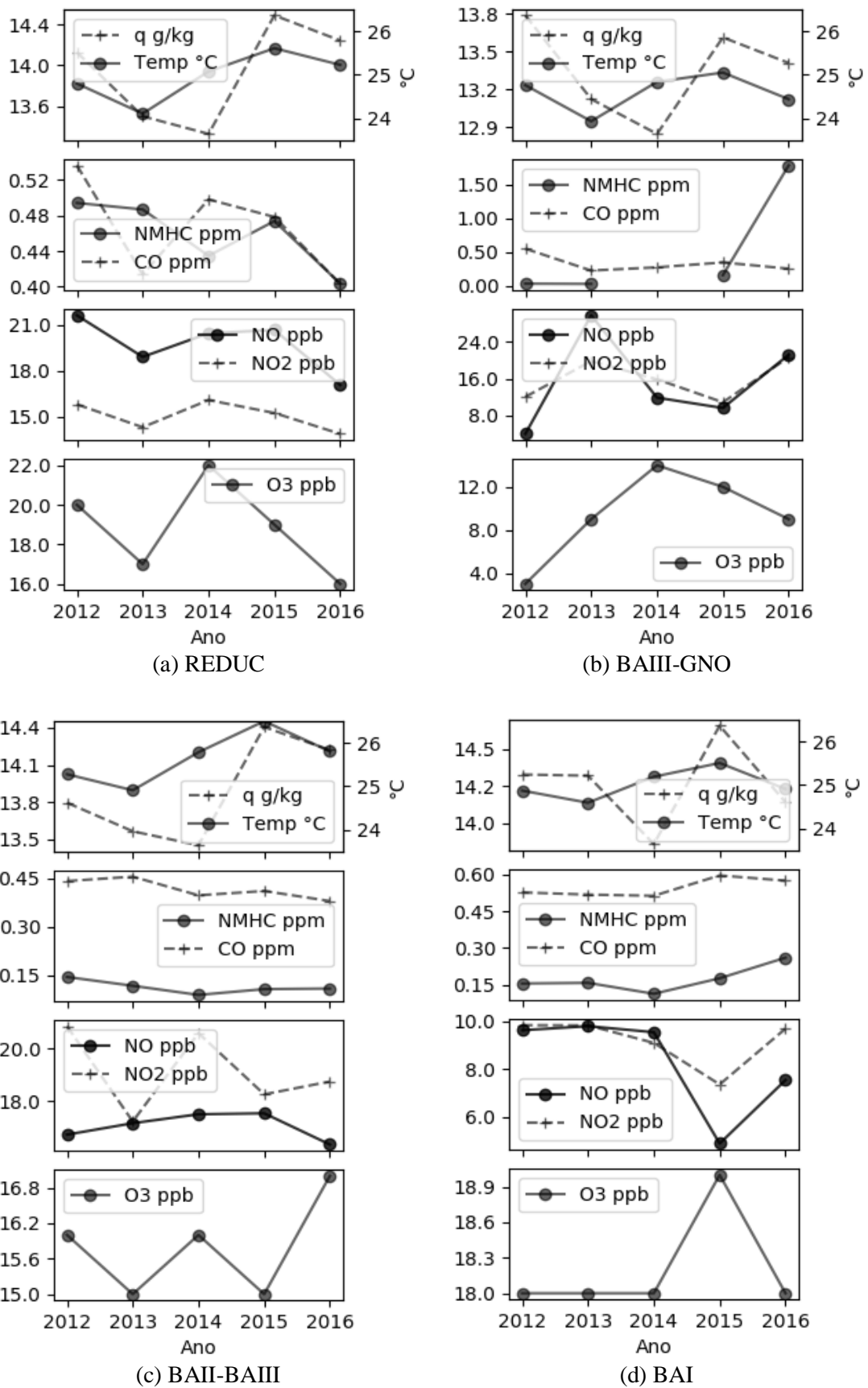


Figura 20: variabilidade anual do ozônio e precursores nas regiões homogêneas da REDUC, BAIII-GNO, BAII-BAIII e BAI.

7.3.2. Variabilidade Mensal

De forma geral para todas as microrregiões avaliadas (Figura 21, Figura 22, Figura 23, Figura 24, Figura 25 e Figura 26), verificou-se que a variabilidade do ozônio e precursores obedecem o ciclo sazonal de temperatura durante o ano. O ozônio e a umidade específica seguem um padrão diretamente proporcional, enquanto os demais poluentes seguem um padrão inversamente proporcional ao da temperatura. A explicação para tal resultado está na estrutura da Camada Limite Atmosférica (CLA), que é predominantemente dirigida pelos processos térmicos em regiões tropicais ou subtropicais (STULL, 1988). Durante os períodos mais quentes a turbulência de origem térmica aumenta, potencializando o transporte e o volume dentro da CLA, o que conseqüentemente dispersa os poluentes primários. Diferente dos poluentes primários, a disponibilidade de radiação solar e conseqüentemente o aumento de temperatura, possuem mais peso sobre as concentrações do ozônio do que as condições dispersantes relacionadas à turbulência térmica. De todos os precursores considerados, apenas os COV (NMHC) não seguem sistematicamente o ciclo sazonal de temperatura. A provável explicação para este padrão pode estar relacionada às emissões biogênicas, que dependem de diversos outros fatores, como por exemplo: da fisiologia de cada vegetal, estresse hídrico, entre outros.

Os meses com as maiores médias mensais de ozônio, isto é: janeiro, fevereiro, março, setembro, outubro, novembro e dezembro, coincidem com os meses mais quentes (Figura 21, Figura 22, Figura 23, Figura 24, Figura 25 e Figura 26). Enquanto os meses de abril, maio, junho, julho e agosto apresentam as menores médias. Os meses de setembro e outubro chamam a atenção por serem menos quentes que os demais meses da primavera e verão, ao mesmo tempo que, apresentam as maiores médias mensais para algumas regiões homogêneas. Destaca-se também o mínimo local observado para o mês de novembro. Uma investigação profunda deve ser feita para descobrir os padrões especiais encontrados para os meses de setembro, outubro e novembro, entretanto, acreditou-se em um primeiro momento que tal fato esteja relacionado ao regime de precipitação na RMRJ durante os anos avaliados. Um outro resultado destacável em todas as regiões homogêneas para os óxidos de nitrogênio, é de que as concentrações de NO₂ tendem a ser maiores durante os meses quentes quando comparadas às concentrações de NO, enquanto as concentrações de NO tendem a serem maiores durante os meses frios.

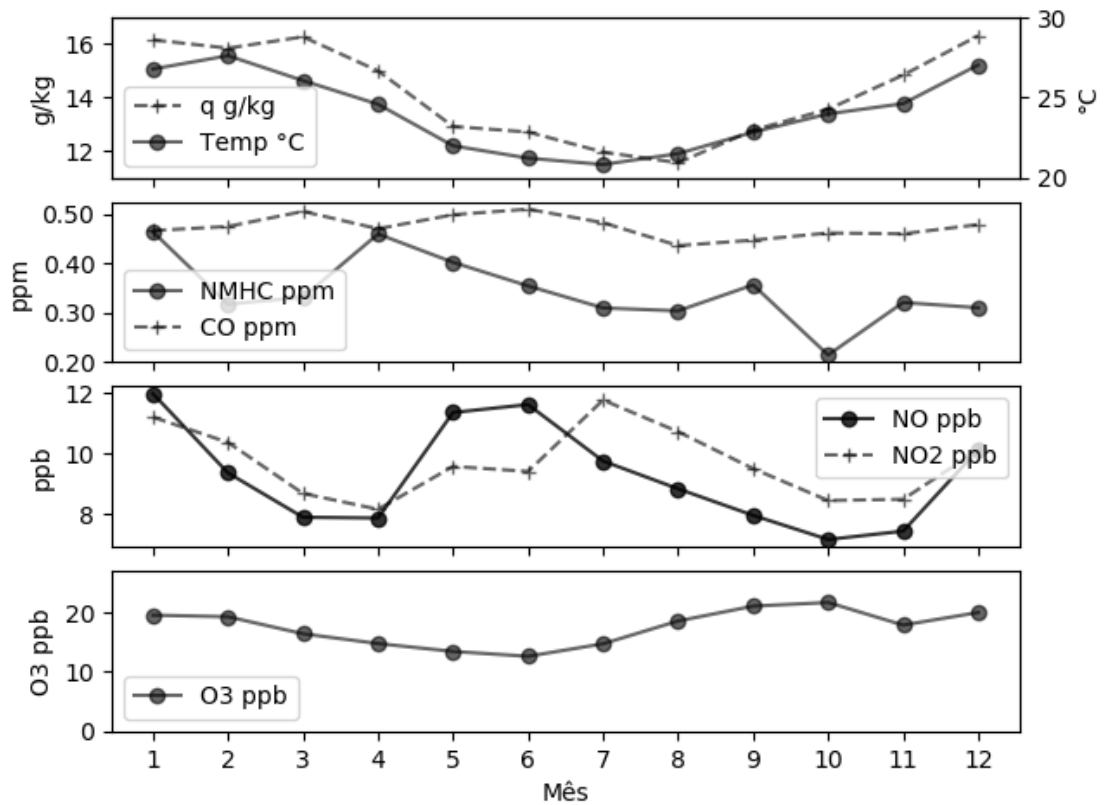


Figura 21: variabilidade mensal do ozônio e precursores na região homogênea BG-BAIV.

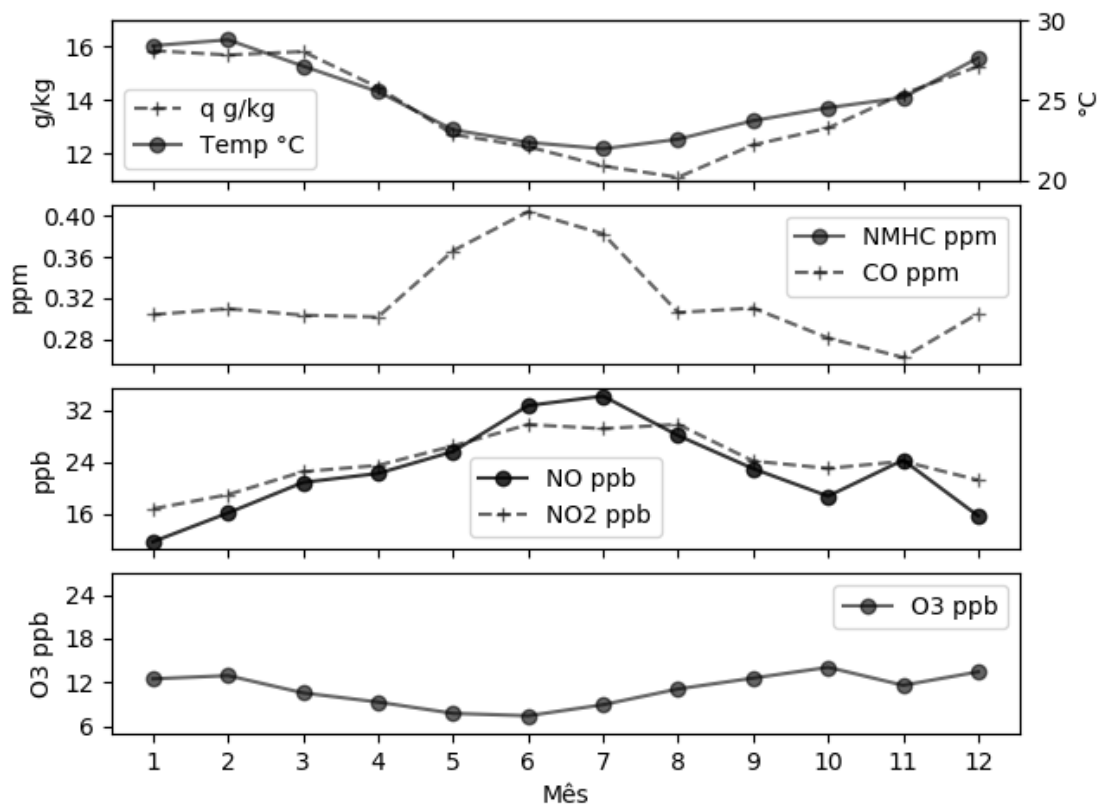


Figura 22: variabilidade mensal do ozônio e precursores na região homogênea Centro-Sul.

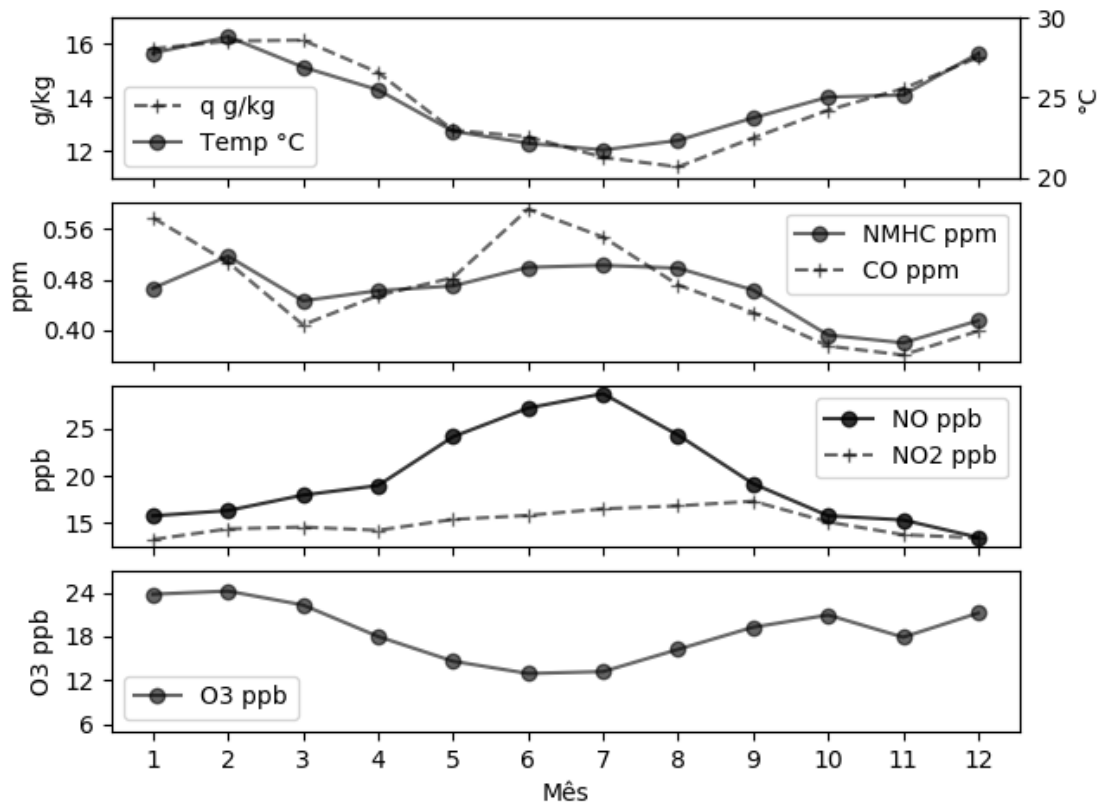


Figura 23: variabilidade mensal do ozônio e precursores na região homogênea REDUC.

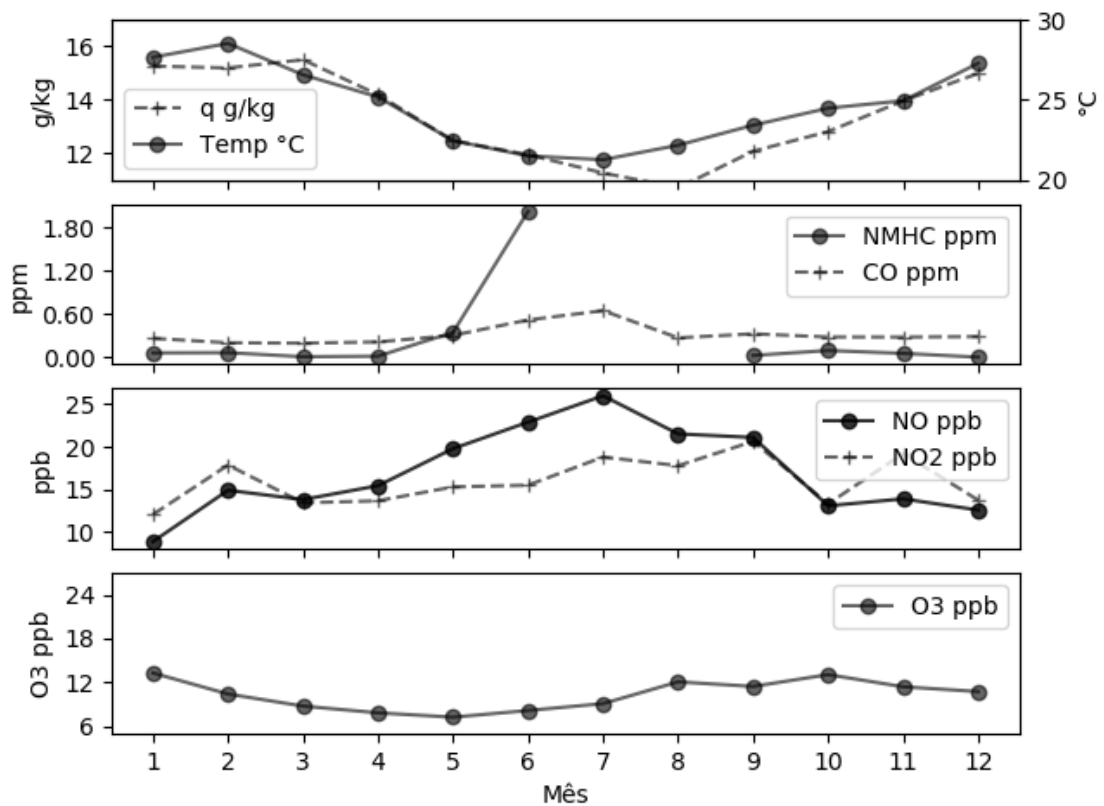


Figura 24: variabilidade mensal do ozônio e precursores na região homogênea BAIH-GNO.

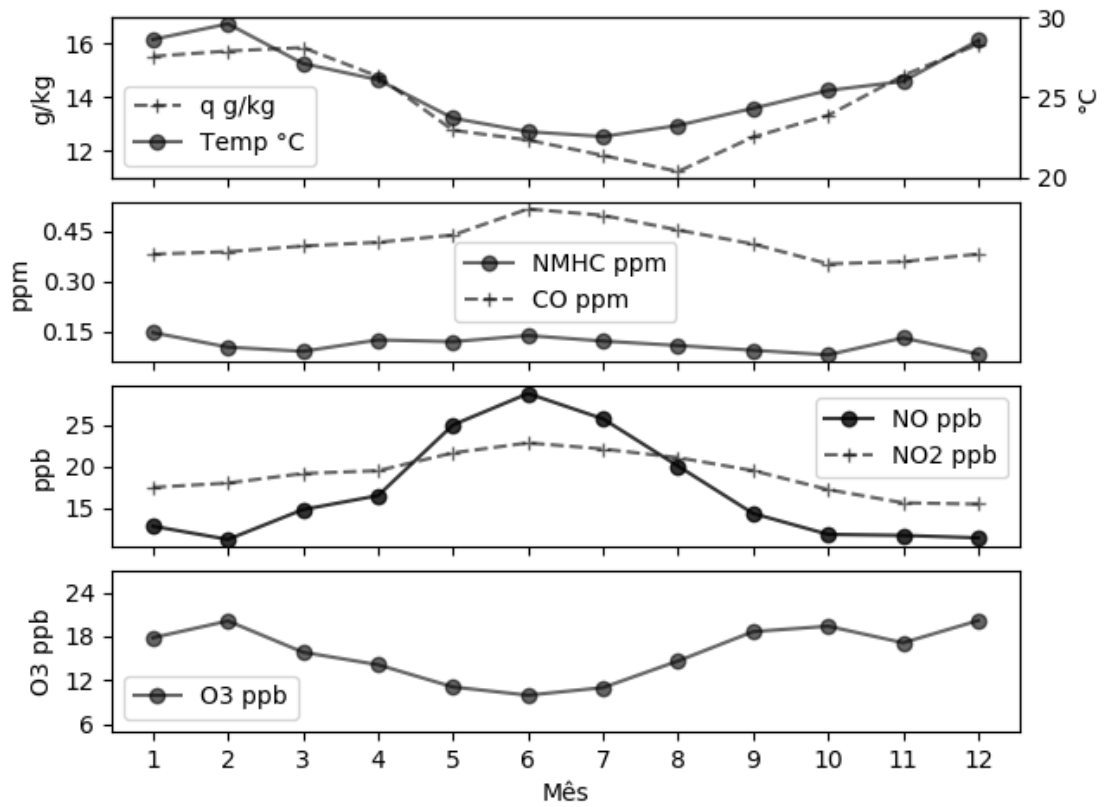


Figura 25: variabilidade mensal do ozônio e precursores na região homogênea BAII-BAIII.

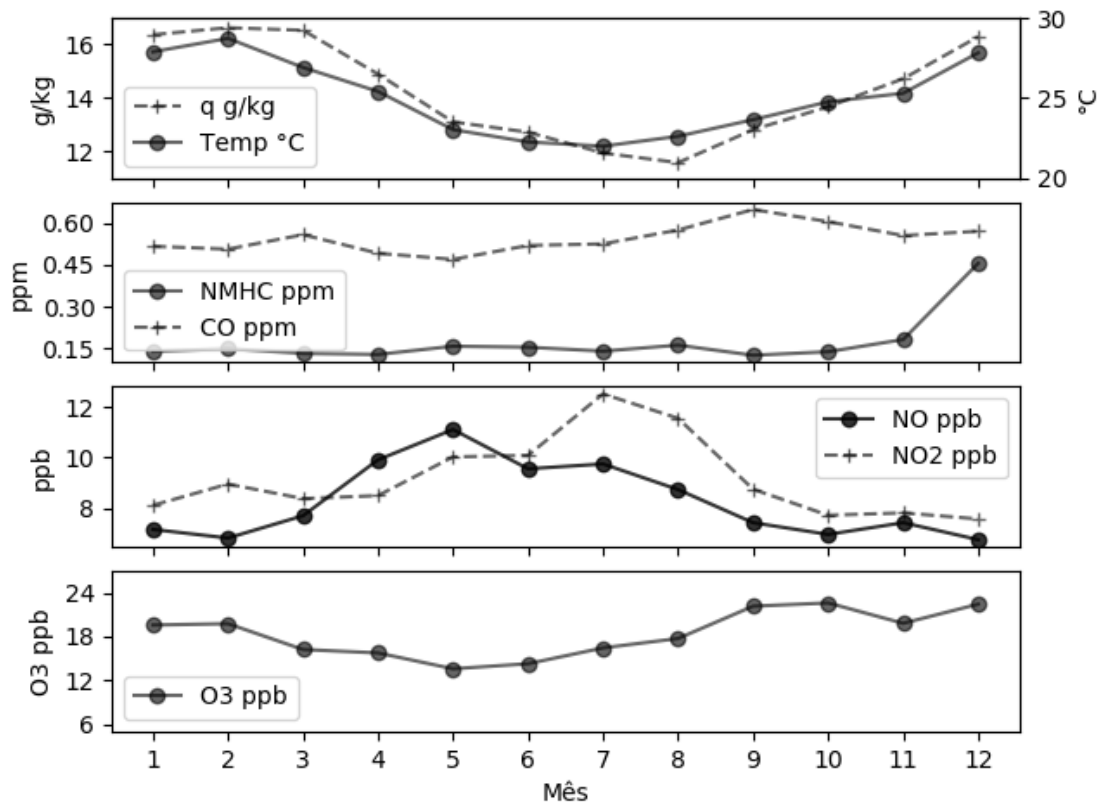


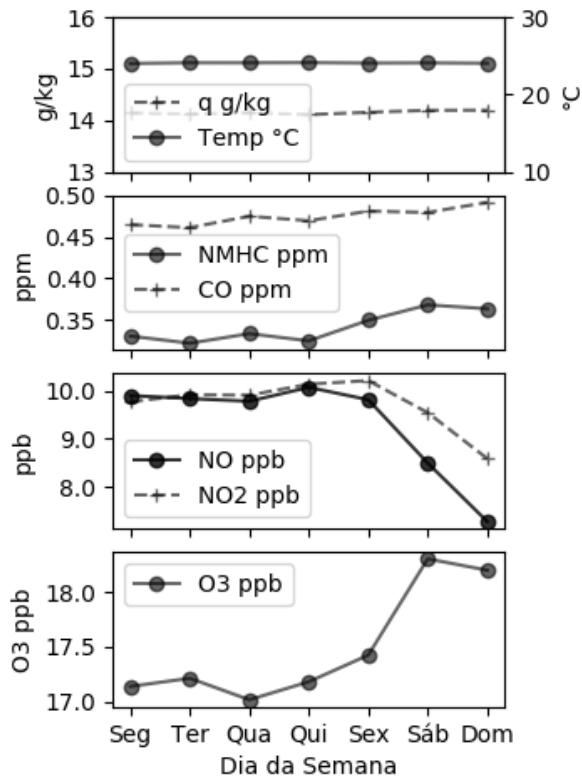
Figura 26: variabilidade mensal do ozônio e precursores na região homogênea BAI.

7.3.3. Variabilidade Diária

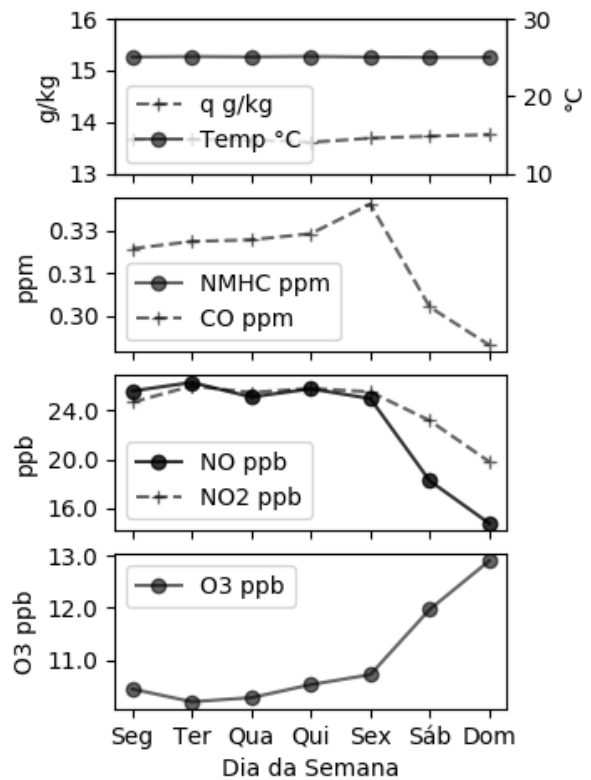
Quando se trata de estudar a variabilidade temporal, a avaliação das concentrações médias diárias talvez seja uma das mais importantes quando o objetivo é investigar os efeitos dos precursores sobre as concentrações do ozônio. Em regiões urbanas como a RMRJ, as emissões de precursores variam drasticamente entre dias úteis e fins de semana (sábado e domingo). Dado que o fluxo veicular e processos industriais diminuem durante os finais de semana. Esta diminuição dos precursores pode produzir diferentes impactos sobre as concentrações do ozônio, uma vez que a composição química de cada localidade se diferencia segundo as tipologias de fontes presentes.

Analisando os gráficos de variabilidade diária de todas as regiões homogêneas, é notadamente perceptível que as concentrações do ozônio diminuem durante os finais de semana (Figura 27). A princípio este resultado vai de encontro ao esperado, uma vez que durante os finais de semana a concentração dos precursores do ozônio diminuem. No entanto, quando isto ocorre fica explícito que em todas as microrregiões da RMRJ o NO atua preponderantemente no sentido de consumir ozônio, conseqüentemente, a participação dos COV e CO é diminuta na química do ozônio. Um exemplo específico que reforça esta hipótese é quando se analisa individualmente a variação de COV e CO durante o final de semana na região homogênea BIII-GNO. Mesmo as concentrações destes compostos diminuindo no sábado e em seguida aumentando no domingo, a tendência de aumento nas concentrações de ozônio se mantém inalterada.

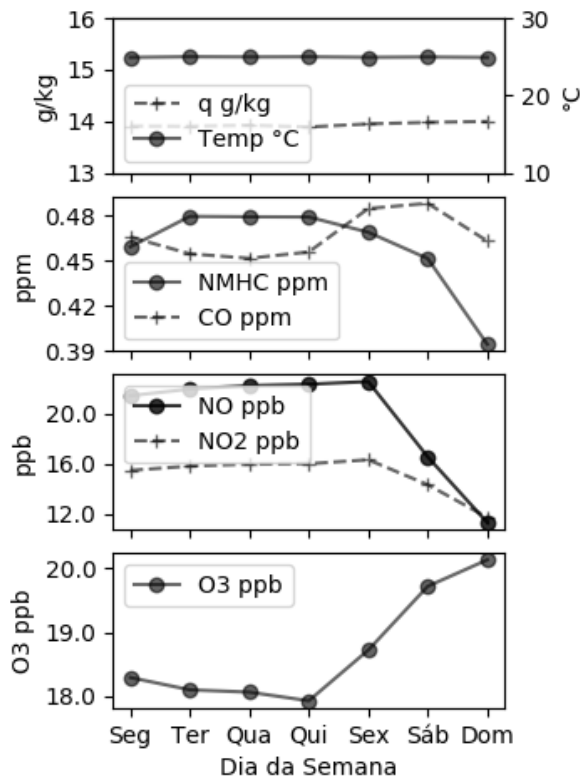
Quanto às variáveis temperatura e umidade específica, não se observa nenhuma diferença significativa entre os dias da semana. O que é esperado, visto que estas variáveis não são influenciadas pelas atividades antrópicas, ao menos na escala considerada (dias).



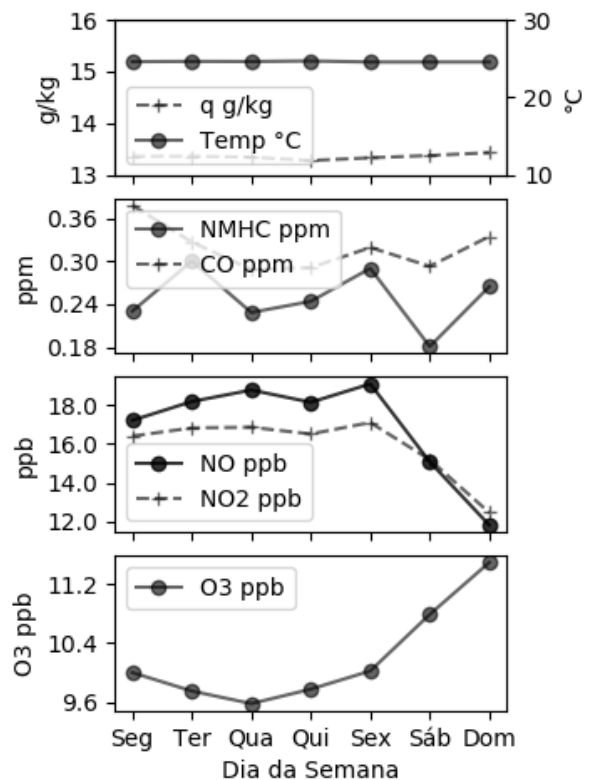
(a) BG-BAIV



(b) Centro-Sul



(c) REDUC



(d) REDUC

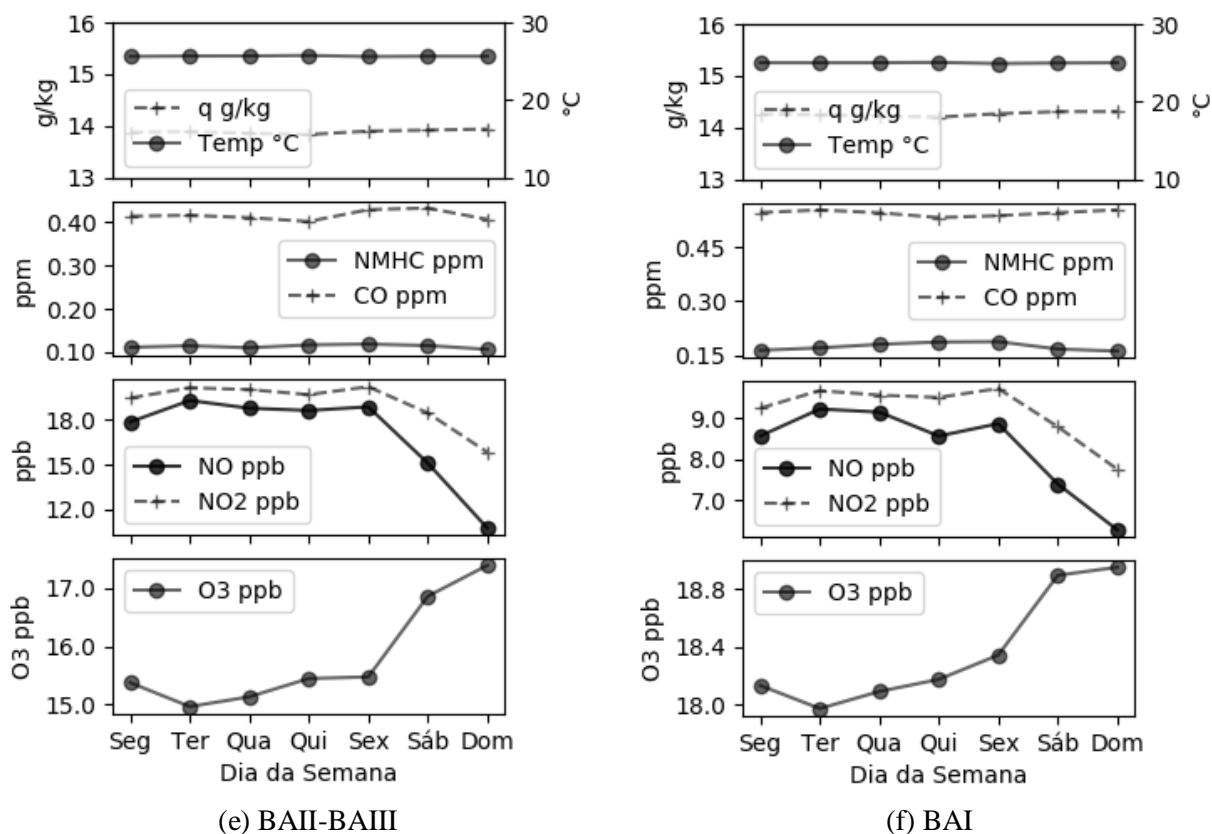


Figura 27: variabilidade do ozônio e precursores durante os dias da semana nas regiões homogêneas.

7.3.4. Variabilidade Horária

No que refere-se à variação das concentrações do ozônio durante o ciclo diário de 24 horas, é notável que o ozônio segue o mesmo ciclo radiativo representado pela temperatura nos gráficos (Figura 28, Figura 29, Figura 30, Figura 31, Figura 32 e Figura 33). Sistemáticamente em todas as microrregiões, as menores concentrações de ozônio ocorrem por volta das 6 horas local enquanto as maiores por volta das 14 horas (entre 20 a 40 ppb), exceto na REDUC que ocorre por volta das 12 horas local. No ciclo horário, esta influência da radiação e temperatura na produção do ozônio é tão significativa que as máximas concentrações às 12 horas na região homogênea da REDUC estão relacionadas às máximas temperaturas que também ocorrem com 1 a 2 horas de antecedência em relação às demais microrregiões.

Para os poluentes primários (NO, NO₂, CO e NMHC), verifica-se também dois máximos e mínimos durante o dia (Figura 28, Figura 29, Figura 30, Figura 31, Figura 32

e Figura 33). Este padrão é típico de emissões provenientes do tráfego veicular. Visto que durante as primeiras horas da manhã o tráfego se intensifica em detrimento do deslocamento das pessoas para os seus respectivos trabalhos, o que eleva as concentrações dos precursores neste momento. Da mesma forma ocorre no fim da tarde, quando a população retorna do trabalho para as suas respectivas casas. Deve-se destacar que dentre os precursores considerados, o NO_2 talvez seja o menos emitido por fontes veiculares, na verdade uma significativa parte deste poluente é produto da reação entre NO com o O_3 . É por este motivo que em algumas microrregiões os máximos de NO_2 ocorrem 1 ou 2 horas depois das máximas de NO . Este padrão é um outro fator que contribui para as maiores concentrações de ozônio durante o início da tarde, uma vez que os níveis de NO diminuem drasticamente e os níveis de NO_2 aumentam neste horário, o caminho de produção supera o caminho de consumo do ozônio.

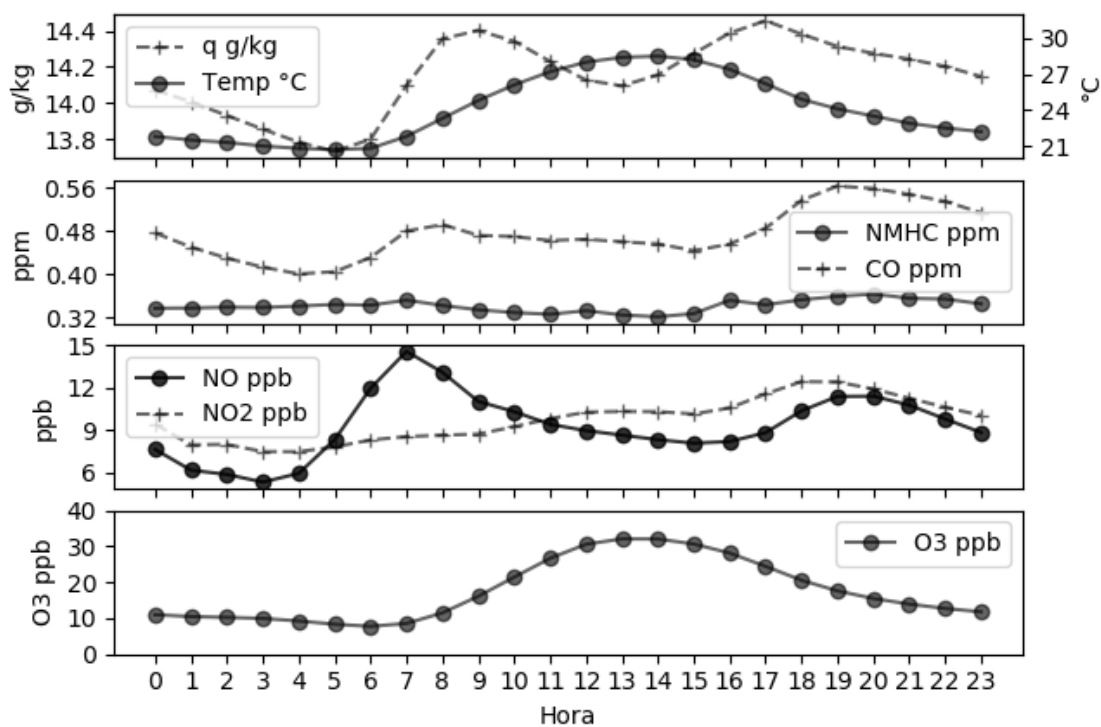


Figura 28: variabilidade horária do ozônio e precursores na região homogênea BG-VAIV.

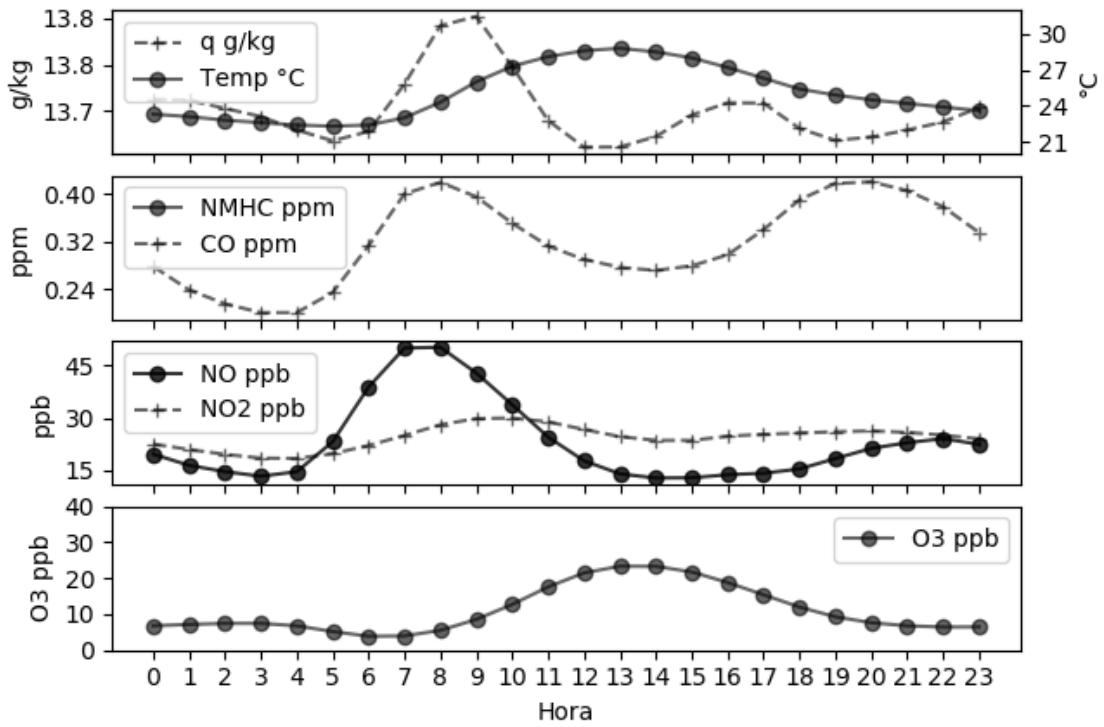


Figura 29: variabilidade horária do ozônio e precursores na região homogênea Centro-Sul.

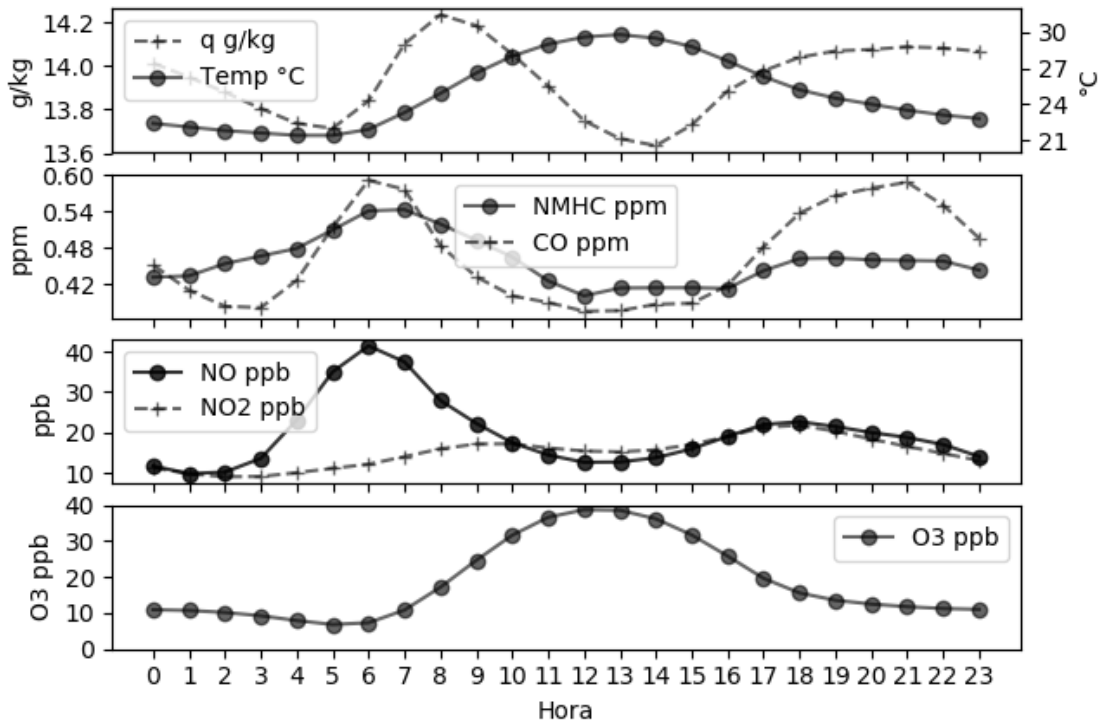


Figura 30: variabilidade horária do ozônio e precursores na região homogênea REDUC.

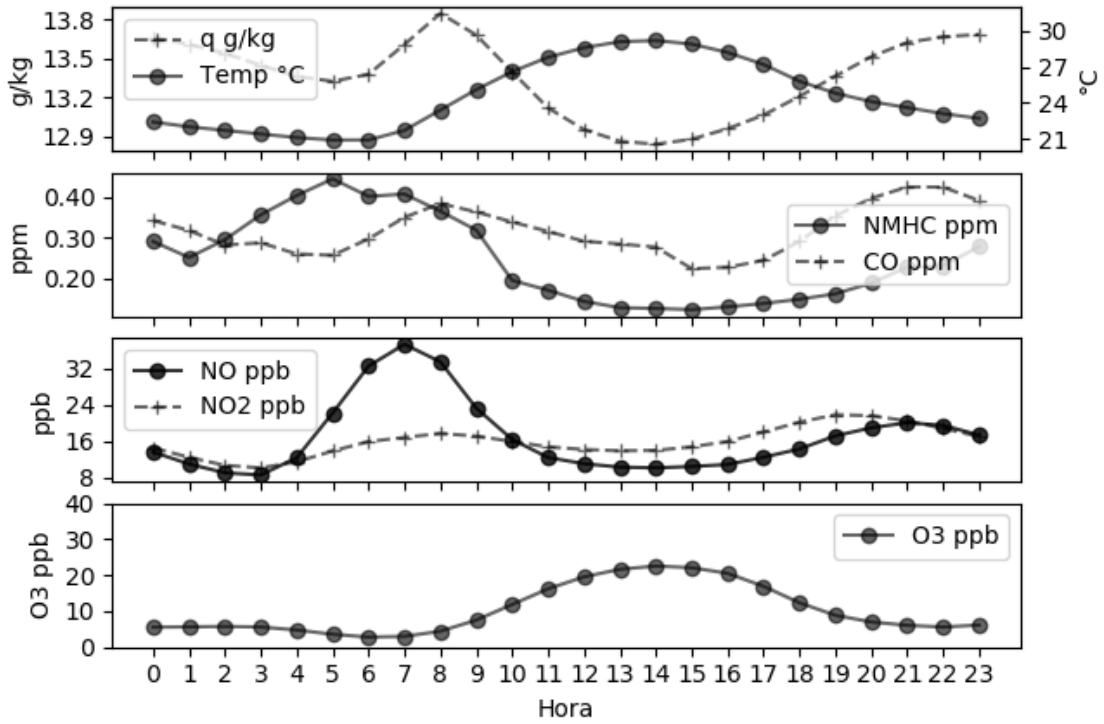


Figura 31: variabilidade horária do ozônio e precursores na região homogênea BAIII-GNO.

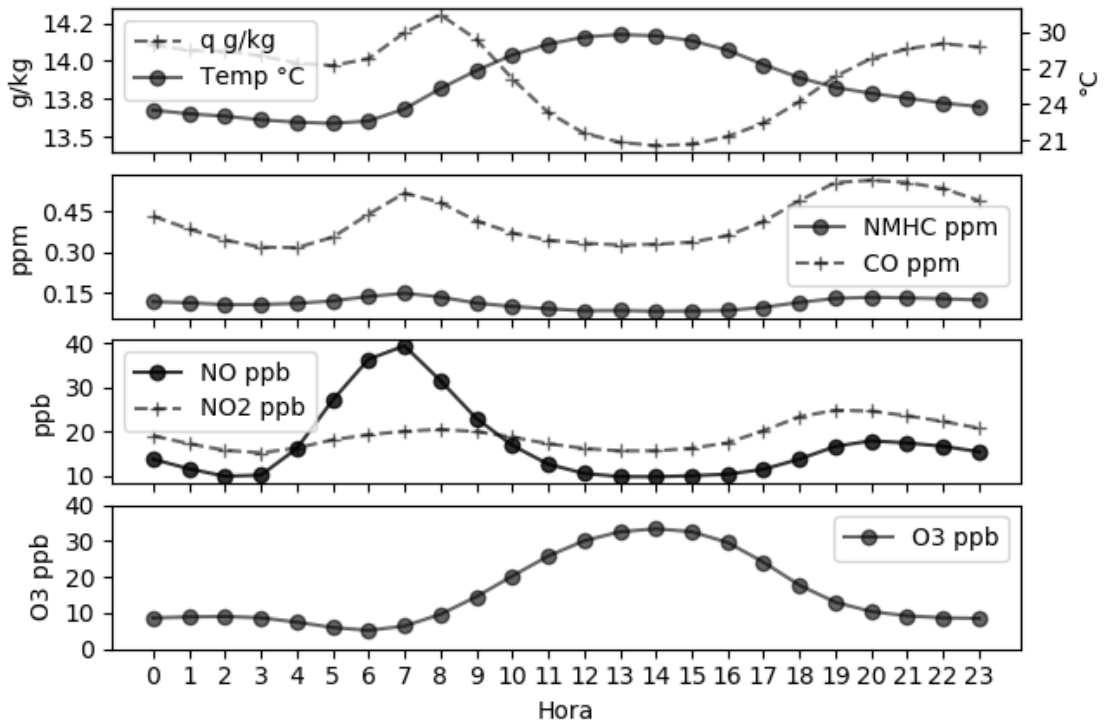


Figura 32: variabilidade horária do ozônio e precursores na região homogênea BAIII-BAIII.

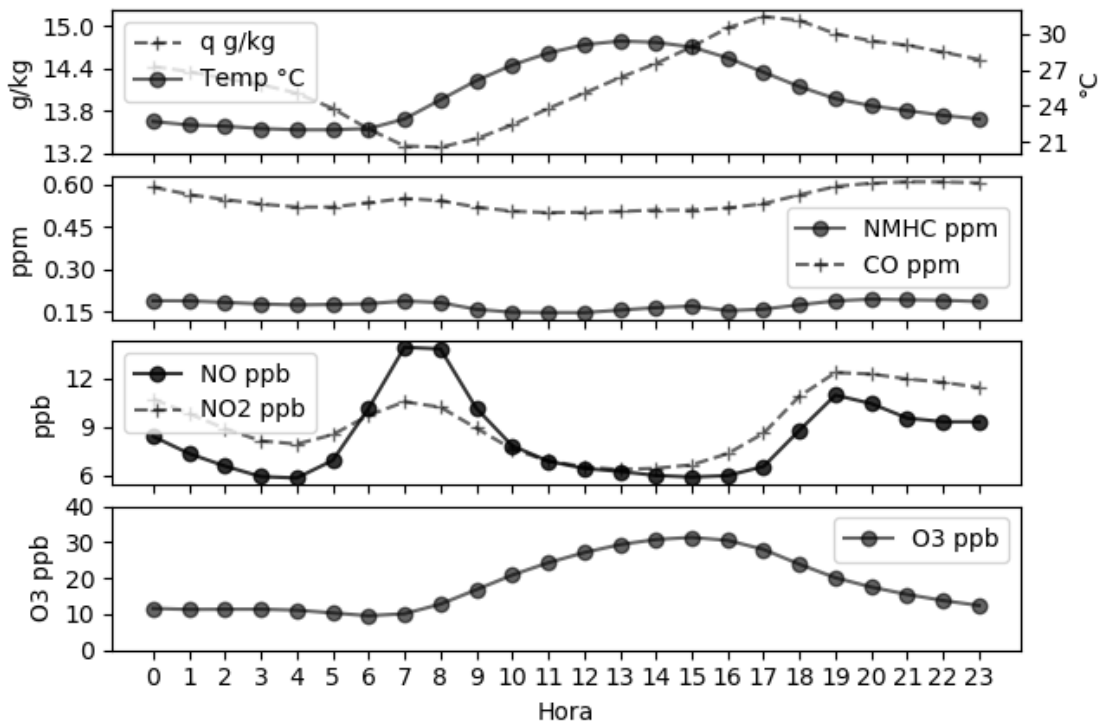


Figura 33: variabilidade horária do ozônio e precursores na região homogênea BAI.

7.4. Matriz de Correlação

As variáveis usadas na Matriz de Correlação são: O₃, NMHC, NO_x, NO₂, NO, CH₄, PM₁₀, velocidade do vento, temperatura do ar e umidade específica a 2 metros. Os registros usados foram os meses correspondentes as estações primavera e verão cujas observações ocorreram entre 08:00 às 18:00 horas. A seguir são apresentados os resultados obtidos por meio da Matriz de Correlação para as seis microrregiões definidas pela Análise de Agrupamento.

7.4.1. Região Homogênea BG-BAIV

O ozônio no grupo homogêneo BG-BAIV (Figura 34) obteve maior correlação com a temperatura (61%). O resultado obtido é compatível com a literatura, dado que a temperatura influencia a velocidade de algumas reações químicas, além de ser uma resposta direta à radiação solar, que por sua vez é um dos ingredientes indispensáveis para a formação do ozônio (SEINFELD & PANDIS, 2006; ARAGÃO, 2010).

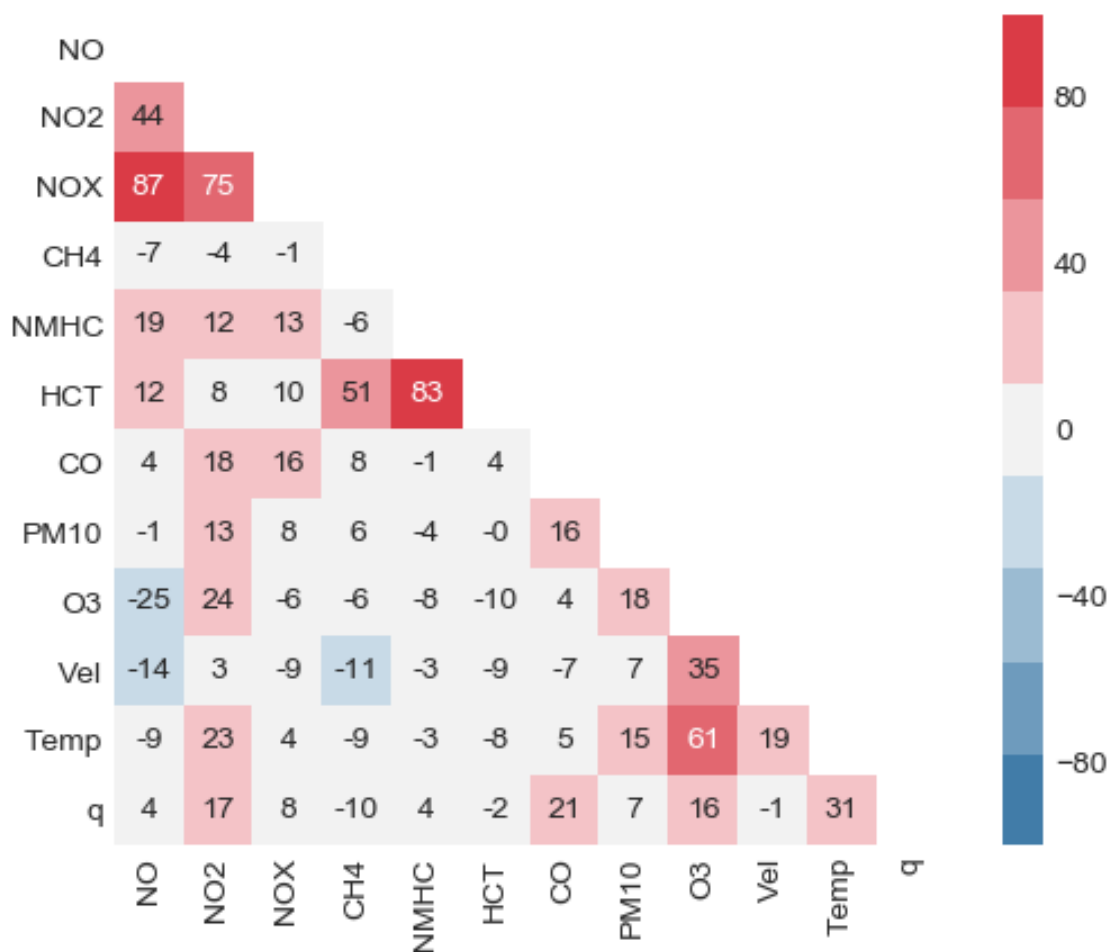


Figura 34: Matriz de Correlação do agrupamento BG-BAIV.

Outra correlação positiva ocorreu entre o ozônio e a velocidade do vento (35%). É sabido que a velocidade do vento é uma forçante que contribui para a dispersão dos poluentes e, portanto há três hipóteses possíveis para tal relação: (1) o ozônio observado em BG-BAIV seja produzido e transportado de outra região homogênea por meio de circulações de mesoescala como brisa de baía e/ou brisa marítima/terrestre; (2) o transporte de precursores para esta região homogênea proveniente de outras localidades

e a partir daí, a produção de ozônio ocorra localmente; (3) outra possibilidade é que essa relação seja indireta, uma vez que em áreas costeiras, como a RMRJ, o vento tende a se intensificar com o aumento da temperatura durante o período da tarde, em função de um gradiente de temperatura terra-mar aumentar e, conseqüentemente, intensificação da velocidade do vento. Avaliando-se a correlação entre a velocidade do vento e os principais precursores (NO, NO₂, NMHC), constata-se que a correlação é fraca ou negativa, o que enfraquece a segunda hipótese, em que o transporte advectivo dos precursores poderia ser o mecanismo responsável para a produção local de ozônio nessa região homogênea. A terceira hipótese também é improvável, visto que a correlação entre a temperatura e a intensidade do vento é da ordem de 19%, inferior ao valor de 35% obtido entre o ozônio e a intensidade do vento, enfraquecendo essa hipótese como determinante para os níveis de concentração de ozônio no grupo homogêneo BG-BAV.

Apesar de que grande parte do ozônio presente na BG-BAIV seja proveniente de outras regiões homogêneas, a matriz de correlação expõe dados que também demonstram uma importante participação dos NO_x na cinética química local. Isto pode ser verificado pela correlação negativa (-25%) entre O₃ e o poluente NO, além da forte correlação positiva entre o NO₂ e O₃ (24%). Conforme já discutido em capítulo anterior, o NO pode percorrer dois caminhos opostos na cinética química do ozônio troposférico: sumidouro, por meio de uma reação direta com o próprio ozônio; e o fonte, por meio de reações com determinados NMHC. De acordo com a matriz de correlação, o caminho preferencial na presente região homogênea é o de consumo, corroborado pela fraca correlação entre O₃ e os NHMC, e a relação positiva entre os NMHC e o NO.

Deve-se destacar que está região homogênea é a menos industrializada entre todas as localidades consideradas. No entanto, pode ser afetada pelas emissões veiculares da Rodovia Mario Covas e outras vias de tráfego na região. Dessa forma, a matriz de correlação sugere que a concentração de ozônio nesse grupo homogêneo apresentou como componente principal a advecção do ozônio produzido em outras localidade e, uma componente complementar, associada a emissão veicular local dos óxidos de nitrogênio. A questão que surge agora é: qual a origem do ozônio advectado para a BG-BAIV? Essa questão será investigada posteriormente, com base na modelagem computacional da dispersão de poluentes.

Outro fato que merece destaque para a região homogênea BG-BAIV, é a ausência de correlação entre os COV monitorados e a concentração de O₃. Este resultado é uma evidência de que estes compostos pouco influenciam a produção do ozônio nesta região.

7.4.2. Região Homogênea Centro-Sul

O grupo homogêneo Centro-Sul abrange o Centro e Zona Sul do município do Rio de Janeiro. Esta região homogênea é altamente urbanizada, e predominantemente influenciada por emissões veiculares. Vale observar que, não verificou-se monitoramento de COV em nenhuma das dez EQAr's consideradas.

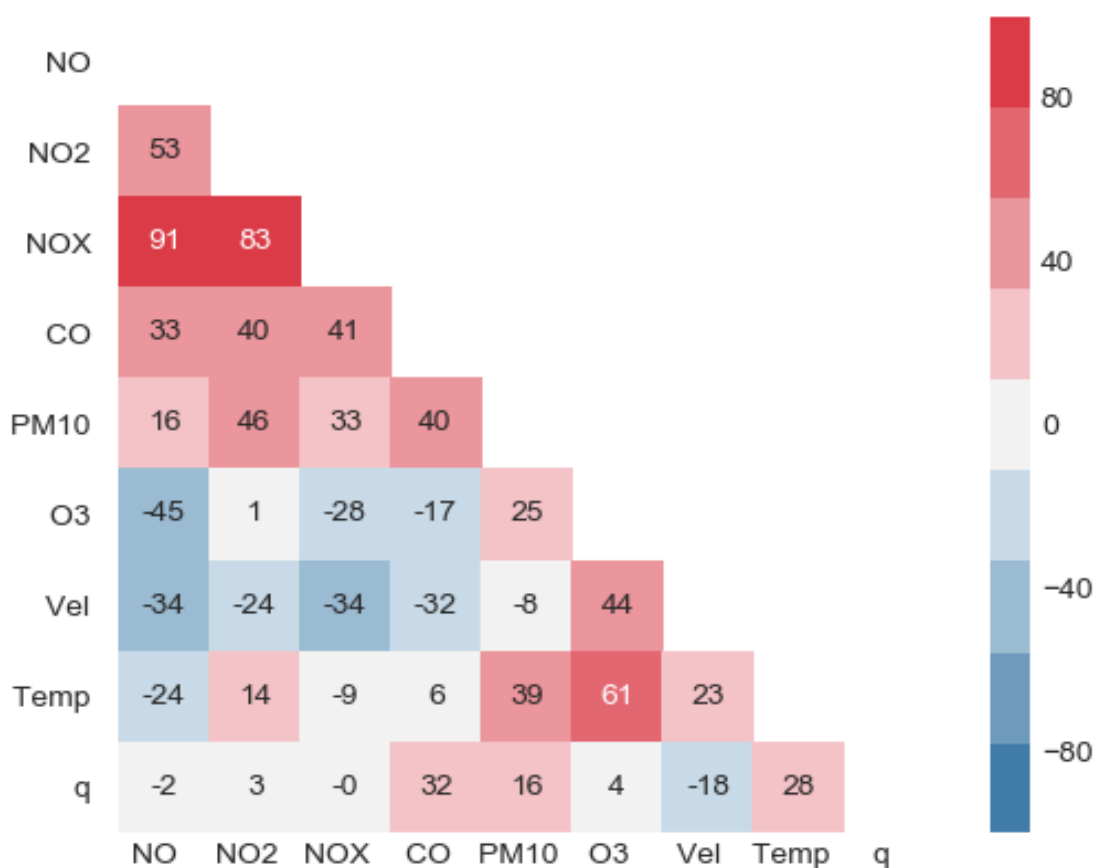


Figura 35: Matriz de Correlação do agrupamento Centro-Sul.

Assim, como também constatado para BG-BAIV, novamente a maior correlação com o ozônio para a região homogênea Centro-Sul ocorre com a temperatura (61%). A segunda maior relação se dá com o NO (-45%). Esta relação inversa entre o NO e O₃ é

decorrente da reação de consumo do ozônio pelo NO, entretanto, o fato interessante é a significativa intensidade desta relação, quase o dobro da verificada para BG-BAIV. A explicação para tal fato está nas emissões veiculares, uma vez que esta região homogênea abrange um número expressivo de vias predominantemente ocupadas por veículos leves (carros e motocicletas). Sabe-se que, dentre os NO_x, a maior fração emitida diretamente dos escapamentos veiculares leves é de NO, entre 90 a 95% (EEA, 2014). A proporção de NO₂ nos óxidos de nitrogênio aumenta significativamente a medida que se afasta das vias de tráfego, pois o NO logo que emitido, reage com o ozônio disponível próximo das fontes emissores produzindo de forma secundária o NO₂. Mesmo sendo o precursor mais importante na formação do ozônio troposférico, nota-se que não há qualquer relação entre esses dois poluentes na região homogênea Centro-Sul (Figura 35). Um indício de que esta região homogênea é um sumidouro de O₃ em detrimento das altas proporções de NO/NO₂. Destaca-se também que as correlações positivas entre os óxidos de nitrogênio, monóxido de carbono e material particulado indicam que estes poluentes têm origem de mesma tipologia, isto é, o tráfego veicular.

De acordo com a matriz de correlação, o vento é um outro fator importante relacionado ao ozônio na região homogênea Centro-Sul. Correlações negativas entre os precursores e a velocidade do vento indicam a dispersão dos poluentes emitidos nesta localidade. De forma diferente, o ozônio tem uma significativa relação positiva com o vento, sugerindo que o ozônio disponível nesta região é fruto do transporte de outras localidades, assim como verificado para BG-BAIV. Esta hipótese é reforçada pela correlação inferior entre velocidade do vento e temperatura, uma vez que a relação vento vs. O₃ poderia ser indireta.

Duas informações extraídas da matriz de correlação da região homogênea Centro-Sul merecem destaques quanto à gestão da qualidade do ar: é uma área predominantemente sumidouro de ozônio dentro da RMRJ, por conta das altas proporções NO/NO₂; e, as concentrações locais de ozônio são provavelmente transportadas de outras regiões.

7.4.3. Região Homogênea REDUC

A terceira região homogênea avaliada, REDUC, é a mais degradada no que tange as concentrações. Dentre as principais características desta região homogênea destaca-se a presença de um importante polo petroquímico e vias de tráfego (Rod. Washington Luiz – BR-040, Arco Metropolitano e Av. Brasil) com intenso fluxo de veículos pesados.

Evidencia-se novamente uma forte correlação, como esperado, entre o ozônio e a temperatura do ar. Observou-se na matriz de correlação correspondente à REDUC uma notável correlação entre o poluente de interesse e o PM_{10} (42%). Apesar de não interagir diretamente na formação do ozônio, a única forma de influência deste poluente na química do ozônio é a obstrução da radiação solar. No entanto, este efeito produz uma correlação negativa, visto que a obstrução da radiação solar diminui a fotólise do NO_2 . Uma hipótese aqui sugerida passa pela relação entre NO_2 e PM_{10} e suas fontes de emissão. Diferente das emissões oriundas de veículos leves cujos combustíveis utilizados são a gasolina, etanol e Gás Natural Veicular (GNV), as emissões provenientes de veículos pesados que predominantemente são movidos a diesel, tem uma fração maior de NO_2 do total do NO_x emitido (em torno de 70% segundo a EEA, 2014). Além da maior taxa de emissão de NO_2 , segundo a IPEA (2011) os veículos pesados emitem aproximadamente três vezes mais PM_{10} do que os veículos leves. Associado a isto, deve-se ressaltar que a presença de uma indústria petroquímica é grande contribuinte para emissões direta tanto de material particulado quanto NO_2 . Uma evidência de que os poluentes PM_{10} e NO_2 estão fortemente relacionados nesta região é a própria correlação entres estes poluentes (50%), o que indicou que a maior parte das emissões destes poluentes provém dos mesmos tipos de fonte. Desta maneira, considerando que o NO_2 influencia diretamente a produção de ozônio e a emissão de PM_{10} é predominantemente originário da mesma fonte de NO_2 , conclui-se que o ozônio também terá uma correlação com PM_{10} , mesmo que este último não interfira em sua cinética de reações químicas. Destaca-se ainda, a correlação positiva entre O_3 e NO_2 (25%).

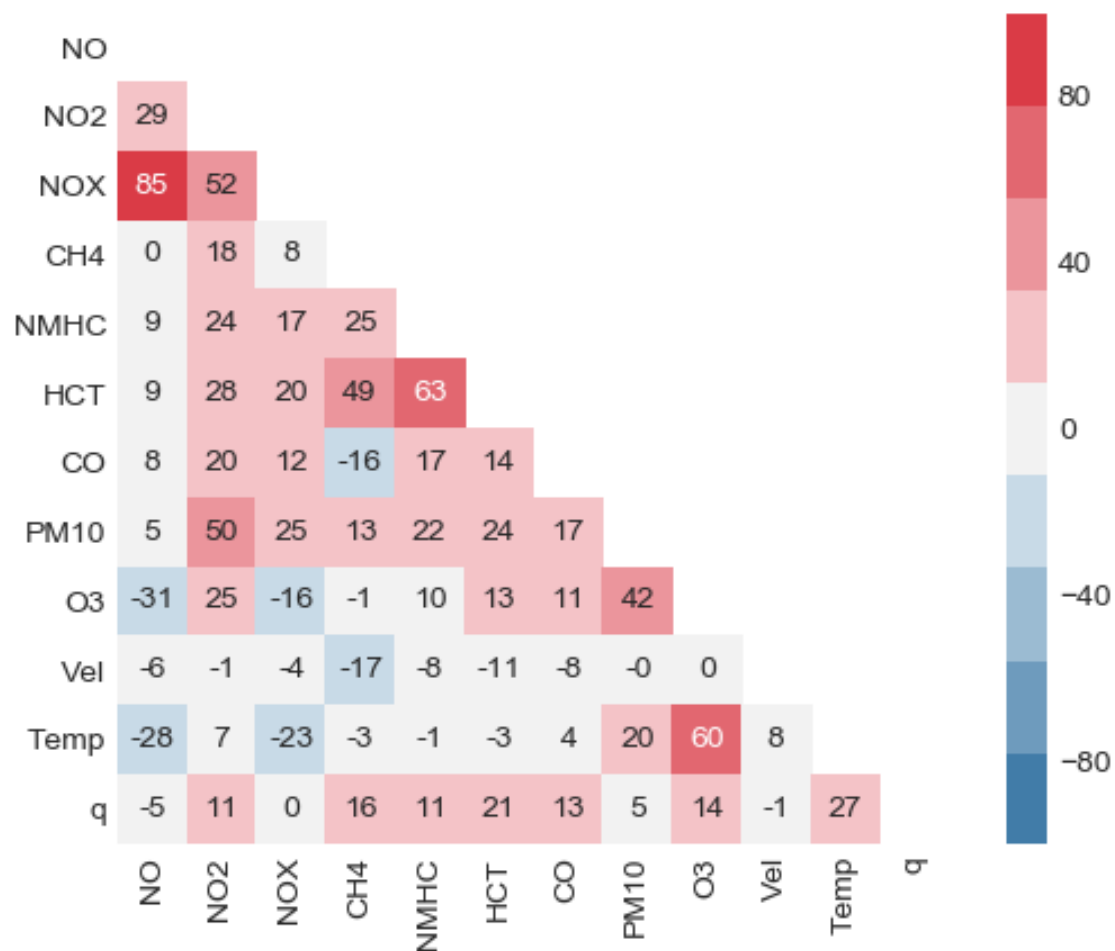


Figura 36: Matriz de Correlação do agrupamento REDUC.

De acordo com a correlação negativa de 31% obtido entre O₃ e NO, verificou-se que na região homogênea da REDUC o NO também influencia significativamente no consumo do ozônio, o que implica no papel diminuído dos COV na produção de ozônio nesta localidade. Este resultado é corroborado pela baixa correlação entre NO e NMHC (10%).

Diferente das outras duas regiões homogêneas analisadas, não observou-se relação alguma entre o O₃ e velocidade do vento. Este resultado é interpretado como uma não interferência do vento na concentração do ozônio local, conseqüentemente, o ozônio monitorado na região homogênea da REDUC é provavelmente produzido *in situ*. Constata-se ainda, que devido a proporção NO/NO₂ ser pequena comparada às demais regiões, o efeito da produção de ozônio devido a esse precursor é maior que o seu consumo. O que reforça a indicação que a microrregião da REDUC é uma das principais fontes de ozônio na RMRJ e que pode, a partir do mecanismo de advecção associado ao

sistema de mesoescala da brisa terra/mar, influenciar as demais regiões quanto ao nível de concentração de ozônio.

7.4.4. Região Homogênea BAIII-GNO

A região homogênea BAIII-GNO é definida por apenas três EQAr's, sendo todas localizadas na Bacia Aérea III, sendo duas destas na Baixada Fluminense, mais precisamente na porção noroeste da BAIII e a oeste da REDUC (Monteiro Lobato e São Bernardo), e uma delas em Gericinó, no município do Rio de Janeiro à sudoeste da REDUC. Verifica-se que a correlação entre o ozônio e a temperatura na região homogênea BAIII-GNO é de apenas 39%, sendo significativamente inferior às correlações obtidas para as demais regiões (cerca de 60%). Apenas na EQAr de Gericinó constatou-se uma correlação na ordem de 60% entre o O₃ e a Temperatura. Objetivando verificar se havia alguma imprecisão nos dados de temperatura monitorados nas demais EQAr dessa região homogênea, substituí-se os dados pelos observados na EQAr Gericinó, entretanto, os resultados mantiveram-se praticamente inalterados para as duas EQAr com baixa valor para a correlação entre o ozônio e a temperatura.

Quanto aos poluentes precursores, não se verifica nenhuma relação significativa com o ozônio monitorado nessa região homogênea. No entanto, nota-se que o vento pode estar atuando no sentido de dispersar os precursores, com destaque para os óxidos de nitrogênio. Ao contrário do observado entre os precursores e a velocidade do vento, a correlação entre ozônio e velocidade do vento é positiva, o que sugere um possível transporte deste poluente de outra região homogênea para essa localidade. O que pode explicar a baixa correlação entre O₃ e a Temperatura seja explicada, indicando que não há significativa produção ou consumo local do ozônio.

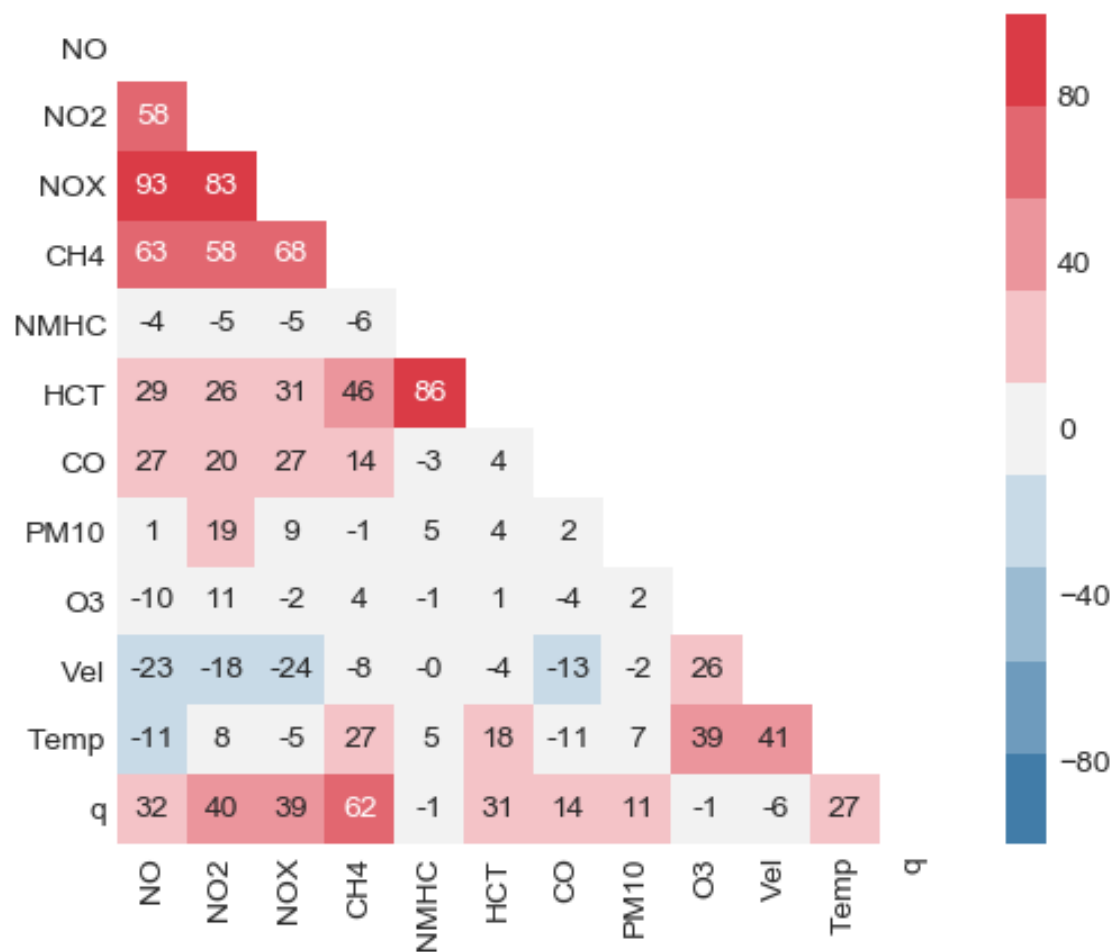


Figura 37: Matriz de Correlação do agrupamento BAIII-GNO.

7.4.5. Região Homogênea BAII-BAIII

Dentre todas as regiões homogêneas definidas na análise de agrupamento, a BII-BAIII é a que ocupa maior área dentro da RMRJ, abrangendo tanto EQAr na Bacia Aérea II quanto na Bacia Aérea III, apesar de se concentrar dentro do município do Rio de Janeiro. De forma geral a região homogênea BII-BAIII também está inserida em área significativamente urbanizada e cercada pelos maciços de Gericinó, Pedra Branca e Tijuca.

Constata-se na matriz de correlação que a participação do NO na química do ozônio troposférico da BAII-BAIII é mais evidente dentre todos os resultados obtidos pela técnica (-51%). Esta expressiva correlação negativa entre o O₃ e NO indica que a região tem grande potencial de consumo através do NO, e os níveis de O₃ dependerá

significativamente das emissões oriundas do tráfego de veículos leves. Um outro resultado interessante também verificado nas regiões homogêneas Centro-Sul e BAIII-GNO que merece destaque é a ausência de correlação entre O_3 e NO_2 . É destacável também a correlação negativa entre a velocidade do vento e todos os poluentes primários, o que evidencia o papel importante desta variável na dispersão dos precursores. Entretanto, de maneira contrária, há correlação positiva entre O_3 e a velocidade do vento, o que também pode indicar um transporte deste poluente para esta região homogênea.

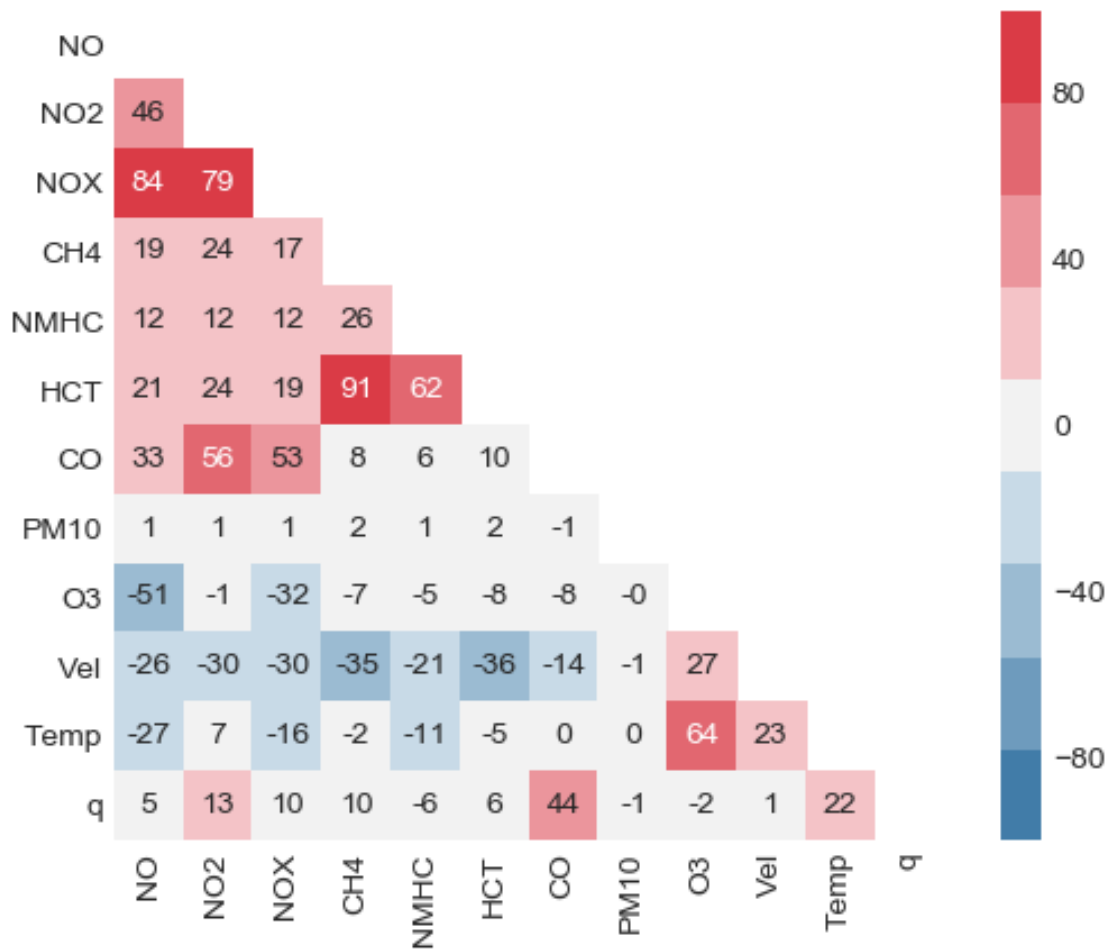


Figura 38: Matriz de Correlação do agrupamento BAII-BAIII.

7.4.6. Região Homogênea BAI

Na Figura 39 apresentou-se os resultados da matriz de correlação para as EQAr's localizadas na BAI, caracterizada pela presença de indústrias do setor siderúrgico e por menor grau de urbanização comparado às demais, com exceção da região homogênea BG-BAIV.

Além da evidente correlação entre o ozônio e a temperatura (55%), constata-se que a correlação mais intensa entre este oxidante fotoquímico se dá com o poluente PM_{10} . Este resultado é similar ao verificado para a região homogênea da REDUC, entretanto, a hipótese sugerida para aquela região homogênea não pode ser sustentada pelos resultados da presente matriz de correlação, o que indica processos e fontes de tipologia diferentes da REDUC. Há correlação positiva entre a intensidade do vento e os poluentes PM_{10} e O_3 , este resultado levanta novamente a hipótese de que o oxidante fotoquímico possa ser transportado de outra localidade juntamente com o PM_{10} . O resultado da correlação negativa entre ozônio e NO_2 (-15%), seu principal precursor, contribui para fortalecer a hipótese de transporte de O_3 de outras regiões para a BAI.

De maneira geral, os resultados obtidos por meio de todas as matrizes de correlação não possibilitou indicar qualquer relação direta entre os NMHC e ozônio, indicando que o controle da formação de oxidantes fotoquímicos na região deve ser feito através do controle das emissões de óxidos de nitrogênio e de estratégias que torne a região mais amena em termos da temperatura.

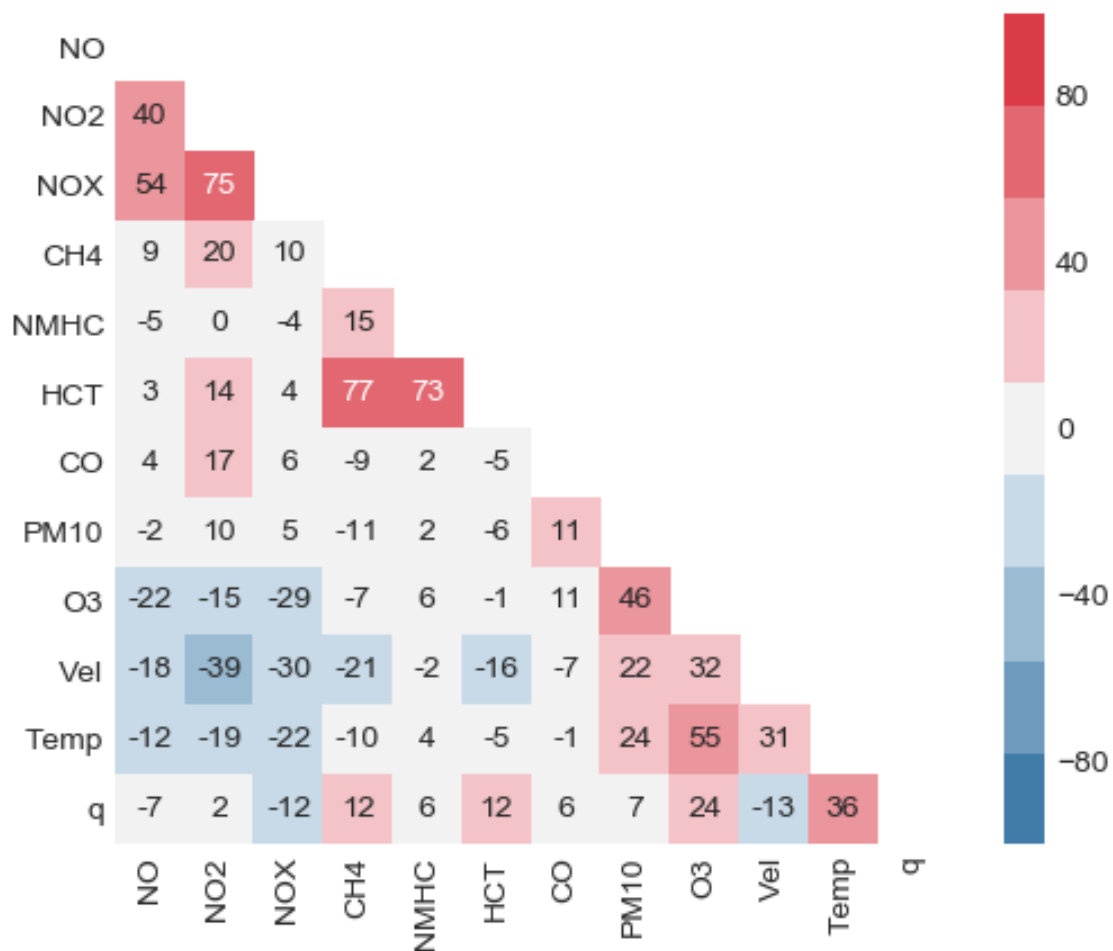


Figura 39: Matriz de Correlação do agrupamento BAI.

7.5. Análise das Componentes Principais

Uma importante diferença entre a matriz de correlação e PCA que deve ser destacada antes de discutir qualquer resultado é que esta última é capaz de identificar relações entre variáveis não tão sensíveis à matriz de correlação. Como exemplo pode-se citar uma relação entre duas variáveis apenas em determinados momentos do dia, mas que acabam sendo “diluídas” na matriz de correlação. No entanto, esta relação que só ocorreria em certos períodos, pode ser evidenciada na análise de uma determinada componente principal.

Na literatura estudos indicam que apenas as componentes cujo os autovalores são maiores que 1 são importantes no que se refere a explicar o conjunto de dados

(STATHEROPOULOS et al., 1998; PÉREZ-ARRIBAS et al., 2017), porém, também recomendam considerar um mínimo de duas componentes principais em uma análise (PÉREZ-ARRIBAS et al., 2017). Além de considerações sobre o número de componentes principais, Jolliäe (1986) (*apud* STATHEROPOULOS et al., 1998) descreve que apenas os autovetores (*i.e. loadings* ou ainda coeficientes de correlação) maiores que 50% do maior autovetor devem ser selecionados para a interpretação de uma componente principal. Lembrando que os autovetores podem variar entre -1 a 1. Desta forma serão apresentados para cada região homogênea uma tabela com os autovalores das respectivas componentes principais, e outra com os autovetores calculados para cada variável e componente principal, de modo que se possa evidenciar a importância exata das variáveis para as componentes principais. Além das tabelas, são apresentados gráficos biplot para cada par de componentes principais cujos os autovalores são superiores à 1.

7.5.1. Região Homogênea BG-BAIV

Tabela 8: autovalores da PCA para a região homogênea BG-BAIV.

CP	Autovalor	Variância (%)	Variância Acumulada (%)
1	2.097	23.294	23.294
2	1.623	18.028	41.323
3	1.092	12.130	53.453
4	0.999	11.102	64.555
5	0.906	10.065	74.620
6	0.819	9.097	83.717
7	0.680	7.550	91.266
8	0.465	5.171	96.437
9	0.321	3.563	100.000

Tabela 9: autovetores da PCA para a região homogênea BG-BAIV.

CP	NO	NO ₂	NMHC	CO	PM ₁₀	O ₃	Vel	Temp	q
1	-0.003	0.346	-0.030	0.202	0.332	0.542	0.156	0.525	0.367
2	0.655	0.515	0.355	0.171	-0.051	-0.237	-0.267	-0.100	0.106
3	-0.188	-0.119	-0.338	0.716	0.216	-0.179	-0.427	-0.170	0.183
4	0.124	0.132	-0.036	0.175	0.612	-0.061	0.510	-0.327	-0.435
5	-0.246	-0.281	0.753	0.284	0.002	-0.091	0.289	-0.106	0.330
6	-0.169	-0.093	0.423	-0.139	0.414	0.166	-0.587	0.182	-0.434
7	-0.108	0.166	0.093	0.504	-0.539	0.273	0.099	0.120	-0.556
8	0.451	-0.518	-0.047	0.173	0.057	-0.298	0.125	0.607	-0.141
9	0.465	-0.447	-0.006	0.051	-0.032	0.645	-0.091	-0.389	0.069

Destacado em negrito na Tabela 8, estão todos os autovalores maiores que 1, ou seja, os três mais importantes no que se refere a explicar o conjunto de dados analisados para a região homogênea BG-BAIV. As três componentes em conjunto explicam mais de 50% de toda a variabilidade dos dados observados nesta região homogênea. De acordo com as considerações de Jolliffe (1986) (*apud* STATHEROPOULOS et al., 1998), a Componente Principal (CP) 1 é explicada principalmente pelas variáveis NO₂, PM₁₀, O₃, Temperatura e Umidade Específica (q) (Tabela 8), a CP2 é explicada pelas variáveis NO, NO₂ e HCNM, que indica uma potencial conectividade entre estes 3 precursores do ozônio, provavelmente são oriundos de uma mesma localidade, e transportados para a BG-BAIV. A CP3 é explicada pelo poluente CO e pela velocidade do vento (em destaques na Tabela 9), entretanto, possuem sinais opostos entre si, o que sugere o papel dispersivo do vento sobre as concentrações deste poluente.

Outra forma interessante e amplamente utilizada na representação dos resultados descritos na Tabela 9 é o gráfico biplot (Figura 40). Neste tipo de gráfico cada eixo representa uma determinada componente principal, onde as escalas demonstram a representatividade (autovetor) de uma variável para as duas componentes consideradas. A partir deste gráfico, informações sobre a correlação das variáveis podem ser inferidas. Quanto menor o ângulo entre duas linhas representando um dado par de variáveis, maior será a correlação entre elas, variáveis não correlacionais possuem ângulos ortogonais, ao passo que variáveis anti-correlacionadas tem direções opostas. O comprimento resultante da projeção de uma linha (*i.e.* variável) em um determinado eixo (componente principal) é a medida da importância da variável para com a componente na qual foi projetada. Linhas com pequenos comprimentos representam pouca importância quanto à componente. Os pontos plotados representam os registros, e a importância de cada ponto para cada variável é medida pela proximidade entre o ponto e a linha (variável). Visto que apenas as três primeiras componentes são importantes para análise, apresenta-se na Figura 40 todas as possíveis combinações destas componentes para a região homogênea BG-BAIV.

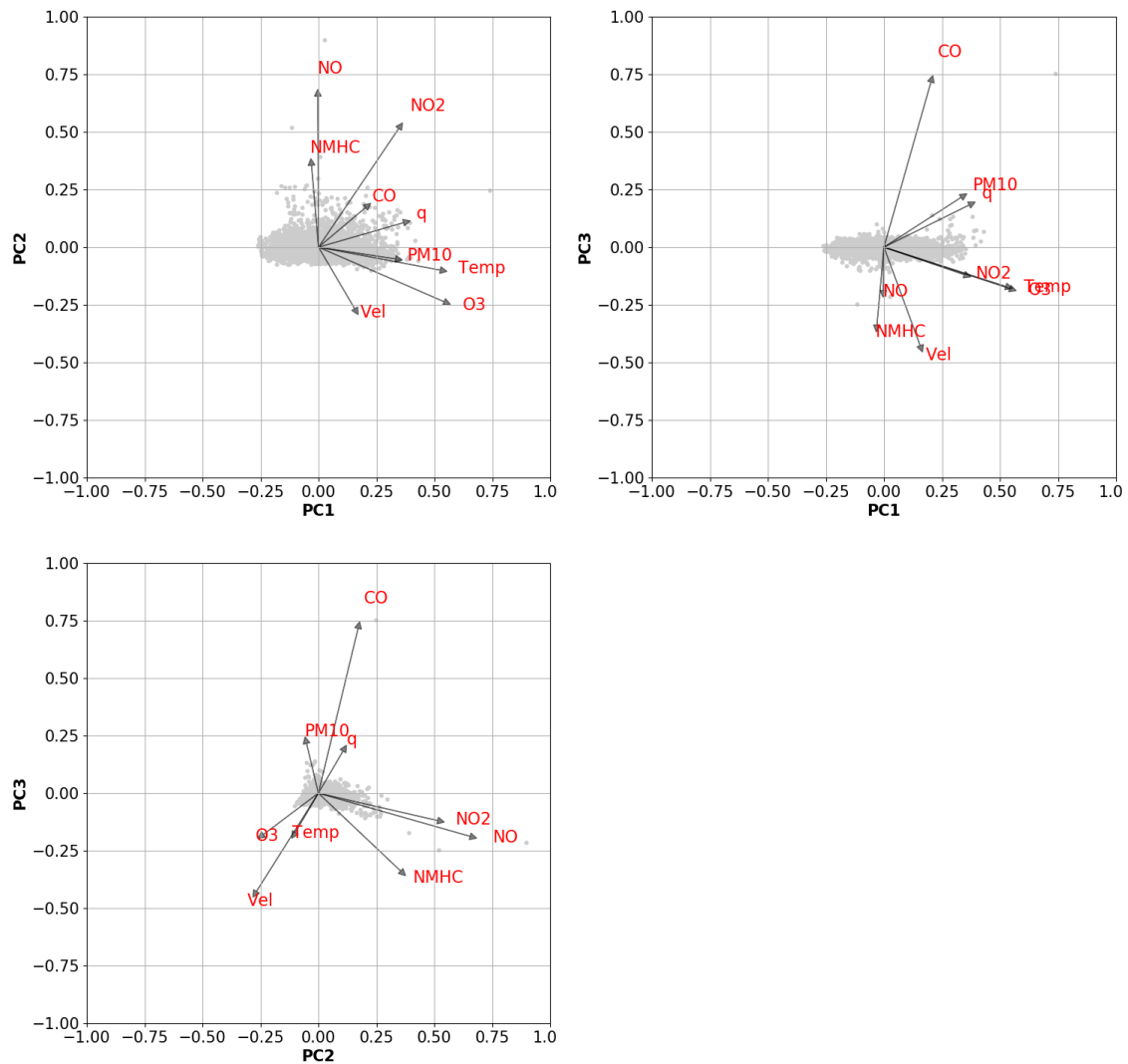


Figura 40: gráficos biplot das três primeiras componentes principais para a região homogênea BG-BAIV.

Assim como constatado na respectiva matriz de correlação (Figura 34), verificou-se que o ozônio e a variável temperatura possuem forte correlação (Figura 40), evidenciada em todas as combinações de componentes. Uma informação não tão evidente na matriz de correlação mas que pode ser destacada na PCA desta região homogênea é a significativa relação entre os COV e NO. Poluentes primários que provavelmente são emitidos pela mesma fonte. Apesar destes poluentes interagirem numa cadeia de reações que resultam na produção de O₃, não se observa nenhuma relação significativa destes dois com o O₃. De maneira diferente, nota-se uma destacável relação entre NO₂ e O₃ quando analisado CP1 x CP3 (Figura 40), indicando que em certo momento pode haver produção local de ozônio. Além desta relação nota-se na combinação CP2 x CP3 (Figura 40) uma ligação positiva entre O₃ e velocidade do vento, reforçando a hipótese de que parte do

ozônio observado nesta região homogênea é transportado de outras localidades em um determinado período. Estes resultados corroboram com as hipóteses levantadas para a matriz de correlação da respectiva região homogênea, em que uma fração importante do ozônio é oriundo de outras regiões e outra é formado localmente a partir dos precursores também transportados. Conseqüentemente, os índices são fortes de que não há emissões locais significativas de precursores, inclusive os biogênicos.

7.5.2. Região Homogênea Centro-Sul

Tabela 10: autovalores da PCA para a região homogênea Centro-Sul.

CP	Autovalor	Variância (%)	Variância Acumulada (%)
1	2.327	29.078	29.078
2	2.115	26.436	55.515
3	1.186	14.817	70.332
4	0.673	8.411	78.743
5	0.636	7.952	86.695
6	0.435	5.438	92.133
7	0.366	4.570	96.703
8	0.264	3.297	100.000

Tabela 11: autovetores da PCA para a região homogênea Centro-Sul.

CP	NO	NO ₂	CO	PM ₁₀	O ₃	Vel	Temp	q
1	0.127	0.441	0.394	0.518	0.315	-0.149	0.415	0.270
2	0.523	0.290	0.265	-0.056	-0.503	-0.405	-0.387	-0.041
3	0.311	0.383	-0.274	0.194	0.169	0.359	-0.031	-0.696
4	0.329	-0.004	0.264	-0.119	-0.131	0.797	-0.066	0.390
5	-0.386	-0.224	0.639	0.341	-0.067	0.145	-0.326	-0.380
6	-0.032	0.176	0.455	-0.730	0.202	-0.045	0.319	-0.288
7	-0.262	0.451	-0.050	-0.166	0.460	0.003	-0.652	0.247
8	0.535	-0.539	0.109	0.013	0.588	-0.164	-0.196	-0.030

Para a região homogênea Centro-Sul, destacam-se também três componentes principais importantes no que refere-se à explicar os dados (Tabela 10). Apresentando uma variância acumulada superior à região homogênea BG-BAIV, os dados da região homogênea Centro-Sul explicam 70% de toda a variância. Quando se trata da PC1 para esta região homogênea verificou-se que está é bem representada pelas variáveis NO₂, CO,

PM₁₀, O₃ e temperatura, todas com viés positivo. Enquanto a PC2 é representada pelas variáveis NO, NO₂, e CO com vieses negativos e O₃, velocidade do vento e temperatura com vieses negativos. A terceira componente foi representada primordialmente por apenas NO₂, vento e umidade específica. Em todas as combinações entre pares de componentes principais (Figura 41) a relação entre O₃ e temperatura foi destacável (Figura 41), isto é, a temperatura é importante em qualquer espaço amostral definido para cada componente principal. Destaca-se também na combinação PC1 x PC2 (Figura 41) a relação entre O₃ e NO₂, este último, precursor indispensável para a formação de ozônio na troposfera, porém, além desta correlação com o NO₂ observou-se uma significativa correlação com o PM₁₀, que não possui relação direta com o O₃. Talvez essa conexão entre estes três poluentes possa ser explicada por emissões de veículos movidos à diesel como ônibus, em que NO₂ e PM₁₀ são emitidos em grandes quantidades. Deve-se ressaltar que o vento pareceu ser um importante fator dispersante para os poluentes NO e CO, além da umidade específica. Assim como mencionado para a matriz de correlação, nesta região homogênea não há monitoramento de hidrocarbonetos.

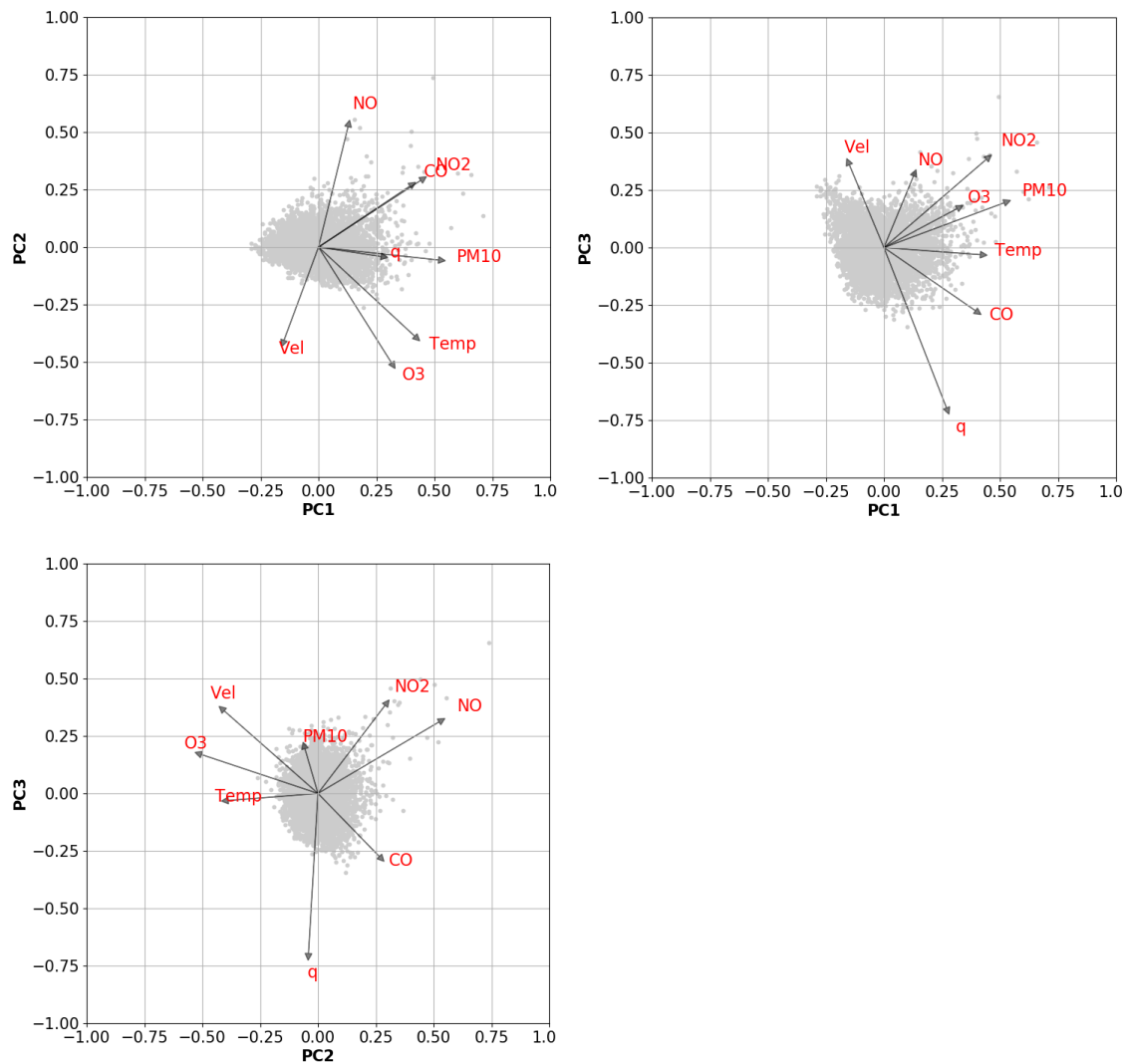


Figura 41: gráficos biplot das três primeiras componentes principais para a região homogênea Centro-Sul.

7.5.3. Região Homogênea REDUC

Para a região homogênea da REDUC, configurou-se também três componentes de importância significativa quanto à explicação da variância, que acumuladas explicam 55% dos dados analisados. As variáveis de significância para a PC1 desta microrregião são: NO₂, PM₁₀, O₃ e temperatura do ar. Para a PC2, NO, NO₂ e temperatura são as mais representativas. Já para a PC3, as variáveis são: NMHC, CO, PM₁₀, velocidade do vento e umidade específica. Assim como todos os demais resultados apresentados até a presente seção, a variável temperatura é a que possui maior conexão com a produtividade do ozônio, onde maiores temperaturas indicam maiores concentrações deste poluente.

Tabela 12: autovalores da PCA para a região homogênea REDUC.

CP	Autovalor	Variância (%)	Variância Acumulada (%)
1	2.249	24.987	24.987
2	1.637	18.186	43.173
3	1.093	12.146	55.319
4	0.979	10.873	66.192
5	0.874	9.713	75.905
6	0.830	9.220	85.125
7	0.593	6.585	91.710
8	0.432	4.794	96.505

Tabela 13: autovetores da PCA para a região homogênea REDUC.

CP	NO	NO ₂	NMHC	CO	PM ₁₀	O ₃	Vel	Temp	q
1	-0.124	0.353	0.205	0.214	0.471	0.548	-0.008	0.436	0.246
2	0.592	0.485	0.278	0.259	0.228	-0.225	-0.082	-0.384	-0.112
3	-0.078	-0.199	0.318	0.426	-0.335	-0.097	-0.577	-0.008	0.465
4	0.134	0.035	0.038	0.144	-0.189	-0.200	0.723	0.053	0.598
5	-0.313	-0.177	0.838	-0.133	0.026	-0.007	0.262	-0.154	-0.238
6	-0.195	-0.184	-0.185	0.816	0.022	0.039	0.246	-0.061	-0.403
7	0.568	-0.190	0.201	0.025	-0.337	0.106	0.038	0.616	-0.308
8	0.321	-0.698	-0.007	-0.009	0.608	-0.013	-0.015	-0.081	0.184

O gráfico biplot PC1 x PC2 (Figura 42) demonstra uma correlação notável entre os compostos COV(NMHC), CO e NO₂, este resultado revela que a produção do NO₂ pode estar sendo significativamente influenciada pela cadeia de reações químicas que envolvem os COV e CO especificamente em determinados períodos, visto que esta relação não é observada nos demais gráficos biplot. Esta possível influência dos COV sobre o ozônio local constrata com o resultado verificado na respectiva matriz de correlação, entretanto, deve-se ressaltar que diferente da matriz de correlação, a PCA proporciona a verificação da correlação em espaços amostrais específicos, reforçando a hipótese que esta correlação só ocorre em determinados períodos. Um outro resultado interessante é a relação oposta entre o vento e as variáveis NMHC, CO e umidade, destacável nos gráficos PC1 x PC3 e PC2 e PC3. Isto indicou que o vento atua contundentemente na dispersão do NMHC e CO também em períodos específicos.

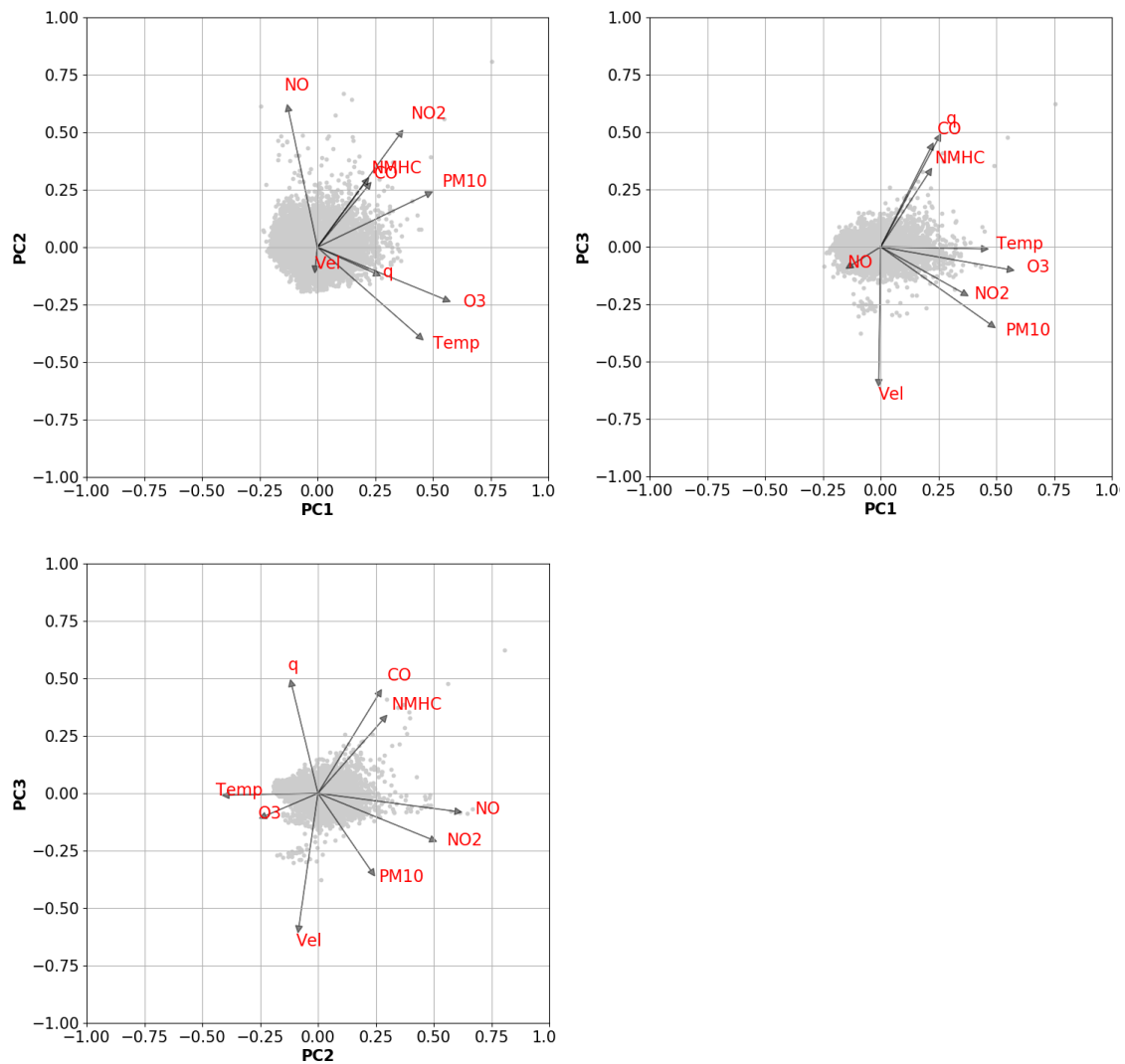


Figura 42: gráficos biplot das três primeiras componentes principais para a região homogênea REDUC.

7.5.4. Região Homogênea BAIH-GNO

Da mesma forma que as PCAs das regiões homogêneas até então apresentadas, são três, as componentes que primordialmente explicam a variância dos dados da microrregião BAIH-GNO (Tabela 14). De acordo com a Tabela 14, juntas, as três primeiras componentes principais explicam 57% da variância total.

Tabela 14: autovalores da PCA para a região homogênea BAIH-GNO.

CP	Autovalor	Variância (%)	Variância Acumulada (%)
1	2.364	26.240	26.240
2	1.749	19.406	45.646
3	1.076	11.940	57.586
4	0.938	10.405	67.991
5	0.874	9.701	77.692
6	0.752	8.347	86.039
7	0.490	5.435	91.474
8	0.433	4.802	96.276

Tabela 15: autovetores da PCA para a região homogênea BAIH-GNO.

CP	NO	NO ₂	NMHC	CO	PM ₁₀	O ₃	Vel	Temp	q
1	0.535	0.545	-0.051	0.484	0.134	-0.005	-0.211	-0.003	0.343
2	-0.047	0.146	0.031	-0.188	0.116	0.475	0.422	0.639	0.339
3	-0.125	-0.014	0.685	-0.134	0.619	-0.236	-0.191	0.034	0.146
4	0.168	-0.008	0.698	0.114	-0.679	0.061	0.039	0.075	-0.016
5	0.008	0.147	0.165	0.171	0.250	0.685	-0.065	-0.188	-0.592
6	-0.214	0.003	-0.092	-0.227	-0.193	0.298	-0.833	0.177	0.205
7	0.463	0.344	-0.030	-0.638	-0.020	-0.214	-0.072	0.198	-0.412
8	0.038	0.193	0.061	-0.456	-0.060	0.261	0.170	-0.692	0.412

Verificou-se que o ozônio só possui representatividade significativa na segunda componente principal (PC2), onde as variáveis temperatura, vento e umidade específica, isto é, meteorológicas, também possuem importância na explicação deste componente. Já a primeira componente foi representada principalmente pelas variáveis NO, NO₂, CO e umidade específica. Enquanto a terceira componente foi preponderantemente explicada pelos poluentes NMHC e PM₁₀. Visto a ortogonalidade entre os COV e os óxidos de nitrogênio nos gráficos biplot (Figura 43), não se verifica nenhuma conexão entre estas variáveis, denotando diferentes fontes de emissão para estas duas classes, que consequentemente indica a provável influência das emissões biogênicas sobre as concentrações de COV nesta região homogênea. Contudo, não se observa nenhuma correlação significativa entre o O₃ e seus principais precursores (NO, NO₂ e COV). Nem mesmo a marcante correlação negativa entre NO e O₃ é verificada em qualquer dos gráficos biplot. Este resultado reforça a hipótese proposta na respectiva matriz de correlação para a mesma região homogênea, de que não há produção significativa de

ozônio nesta localidade. Outro resultado que corrobora com esta hipótese é a notável correlação entre a velocidade do vento e ozônio em todos os gráficos biplot (Figura 43), indicando que ventos mais intensos transportam O_3 ao invés de dispersá-lo na microrregião BAIH-GNO.

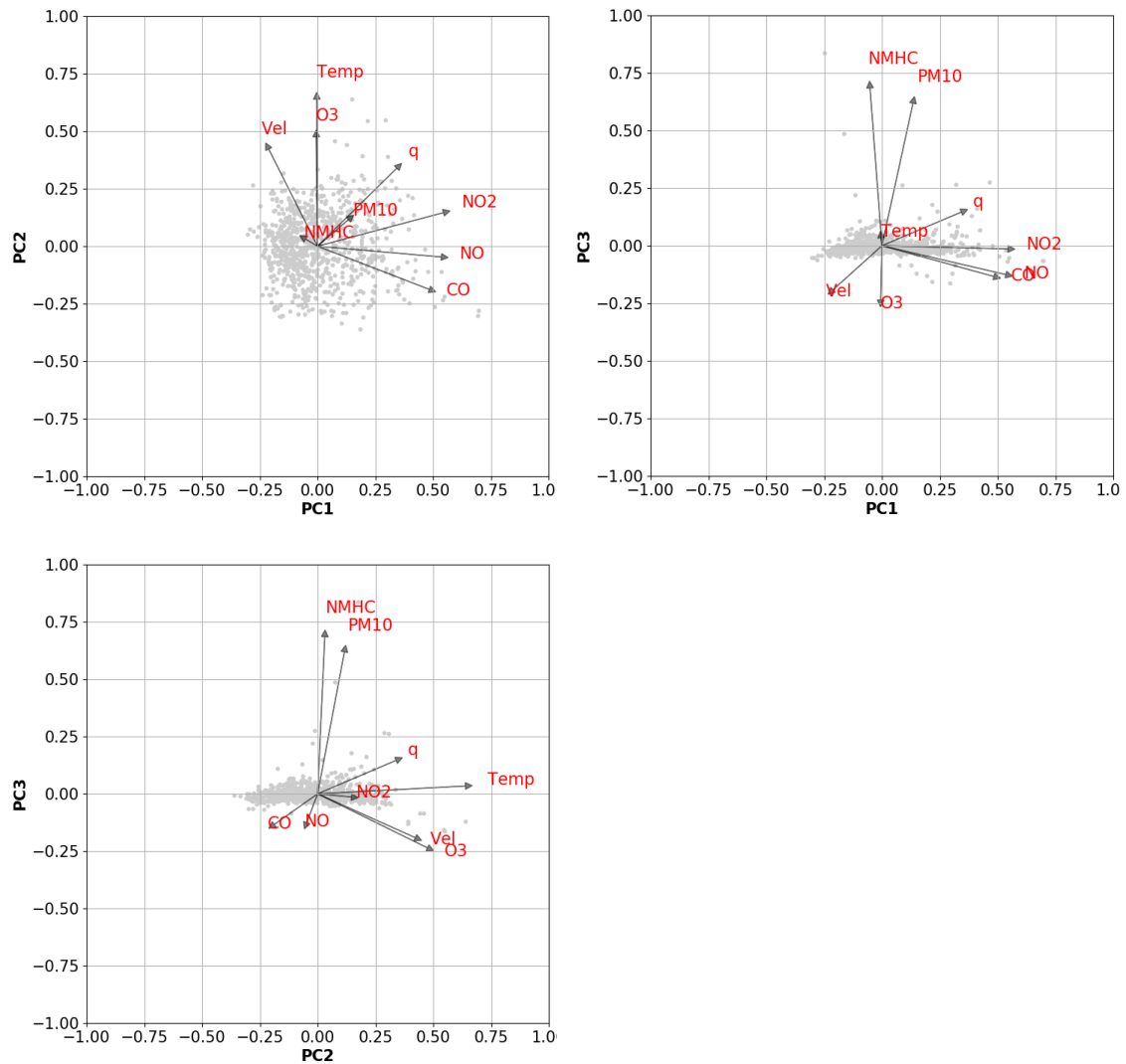


Figura 43: gráficos biplot das três primeiras componentes principais para a região homogênea BAIH-GNO.

7.5.5. Região Homogênea BAII-BAIII

Diferente das demais regiões homogêneas até então analisadas, para a microrregião BAII-BAIII, consideram-se quatro componentes com importância significativa na explicação da variância dos dados considerados. Talvez pela área de abrangência e conseqüentemente o número de EQAr's presentes nesta região homogênea, há grande variabilidade dos dados. Esta necessidade de mais uma componente para explicar os dados implica em complexidade para análise. A variância acumulada considerando estas quatro componentes principais é de 71%.

Tabela 16: autovalores da PCA para a região homogênea BAII-BAIII.

CP	Autovalor	Variância (%)	Variância Acumulada (%)
1	2.159	23.989	23.989
2	2.040	22.665	46.654
3	1.216	13.509	60.163
4	1.003	11.140	71.303
5	0.848	9.426	80.729
6	0.619	6.874	87.603
7	0.551	6.116	93.719
8	0.295	3.277	96.996

Tabela 17: autovetores da PCA para a região homogênea BAII-BAIII.

CP	NO	NO ₂	NMHC	CO	PM ₁₀	O ₃	Vel	Temp	q
1	0.170	-0.229	0.104	-0.232	-0.418	-0.529	-0.193	-0.536	-0.274
2	0.484	0.539	0.149	0.514	0.076	-0.205	-0.276	-0.137	0.216
3	-0.083	0.213	0.557	-0.206	0.086	0.326	-0.474	0.113	-0.493
4	-0.425	-0.125	0.154	0.190	-0.544	0.070	-0.424	0.121	0.498
5	-0.023	-0.249	0.781	0.068	0.196	-0.106	0.429	-0.122	0.274
6	0.571	0.002	0.129	-0.301	-0.444	0.004	0.165	0.580	0.076
7	-0.146	0.240	0.058	0.435	-0.514	0.237	0.477	-0.122	-0.408
8	0.246	-0.668	-0.022	0.553	0.095	0.046	-0.204	0.222	-0.292

Notou-se que o ozônio contribui significativamente na explicação das componentes 1 e 3. Juntamente com o O₃, as outras variáveis que mais contribuem para a PC1 são: PM₁₀, temperatura e umidade específica. A segunda componente mais importante (PC2) é explicada preponderantemente pelas variáveis NO, NO₂, CO e velocidade do vento. A terceira por NMHC, O₃, velocidade do vento e umidade. A quarta e última componente

dentre as mais importantes é explicada principalmente por NO, PM₁₀, velocidade do vento e umidade.

Considerando os gráficos biplot na Figura 44, a informação de maior destaque no que tange o ozônio e seus precursores é a correlação negativa entre a velocidade do vento e os NMHC. Que demonstra o efeito importante desta variável meteorológica sobre a dispersão dos COV nesta região homogênea. Quando analisado o vento com o ozônio, verificou-se que a relação destas variáveis possuem o mesmo sinal nas componentes PC1 e PC2 enquanto para as componentes PC3 e PC4 esta relação é de oposição. Observa-se em todos os gráficos biplot para esta microrregião uma correlação negativa entre O₃ e NO, corroborando com os resultados obtidos para a matriz de correlação. Este resultado reforça a hipótese de que nesta região, o NO atua preferencialmente no sentido de consumir ozônio.

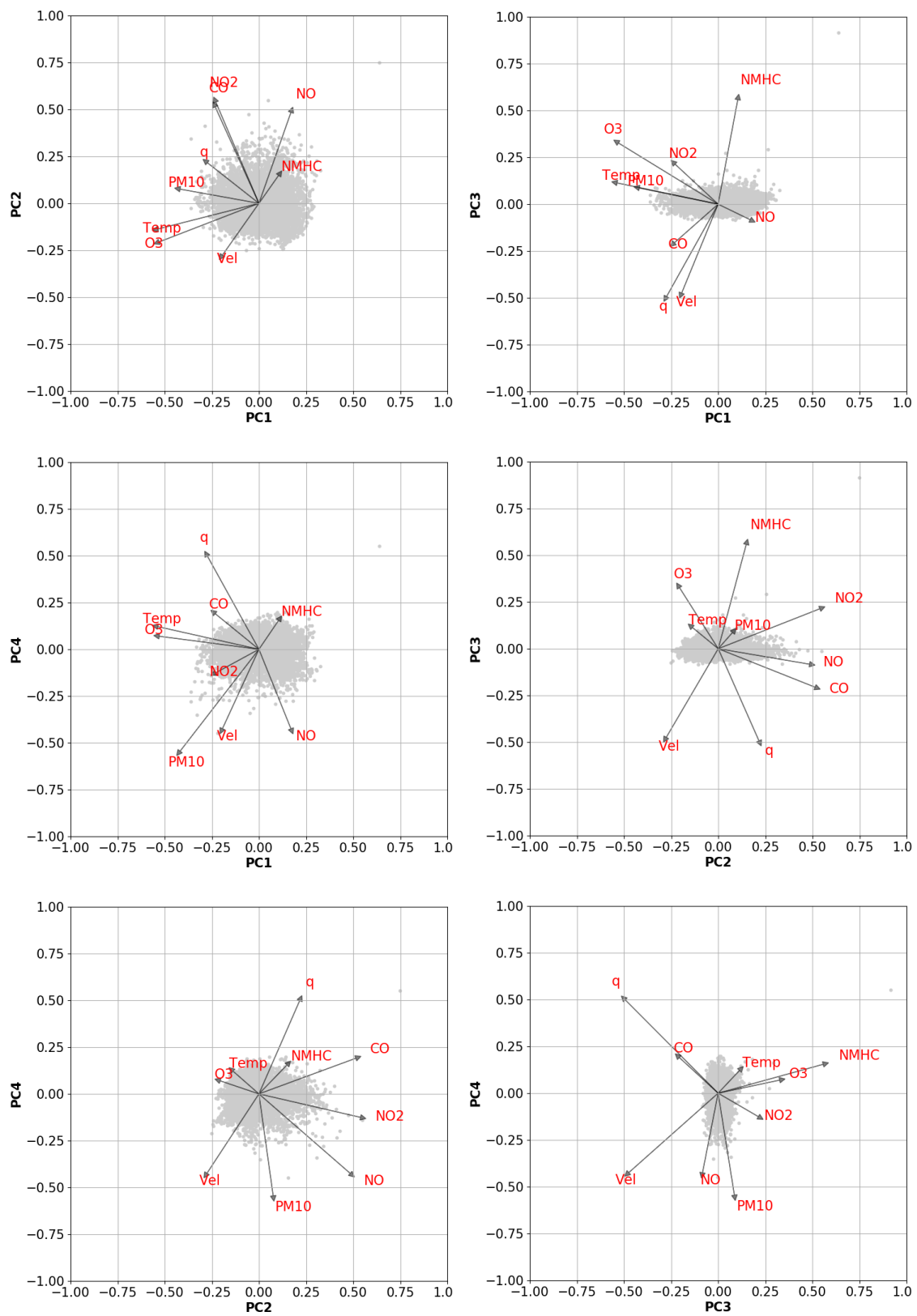


Figura 44: gráficos biplot das quatro primeiras componentes principais para a região homogênea BAII-BAIII.

7.5.6. Região Homogênea BAI

Assim como constatado para a região homogênea BAII-BAIII, a microrregião BAI pode ser representada por quatro componentes principais (Tabela 18), conforme os estudos de Statheropoulos et al., (1998) e Pérez-Arribas et al., (2017). A variância explicada somando-se estas quatro componentes principais representam aproximadamente 65% de toda a variabilidade dos dados. O que de certa forma dificulta a verificação de padrões entre as variáveis.

Tabela 18: autovalores da PCA para a região homogênea BAI.

CP	Autovalor	Variância (%)	Variância Acumulada (%)
1	2.107	23.407	23.407
2	1.556	17.286	40.693
3	1.166	12.952	53.644
4	1.016	11.290	64.934
5	0.936	10.401	75.336
6	0.797	8.854	84.189
7	0.577	6.408	90.597
8	0.490	5.442	96.039

Tabela 19: autovetores da PCA para a região homogênea BAI.

CP	NO	NO ₂	NMHC	CO	PM ₁₀	O ₃	Vel	Temp	q
1	0.148	0.122	-0.090	-0.091	-0.428	-0.576	-0.312	-0.516	-0.259
2	0.360	0.632	0.077	0.362	0.205	0.129	-0.448	-0.005	0.274
3	0.314	0.182	-0.324	0.117	0.417	0.087	0.394	-0.207	-0.608
4	0.442	0.027	-0.606	-0.501	-0.113	-0.021	-0.016	0.323	0.261
5	0.426	0.101	0.708	-0.516	0.047	-0.001	0.126	0.068	-0.135
6	0.528	-0.315	0.106	0.565	-0.409	-0.084	0.262	0.217	0.034
7	0.132	-0.180	0.023	0.006	0.406	-0.340	0.320	-0.459	0.597
8	0.269	-0.638	-0.010	-0.017	0.298	0.232	-0.578	-0.159	-0.134

Quanto às variáveis mais importantes para cada componente principal (Tabela 19), pode-se destacar PM₁₀, O₃, velocidade do vento e temperatura para a PC1. NO, NO₂, CO e vento para a PC2. As mais importantes para a terceira componente são: NO, NMHC, PM₁₀, vento e umidade. Enquanto que, para a quarta e última componente temos NO, NMHC, CO e temperatura. Deve-se destacar que enquanto o ozônio só tem importancia

relativa para a primeira componente, o poluente NO e vento explicam três componentes cada uma.

Na linha de investigação do resultado intrigante obtido por meio da matriz de correlação, em que O₃ e NO₂ apresentaram correlação negativa, verificou-se que isto só fica evidente no gráfico biplot PC1 x PC4 (Figura 45). Neste gráfico, o ângulo de aproximadamente 180° entre O₃ e NO₂ demonstra a total anti-correlação destes poluentes nos espaços amostrais das componentes PC1 e PC4. Isto é suficiente para dizer que este fenômeno só ocorre em determinados períodos específicos. Mais uma vez corroborando com a hipótese levantada para a respectiva matriz de correlação, a PCA indicou que tal explicação pode estar no transporte de ozônio produzido em outras regiões homogêneas para a BAI. Pois, observa-se que especialmente para este gráfico (PC1 x PC4) constatou-se um alinhamento perfeito entre o O₃ e a variável vento, ao mesmo tempo que o NO₂ está perfeitamente anti-correlacionado com estas duas variáveis. No entanto, pelo fato desta condição ocorrer especialmente para as componentes PC1 e PC4, indica-se também que este transporte não prevalece durante todo o período do dia.

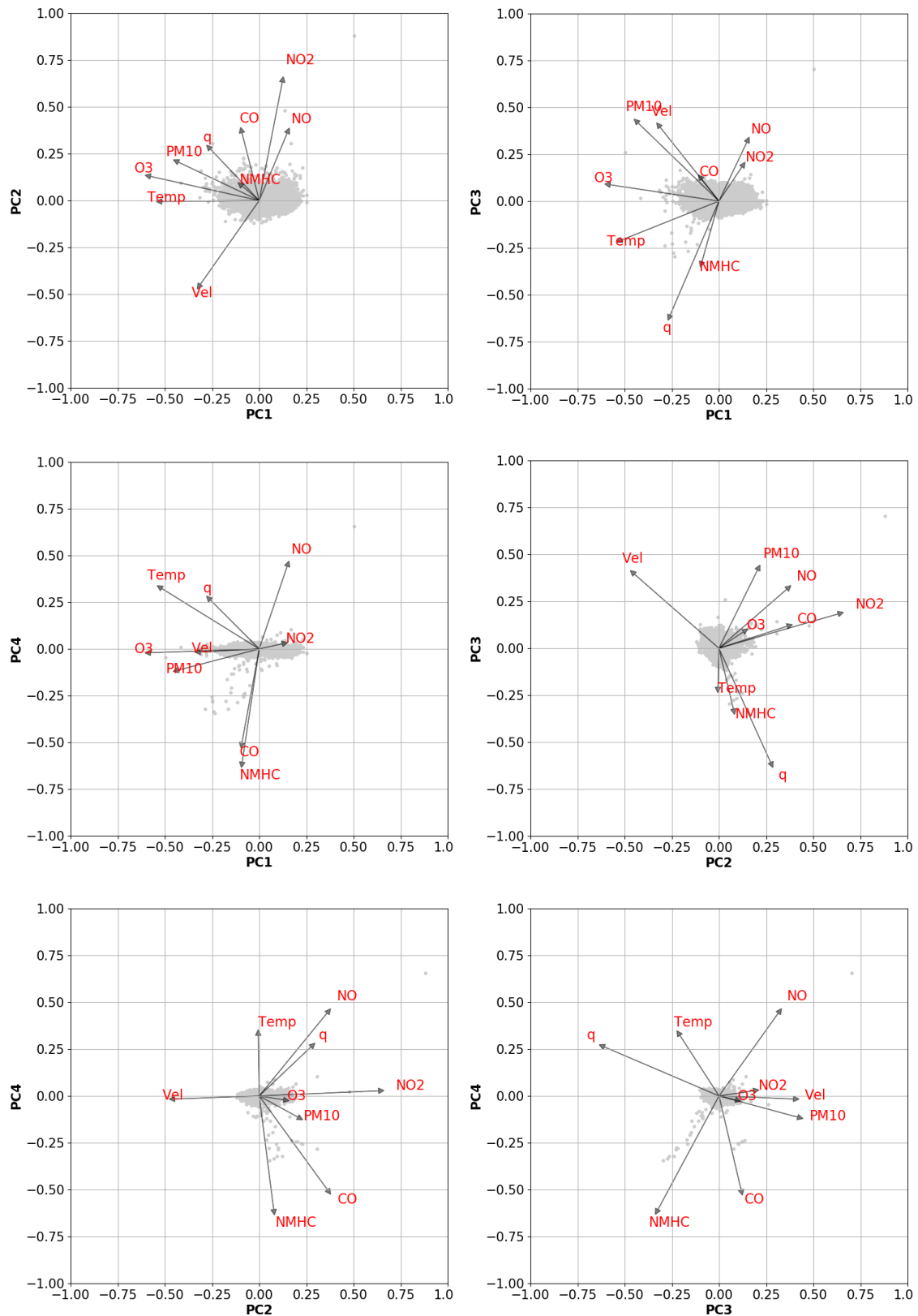


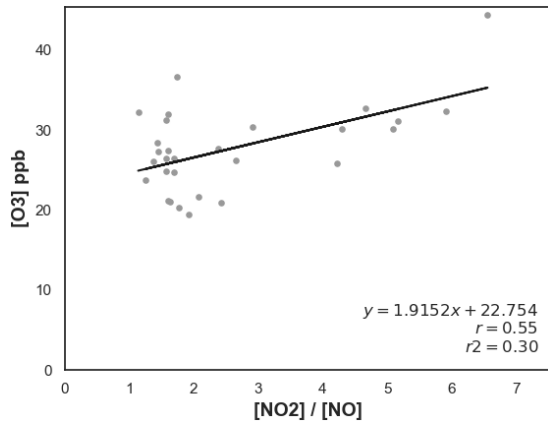
Figura 45: gráficos biplot das quatro primeiras componentes principais para a região homogênea BAI.

7.6. Modelo Simplificado para o Ozônio Troposférico

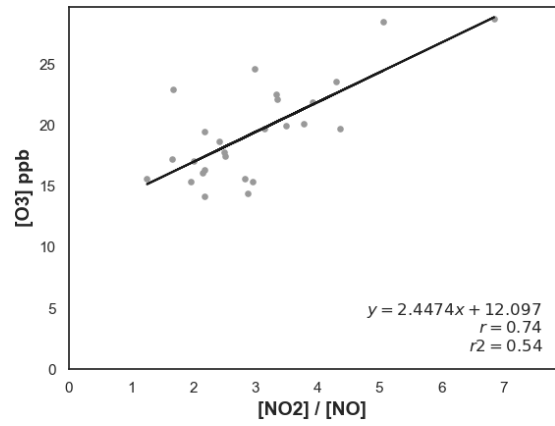
Conforme já apresentado na metodologia, o modelo proposto (Equação (4)) exprime que a concentração do $[O_3]$ deve ser diretamente proporcional à razão $[NO_2]/[NO]$, sendo assim um modelo linear. Este modelo expressa a concentração do ozônio quando a atmosfera se encontra em regime próximo ao foto-estacionário, além de concentrações de COV irrelevantes ou pelo menos das espécies mais reativas na cadeia do ozônio. A (4) descreve que não há um termo de grau zero (*i.e.* intercepto), como consequência, o modelo indicou que $[O_3]$ deve ser igual a zero quando a razão $[NO_2]/[NO]$ também for igual a zero, assim, quanto mais ajustado for os dados ao modelo, mais próximo da origem deve passar a reta. Além disso, deve-se destacar que o coeficiente de determinação r^2 , é importante parâmetro na avaliação do modelo, pois representa o quanto a concentração $[O_3]$ pode ser explicado pela relação $[NO_2]/[NO]$. Este parâmetro nada mais é do que a correlação de Person elevada ao quadrado, que pode variar de 0 a 1, em que 0 é pouco representativo e 1 totalmente representativo. Destaca-se também que para estudos envolvendo dados observados diretamente na natureza, valores acima de 0,5 são considerados satisfatórios, uma vez que são diversas as incertezas inerentes às medições.

Visto que a RMRJ é uma região com disponibilidade radiativa solar e os dados considerados abrangem apenas os horários diurnos (08:00 às 18:00 horas local) das estações quentes, isto é, primavera e verão, pode-se afirmar que o não enquadramento do conjunto de dados ao modelo proposto explica-se por: (1) hipótese nula de aproximação ao regime foto-estacionário; (2) influência significativa dos COV na química do ozônio; (3) transporte de ozônio de outras localidades para a área avaliada.

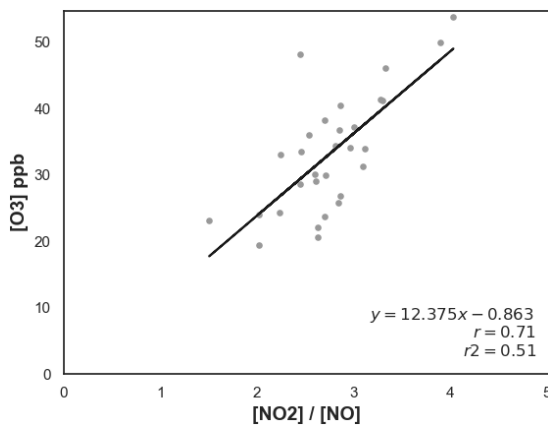
A seguir são apresentados seis diagramas de dispersão, um para cada região homogênea (Figura 46). Cada ponto plotado representa uma média mensal do par $([O_3], [NO_2]/[NO])$ contido no período de 2012 a 2016.



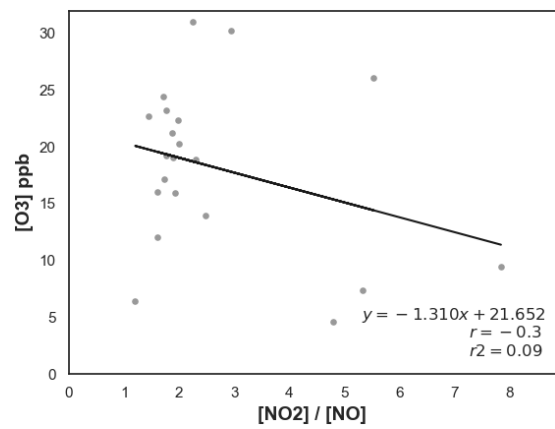
(a) BG-BAIV



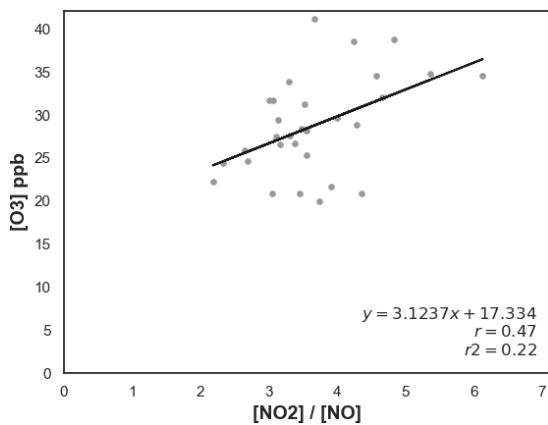
(b) Centro-Sul



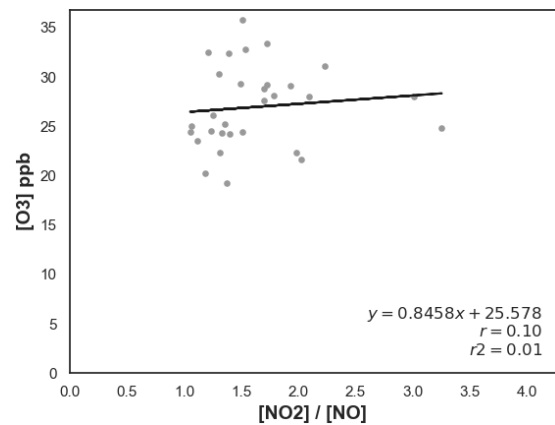
(c) REDUC



(d) BAIII-GNO



(e) BAII-III



(f) BAI

Figura 46: modelos simplificados para o ozônio troposférico.

Apresentado os seis gráficos de dispersão para as regiões homogêneas, verificou-se que um deles expõe um padrão diferente do modelo simplificado proposto (Figura 46d). Onde a relação $[O_3]$ vs $[NO_2]/[NO]$ é inversamente proporcional enquanto o modelo simplificado exprime uma relação direta entre as variáveis, além da melhor reta interceptar o eixo das ordenadas distante da origem, no ponto 21,652. Este resultado bem diferente do modelo não indica apenas que a cinética química do ozônio em BAIII-GNO seja dirigida por outros elementos como os COV, mas que as concentrações de ozônio nesta região independe dos seus principais precursores. Provavelmente controlada pelo transporte de outras regiões. Este mesmo resultado foi indicado por meio das técnicas Matriz de Correlação e PCA. Lembrando que a respectiva matriz de correlação também indicava fraca relação até mesmo com a temperatura, o que reforça a independência das concentrações de ozônio no local em relação às reações fotoquímicas. Como quimicamente até então não há nenhum elemento científico na literatura que explique uma provável relação inversa entre a razão $[NO_2]/[NO]$ e o $[O_3]$, a hipótese que impera é de que o transporte do ozônio para a BAIII-GNO ocorre principalmente durante períodos de pequena razão. Por meio deste conjunto de evidências que se corroboram, afirma-se que a região homogênea de BAIII-GNO não produz ozônio de forma significativa e que as concentrações locais são oriundas de outras localidades da RMRJ.

Apesar de apresentarem uma relação diretamente proporcional entre as variáveis consideradas, observa-se para as regiões homogêneas BG-BAIV, Centro-Sul, BAI-III e BAI que nenhum dos gráficos (Figura 46a, b, c, e, f) se aproxima do modelo idealizado visto a melhor reta traçada para cada conjunto de dados não intercepta o eixo das ordenadas nas proximidades da origem. Este resultado demonstra que apesar das regiões responderem até certo ponto às concentrações dos óxidos de nitrogênio, há outros fatores além desta classe de precursores que influenciam as concentrações de ozônio local, podendo ser o transporte, os COV, ou as hipóteses estacionárias assumidas. Dentre todas as regiões homogêneas pode-se destacar que o conjunto de dados da microrregião Centro-Sul tem o padrão mais linear dentre as regiões (Figura 46c), seguido pela região homogênea REDUC, cujos fatores r e r^2 são respectivamente 0,74 e 0,54 para o Centro-Sul e 0,71 e 0,51 para a REDUC. Valores estes que podem ser considerados satisfatórios na representação de amostras da natureza.

Por último e mais impressionante é o conjunto de dados plotados para a região homogênea da REDUC (Figura 46c). Constatou-se que esta microrregião além de apresentar um bem definido padrão linear, também pode ser explicada por uma reta que intercepta o eixo y muito próximo de zero, isto é, em -0,863. Isto denota que a região alcança um regime quase-estacionário em determinado período do dia, além de indicar mais uma vez que as concentrações de ozônio são predominantemente controladas pelos óxidos de nitrogênio, e conseqüentemente, não há influência significativa dos COV na química local do ozônio. Como resultado indireto e não menos importante, pode-se dizer que a razão entre as taxas de reatividade j_1/k_3 é na média aproximadamente 12,375 para a atmosfera local

7.7. Modelagem dos Precursores

O caso selecionado para avaliar o transporte dos precursores ocorreu no dia 27/02/2015. Neste dia, ocorreram ultrapassagens ao padrão de qualidade do ar para o ozônio (CONAMA 03/90) em 16 estações de monitoramento das 34 que estavam em plena operação durante o episódio. Em especial, este caso caracteriza-se por contabilizar o maior número de EQAr's com registros de ultrapassagens em um mesmo dia, considerando todo o período de estudo (2012 a 2016). Dentre os registros do evento, deve-se destacar a máxima concentração horária que ocorreu na estação São Bento, grupo homogêneo da REDUC, cujo valor foi de 257 ppb (aproximadamente $514 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

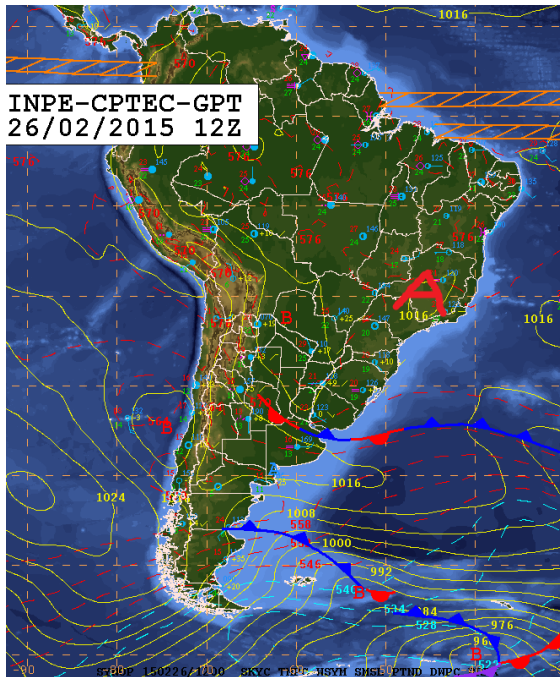
7.7.1. Análise Sinótica

Antes de avaliar os resultados de todo o sistema de modelagem empregado, é de suma importância entender as condições meteorológicas de grande escala que se estabeleceram e favoreceram às elevadas concentrações de ozônio na maior parte da RMRJ. A seguir são apresentadas as cartas sinóticas para o dia precedente ao evento, o evento, e posterior ao evento, elaboradas pelo Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPTEC) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE). Priorizou-se o horário da 12Z (9 horas local) para todas as cartas sinóticas, as exceções explicam-se pela indisponibilidade de cartas para este horário.

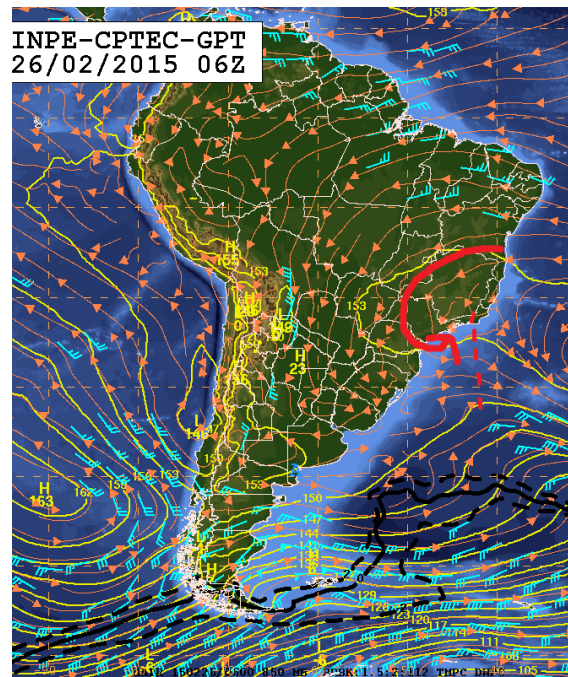
Para o dia anterior ao evento às 12Z, verifica-se uma extensa área de alta pressão sobre o Brasil, cujo núcleo de 1016 está sobre Minas Gerais (Figura 47a). No campo de baixos níveis, isto é, 850 hPa (Figura 47b), destaca-se a circulação anti-ciclônica sobre sudeste que culmina em ventos de SW na RMRJ neste nível da atmosfera. Na média atmosfera (500 hPa - Figura 47c) o padrão de circulação anti-ciclônica permanece dominando o sudeste brasileiro, contudo destaca-se um cavado (tracejado em vermelho) que se estende até os altos níveis (250 hPa) próximo ao Rio de Janeiro (Figura 47d), contribuindo para a convergência de umidade nas camadas mais baixas da troposfera.

Para o dia 27, verifica-se na carta de superfície uma crista (tracejado em azul) inibindo convecção sobre o Rio de Janeiro (Figura 48a), mais a norte estabelece-se um canal de umidade desde o Amazonas até o sul do Espírito Santo. Em baixos níveis (Figura 48b) o canal de umidade fica aparente pelo escoamento (destaque em vermelho), que transporta umidade e calor da região Amazônica para o sudeste, contudo, diferente do analisado para o dia 26, não se verifica um cavado próximo ao Rio de Janeiro em 850 hPa (Figura 47b), o que favorecia a convecção e conseqüentemente formação de nuvens no dia anterior. Nos níveis médios (Figura 48c) percebe-se um cavado que se estende até altos níveis (Figura 48d), assim como verificado no dia 26.

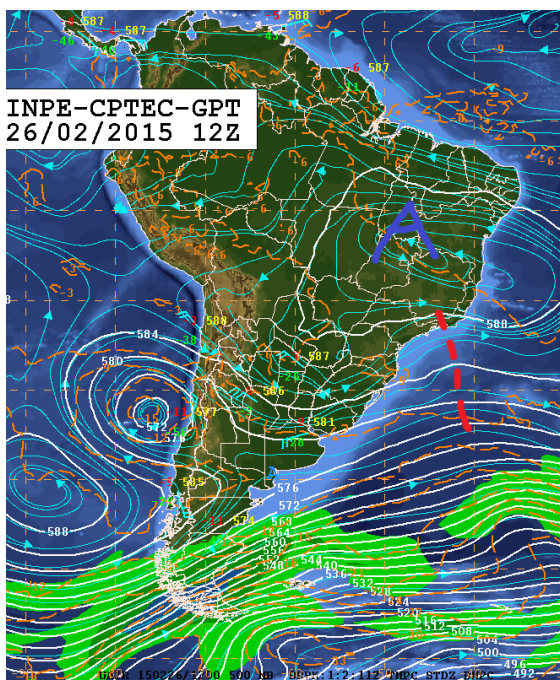
No dia posterior ao evento, dia 28, tivemos a frente no oceano mais próxima do Rio de Janeiro, produzindo instabilidade e fornecendo ar mais refrigerado sobre o RJ (Figura 49a). Em 850 hPa observa-se um cavado frontal sobre o Atlântico a leste de SP (Figura 49b). Veja que ainda neste dia há confluência dos ventos na altura do ES pelo Atlântico (Figura 49b), auxiliando a manutenção da Zona de Convergência de Umidade juntamente com um cavado em médios níveis passando por MG, GO e MT (Figura 49c). Em altitude (Figura 49d), verifica-se o posicionamento mais ao norte do jato subtropical associado à aproximação do sistema frontal.



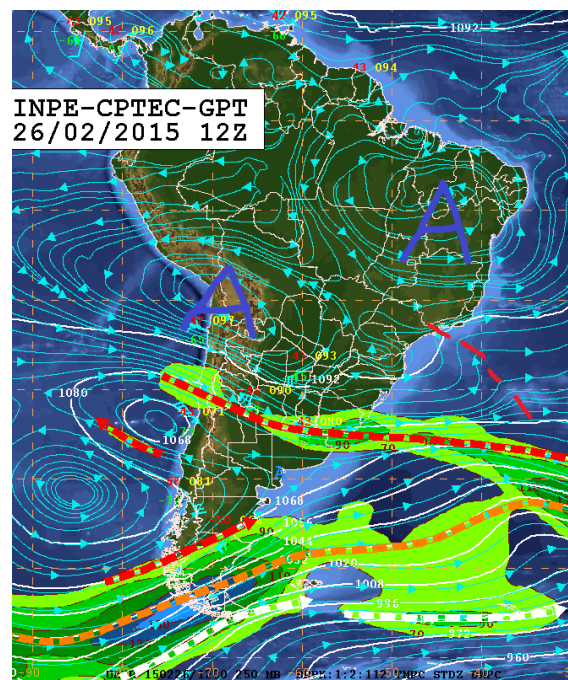
(a) superfície



(b) 850 hPa

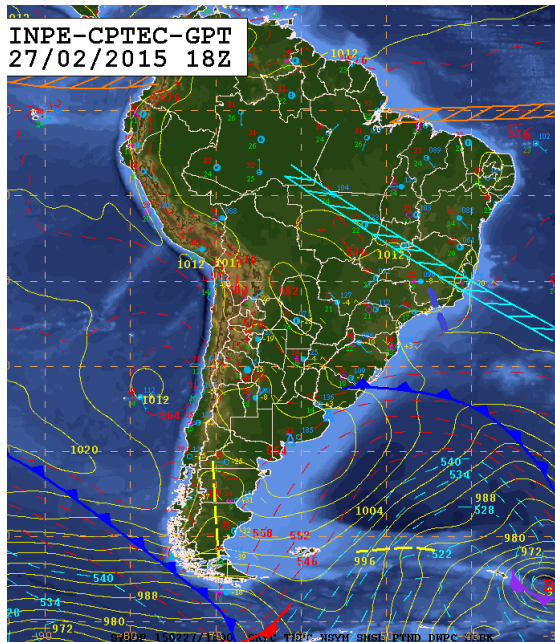


(c) 500 hPa

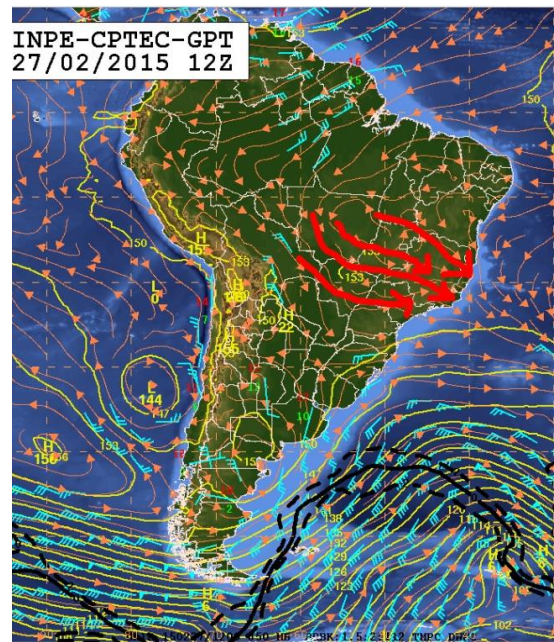


(d) 250 hPa

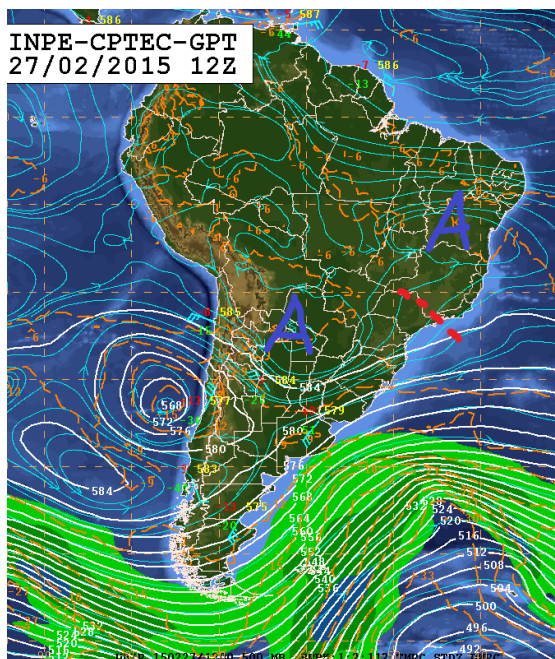
Figura 47: cartas sinóticas do dia 26/02/2015 para o nível de superfície (a), baixos níveis (b), médios níveis (c) e altos níveis (d). Adaptado de: CPTEC/INPE.



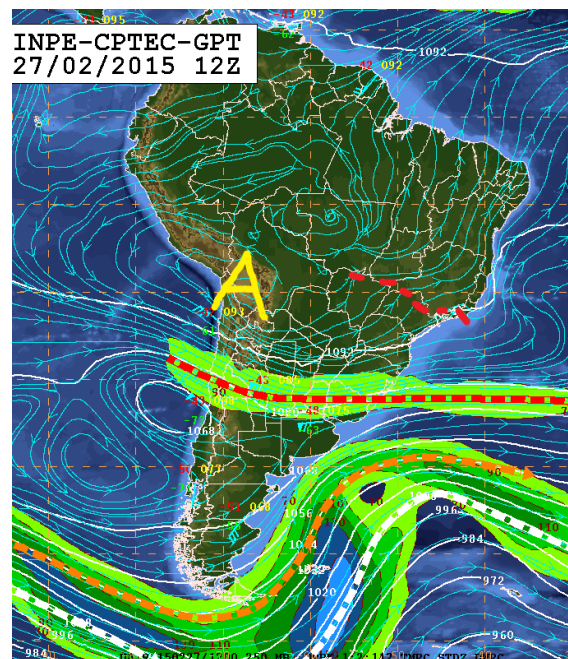
(a) superfície



(b) 850 hPa



(c) 500 hPa



(d) 250 hPa

Figura 48: cartas sinóticas do dia 27/02/2015 para o nível de superfície (a), baixos níveis (b), médios níveis (c) e altos níveis (d). Adaptado de: CPTEC/INPE.

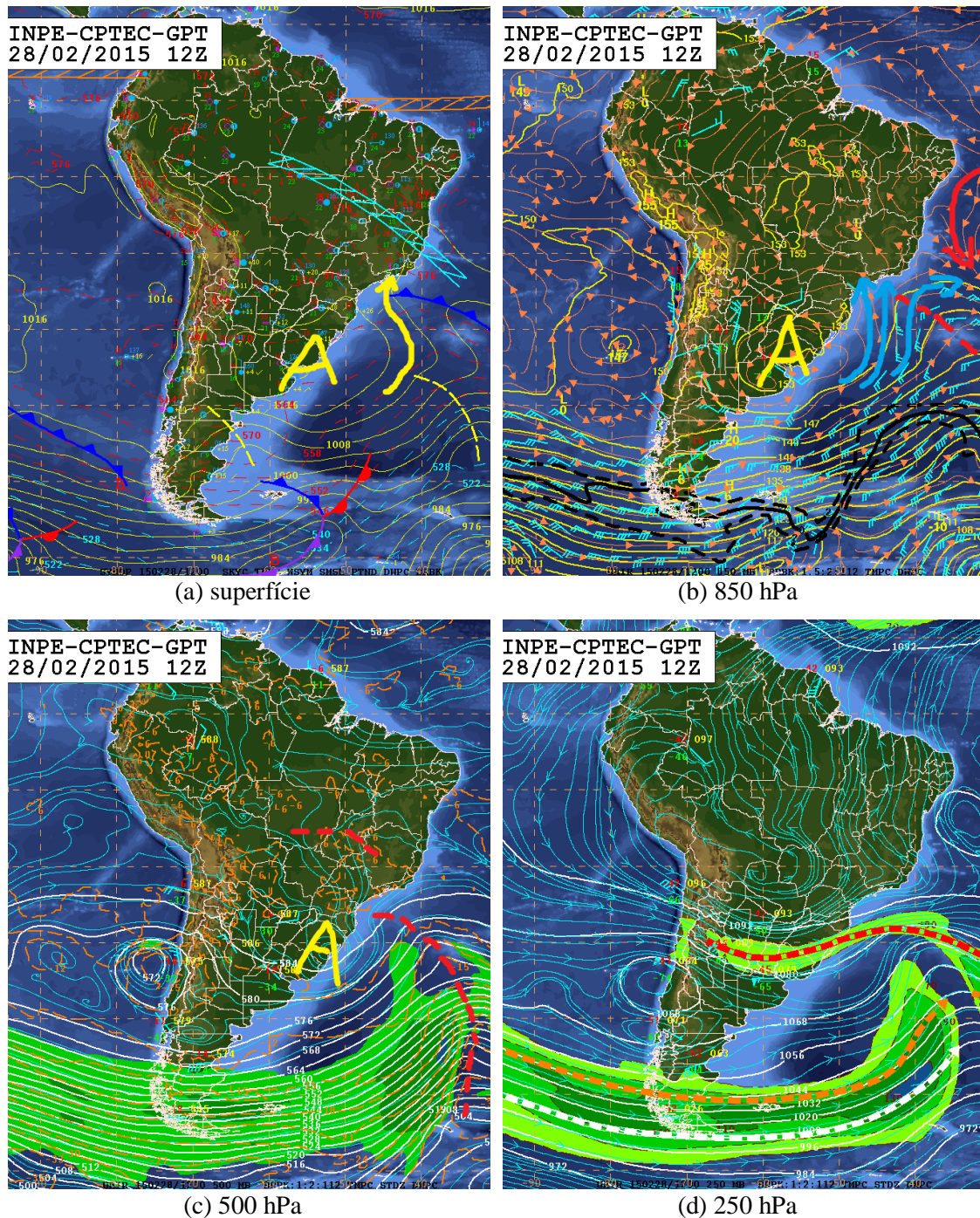


Figura 49: cartas sinóticas do dia 28/02/2015 para o nível de superfície (a), baixos níveis (b), médios níveis (c) e altos níveis (d). Adaptado de: CPTEC/INPE.

Pelas as imagens do canal infravermelho do satélite GOES 13 (Figura 50), de fato se verifica no dia do evento ausência de nebulosidade sobre o RJ durante à tarde (15 horas) (Figura 50a), que difere dos dias 27 e 28 (Figura 50b e Figura 50c). Enquanto no dia 26 a nebulosidade decorre de um cavado que se estabeleceu desde os baixos níveis até 250 hPa (Figura 47b, Figura 47c e Figura 47d), no dia 28 a nebulosidade esteve

presente devido à aproximação de um sistema frontal pelo o oceano (Figura 50c), trazendo consigo ar mais frio na sua retaguarda, o que explica o decréscimo acentuado de temperatura que será constatado na seção seguinte. Conclui-se que a ausência de nebulosidade significativa e o transporte de ar mais quente em 850 hPa são os principais fatores que tornaram o dia 27 especial em relação aos demais.

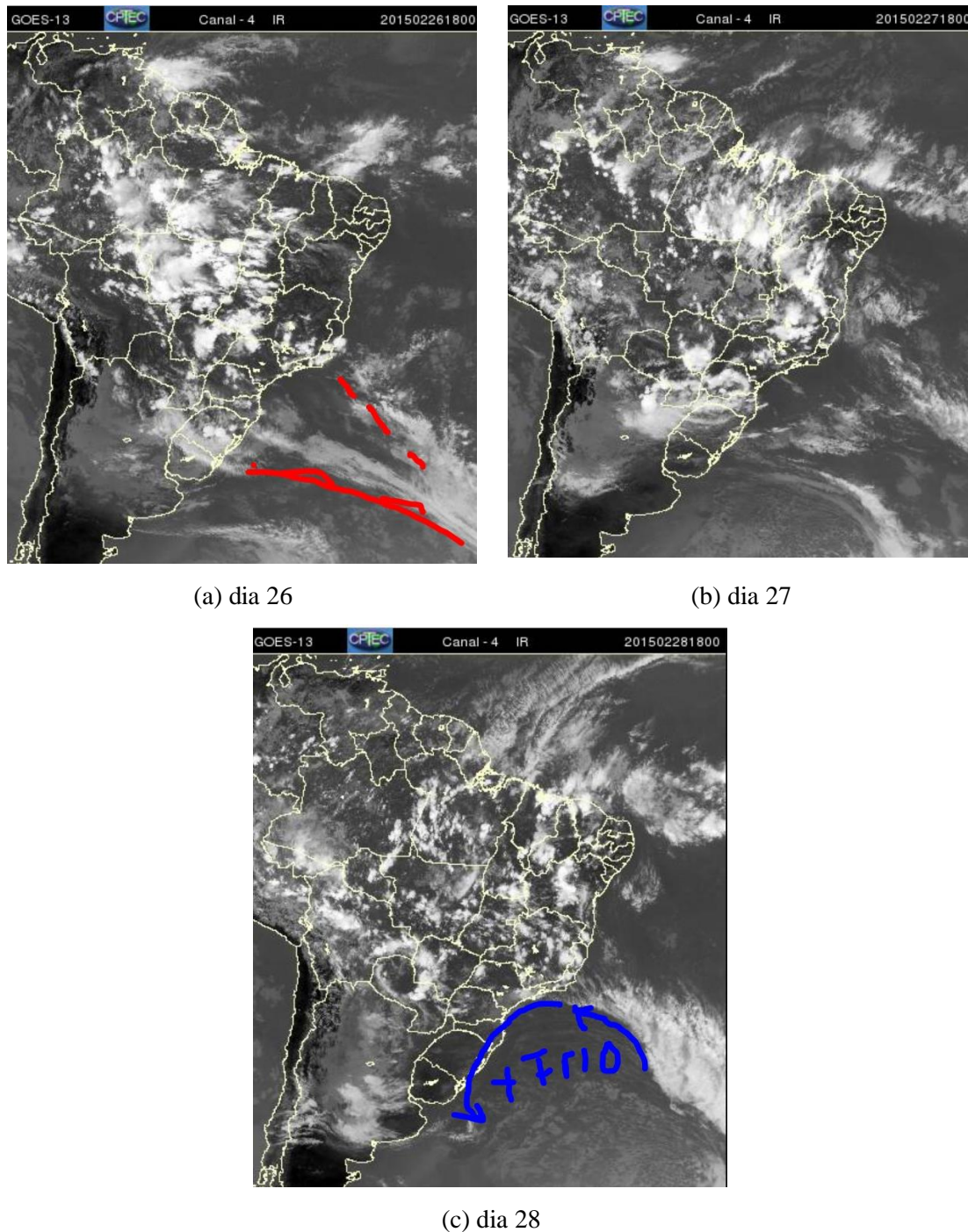


Figura 50: imagens do canal infravermelho do satélite GOES 13 às 15 horas local (18Z) dos dias 26/02/2015 (a), 27/02/2015 (b) e 28/02/2015 (c). Adaptado de: CPTEC/INPE.

7.7.2. Avaliação do Modelo Atmosférico WRF

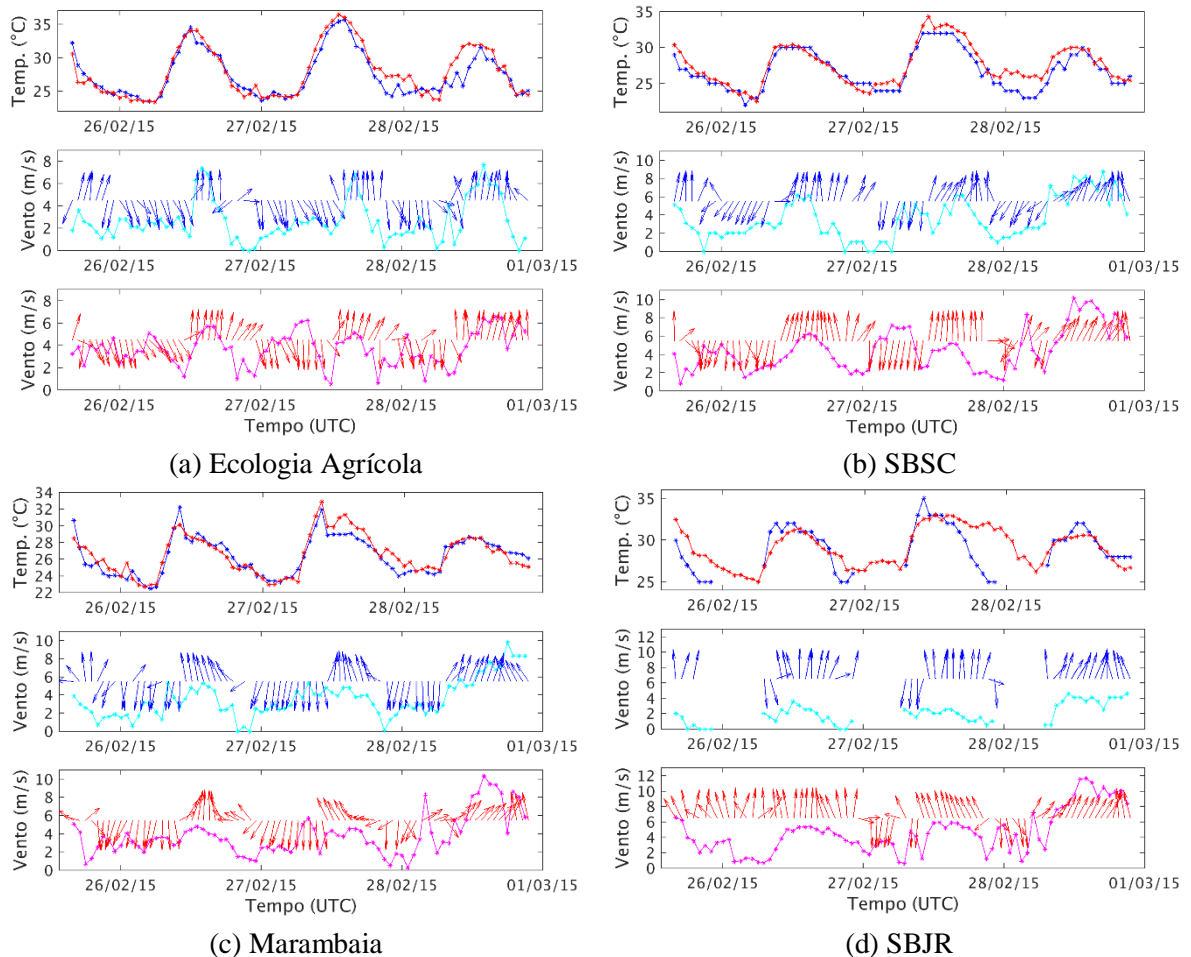
Visto que os campos do modelo WRF foram assimilados no CALMET juntamente com as observações para compor os campos meteorológicos finais, avalia-se na presente seção a qualidade dos resultados obtidos com o WRF através de comparações entre os dados observados nas estações meteorológicas e os resultados para os pontos de grade mais próximos das respectivas estações. A seguir são apresentados os meteorogramas comparativos para cada estação meteorológica para as variáveis temperatura à 2 metros, direção e velocidade do vento à 10 metros. Ressalta-se que as estações SBJR e SBRJ não registram dados durante o período de 22 às 05 horas local.

De forma geral, observa-se uma satisfatória performance do WRF para todas as estações meteorológicas avaliadas, superiores aos resultados obtidos em outros estudos para a mesma região (PAIVA et al., 2014; DRAGAUD, 2014). Sendo possível verificar a adequada representação temporal do ciclo diurno das variáveis temperatura, velocidade e direção do vento. Verifica-se também uma significativa correlação no tempo e na maior parte pequenas diferenças quantitativas entre as variáveis. Especificamente para a variável temperatura, as maiores diferenças ocorreram durante o período noturno, especialmente entre os dias 27 e 28, onde o modelo superestima as temperaturas observadas em mais de 3°C em diversas estações. A excepcionalidade se dá apenas para a estação SBRJ, onde a temperatura modelada subestima a observada na maior parte do período avaliado. Uma vez que esta estação está localizada na interface terra-mar, ou seja, a poucos metros da Baía da Guanabara, este resultado talvez esteja associado a uma influência excessiva da porção marítima dada pelo modelo.

Quanto ao vento, a maior parte da RMRJ é predominantemente dirigida pela circulação de brisa terrestre e marítima (PIMENTEL et al., 2014; OLIVEIRA JÚNIOR et al., 2013; PAIVA et al., 2014; e ARAGÃO et al., 2017), regime este que está evidenciado na intercalada presença de ventos do setor Norte associados à brisa terrestre e ventos do setor Sul associados à brisa marítima (Figura 51). Este regime é verificado até mesmo na estação Ecologia Agrícola (Figura 51a) onde se conecta em muitas das vezes com a circulação de brisa vale-montanha (OLIVEIRA JÚNIOR et al., 2013), mesmo se encontrando a 20 km de distância da linha de costa. Talvez a única exceção seja a estação Xerém, onde os ventos locais sejam dirigidos pela circulação de brisa vale-montanha bem como efeitos de barreiras orográficas formadas por elevações secundárias

do relevo, responsáveis pela predominância de períodos com calmaria (SOBRAL et al., 2018a).

Assim como para temperatura, a variável vento também é bem performada pelo modelo WRF. As maiores diferenças para a direção do vento ocorrem nos períodos de transição entre a brisa marítima e terrestre, onde o modelo ora atrasa outrora adianta o giro do vento. Em relação a velocidade do vento, o modelo WRF parece superestimar os ventos menos intensos durante à noite e madrugada, período este que o modelo também superestima a temperatura à 2 metros. Contudo, vale ressaltar que durante o período noturno a atividade fotoquímica é cessada, conseqüentemente este período é menos importante na avaliação da disponibilidade de precursores para a formação do ozônio.



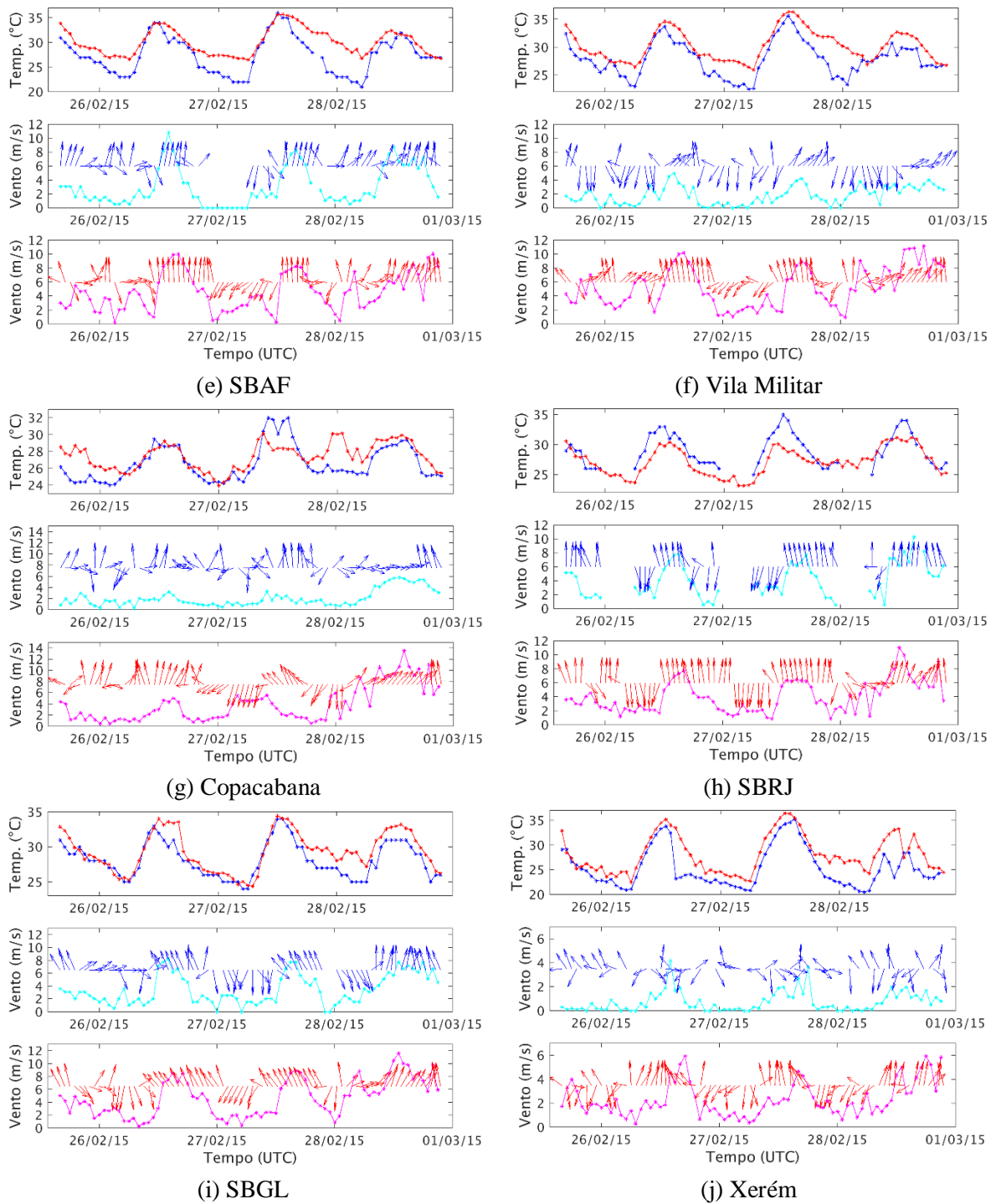


Figura 51: meteorogramas das variáveis temperatura do ar e vento para as estações meteorológicas (em azul) e respectivos pontos de grade mais próximos do WRF (em vermelho).

7.7.3. Modelagem dos Precursores Industriais

A seguir apresentam-se os mapas de poluição produzidos a partir da modelagem da dispersão dos NO_x emitidos por fontes fixas (Figura 52 e Figura 53), isto é, processos industriais. Por questões de objetividade optou-se por apresentar apenas os resultados para os horários das 05, 08, 11, 14, 17 e 20 Horas Local (HL) do dia do evento (27/02/2015). Que abrange todo o período com disponibilidade de radiação solar.

Apesar de consideradas 492 fontes fixas de emissão, verifica-se de maneira geral que a maior parte dos NO_x tem origem na porção noroeste da Baía da Guanabara, região está que está instalada a REDUC (Figura 52 e Figura 53). Associados aos ventos do setor Norte, consequência da brisa terrestre que atua no período da madrugada e manhã, as maiores concentrações dos óxidos de nitrogênio ficam confinadas ao Sul da REDUC, isto é, à sota-vento da refinaria. Observa-se que a pluma de poluição cobre a Ilha do Governador (parte da região homogênea BG-BAIV), Zona Norte (porção Leste da BAIII), Zona Sul e Centro (região homogênea Centro-Sul) do município do Rio de Janeiro, entretanto, as maiores concentrações simuladas se mantêm nas redondezas da REDUC, superiores a 80 µg·m⁻³ (Figura 52). De maneira diferente observa-se que nas regiões da BA I, II e IV as concentrações simuladas se mantiveram predominantemente abaixo de 5 µg·m⁻³.

Durante o período da tarde, quando a circulação de mesoescala é dirigida pela brisa marítima, os ventos de Sul concentra os óxidos de nitrogênio na porção mais ao Norte da Bacia Aérea III (Figura 53), justamente em uma área com ausência de monitoramento da qualidade do ar. Vale mencionar que, no horário das 20 horas há uma desintensificação da brisa na marítima, em especial na BA I, culminando no surgimento de pequenas áreas nesta região com concentrações superiores a 20 µg·m⁻³, diferente dos horário anteriores. Contudo, ressalta-se que neste horário a concentração de NO_x só atua no sentido de consumir o O₃ por meio da reação com o NO, uma vez que a radiação solar cessa a partir deste horário (Figura 53). Isto pode ser comprovado pelos resultados apresentados em seção prévia, em que a variabilidade horária do ozônio é discutida para cada região homogênea (Figura 28, Figura 29, Figura 30, Figura 31, Figura 32 e Figura 33).

Por não haver nenhum inventário de fontes fixas disponível para os COV, este poluente não foi modelado para esta tipologia de fonte.

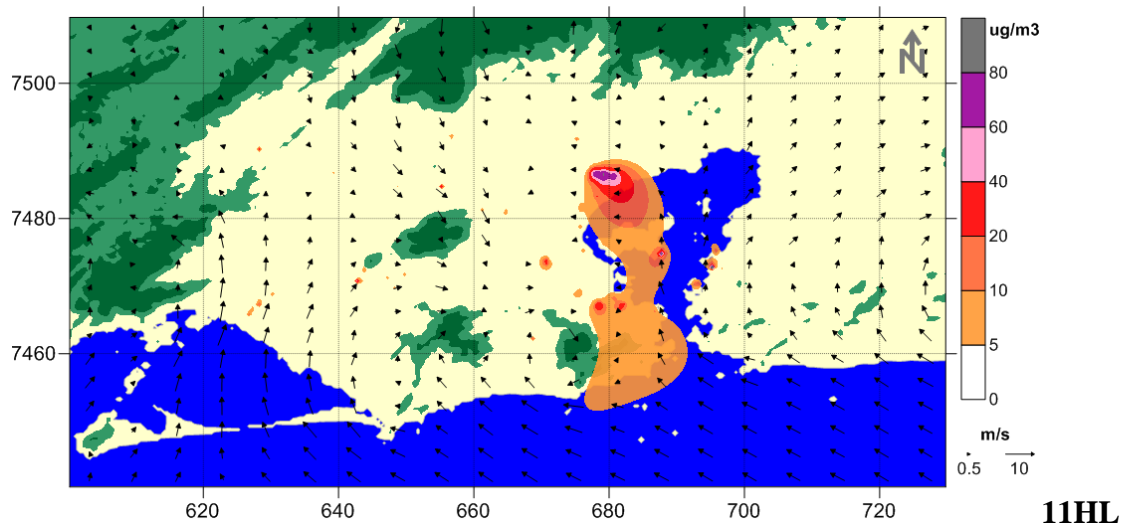
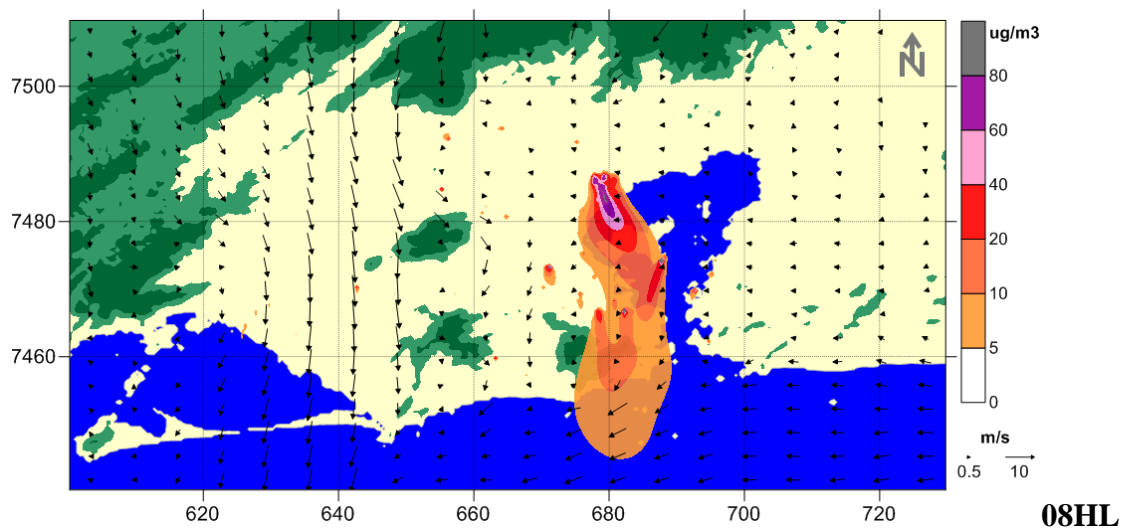
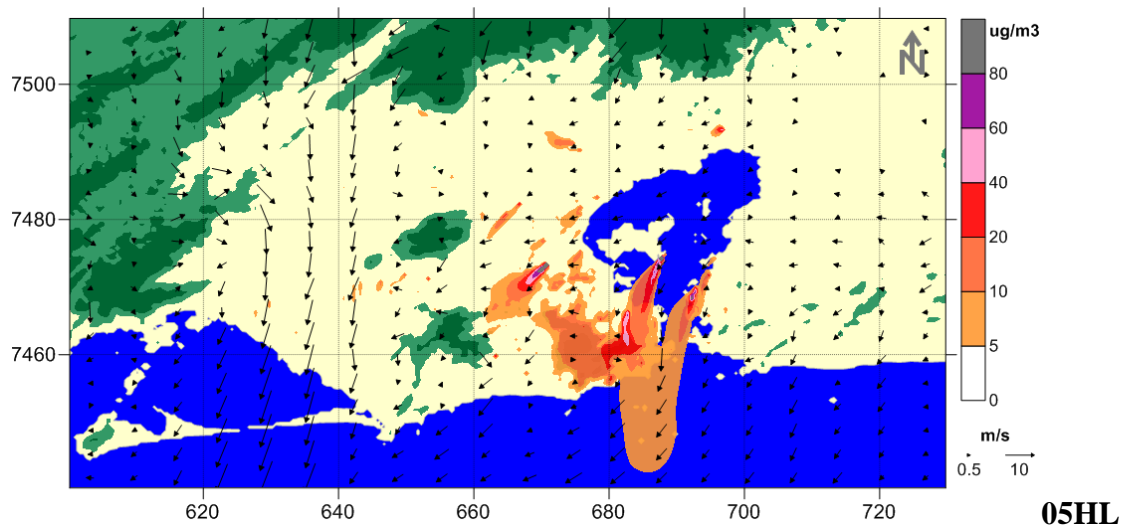


Figura 52: mapas de concentrações de NO_x emitidos por fontes fixas para os horários das 05, 08 e 11HL do dia 27/02/2015.

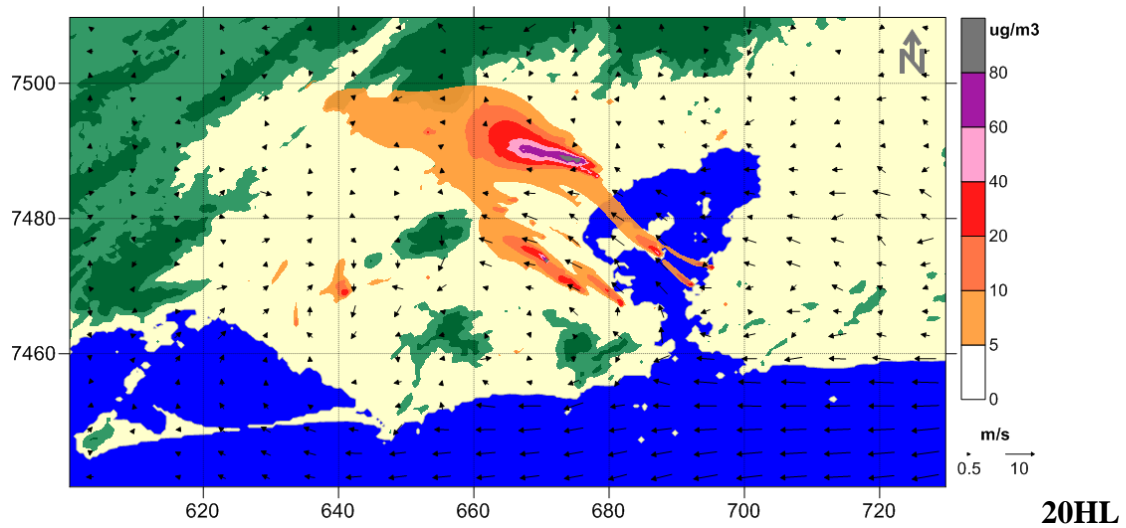
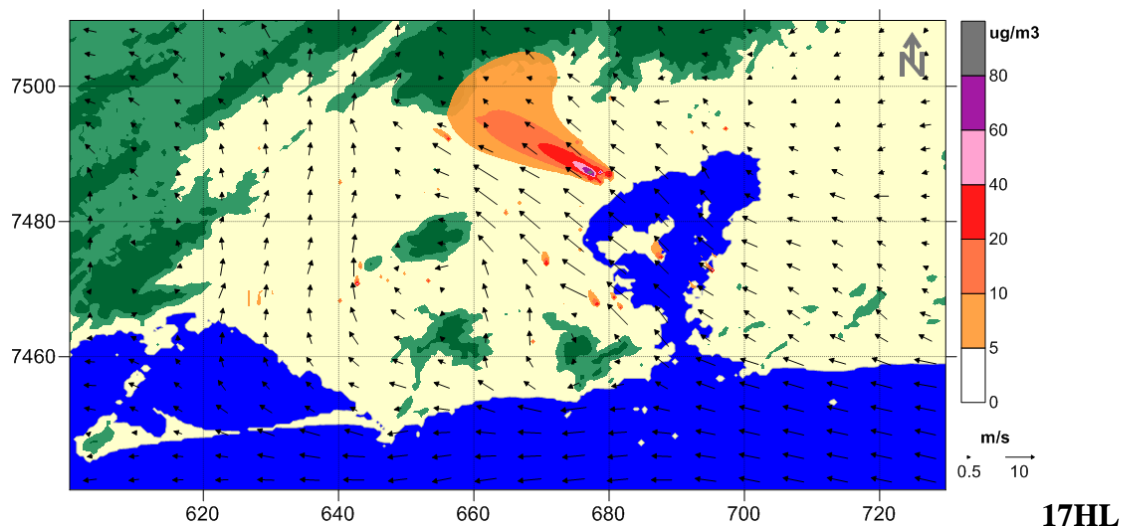
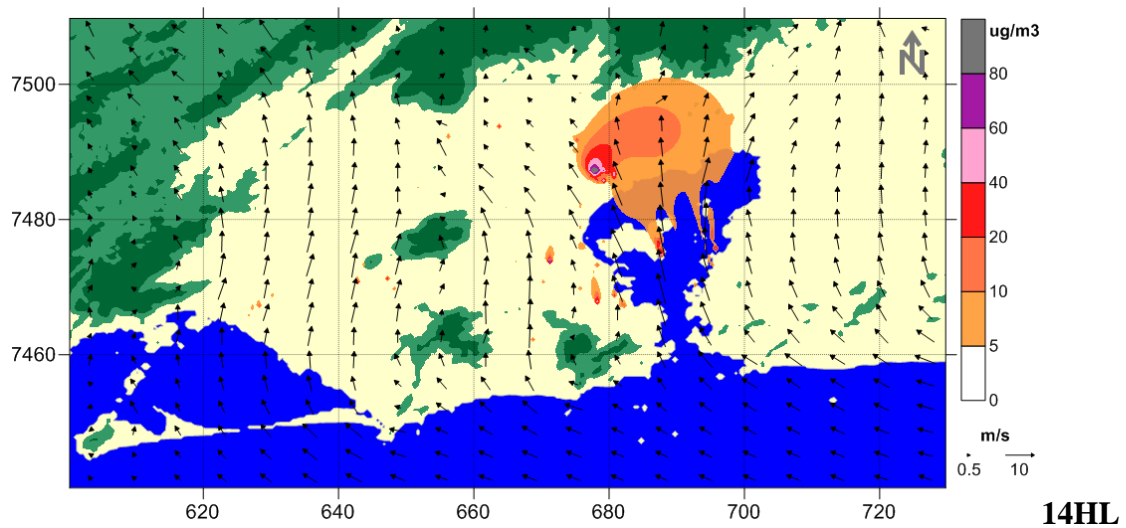


Figura 53: mapas de concentrações de NO_x emitidos por fontes fixas para os horários das 14, 17 e 20HL do dia 27/02/2015.

7.7.4. Modelagem dos Precursores Veiculares

A seguir apresentam-se os mapas de poluição produzidos a partir da modelagem da dispersão dos NO_x e NMHC emitidos pelas principais vias de trânsito inventariadas (Figura 54 e Figura 55). Conforme mencionado explicado anteriormente, por questões de objetividade optou-se por apresentar apenas os resultados para os horários das 05, 08, 11, 14, 17 e 20 Horas Local (HL) do dia do evento (27/02/2015).

Se considerado o período que abrange o final da madrugada e manhã, o que se verifica são concentrações mais elevadas antes do amanhecer (5HL) tanto para NO_x quanto NMHC. Valores superiores a 80 µg·m⁻³ são simulados para muitas localidades, principalmente a sota-vento das vias de trânsito com intenso fluxo de veículos, como: Avenida Brasil, Linha Vermelha, Rodovia Presidente Dutra, Washington Luiz (BR-040), Avenida Maracanã e Conde de Bonfim na Tijuca, Rodovia Rio-Magé (BR-493), Ponte Rio Niterói, Rodovia Gov. Mário Covas (BR-101) que liga Niterói à Regia Norte Fluminense, além de outras áreas com grande aglomeração de ruas como o Centro e Zona Sul e Zona Norte do município do Rio de Janeiro, isto é, toda a microrregião Centro-Sul. Apesar da função horária proposta creditar maior peso para emissões às 8HL (Figura 12), as maiores concentrações durante às 5 horas se deve às condições meteorológicas como a altura da Camada Limite Atmosférica (CLA) menos profunda, visto a ausência dos processos térmicos, além de ventos mais fracos neste horário.

Durante o período da tarde, representado pelos mapas das 14 e 17 horas, o regime de vento passa a responder à brisa marítima, cujos os ventos são mais intensos e predominantemente do setor Sul. Neste horário (14HL), as concentrações diminuem significativamente na maior parte da RMRJ em consequência dos ventos mais fortes e CLA mais profunda, esta última agora dirigida pela convecção. Também como consequência da brisa marítima, a pluma de poluentes que se estagnava na microrregião Centro-Sul e Zona Norte do município do Rio de Janeiro, passa a ser advectada para a região homogênea da REDUC e áreas ao norte da REDUC. Isto fica mais evidente para o NO_x, cujas emissões são superiores às de NMHC, ao menos no que refere-se às emissões veiculares. Já a partir das 18 horas, o gradiente terra-mar de temperatura começa a se desintensificar, consequentemente a brisa marítima flui menos intensa favorecendo a concentração de poluentes, de forma sinérgica a fonte dos processos turbulentos térmicos cessa (radiação solar) e diminui o volume da CLA. Esta condição meteorológica

propícia às concentrações dos poluentes se agrava ainda mais pelo aumento das emissões devido ao pico de fluxo veicular. Este cenário pode ser constatado tanto para NO_x quanto para NMHC nos mapas para as 20 horas.

Em comparação com as concentrações simuladas para fontes fixas, o cenário considerando as fontes veiculares demonstra concentrações significativamente mais elevadas e espacializadas no domínio de modelagem. Ainda que não se considera nenhuma reação química nas simulações, o que provavelmente impactaria mais as concentrações de NMHC do que as de NO_x , constata-se que as concentrações de NO_x são substancialmente superiores às de NMHC, demonstrando mais uma vez neste estudo a notoriedade dos NO_x na química do ozônio troposférico da RMRJ.

Uma crítica deve ser feita quanto ao nível de especificação das espécies nos inventários de emissões. Sabe-se que os óxidos de nitrogênio podem atuar tanto como fonte de ozônio através do NO_2 quanto sumidouro por meio do NO , entretanto, não existe nenhuma informação em relação a quantidade ou percentual emitido de cada espécie (NO e NO_2), que é de suma importância para a gestão dos níveis de ozônio troposférico. Esta ausência de informação ocorre tanto no inventário de fontes fixas quanto no de fontes móveis. O mesmo ocorre para os COV, que apesar de contemplar mais de 600 compostos é possível indicar os principais compostos e seus respectivos percentuais aproximados, de acordo com o processo, combustível e condições como temperatura, umidade e pressão.

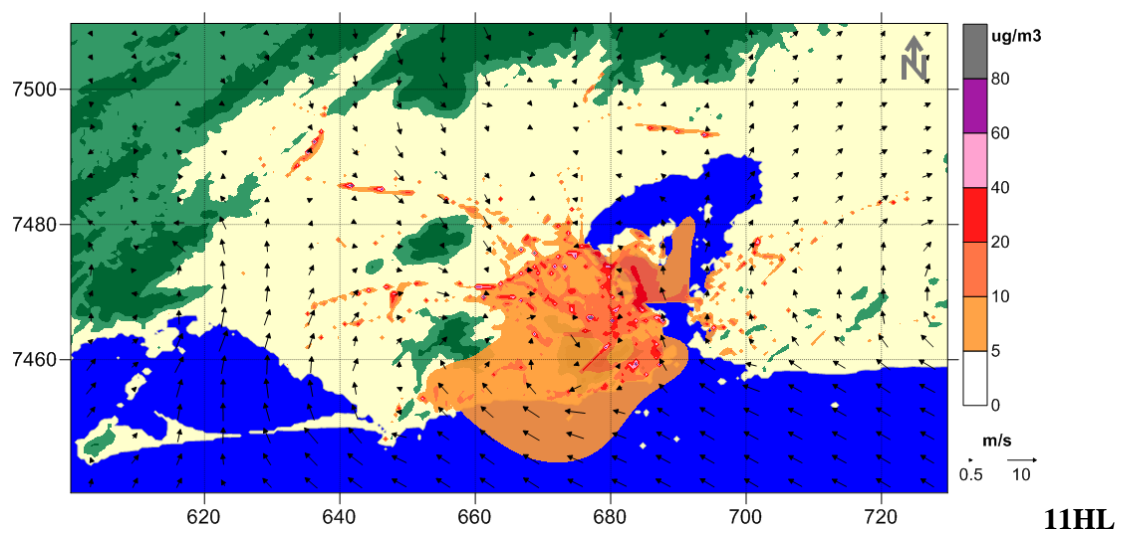
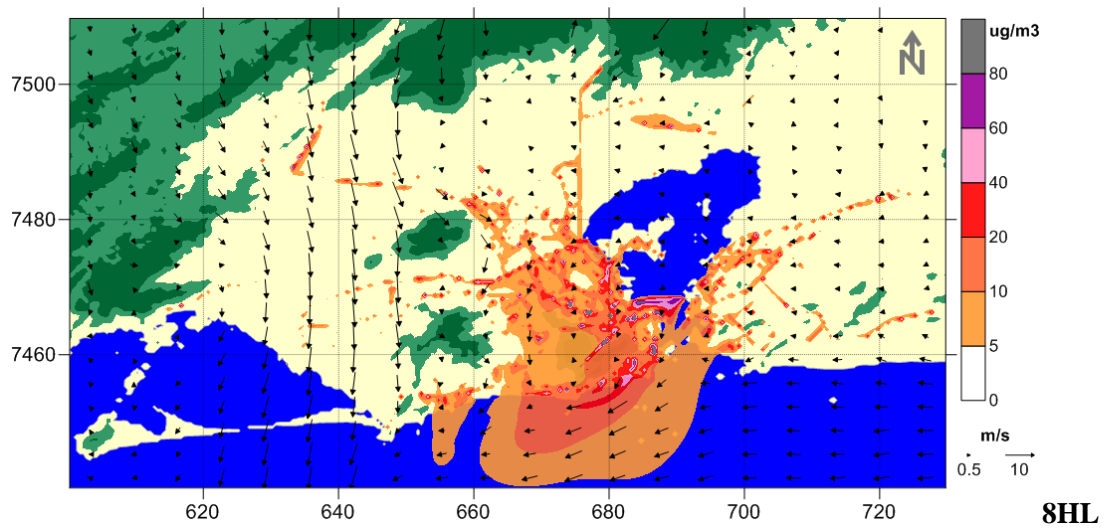
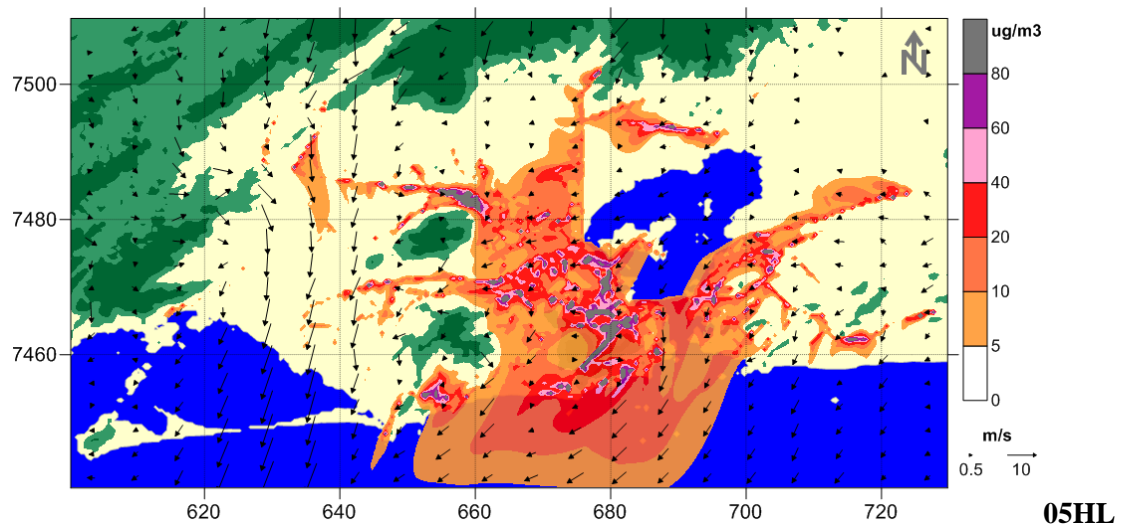


Figura 54: mapas de concentrações de NO_x emitidos por fontes veiculares para os horários das 05, 08 e 11HL do dia 27/02/2015.

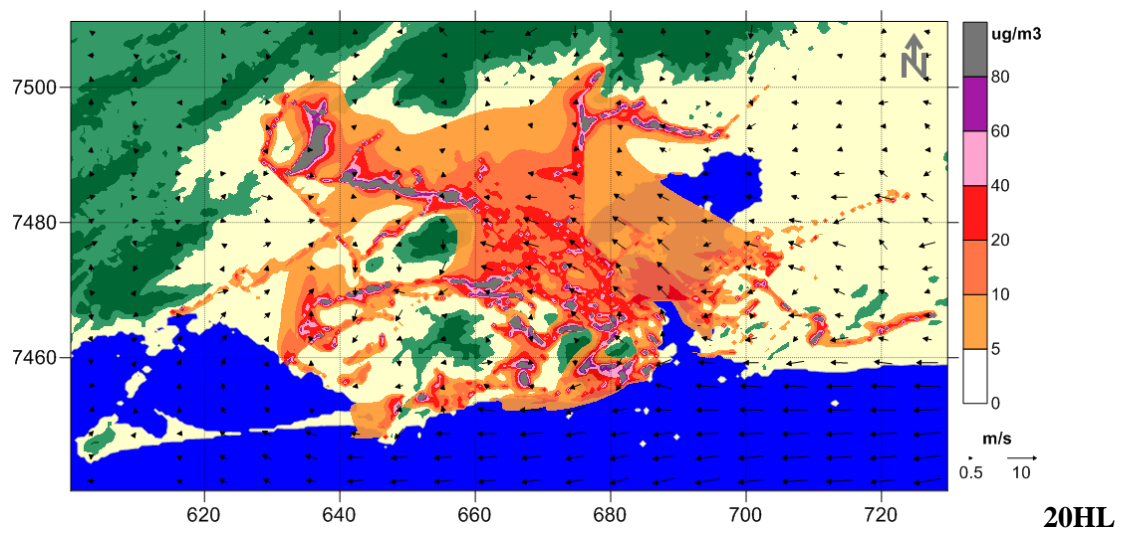
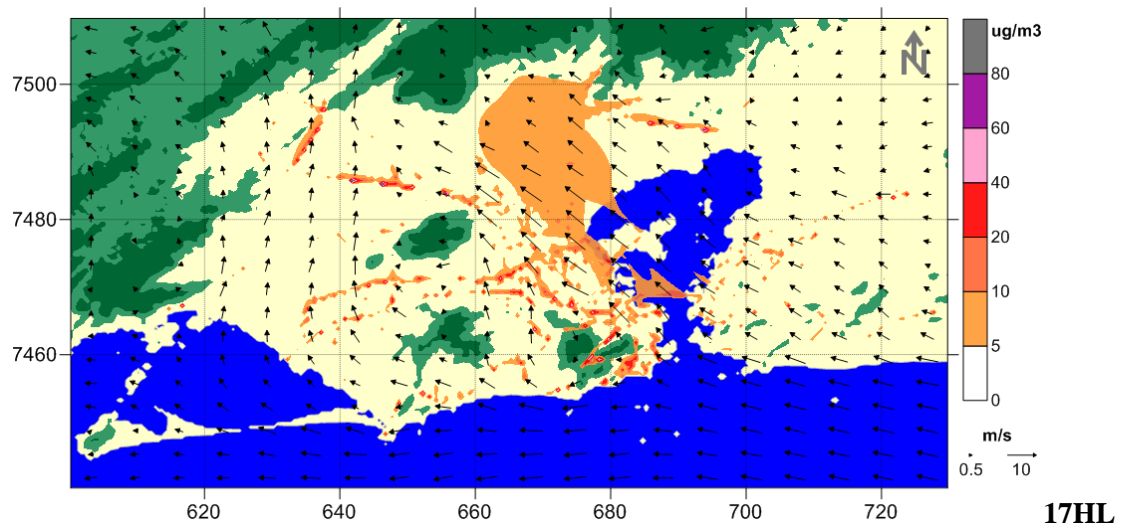
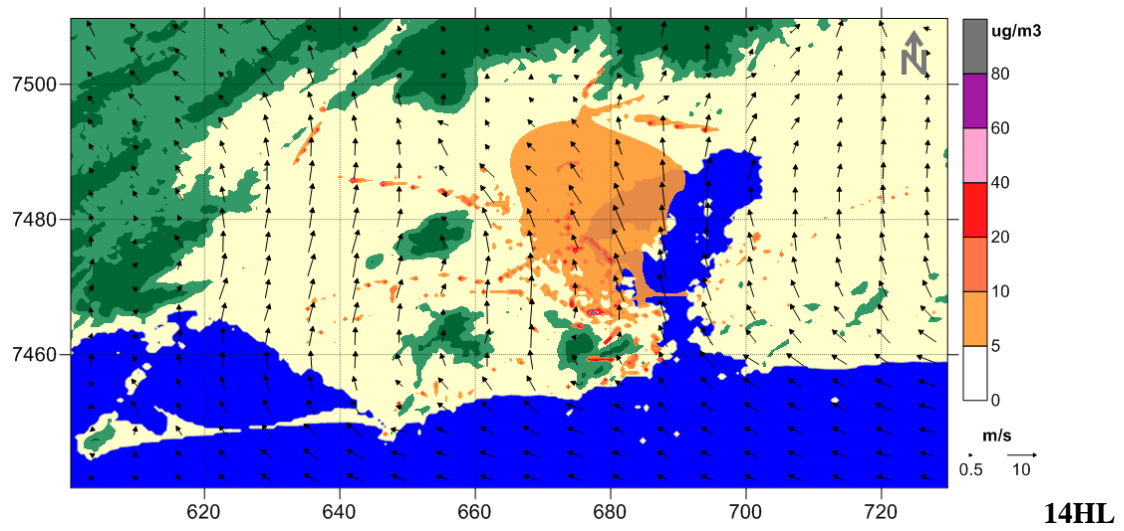


Figura 55: mapas de concentrações de NO_x emitidos por fontes veiculares para os horários das 14, 17 e 20HL do dia 27/02/2015.

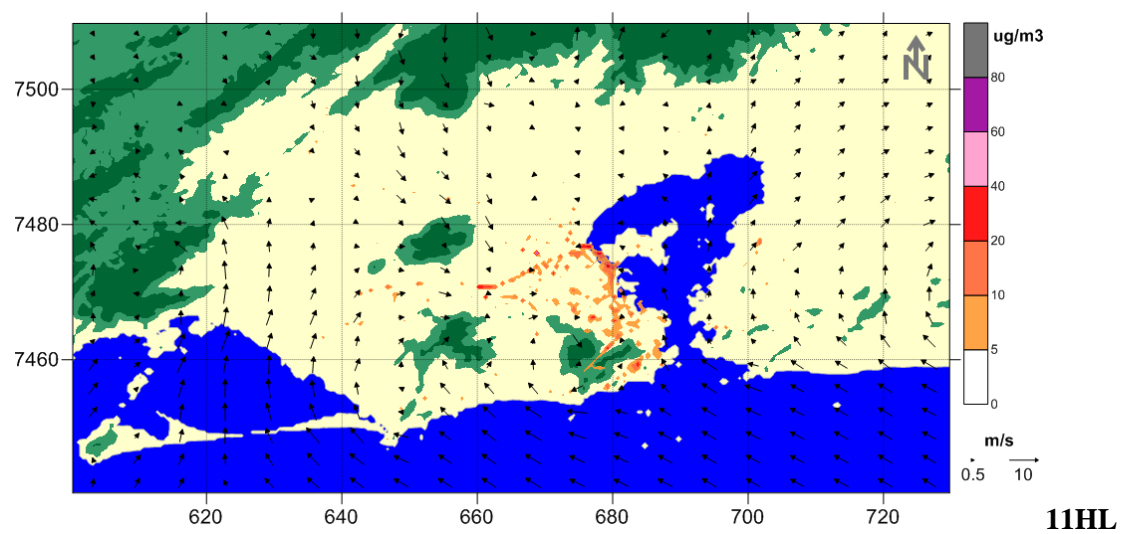
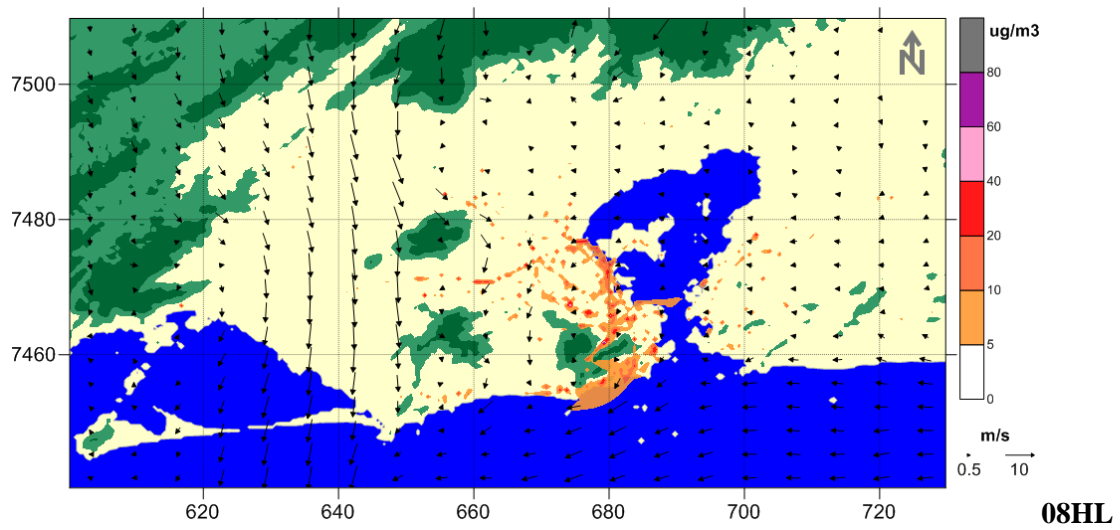
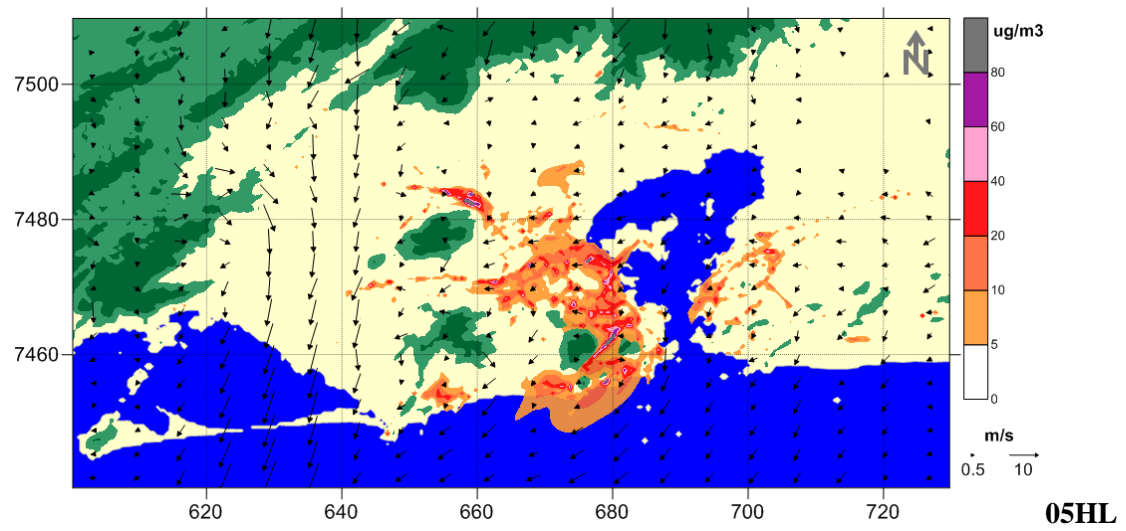


Figura 56: mapas de concentrações de NMHC emitidos por fontes veiculares para os horários das 05, 08 e 11HL do dia 27/02/2015.

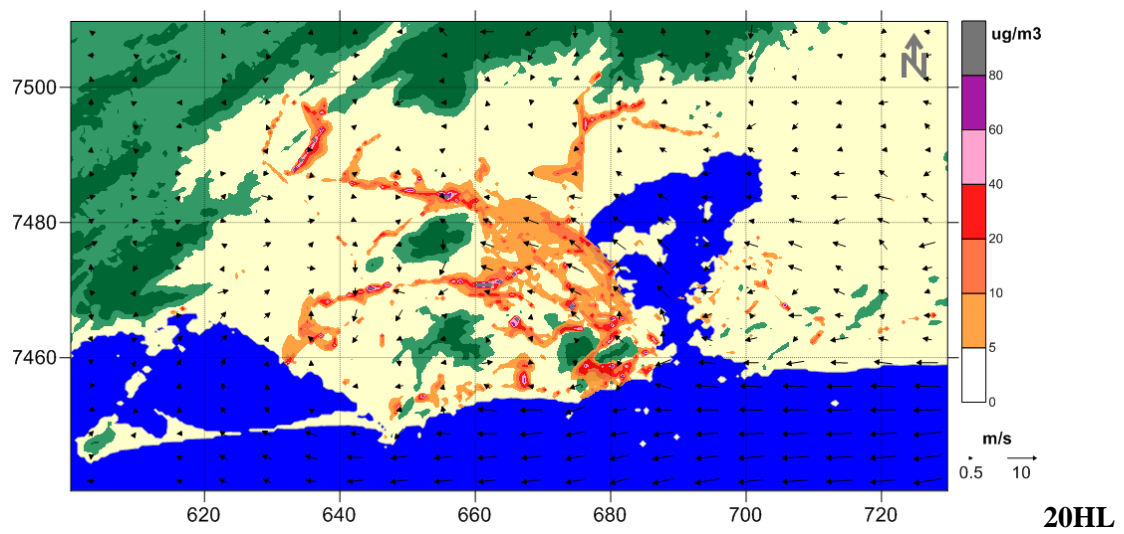
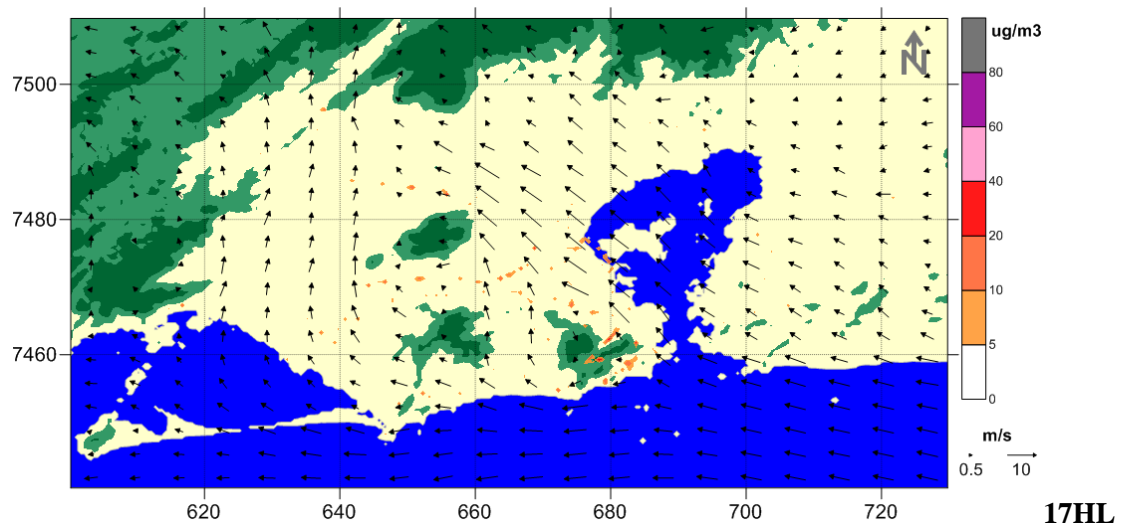
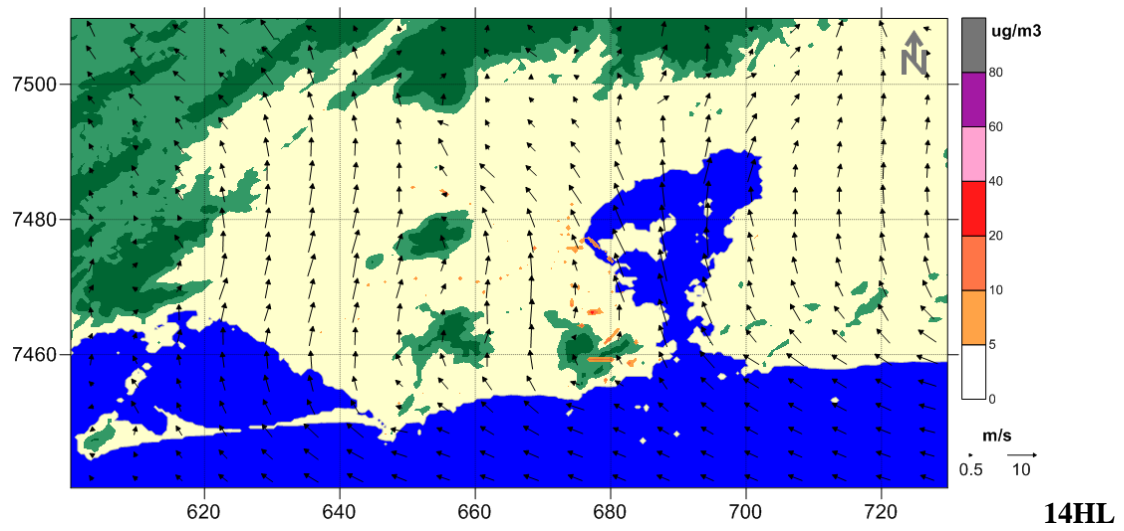


Figura 57: mapas de concentrações de NMHC emitidos por fontes veiculares para os horários das 14, 17 e 20HL do dia 27/02/2015.

7.7.5. Modelagem dos Precursores Biogênicos

Antes de fazer qualquer discussão acerca das simulações para o isopreno, que é o principal precursor do ozônio oriundo de fontes biogênicas (GUENTHER et al, 1995; SEINDFEL & PANDIS, 2006), é de suma importância salientar que não está sendo admitido nenhum processo químico nas simulações, apenas os processos advectivos e difusivos relacionados ao transporte do poluente. E por ser uma espécie química muito reativa na atmosfera, a análise desta simulação é estritamente qualitativa, sendo injusta qualquer avaliação quantitativa ou comparação com as concentrações obtidas para os outros compostos.

A análise dos mapas de concentrações para o período compreendido entre 05 e 11 horas (Figura 58) evidencia que praticamente não há emissões significativas de isopreno nestes horários. A explicação para resultado se dá pelo fato das emissões biogênicas dependerem vigorosamente das atividades fotossintéticas dos vegetais. Durante a abertura estomática que é necessária para que ocorra as trocas gasosas nos processos de fotossíntese e respiração, os compostos voláteis, que são sintetizados no processo de decomposição da molécula de piruvato (BACH, 1995) e então emitidos para atmosfera (KESSELMEIER & STAUDT 1999). Apesar da fotossíntese ocorrer praticamente durante todo o período com radiação solar disponível, as condições físicas favoráveis para formação e emissão do Isopreno estão fortemente relacionadas com um valor de temperatura ideal e radiação em determinado comprimento de onda (KESSELMEIER & STAUDT 1999). Por este motivo não se observa áreas com a presença deste composto durante as primeiras horas da manhã, e por outro lado, ainda há emissões durante as horas seguintes ao pôr do sol.

A partir das Figura 58 e Figura 59, pode-se dizer que as áreas de menor concentração estão localizadas na BAI, na borda Oeste da Baía da Guanabara, e o extremo Leste da BAIV. Talvez por ser a região de menor concentração tanto de NO_x quanto de COV nas simulações, a região homogênea da BAI não tenha ultrapassado o padrão de qualidade do ar em nenhuma das 6 EQAr's em atividade. Quanto as maiores concentrações, estas estão localizadas em toda a extensão da Serra do Mar, nos maciços de Gericinó, Pedra Branca e Tijuca, locais estes caracterizados pela presença de resquícios da Mata Atlântica. Diferente dos precursores oriundos de fontes antropogênicas, verifica-se que há uma espacialização do isopreno em todo o domínio

considerado. Mesmo que neste estudo tenha sido demonstrado uma diminuta influência dos COV na química do ozônio troposférico da RMRJ, o indício de que o isopreno se faz presente na maior parte da RMRJ deve ser levado em conta. Por isso, estudos com modelos fotoquímicos focados nesta espécie precisam ser realizados para que seja possível quantificar a influência dos biogênicos na produção do ozônio.

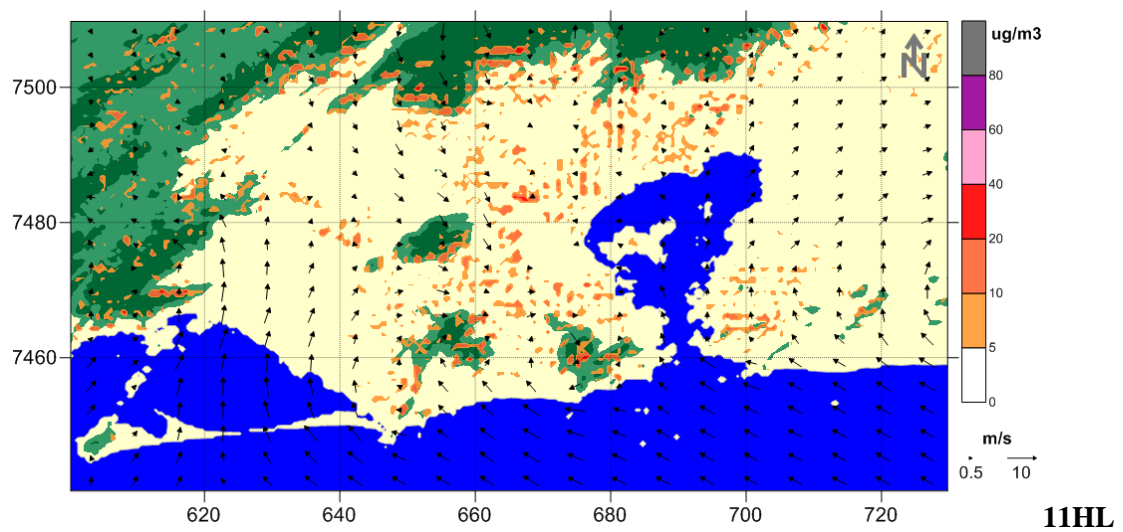
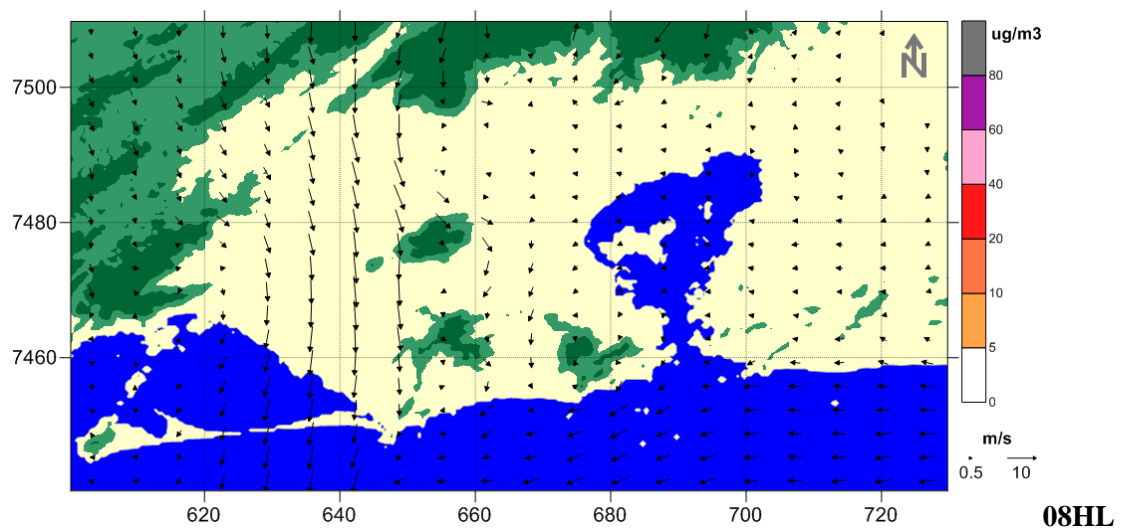
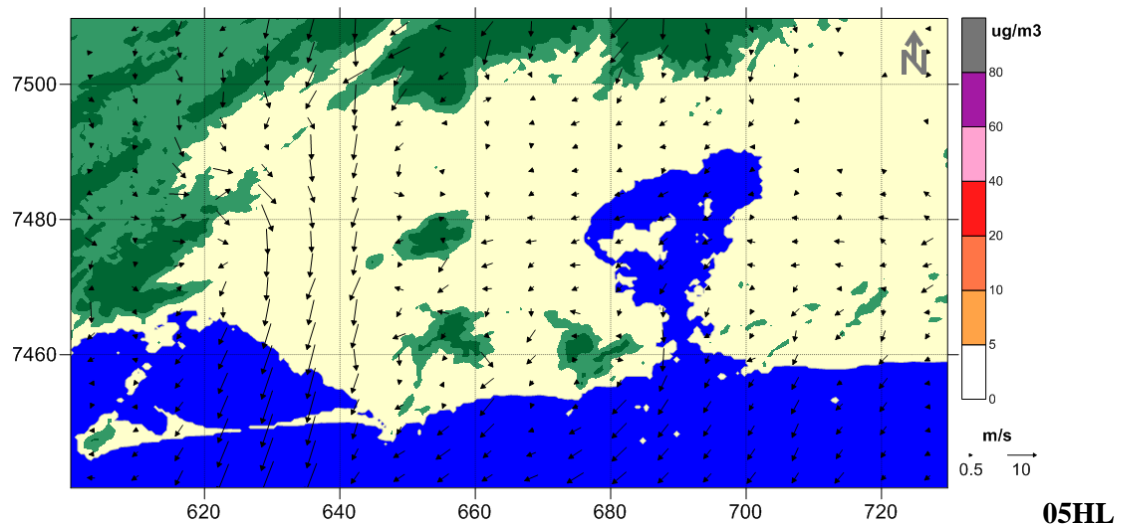


Figura 58: mapas de concentrações de isopreno emitidos por fontes biogênicas para os horários das 14, 17 e 20HL do dia 27/02/2015.

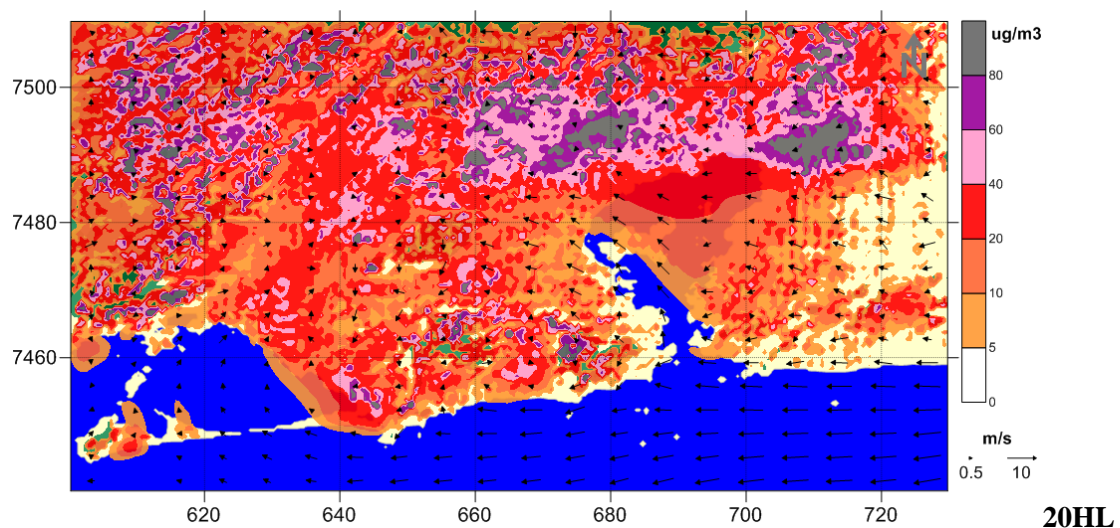
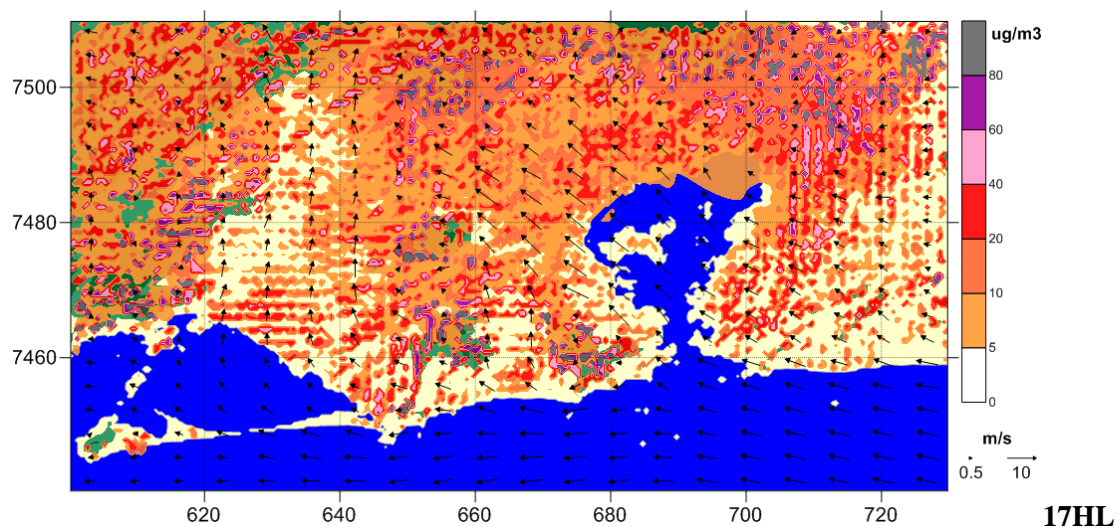
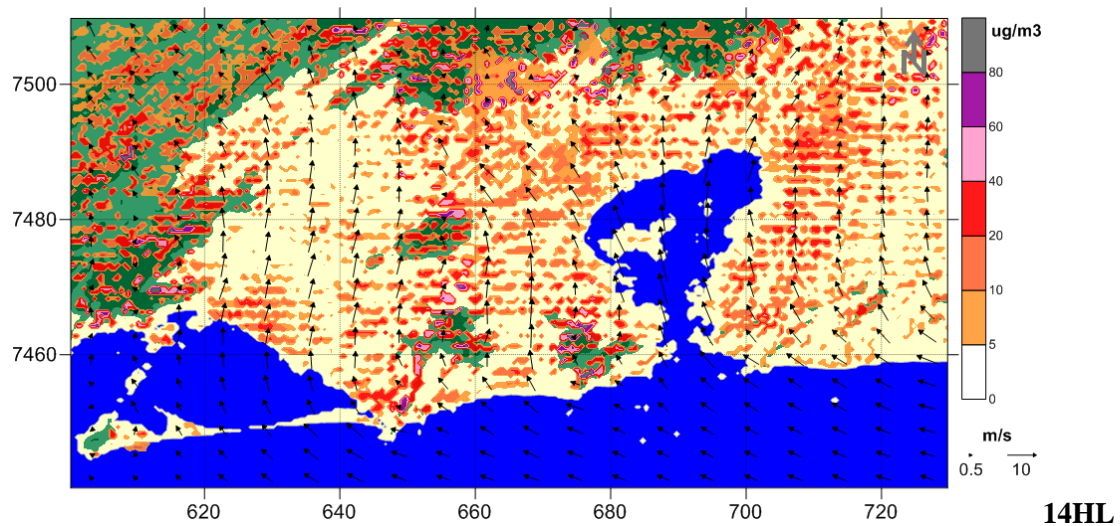


Figura 59: mapas de concentrações de isopreno emitidos por fontes biogênicas para os horários das 14, 17 e 20HL do dia 27/02/2015.

8. Conclusões

O panorama apresentado para o ozônio evidencia o elevado grau de degradação do ar na RMRJ. Os dias caracterizados pela má qualidade do ar no que tange o ozônio ocorrem em aproximadamente 1/3 do ano, em 2012 essa condição degradante esteve presente em mais da metade dos dias. Quanto a sazonalidade da frequência de ultrapassagens, os meses de dezembro, janeiro, fevereiro e março são os piores, com mais da metade dos dias caracterizados pela má qualidade do ar. No mês de janeiro em especial, em média 2/3 dos dias são impróprios. Por outro lado, os meses de maio, junho e junho são os meses com menos ultrapassagens ao padrão CONAMA 03/90, porém, ainda sim ocorrem em média 6 ultrapassagens dentre os 30(31) dias de cada mês. Destaca-se também que dentre as cinco EQAr's que registraram o maior número de ultrapassagens ao padrão, quatro estão localizadas nas redondezas da REDUC. Este cenário é preocupante e grave, o que merece medidas urgentes por parte dos órgãos ambientais.

Por meio da Análise de Agrupamento são definidas seis regiões homogêneas na RMRJ quanto as concentrações de ozônio. Uma informação valiosa do ponto de vista prático obtida por meio da análise de agrupamento é a redundância de monitoramento da qualidade do ar em muitas regiões homogêneas. A partir dos resultados apresentados verifica-se que é possível otimizar a rede propondo um novo desenho mais eficiente e representativo. Aliado a isto, as simulações mostram a importância de se monitorar algumas regiões ainda sem monitoramento, como por exemplo o extremo norte da RMRJ. Verifica-se ainda a ausência de monitoramento de COV na região homogênea Centro-Sul, caracterizada pela alta densidade demográfica. Esta possibilidade de otimização e o cenário atual em que muitas EQAr's são mantidas de forma precária pela a insuficiência de recursos públicos, reforça ainda mais a importância prática de tais resultados para a gestão da qualidade do ar na RMRJ.

De forma geral constata-se que as técnicas produzem resultados que reforçam as hipóteses levantadas, podendo ser utilizadas para estudos em outras regiões. Para a região homogênea BG-BAIII, a relação positiva entre o ozônio e vento evidencia que parte importante do ozônio observado nesta região homogênea é transportado de outras regiões. Contudo, verificou-se também que há produção local deste poluente. Esta mesma condição é verificada para a BAI, onde em determinados momentos o ozônio observado

é proveniente do transporte e em outras pode estar sendo produzido localmente. Já a região homogênea Centro-Sul é fundamentalmente um sumidouro do ozônio, fato este que está associado as emissões de NO provenientes de veículos leves. Por outro lado, a relação entre o vento e o ozônio também indica que o ozônio presente nesta região é primordialmente oriundo de outras localidades. A região homogênea da REDUC é mais degradada entre as avaliadas, além de ser a principal formadora de O₃ na RMRJ. Isso se deve principalmente pela disponibilidade de NO₂, que por sua vez não está relacionado ao ciclo dos COV. Na BAIII-GNO não se verifica nenhuma relação significativa entre o ozônio monitorado e precursores. Por outro lado, verifica-se um possível transporte do ozônio de outra localidade para essa região homogênea. Além disso, é importante destacar que a PCA indica a presença de COV biogênicos nesta região. Quanto a BAII-BAIII, esta região homogênea tem grande potencial para consumir O₃ por meio do NO, provavelmente pela presença de veículos leves. Contudo, por meio da PCA verificou-se também que há uma componente que demonstra a produção de ozônio em alguns momentos.

Fica claro que a gestão do ozônio em determinada localidade na RMRJ não será exitosa se for pensada apenas em termos de políticas locais (e.g. municipais), pois como foi visto, a qualidade do ar de algumas regiões homogêneas depende significativamente do que é produzido em outras regiões.

De forma geral, o estudo evidencia que a participação dos COV é diminuta diante dos NO_x no que tange a produção de ozônio na RMRJ. Resultado este que é surpreendente visto a significativa presença de vegetação inserida ao redor da RMRJ. Isto é um resultado imprescindível para a gestão da qualidade do ar, que deve ser levado em conta nas proposições de políticas públicas. No mesmo sentido, um resultado muito interessante é a constatação de que a região homogênea REDUC se enquadra no regime fotoestacionário, baseando-se apenas na relação NO₂/NO. Este resultado reforça a ideia de que na média os COV não influenciam significativamente a produção local do ozônio desta região homogênea.

Quanto à modelagem computacional, verifica-se que os resultados obtidos com o modelo atmosférico WRF apresentam desempenho satisfatório para os pontos avaliados, inclusive com desempenho superior a outros estudos realizadas para a RMRJ. Fica evidente que o regime de brisa governa o escoamento em toda a RMRJ e,

consequentemente a dispersão de poluentes. A simulação da dispersão de poluentes demonstra que as emissões de precursores oriundos de fontes fixas na região da REDUC afeta uma extensa área da RMRJ. No entanto, entre as fontes antropogênicas, as veiculares são as que mais contribuem nas concentrações de precursores em toda a RMRJ.

Ainda que existam limitações quanto a negligência de reações químicas, destaca-se que de forma inédita este estudo propõe-se a modelar a dispersão de compostos biogênicos por meio de um modelo lagrangiano, que são reconhecidamente hábeis na modelagem sobre terrenos complexos, como é o caso da RMRJ. No que se refere à modelagem dos precursores biogênicos (isopreno), verifica-se que estes precursores se fazem presente praticamente sobre toda a RMRJ, contudo, nenhum resultado deste estudo demonstra uma influência significativa dos COV na produção do ozônio.

9. Recomendações para Estudos Futuros

- Empregar metodologias excluindo períodos chuvosos.
- Elaborar Rosas de Poluição para discutir a relação da direção do vento com o ozônio e precursores;
- Aplicar a técnica análise de agrupamento para os demais poluentes monitorados na RMRJ, a fim de se redefinir a configuração da rede atual;
- Proposição de novos modelos simplificados para a concentração do ozônio troposférico, referente ao regime foto-estacionário;
- Avaliar ultrapassagens em relação ao novo padrão CONAMA 491/2018;

Referências Bibliográficas

- ADEEB, F., SHOOTER, D. “Variation of Surface Ozone in the Ambient Air of Auckland, New Zealand”. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 95, pp. 201–220, 2004.
- ANTON, H; RORRES C; **Álgebra Linear com Aplicações**, Bookman, Porto Alegre, 2004.
- ALVIM, D.S. **Estudo dos Principais Precursores de Ozônio na Região Metropolitana de São Paulo**. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear) - Instituto De Pesquisas Energéticas E Nucleares, Autarquia Associada À Universidade De São Paulo, SP, Brasil. 2013.
- ARAGÃO, L.F.S. **Modelagem computacional simplificada da cinética de formação do ozônio troposférico**. Monografia - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.
- ARAGÃO, L.F.S., PÉREZ GUERRERO, J.S., PIMENTEL, L.C.G. “Simplified Modeling of Tropospheric Ozone Formation Considering Alternative Fuels Using”. **Anuário do Instituto de Geociências – UFRJ**, v. 37, p. 151-160, 2014.
- ARAGÃO, L.F.S., DI SABATINO, S., PIMENTEL, L.C.G., DUDA, F.P. “Analysis of the internal boundary layer formation on tropical coastal regions using SODAR data in Rio de Janeiro (Brazil)”. **International Journal of Environment and Pollution (IJEP)**, Vol. 62, No. 2/3/4, 2017.
- ARAGÃO, L.F.S. **Análise da formação de camada limite interna em regiões costeiras tropicais utilizando sondagens acústicas e o modelo atmosférico WRF**. Tese (Doutorado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Mecânica, 2018.
- ARYAL, R., KAFLEY, D., BEECHAM, S., MORAWSKA, L. “Air Quality in the Sydney Metropolitan Region during the 2013 Blue Mountains Wildfire”. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 18, pp. 2420–2432, 2018.
- BACH, T.J. “Some new aspects of isoprenoid biosynthesis in plants - a review”. **Lipids**, 30, pp. 191–202, 1995.
- BIAN, H., HAN. S., TIE, X., SUN, M., LIU, A. Hevidence of impact of aerosols on surface ozone concentration in Tianjin, China. **Atmospheric Environment**. v. 41. 4672–4681 p. 2007.
- CABALLERO, S., GALINDO, N., PASTOR, C., VAREA, M., CRESPO, J. Estimated tropospheric ozone levels on the southeast Spanish Mediterranean coast. **Atmospheric Environmet**. v. 41. 2881–2886 p. 2007.

CARVALHO, V.S.B. **Meteorologia da Qualidade do Ar no que tange as Concentrações de Ozônio e dos Óxidos de Nitrogênio na Região Metropolitana do Rio de Janeiro**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Departamento de Engenharia Mecânica/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. 2006.

CARVALHO, A., MONTEIRO, A., RIBEIRO, I., TCHEPEL, O., MIRANDA, A.I., BORREGO, C., SAAVEDRA, S., SOUTO, J.A., CASARES, J.J. High ozone levels in the northeast of Portugal: Analysis and characterization. **Atmospheric Environment**. v. 44, 1020-1031 p. 2010.

CAVALCANTI, P.M.P.S. **Avaliação dos impactos causados na qualidade do ar pela geração termelétrica**. 148 f. Tese (Mestrado em Ciências em Planejamento Energético) – Coordenação de Pós-Graduação de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, 2003.

CHAMEIDES, W.L., FEHSENFELD, F., RODGERS, M.O., CARDELINO, C., MARTINEZ, J., PARRISH, D., LONNEMAN, W., LAWSON, D.R., RASMUSSEN, R.A., ZIMMERMAN, P., GREENBERG, J., MIDDLETON, P., WANG, T. 1992. “Ozone precursor relationships in the ambient atmosphere”. **J. Geophys. Res.** 97, 6037–6056.

CHEN, T-F., CHANG, K-H. “Formulating the relationship between ozone pollution features and the transition value of photochemical indicators”. **Atmospheric Environment**. v. 40, 1816–1827 p. 2006.

CHOU, C. C-K., LIU, S. C., LIN, C-Y., SHIU, C-J., CHANG, K-H. The trend of surface ozone in Taipei, Taiwan, and its cause: Implications for ozone control strategies. **Atmospheric Environment**. v. 40. 3898-3908 p. 2006.

CUNHA, B.D. **Modelagem das Emissões dos Precursores Do Smog Fotoquímico na Região Amazônica**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2012.

CUSTÓDIO, D. **Estudo de compostos orgânicos voláteis biogênicos e antropogênicos na área da Floresta da Tijuca, Rio de Janeiro**. Dissertação de Mestrado – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2009.

DEE et al. “The ERA-Interim reanalysis: configuration and performance of the data assimilation system”. **Q. J. R. Meteorol. Soc.** v. 137, 553–597 p. 2011.

DEMUZERE, M., TRIGO, R.M., VILA-GUERAU DE ARELLANO, J., van LIPZIG, N.P.M. The impact of weather and atmospheric circulation on O₃ and PM₁₀ levels at a rural mid-latitude site. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 9, 2695-2714 p., 2009.

DRAGAUD, I.C.D.V. **A influência da temperatura da superfície do mar na simulação computacional da circulação atmosférica na região costeira do Estado do Rio de Janeiro**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. 2014.

DRAGAUD, I.C.D.V., SOARES da SILVA, M., ASSAD, L.P.F., CATALDI, M., LANDAU, L., ELIAS, R.N., PIMENTEL, L.C.G. “The impact of SST on the wind and air temperature simulations: a case study for the coastal region of the Rio de Janeiro state”. **Meteorology and Atmospheric Physics**, 2018. <https://doi.org/10.1007/s00703-018-0622-5>.

DRAXLER, R.R., HESS, G.D. “An overview of the HYSPLIT modelling system for trajectories, dispersion, and deposition”. **Australian Meteorological Magazine** 47, 295e308, 1998.

DRAXLER, R.R., HESS, G.D. **Description of the HYSPLIT 4 Modelling System**. Technical Memorandum ERL ARL-224. NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD, 2004. Available online at: <http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>.

DUC, H.N., CHANG, L.T-C., TRIEU, T., SALTER, D., SCORGIE, Y. “Source contributions to ozone formation in the New South Wales Greater Metropolitan Region, Australia”. **Atmosphere**, v.9, 32 p., 2018. <https://doi.org/10.3390/atmos9110443>.

EEA – European Environment Agency. **Air Quality in Europe – 2014 report**. 2014

EVTYUGINA, M.G., NUNES, T., PIO, C., COSTA, C.S. Photochemical pollution under sea breeze conditions, during summer, at the Portuguese West Coast. **Atmospheric Environment**. v. 40, 6277–6293 p. 2006.

EVTYUGINA, M.G., NUNES, T., ALVES, C., MARQUES, M.C. “Photochemical pollution in a rural mountainous area in the northeast of Portugal”. **Atmospheric Research**. v. 92, 151–158 p. 2009.

FARIAS, H.S. “Bacias Aéreas: uma proposta metodológica para o estudo da qualidade do ar em áreas influenciadas pelo relevo”. **Revista Brasileira de Climatologia**, v. 12, pp. 48-60, 2013.

FRALEY, C., RAFTERY, A.E. “How Many Clusters? Which Clustering Method? – Answers via Model-based Cluster Analysis”. **Computer Journal**, 41, 578–588, 1998.

FARGE, M. “Wavelet transforms and their applications to turbulence”. **Ann.Rev.Fluid Mech.**, 24, 395-457. 1992.

FAJERSZTAJN, L., VERAS, M. M., SALDIVA, P.H.N. Poluição do Ar e Efeitos para a Saúde. In: HESS, S. et al. (Org.). **Ensaio sobre poluição e doenças no Brasil**. 1.ed. São Paulo: Outras Expressões, 2018. cap.5, p.155-180.

FEEMA. **Inventário de Fontes Emissoras de Poluentes Atmosféricos da Região Metropolitana do Rio de Janeiro**. Rio de Janeiro, RJ - Brasil. 2004.

FRONDIZI, C.A (2008) **Monitoramento da qualidade do ar: teoria e prática**. Editora E-papers. 276 p.

FUNDAÇÃO CIDE. Centro de Informações e dados do Rio de Janeiro. 2008. Disponível em: <http://www.cide.rj.gov.br>.

GERY, M.W., CROUSE, R.R. **User's Guide for Executing OZIPR**, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, N.C., EPA-9D2196NASA, 1990.

GIODA, A., OLIVEIRA., R.C.G., CUNHA, C.L., CORRÊA, S.M. “Understanding ozone formation at two islands of Rio de Janeiro, Brazil”. **Atmospheric Pollution Research**. v. 9, 278–288 p. 2018.

GRAMSCHA, G., CERECEDA-BALICB, F., OYOLAC, P., von BAER, D. “Examination of pollution trends in Santiago de Chile with cluster analysis of PM10 and Ozone data”. **Atmospheric Research**. v. 40, 5464–5475 p. 2006.

GUDERIAN, R., TINGEY, D., RABE, R. **Effects of Photochemical Oxidants on Plants**. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., EPA/600/3-84/024 (NTIS PB84156280), 2002.

GUENTHER, A., HEWITT, C. N., ERICKSON, D., FALL, R., GERON, C., GRAEDEL, T., HARLEY, P., KLINGER, L., LERDAU, M., MCKAY, W. A., PIERCE, T., SCHOLLES, B., STEINBRECHER, R., TALLAMRAJU, R., TAYLOR, J., AND ZIMMERMAN, P. A. “Global-Model of Natural Volatile Organic-Compound Emissions”, **J. Geophys. Res.- Atmos.**, 100 (D5), pp. 8873–8892, 1995:

GUENTHER, A., BAUGH, B., BRASSEUR, G., GREENBERG, J., HARLEY, P., KLINGER, L., SERCA, D., VIERLING, L. “Isoprene emission estimates and uncertainties for the Central African EXPRESSO study domain”, **J. Geophys. Res.- Atmos.**, 104(D23), pp. 30625– 30639, 1999a.

GUENTHER, A., ARCHER, S., GREENBERG, J., HARLEY, P., HELMIG, D., KLINGER, L., VIERLING, L., WILDERMUTH, M., ZIMMERMAN, P., ZITZER, S. “Biogenic hydrocarbon emissions and landcover/climate change in a subtropical savanna”, **Phys. Chem. Earth Part B – Hydrology Oceans and Atmosphere**, 24(6), pp. 659– 667, 1999b.

GUENTHER, A., GERON, C., PIERCE, T., LAMB, B., HARLEY, P., FALL, R. “Natural emissions of non-methane volatile organic compounds; carbon monoxide, and oxides of nitrogen from North America”, **Atmos. Environ.**, 34(12–14), pp. 205–2230, 2000.

HONG, S.-Y., DUDHIA, J., CHEN, S.-H. “A Revised Approach to Ice Microphysical Processes for the Bulk Parameterization of Clouds and Precipitation”, **Mon. Wea. Rev.**, v. 132, pp. 103–120. 2004.

HONG, S.-Y., NOH, N., DUDHIA, J. “A new vertical diffusion package with an explicit treatment of entrainment processes”. **Mon. Wea. Rev.**, v. 134, pp. 2318–2341. 2006.

HURYN, S.M., GOUGH, W.A. “Impact of urbanization on the ozone weekday/weekend effect in Southern Ontario, Canada”, **Urban Climate**, v. 8, pp. 11–20, 2014.

IACONO, M.J., DELAMERE, J.S., MLAWER, E.J., SHEPHARD, M.W., CLOUGH, S.A., COLLINS, W.D. “Radiative forcing by long-lived greenhouse gases: calculations with the AER radiative transfer models”. **JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH**, VOL. 113, D13103, doi:10.1029/2008JD009944, 2008.

IEMA – Instituto de Energia e Meio Ambiente (2014) **1º Diagnóstico da rede de monitoramento da qualidade do ar no Brasil**. 277 p. Disponível: <http://www.energiaeambiente.org.br/documentos/diagnosticoQualidadedoAr-VersaoFinal-Std.pdf>.

INEA. **Relatório Anual da Qualidade do Ar do Estado do Rio de Janeiro - 2009**. Rio de Janeiro, RJ - Brasil. 2010.

INEA. **Relatório Anual de Qualidade do Ar - 2014**. Rio de Janeiro, RJ - Brasil. 2015.

INEA. **Relatório da Qualidade do Ar do Estado do Rio de Janeiro – Ano Base 2015**. Rio de Janeiro, RJ - Brasil. 2016a.

INEA. **Inventário de emissões de fontes veiculares: Região Metropolitana do Rio de Janeiro**. 350 p. 2016b.

IPEA – Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada. **Emissões relativas de poluentes do transporte motorizado e passageiros nos grandes centros urbanos brasileiros**. Brasília, abril de 2011.

JALLAD, K.N., ESPADA-JALLAD, C. “Analysis of ambient ozone and precursor monitoring data in a densely populated residential area of Kuwait”. **Journal of Saudi Chemical Society**. v. 14, 363–372 p. 2010.

JANJIC, Z.I. “The step-mountain eta coordinate model: further developments of the convection, viscous sublayer and turbulence closure schemes”. **Mon. Wea. Rev.**, 122, pp. 927–945. 1994.

JANJIC, Z.I. Comments on “Development and Evaluation of a Convection Scheme for Use in Climate Models”, **J. Atmos. Sci.**, 57, p. 3686. 2000.

JORBA, O., PÉREZ, C., ROCADENBOSCH, F., BALDASANO, J.M. “Cluster analysis of 4-day back trajectories arriving in the Barcelona area, Spain”, from 1997 to 2002. **Journal of Applied Meteorology**. v. 43 (6), 887-901 p. 2004.

JING, P., LU, Z., XING, J., STEETS, D.G., TAN, Q., O'BRIEN, T., KAMBEROS, J. “Response of the summertime ground-level ozone trend in the Chicago area to emission controls and temperature changes, 2005-2013”, **Atmospheric Environment**, v. 99, pp. 630-640, 2014.

KAIN, J.S. “The Kain–Fritsch convective parameterization: An update”. **J. Appl. Meteor.**, 43, 170–181, 2004.

KALKSTEIN, L.S., TAN, G., SKINDLOV, J.A. 1987. “An evaluation of three clustering procedures for use in synoptic climatological classification”. **Journal of Climate and Applied Meteorology**. v. 26, 717 e 730 p.

KESSELMEIER, J., STAUDT, M. “Biogenic Volatile Organic Compounds (VOC): An Overview on Emission, Physiology and Ecology”. **Journal of Atmospheric Chemistry**. v.33, pp. 23-88, 1999. <https://doi.org/10.1023/A:1006127516791>

KLAUS, D., POTH, H., VOSS, H. “Ozone distributions in Mexico City using principal component analysis and its relation to meteorological parameters”, **Atmósfera**, v.14, pp. 171-188, 2001.

LEONI, R.C., SAMPAIO, N.A.S., CORRÊA, S.M. “Estatística Multivariada Aplicada ao Estudo da Qualidade do Ar”. **Revista Brasileira de Meteorologia**, v. 32, n. 2, pp. 235-241, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/0102-77863220005>.

LINDEN, R. “Técnicas de Agrupamento”. **Revista de Sistemas de Informação da FSMA**, n. 4, pp. 18-36, 2009.

MAIMOM, O., ROKACH, L. **Data Mining and Knowledge Discovery Handbook**. 2^a Ed. DOI: 10.1007/978-0-387-09823-4.

MARTINS, E. M., FORTES, J.D.N., RIBEIRO, G.P., PEREIRA, M.F.M. “Utilização de Sistema de Informação Geográfica como ferramenta para gestão do monitoramento da qualidade do ar na Região Metropolitana do Rio de Janeiro”. **Eng. Sanit. Ambient.** [online]. v.19, n.spe, pp.43-50, 2014.

MLAWER, E.J., TAUBMAN, S.J., BROWN, P.D.; IACONO, M. J.; CLOUGH, S. A. “Radiative transfer for inhomogeneous atmosphere: RRTM, a validated correlated-k model for the longwave. **J. Geophys. Res.**, v. 102 (D14), pp. 16663–16682, 1997.

MONTEIRO, A., STRUNK, A., CARVALHO, A., TCHEPEL, O., MIRANDA, A.I., BORREGO, C., SAAVEDRA, S., RODRÍGUEZ, A., SOUTO, J., CASARES, J., FRIESE, E., ELBERN, H. “Investigating a high ozone episode in a rural mountain site.” **Environmental Pollution**. v. 162, 176-189 p. 2012.

MORAES, P.L.S. **Avaliação Histórica das Concentrações de Ozônio na Bacia Aérea III da Região Metropolitana do Rio de Janeiro entre 2011 e 2012**. Monografia - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2013.

NATIONAL RESEARCH COUNCIL. **Ozone and Other Photochemical Oxidants**. Washington, DC: The National Academies Press, 1977, <https://doi.org/10.17226/19914>.

OLIVEIRA JÚNIOR, J.F. **Estudo da camada limite atmosférica na região de Angra dos Reis através do modelo de mesoescala MM5 e dados observacionais**. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2008.

OLIVEIRA JÚNIOR, J.F., SOUZA, J.C.S., DIAS, F.O., GOIS, G., GONÇALVES, I.F.S., SOARES da SILVA, M. Caracterização do Regime de Vento no Município de Seropédica, Rio de Janeiro (2001-2010). **Floresta e Ambiente** 2013 out./dez.; 20(4):447-459. <http://dx.doi.org/10.4322/floram.2013.040>.

OOKA, R., KHIEM, M., HAYAMI, H., YOSHIKADO, H., HUANG, H., KAWAMOTO, Y. Influence of meteorological conditions on summer ozone levels in the central Kanto area of Japan. **Procedia Environmental Sciences**. V. 4, 138–150 p. 2011.

PAIVA, L.M., BODSTEIN, G.C.R., PIMENTEL, L.C.G. Influence of high-resolution surface databases on the modeling of local atmospheric circulation systems. **Gosci Model Dev** 7:1641-1659. 2014.

PIMENTA, M.A. **Ozônio troposférico os efeitos na saúde e no meio ambiente e diretrizes para a região metropolitana de Belo Horizonte**. Monografia (curso de especialização em engenharia sanitária e tecnologia ambiental), Escola de Engenharia - UFMG, Belo Horizonte, MG, Brasil, 2010.

PIMENTEL, L.C.G., MARTON, E., SOARES da SILVA, M., JOURDAN, P. Caracterização do regime de vento em superfície na Região Metropolitana do Rio de Janeiro. **Eng. Sanit. Ambient.**, Rio de Janeiro, v. 19, n. 2, pp. 121-132, 2014.

PRATI, R.C. **Análise de componentes principais (PCA)**. Notas de Aula do Curso Mineração de Dados, Universidade Federal do ABC, 2010. <<http://professor.ufabc.edu.br/~ronaldo.prati/DataMining/PCA.pdf> >. Acessado em: 27/07/2018.

PUDASAINEEA, D., SAPKOTAB, B., SHRESTHAC, M.L., KAGAC, A., KONDOC, A., INOUEC, Y. “Ground level ozone concentrations and its association with NO_x and meteorological parameters in Kathmandu valley, Nepal”. **Atmospheric Environment**. v. 40. 8081–8087 p. 2006.

ROKACH, L., MAIMON, O. Clustering Methods. In: __. **Data Mining and Knowledge Discovery Handbook**. Tel-Aviv University, Israel: Springer Science+Business Media, 2005. cap. 15, p. 321-352.

SCIRE, J.S. et al. **A User's Guide for the CALMET Meteorological Model (Version 5)**. Concord, MA: Earth Tech Inc, 316 p. 2000a.

SCIRE, J.S., STRIMAITIS, D.G., YAMARTINO, R.J. **A User's Guide for the CALPUFF Dispersion Model (Version 5.0)**. Concord, MA: Earth Tech, Inc, 468 p., 2000b.

SEINFELD, J.H., PANDIS, S.N. **Atmospheric Chemistry and Physics - From Air Pollution to Climate Change**. 2ª Edição. New York: Wiley, 2006.

SILVA, C.M., da SILVA, L.L., CORRÊA, S.M., ARBILLA, G. “Análise de Especificação de Compostos Orgânicos Voláteis Precusores de Ozônio nas Bacias Aéreas da Região Metropolitana do Rio de Janeiro”. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 5, 2017.

SMAC – Secretaria Municipal do Meio Ambiente. **Qualidade do Ar na Cidade do Rio de Janeiro: Relatório da Rede MonitorAr Rio 2011-2012**. 117p. 2013

SKAMAROCK, W.C., KLEMP, J.B., DUDHIA, J., GILL, D.O., BARKER, D.M., WANG, W., POWERS, J.G. **A Description of the Advanced Research WRF Version 3**. NCAR Technical Note TN-468+STR. 113 pp. 2008.

SHIRMER, W.N., LISBOA, H.M. “Química da Atmosfera: constituintes naturais, poluentes e suas reações”. **Tecno-Lógica**. v. 12, n. 2, p. 37-46. 2008.

SILVA MORAES, P.L. **Avaliação Histórica das Concentrações de Ozônio na Bacia Aérea III da Região Metropolitana do Rio de Janeiro entre 2001 e 2012**. Monografia – Departamento de Meteorologia, Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2013.

BEREITSCHAFT, B.J.F. “Spatial-Temporal Distribution of Tropospheric Ozone in The Carolina Piedmont Megapolitan Area”. **The North Carolina Geographer**, v. 16, pp. 49-59, 2008.

STEIN, A.F., R. DRAXLER, R., ROLPH, G.D., STUNDER, B.J.B., COHEN, M.D., NGAN, F. “NOAA's HYSPLIT Atmospheric Transport and Dispersion Modeling System”. **Bull. Amer. Meteor. Soc.**, 96, 2059–2077. 2015.

SOARES da SILVA, M. **Avaliação do Sistema De Modelagem CALPUFF aplicado ao dióxido de enxofre para as Bacias Aéreas I, II e III da Região Metropolitana do Rio de Janeiro**. Monografia (Bacharelado em Meteorologia) - Departamento de Meteorologia/IGEO - UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. 2010.

SOARES da SILVA, M. **Estratégias de simulação da dispersão de poluentes com os modelos WRF/CALMET/CALPUFF para a Região Metropolitana do Rio de Janeiro**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Departamento de Engenharia Mecânica/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. 2012.

- SOARES da SILVA, M; CUNHA, B.D; PIMENTEL, L.C.G; PÉREZ GUERRERO, J.S; VICENTINI, P.C. Análise comparativa da concentração de dióxido de enxofre via modelos regulatórios AERMOD e CALPUFF e monitoramento próximo às fontes de emissão da bacia aérea III – RMRJ. **Revista Brasileira de Meteorologia**, v.29, n.2, p. 125 - 138, 2014.
- SOARES da SILVA, M., PIMENTEL, L.C.G. Desafios e estratégias de controle da qualidade do ar em regiões metropolitanas. **Diversidade e Gestão**, v. 1, p. 107-127, 2017.
- SOBRAL, B.S.; OLIVEIRA-JÚNIOR, J.F.; GOIS, G.; TERASSI, P.M.B.; PEREIRA, C.R. Regime de Vento na Serra do Mar - Rio de Janeiro, Brasil. **Revista Brasileira de Meteorologia**, v. 33, p. 441-451, 2018a.
- SOBRAL, B.S., OLIVEIRA-JÚNIOR, J.F., GOIS, G., TERASSI, P.M.B., MUNIZ-JÚNIOR, J.G.R. Variabilidade espaço-temporal e interanual da chuva no Estado do Rio de Janeiro. **Revista Brasileira de Climatologia**, v. 22, p. 281-308, 2018b.
- STULL, R.B. **An Introduction to Boundary Layer Meteorology**. Kluwer Acad., Norwell, 670 p., 1988.
- SYKES, R.I., HENN, D.S. Representation of velocity gradient effects in a Gaussian puff model. **Journal of Applied Meteorology**, v34, p2715-2723, 1995.
- SYKES, R.I., PARKER, S.F., HENN, D.S., CHOWDHURY, B. **SCIPUFF Version 2.1 Technical Documentation**. A.R.A.P Report No. 729, 2006.
- THOMSON, D.J. Criteria for the selection of stochastic models of particle trajectories in turbulent flows. **Journal of Fluid Mechanics**, v. 180, p529-556, 1987.
- USEPA. **Guideline on Air Quality Models**, 40 CFR Part 51, Appendix W. Research Triangle Park, NC: U.S. Environmental Protection Agency, Published in the Federal Register, v. 70, n. 216, November 9, 2005.
- USEPA. **Technical Support Document (TSD) for Replacement of CALINE3 with AERMOD for Transportation Related Air Quality Analyses**. Research Triangle Park, NC: U.S. Environmental Protection Agency, Published in the Federal Register, December, 2016.
- VALE, M.N. **Agrupamentos de Dados: Avaliação de Métodos e Desenvolvimento de Aplicativo para Análise de Grupos**. Dissertação (Mestrado). Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica. 120 p. 2005.
- VALLERO, D.A. **Fundamental of Air Pollution**. 4ª Edição. ISBN 978-0-12-373615-4. Academic Press is an imprint of Elsevier. pp. 967. 2008.

VELLOSO, M.F.A. **Avaliação de modelos gaussianos para fins regulatórios – um estudo para a Bacia Aérea III da Região Metropolitana do Rio de Janeiro.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Departamento de Engenharia Mecânica/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. 2007.

VICENTINI, P.C. **Avaliação do efeito da melhora dos fatores de emissão veiculares e dos combustíveis na concentração atmosférica de poluentes na Região Metropolitana do Rio de Janeiro.** Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Departamento de Engenharia Mecânica/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. 2011.

VICINI, L. **Análise Multivariada da Teoria à Prática.** Monografia - Curso de Especialização, Universidade Federal de Santa Maria. 2015 p. 2005.

WANG, Y.H., HU, B., JI, D.S., LIU, Z.R., TANG, G.Q., XIN, J.Y., ZHANG, H.X., SONG, T., WANG, L.L., GAO, W.K., WANG, X.K., WANG, Y.S. Ozone weekend effects in the Beijing–Tianjin–Hebei metropolitan area, China. **Atmospheric Chemistry and Physics.** v. 14, 2419-2429 p. 2014.

WARNER, T.T., RALPH A.P., RUSSELL, E.T.A. Tutorial on Lateral Boundary Conditions as a Basic and Potentially Serious Limitation to Regional Numerical Weather Prediction. **Bull. Amer. Meteor. Soc.**, 78, 2599–2617. 1997.

ZHANG, B.-N., KIM OAHN, N.T. Photochemical smog pollution in the Bangkok Metropolitan Region of Thailand in relation to O₃ precursor concentrations and meteorological conditions. **Atmospheric Environment.** v. 36, 4211–4222 p. 2002.