

INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS DA AMAZÔNIA-INPA

UNIVERSIDADE DO ESTADO DO AMAZONAS-UEA

PÓS-GRADUAÇÃO EM CLIMA E AMBIENTE

**AVALIAÇÃO DE DIFERENTES MECANISMOS QUÍMICOS E CONDIÇÕES DE
CONTORNO DE COMPOSTOS QUÍMICOS NO MODELO WRF-CHEM:
ESTIMATIVAS DE OZÔNIO DURANTE O EXPERIMENTO GOAMAZON 2014/5.**

MATEUS DA ROCHA MAGALHÃES

Manaus, Amazonas

Mai, 2017

MATEUS DA ROCHA MAGALHÃES

**AVALIAÇÃO DE DIFERENTES MECANISMOS QUÍMICOS E CONDIÇÕES DE
CONTORNO DE COMPOSTOS QUÍMICOS NO MODELO WRF-CHEM:
ESTIMATIVAS DE OZÔNIO DURANTE O EXPERIMENTO GOAMAZON 2014/5.**

ORIENTADOR: Dr. Rodrigo Augusto Ferreira de Souza

CO-ORIENTADORA: Dra. Rita Valéria Andreoli de Souza

Dissertação apresentada ao programa de Pós-graduação em Clima e Ambiente do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia e Universidade do Estado do Amazonas como requisito para obtenção do título de Mestre em Clima e Ambiente.

Manaus, Amazonas

Maiο, 2017

M188 Magalhães, Mateus da Rocha

Avaliação de diferentes mecanismos químicos e condições de contorno de compostos químicos no modelo WRF-Chem: Estimativas de ozônio durante o experimento GOAMAZON 2014/5. / Mateus da Rocha Magalhães . --- Manaus: [s.n.], 2017.

00 f.: il.

Dissertação (Mestrado) --- INPA/UEA, Manaus, 2017.

Orientador: Rodrigo Augusto Ferreira de Souza

Coorientadora: Rita Valéria Andreoli de Souza

Área de concentração: Clima e Ambiente

1. Ozônio . 2.WRF-Chem . 3.Mecanismo Químicos . I. Título.

CDD 551.6

SINOPSE

O presente trabalho tem como objetivo avaliar o uso de condições iniciais e de contorno provenientes do modelo MOZART-4 e qual dos mecanismos químicos RADM2 e CBMZ apresentam melhor desempenho na simulação das concentrações de ozônio no modelo WRF-Chem para a região metropolitana de Manaus através de comparações com dados observados em superfície (T3) e medidas de avião ocorridas durante o IOP1 (período chuvoso) da campanha GoAmazon2014/5.

Palavra-chave: Ozônio, GoAmazon2014/5, MOZART-4, RADM2, CBMZ, WRF-Chem

AGRADECIMENTOS

À Universidade do Estado do Amazonas (UEA), ao Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (INPA) e ao programa de Pós-Graduação em Clima e Ambiente (CLIAMB) pela oportunidade.

A CAPES, pelo financiamento.

Ao meu orientador Dr. Rodrigo Augusto Ferreira de Souza pela oportunidade, confiança e pelas discussões e sugestões.

A minha co-orientadora Dra. Rita Valéria Andreoli de Souza por acreditar nesse projeto.

Aos meus colegas de pós-graduação, em especial, Patrícia, Guilherme, Jean Antunes, Mylena e Rafael Barbosa.

Aos meus amigos de pós-graduação Adan e Igor, por todas as conversas, ensinamentos e puxões de orelha.

A todos os professores da pós-graduação em clima e ambiente.

Em especial, aos meus pais (Luis e Zizita), a minha esposa e filho (Ana Cristina e Luís Tiago), aos meus irmãos (Filipe e Milena), ao meu primo (Alecsandro) e os amigos (Francisco e Samia) pelo carinho, incentivo e por sempre estarem ao meu lado nessa jornada.

A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização desse trabalho.

RESUMO

O ozônio troposférico vem sendo estudado ao longo dos anos por ser um importante indicador de qualidade do ar. Estudos de modelagem de química atmosférica contribuem significativamente nessa vertente científica, auxiliando especialmente em locais com poucas medidas observacionais. É importante que a modelagem represente da melhor forma possível as concentrações de gases poluentes. Nesse sentido, estudos buscando as melhores configurações possíveis para as diferentes regiões do planeta se fazem necessários, em especial na região amazônica, local remoto, com medidas escassas e pouca influência antropogênica. O presente trabalho tem como objetivo avaliar a importância do uso de condições iniciais e de contorno de compostos químicos provenientes do modelo MOZART-4, bem como qual dos mecanismos químicos RADM2 e CBMZ apresentam melhor desempenho na simulação das concentrações de ozônio para a região metropolitana de Manaus através de comparações com dados coletados durante o IOP1 (período chuvoso) da campanha GoAmazon2014/5. Para tanto, foram realizadas simulações utilizando o modelo WRF-Chem para os dias 1 a 15 de fevereiro de 2014 (Comparando com dados do sítio experimental T3 em Manacapuru – AM) e 11 a 17 de março de 2014 (Comparando com dados obtidos em campanha de avião realizada no IOP1 do GoAmazon2014/5). As comparações entre as simulações e os dados observados foram realizadas utilizando diagrama de caixa e testes estatísticos para valores diários e ciclo diurno e mostram que o uso de condições iniciais e de contorno providos pelo modelo MOZART-4 fazem com que os valores médios de ozônio simulados no WRF-Chem apresentem resultados mais próximo do observado em comparação ao perfil padrão provido pelo modelo. Por outro lado para a comparação entre os mecanismos químicos RADM2 e CBMZ, os mesmos apresentaram resultados semelhantes para as concentrações de ozônio em superfície. No entanto, na comparação entre essas simulações e as mediadas de avião para os dias 11, 12, 13, 14, 16 e 17 de março, os resultados mostram um melhor desempenho do WRF-Chem utilizando o mecanismo RADM2.

ABSTRACT

Tropospheric ozone has been studied over the years as an important indicator of air quality. Atmospheric chemistry modeling studies contribute significantly in this scientific aspect, especially in places with few observational measures. It is important that the modeling represents as real as possible concentrations of pollutant gases. In this regard, studies seeking the best possible configurations for the different regions of the planet are necessary, especially in the remote Amazon region, with scarce measures and little anthropogenic influence. The present work aims to evaluate the importance of the initial and boundary conditions of chemical compounds from the MOZART-4 model, as well as which chemical mechanism (RADM2 and CBMZ) present better performance in the simulation of ozone concentrations for the metropolitan region of Manaus through comparisons with data collected during the IOP1 (rainy season) of the GoAmazon2014 / 5 campaign. To do so, simulations were performed using the WRF-Chem model for days 1 to 15 of February 2014 (Comparing with data from the experimental site T3 in Manacapuru - AM) and March 11 to 17, 2014 (Comparing with data obtained in the campaign By IOP1 of GoAmazon2014 / 5). The comparisons between the simulations and the observed data were performed using a box-whisker plot and statistical tests for daily values and diurnal cycle and show that the use of initial and contour conditions provided by the MOZART-4 model mean that the simulated average values of ozone in WRF-Chem present results closer to that observed in comparison to the standard profile provided by the model. For the comparison between the chemical mechanisms RADM2 and CBMZ, they presented similar results for surface ozone concentrations. However, in the comparison between these simulations and the airplane measurements for March 11, 12, 13, 14, 16 and 17, the results show a better performance of WRF-Chem using the RADM2 mechanism.

SUMÁRIO

1.	Introdução	13
2.	Objetivo Geral	15
2.1.	Objetivos Específicos	15
3.	Referencial Bibliográfico.....	15
3.1.	Formação do ozônio troposférico e a relação ozônio NO _x e Compostos Orgânicos Voláteis.....	15
3.2.	Descrição do Modelo WRF	17
3.2.1.	Equações Governantes.....	18
3.2.2.	Pré-processamento (WPS).....	19
3.2.3.	Parametrizações físicas	20
3.2.4.	Modelo WRF-Chem	21
3.3.	Condições de contorno nos modelos de transporte químico	23
3.3.1.	Parametrizações Químicas	26
4.	Dados e Metodologia	28
4.1.	Configurações gerais do modelo	29
4.1.1.	Dados e parametrizações meteorológicas.....	30
4.1.2.	Emissões de compostos químicos.....	31
4.2.	Dados observacionais	34
4.3.	Metodologia.....	35
4.3.1.	Avaliação do uso das condições iniciais e de contorno de compostos químicos provenientes do modelo MOZART-4	37
4.3.2.	Análise de qual mecanismo químico representa melhor as concentrações de poluentes para a região de estudo	39
5.	Resultados.....	41
5.1.	Uso de condições de contorno de compostos químicos.....	41
5.1.1.	Avaliação de condições de contorno para ozônio.....	41
5.2.	Avaliação de mecanismos químicos	50
5.2.1.	Análise de ozônio para Manacapuru (T3).....	50
5.2.2.	Análise de ozônio para as medidas de voos.....	56
6	Conclusões	68
	Referências	71

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Fluxograma do pré-processamento do modelo WRF.	20
Figura 2- Domínios usados nas simulações de ozônio para análise de desempenho do modelo. A área em destaque é a região metropolitana de Manaus. O losango preto é o sítio experimental T3 do projeto GoAmazon2014/5 localizado em Manacapuru.....	29
Figura 3- Representação dos 38 níveis verticais utilizados nas simulações.....	30
Figura 4- Focos de queimadas detectados pelo satélite AQUA no estado do Amazonas. Os marcadores amarelos correspondem às queimadas ocorridas entre 1 e 15 de fevereiro de 2014, enquanto os marcadores vermelhos aos dias 11 e 17 de março (dias em que foram considerados os dados dos voos usados para a comparação com os dados simulados). Os marcadores branco e azul correspondem a cidade de Manaus e ao sítio experimental T3, respectivamente. Fonte: Google	32
Figura 5- Localizações das termoelétricas e refinaria utilizadas. Fonte: adaptado de Medeiros <i>et al.</i> (2017).	33
Figura 6- Fluxogramas das etapas da metodologia cumpridas para alcançar os objetivos do presente estudo	36
Figura 7- Diagramas de caixa das concentrações de ozônio em superfície para Manacapuru (T3) para os dias 1 a 15 de fevereiro de 2014. (a) representa as simulações realizadas com o WRF/PDR, (b) WRF/MZ4, e (c) os dados observados no GoAmazon2014/5.....	42
Figura 8- Diagramas de caixa do ciclo diurno de concentração de Ozônio para Manacapuru (T3) para os dias 1 a 15 de fevereiro. (a) representa as simulações realizadas com o WRF/PDR; (b) representa as simulações realizadas com o WRF/MZ4 e (c) representa os dados observados no GoAmazon2014/5.....	44
Figura 9- Diagramas de caixa para os horários de máxima fotoquímica para concentração de ozônio para Manacapuru (T3) para os dias 1 a 15 de fevereiro. (a) representa as simulações realizadas com o WRF/PDR; (b) representa as simulações realizadas com o WRF/MZ4 e (c) representa os dados observados no GoAmazon2014/5.	46
Figura 10- Diagramas de caixas dos valores diários de concentração de ozônio para Manacapuru (T3). (a) representa as simulações realizadas com o WRF/CBMZ, WRF/RADM2 representado no painel (b), e por fim os dados observados no GoAmazon2014/5 em (c).	51
Figura 11- Diagramas de caixa do ciclo diurno de concentração de Ozônio para Manacapuru (T3) para os dias 1 a 15 de fevereiro. (a) representa as simulações realizadas com o	

WRF/CBMZ, WRF/RADM2 representado no painel (b), e por fim os dados observados no GoAmazon2014/5 em (c).	53
Figura 12- Diagramas de caixa dos horários da fotoquímica para a região de concentração de Ozônio para Manacapuru (T3) para os dias 1 a 15 de fevereiro. (a) representa as simulações realizadas com o WRF/CBMZ, (b) WRF/RADM2 e (c) por fim os dados observados no GoAmazon2014/5.....	55
Figura 13- Apresenta as concentrações de ozônio coletadas durante o voo 4 que ocorreu no dia 13 de março de 2014, durante o intervalo das 14:14:00 as 15:00:00 hora (UTC) (a). Nessa figura, estão os resultados das simulações WRF/RADM2 (b) e WRF/CBMZ (c). A Figura 13d apresenta o diagrama de caixa para os valores observados durante o voo 4 (Avião) e os resultados das simulações.....	58
Figura 14- Concentrações de ozônio coletadas durante o voo 6 que ocorreu no dia 13 de março de 2014, durante o intervalo das 16 h às 17 h (UTC) (a). Nessa figura, estão os resultados das simulações WRF/RADM2 (b) e WRF/CBMZ (c). Em (d) é apresentado o diagrama de caixa para os valores observados durante o voo 6 (avião) e os resultados das simulações.	60
Figura 15- Apresenta as concentrações de ozônio coletadas durante o voo7 que ocorreu no dia 14 de março de 2014, durante o intervalo das 14:17:07 as 15:00:00 hora (UTC)(18.a). Nessa figura, estão os resultados das simulações WRF/RADM2 (b) e WRF/CBMZ (c). A Figura 15(d) apresenta o diagrama de caixa para os valores observados durante o voo 7 (Avião) e os resultados das simulações.....	62
Figura 16- Apresenta as concentrações de ozônio coletadas durante o voo 9 que ocorreu no dia 16 de março de 2014, durante o intervalo das 14:38:07 as 15:00:00 hora (UTC) (Figura 16a). Nessa figura, estão os resultados das simulações WRF/RADM2 (b) e WRF/CBMZ (c). A Figura 15(d) apresenta o diagrama de caixa para os valores observados durante o voo 9 (Avião) e os resultados das simulações.....	64
Figura 17- Apresenta o diagrama de caixa para os voos apresentados na Tabela 1 para os valores observados (Avião), e os resultados das simulações WRF/RADM e WRF/CBMZ.	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Apresenta as informações de cada voo utilizados nesse estudo.....	40
Tabela 2- Testes estatísticos dos valores médios diários de concentração de ozônio entre as simulações (WRF/PDR e WRF/MZ4) e as medidas em Manacapuru (T3) no período de 1 a 15 de fevereiro de 2014.	43
Tabela 3- Testes estatísticos para o ciclo diurno concentração de Ozônio entre as simulações de com o WRF/PDR e WRF/MZ4 e as medidas em Manacapuru (T3) no período de 1 a 15 de fevereiro de 2014.	45
Tabela 4- Testes estatísticos para os horários de máxima fotoquímica entre as simulações de ozônio obtidas do WRF/PDR e WRF/MZ4 e as medidas de concentração de ozônio para Manacapuru (T3) para os dias 1 a 15 de fevereiro	46
Tabela 5- Testes estatísticos para os dias entre 1 e 15 de fevereiro para os horários de máxima fotoquímica entre as simulações (WRF/PDR e WRF/MZ4) e as medidas em superfície de concentração de ozônio para Manacapuru (T3).	47
Tabela 6- Testes estatísticos para os valores diários entre as simulações de ozônio obtidas do WRF/CBMZ e WRF/RADM2 e as medidas de concentração de ozônio para Manacapuru (T3) para os dias 1 a 15 de fevereiro	52
Tabela 7- Testes estatísticos para o ciclo diurno entre as simulações de ozônio obtidas do WRF/CBMZ e WRF/RADM2 e as medidas de concentração de ozônio para Manacapuru (T3) para os dias 1 a 15 de fevereiro.	53
Tabela 8- Testes estatísticos entre as simulações de ozônio obtidas do WRF/CBMZ e WRF/RADM2 e as medidas de concentração de ozônio para Manacapuru (T3) nos dias 1 a 15 de fevereiro para os horários de máxima fotoquímica.	55
Tabela 9- Testes estatísticos entre as simulações WRF/RADM2 e WRF/CBMZ e as medidas de ozônio para o voo 4.....	57
Tabela 10- Testes estatísticos das simulações WRF/CBMZ e WRF/RADM2 para o voo 6. ..	59
Tabela 11- Testes estatísticos entre as simulações WRF/RADM2 e WRF/CBMZ e as medidas de ozônio para o voo 7.....	61
Tabela 12- Testes estatísticos entre as simulações WRF/RADM2 e WRF/CBMZ e as medidas de ozônio para o voo.....	63
Tabela 13 - Valores das constantes de reações 8 e 9 dos mecanismos químicos RADM2 e CBMZ.....	66

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ANP- Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.
- ARM- Atmospheric Radiation Measurement.
- ARW- Advanced Research WRF.
- CALGRID- California Grid Model.
- CB-5- Carbon Bond 5.
- CBMZ- Carbon Bond Mechanism Z.
- CFSRv2- Climate Forecast System Reanalysis version 2.
- CMAQ- Community Multiscale Air Quality Model.
- CONAMA- Conselho Nacional de Meio Ambiente.
- COV- Compostos Orgânicos Voláteis.
- COVB- Compostos Orgânicos Voláteis Biogênicos.
- DENATRAM- Departamento Nacional de Trânsito.
- FSL- Forecast Systems Laboratory.
- GoAmazon2014/5- Green Ocean Amazon 2014/5
- IBGE- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística.
- INPE- Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais.
- IOP1- Intensive Operation Period 1
- LMDZ-INCA- Modèle Laboratoire Météorologique Dynamique -Interaction between Chemistry and Aerosol.
- MB- Desvio Médio.
- MEGAN- Emissions of Gases and Aerosols from Nature.
- MM5- Mesoscale Modeling System.
- MODIS- Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer.
- MOZART-4- Model for Ozone and Related Tracers version 4.

NALROM- NOAA Aeronomy Lab Regional Oxidant Model.

NCAR- National Center for Atmospheric Research

NCEP- National Centers for Environmental Prediction.

NOAA- GFDL- National Oceanic and Atmospheric Administration – Geophysical Fluid Dynamics Laboratory.

NOAA- National Center for Atmospheric Research (NCAR), National Oceanic and Atmospheric Administration

NWP- Numerical Weather Prediction.

OMS- Organização Mundial da Saúde.

RACM- Regional Acid Deposition Model.

RADM2- Regional Acid Deposition Model version 2.

RMM- Região Metropolitana de Manaus.

RMSE- Raiz do erro quadrático médio

SAQM- SARMAP Air Quality Model.

USGS- United States Geological Survey.

WMO- World Meteorological Organization.

WRF- Weather Research and Forecasting.

WRF/CBMZ- Simulação do WRF-Chem que utiliza para o mecanismo químico químicas o CBMZ.

WRF/MZ4- Simulação do WRF-Chem que utiliza para condições de contorno químicas o modelo MOZART-4.

WRF/PDR- Simulação do WRF-Chem que utiliza para condições de contorno químicas o modelo NALROM.

WRF/RADM2- Simulação do WRF-Chem que utiliza como mecanismo químico químicas o RADM2.

WRF-Chem- Weather Research and Forecasting with Chemistry

1. Introdução

A Amazônia brasileira se destaca como uma importante região para os estudos dos processos de interação biosfera e atmosfera regional uma vez que possui uma vasta área coberta por vegetação tropical (contemplando aproximadamente 5.5 milhões de km²), intensa entrada de radiação solar, grande quantidade de umidade. Nos últimos anos, essa região tem passado por um intenso processo de mudança de uso e ocupação do solo. Segundo Vasconcelos *et al.* (2017), estas mudanças estão associadas principalmente à expansão das fronteiras agrícolas, à crescente demanda por recursos naturais e ao desenvolvimento urbano e crescimento populacional das cidades da região.

Neste aspecto, destaca-se em particular a cidade de Manaus, com atuais 2 milhões de habitantes (IBGE, 2015), possuindo alta taxa de aumento populacional (em média 40 mil habitantes por ano nos últimos 25 anos). Além disso, Manaus é um grande centro econômico com um polo industrial com mais de 600 indústrias e com uma frota de aproximadamente 600 mil veículos, segundo dados de 2014 do DENATRAM (2014). Segundo Medeiros *et al.* (2017), 75% da energia elétrica utilizada na cidade é obtida a partir da queima de combustíveis fósseis através das termelétricas, devido ao baixo potencial hídrico e eólico da região. Este processo de geração de energia a partir da queima de combustíveis fósseis provoca o aumento das emissões antropogênicas de diversos gases poluentes que alteram a química da atmosfera (Tie *et al.*, 2010). Dentre os diversos compostos químicos emitidos pelas fontes naturais e antrópicas, a combinação das emissões antropogênicas de óxido de nitrogênio (NO_x), com as emissões de compostos orgânicos voláteis biogênicos (COVB), provocam reações químicas na atmosfera que contribuem para o aumento do ozônio troposférico (O₃), com impactos para a saúde humana (Trebs *et al.*, 2012; Souza *et al.*, 2014; Rizzo, 2015).

Neste cenário, a região metropolitana da cidade de Manaus (RMM) representa um local único para os estudos dos efeitos das emissões antrópicas de poluentes de uma grande área urbana cercada por uma floresta intacta que emite grande quantidade de compostos biogênicos sobre região em especial em relação a produção de ozônio (Martin *et al.*, 2016; Medeiros *et al.*, 2017). Segundo Costa (2015), em campanha entre fevereiro e março (período chuvoso da região) de 2014, pelo projeto Green Ocean Amazon (GoAmazon2014/5), as concentrações de ozônio na cidade de Manaus atingiram valores entre 10 e 30 ppb, enquanto no período seco esses valores podem triplicar, ultrapassando as concentrações estabelecidas pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) e Organização Mundial da Saúde (OMS) de 81 e 51 partes por bilhão (ppb), respectivamente.

Diferentemente de outras cidades do Brasil como Rio de Janeiro e São Paulo, para a região metropolitana de Manaus, os estudos e o monitoramento sistemático de ozônio estão apenas iniciando, com o uso de estações de qualidade do ar e campanhas intensivas esporádicas auxiliadas por aeronaves como as utilizadas no projeto GoAmazon2014/5. Com isso, o uso de modelos de química da atmosfera mostram-se como importantes ferramentas para compreender os impactos das emissões de gases poluentes na composição química da atmosfera e suas consequências ao ambiente, auxiliando nas tomadas de decisões de políticas públicas de gestão de qualidade do ar (Yerramilli *et al.*, 2011). Diversos estudos têm utilizado o modelo *Weather Reasearch and Forecasting* acoplado com o módulo química (WRF-Chem) para avaliar a concentração e dispersão de ozônio troposférico em diferentes regiões do mundo como Délhi (Gupta e Mohan, 2015), Houston (Cuchiara *et al.*, 2014), Cidade do México (Tie *et al.*, 2009), São Paulo (Calderón, 2015) dentre outras.

No entanto, estes estudos mostram as incertezas das simulações relacionadas a condição de contorno química e aos mecanismos químicos para o monitoramento eficaz do ozônio, sendo necessária uma avaliação do desempenho em diferentes regiões. As condições iniciais e de contorno de compostos químicos são fatores importantes no desempenho de modelos de previsão de tempo acoplados a química atmosférica (Lin, 2007). O estudo de Rafee *et al.* (2017) relata a importância de estudos que avaliem as condições de contorno química do modelo *Model for Ozone and Related Tracers* (MOZART-4), que é acoplado ao modelo WRF-Chem para estudos na região amazônica. Embora importante nas simulações das concentrações de poluentes, o tema condições de contorno químicas provenientes de modelos globais, para a região amazônica, nas simulações do modelo WRF-Chem ainda não foi avaliado. Outro ponto que merece atenção nesse tipo de modelagem é o uso de diferentes mecanismos químicos utilizados nas simulações com o WRF-Chem, uma vez que as reações químicas representadas nesses mecanismos são fundamentais para descrever a química atmosférica de uma determinada região (Stockwell *et al.*, 1990). Com isso, faz-se necessária uma avaliação de desempenho do modelo utilizando os diferentes mecanismos químicos disponíveis, visando identificar aqueles que possuem melhores resultados para a região de estudo em relação aos dados observados.

Na região supracitada, medidas de ozônio e seus precursores foram realizadas durante o projeto GoAmazon2014/5, experimento que desenvolveu uma base de dados com diversas variáveis meteorológicas e de compostos químicos, que irão contribuir para a melhoria das simulações de diversos modelos em diferentes escalas (Martin *et al.*, 2016). Diante do exposto, o presente estudo busca avaliar o desempenho do modelo WRF-Chem utilizando a condição de contorno padrão do modelo WRF-Chem e as condições provenientes do modelo global

MOZART-4, além de avaliar dois mecanismos químicos nas simulações de ozônio para a região metropolitana de Manaus, considerando as fontes veiculares e termelétricas no período chuvoso da região Amazônica, por representar um ambiente próximo ao primitivo (pouca influência antrópica), favorecendo a avaliação do impacto da poluição urbana.

2. Objetivo Geral

O presente estudo teve como objetivo geral avaliar o uso de diferentes condições iniciais e de contorno e mecanismos químicos no desempenho do modelo WRF-Chem na simulação das concentrações do ozônio, em comparação com os dados observados durante a campanha intensiva (IOP1) do GoAmazon2014/5, na região metropolitana de Manaus.

2.1. Objetivos Específicos

Como objetivos específicos, pretende-se:

- Estudar a importância do uso de condições iniciais e de contorno provenientes do modelo MOZART-4 nas simulações de ozônio para a região metropolitana de Manaus;
- Analisar, a partir das simulações utilizando WRF-Chem, o qual dos mecanismos químicos RADM2 e CBMZ melhor representam as concentrações de ozônio para a região de interesse;
- Validar as estimativas de ozônio do modelo WRF-Chem com os dados obtidos durante a campanha GoAmazon2014/5 em superfície e nas altitudes dos voos.

3. Referencial Bibliográfico

3.1. Formação do ozônio troposférico e a relação ozônio NO_x e Compostos Orgânicos Voláteis.

A produção de O₃ apresenta sensibilidade às concentrações de NO_x (NO₂ + NO = NO_x) e compostos orgânicos voláteis (COV) (Martin *et al.*, 2010; Schirmer e Quadros, 2010; Costa, 2015; Medeiros *et al.*, 2017). Segundo Barry e Chorley (2012) o ozônio é um gás importante para os processos fotoquímicos naturais e antropogênicos. O mesmo é formado naturalmente em altitudes acima de 30 km, em que as moléculas de oxigênio (O₂) são dissociadas pela radiação ultravioleta do Sol. Dessa forma os átomos de oxigênio podem reagir individualmente

com o oxigênio molecular para formar ozônio. Esse processo de formação de ozônio é descrito pelo ciclo de Chapman, no qual M pode ser O₂ ou N₂ (reação 1).

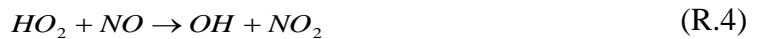


A formação de ozônio na baixa atmosfera é causada a partir de precursores antropogênicos, que engloba os óxidos nitrogenados (NO_x), hidrocarbonetos orgânicos não-metano (NMHC), monóxidos de carbono e emissões veiculares e industriais de compostos orgânicos voláteis, acompanhados da radiação ultravioleta (Lee *et al.*, 2014).

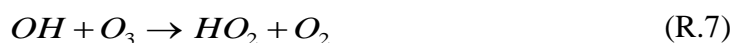
Em baixas altitudes predomina radiação com comprimento de onda entre 280 e 430 nm que causa a fotodissociação do dióxido de nitrogênio (NO₂), que resulta em monóxido de nitrogênio (NO) e oxigênio atômico (O) (reação 2). Então o NO reage com o ozônio formando NO₂ e O₂ (reação 3), restabelecendo uma concentração equilibrada do ozônio.



Uma alternativa para explicar o acúmulo de ozônio é a presença de radicais hidroxila (OH) e hidrocarbonetos (radicais intermediários). A oxidação de moléculas de hidrocarbonetos (hidroperóxido-HO₂ ou alcóxi-RO₂) que reagem com NO para formar NO₂ possibilitando uma maior concentração de ozônio troposférico, de acordo com as reações 4 e 5.



De acordo com Lee *et al.* (2014) a alta formação de ozônio está diretamente relacionada com a elevada conversão de NO para NO₂. Em contrapartida, quando há baixa quantidade de NO, os radicais intermediários além de reagir com o NO, também consomem ozônio (reações 6 e 7).



As espécies reativas de nitrogênio são o dióxido de nitrogênio (NO₂) e o óxido nítrico (NO). Suas principais fontes são a queima de biomassa e a queima de combustíveis fósseis na

maior parte provenientes de automóveis, sendo comum em ambientes urbanos. Além disso, podem causar efeitos danosos para a saúde humana.

Os compostos orgânicos voláteis (COV) participam de reações fotoquímicas na atmosfera podendo ser emitidos por fontes naturais e antropogênicas (Schirmer e Quadros, 2010). Pelo fato das emissões de COV acontecerem em baixa atmosfera, podem influenciar os ciclos de diversos poluentes (Lopes, 2015). Quando emitido por fontes antropogênicas, destacam-se processos industriais, queima de biomassa e automóveis e termoelétricas que liberam compostos como alcanos, alcenos, alcinos e hidrocarbonetos aromáticos (Baird, 2002; Medeiros *et al.*, 2017; Rafee *et al.*, 2017). A região amazônica destaca-se por ainda sofrer baixa influência antropogênica. Nesse caso, as emissões biogênicas de COV se destacam em relação às antropogênicas. Os compostos orgânicos voláteis biogênicos são emitidos na atmosfera pela vegetação (Kesselmeier *et al.*, 2009). As principais COVB emitidos pelas florestas são o isopreno, monoterpenos, etano e COVB oxigenados (Martin *et al.*, 2010). O componente dominante que influencia a produção de ozônio em escalas regionais é o isopreno, através de reações que envolvem radicais hidroxilas e NO_x (Xu *et al.*, 2014). Diversos fatores influenciam a emissão de isopreno tanto os relacionados ao ambiente quanto à fisiologia vegetal, como a Radiação Fotossinteticamente Ativa (RFA), temperatura do ar, área foliar, temperatura da folha, água, CO_2 , radiação e o tipo funcional da planta (Guenther, 2006; Costa, 2015). A atmosfera da Amazônia é rica em COVB, que em contato com as emissões antropogênicas de compostos químicos (em especial NO_x) e com a radiação solar (abundante na região tropical) constituem um ambiente propício à formação de ozônio troposférico (Martin *et al.*, 2010).

3.2. Descrição do Modelo WRF

O modelo utilizado nesse estudo foi o modelo de mesoescala não-hidrostático de previsão operacional de tempo WRF (Skamarock *et al.*, 2005), versão 3.6.1. Seu desenvolvimento começou no final da década de 90 com a colaboração de diversos institutos de pesquisas e universidades, como o National Center for Atmospheric Research (NCAR), National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA), National Centers for Environmental Prediction (NCEP), Forecast Systems Laboratory (FSL), Air Force Weather Agency (AFWA), Naval Research Laboratory, Oklahoma University e Federal Aviation Administration (FAA). Consiste na evolução do Meso-scale Modeling System (MM5) o qual não sofrerá mais atualizações (Grell *et al.*, 2005). O modelo WRF foi concebido para ser portátil e eficiente em várias plataformas computacionais, sendo muito aplicado operacionalmente e em pesquisas. Seu código fonte é atualizado pela comunidade científica, sendo disponibilizado

gratuitamente uma nova versão a cada seis meses. Possui uma diversidade de opções físicas, que podem ser aplicadas na pesquisa de parametrizações físicas e assimilação de dados, simulação do clima, acoplamento oceano-atmosfera e simulações idealizadas, assim como em modelagem da química atmosférica e da qualidade do ar (WRF-Chem) (Skamarock *et al.*, 2005).

3.2.1. Equações Governantes

O núcleo dinâmico do ARW (Advanced Research WRF) é encarregado de resolver as equações compressíveis e não hidrostáticas de Euler. As informações apresentadas nessa seção 3.3.1 foram baseadas no guia do usuário do WRF. As equações governantes do modelo WRF utiliza coordenada vertical, que é baseada na pressão hidrostática. Essa coordenada é definida a partir da Eq. 1, onde η é a coordenada vertical que seu valor pode variar entre 0 (na superfície) e 1 (no topo), p_h é a componente hidrostática da pressão, p_{ht} é o valor no topo e p_{hs} é o valor na superfície. Para $\mu = p_{hs} - p_{ht}$.

$$\eta = \frac{(p_h - p_{ht})}{\mu} \quad (\text{Eq. 1})$$

Os cálculos executados pelo WRF são realizados através de um conjunto de equações diferenciais parciais. Essas equações representam diversas componentes físicas importantes para simular os fenômenos que ocorrem na atmosfera. As equações governantes do WRF são:

Para conservação da quantidade de movimento (Eq. 2, 3 e 4):

$$F_U = \partial_t U + (\nabla \cdot \mathbf{V}^u) - \partial_x (p\phi_\eta) + \partial_\eta (p\phi_x) \quad (\text{Eq. 2})$$

$$F_V = \partial_t V + (\nabla \cdot \mathbf{V}^v) - \partial_y (p\phi_\eta) + \partial_\eta (p\phi_y) \quad (\text{Eq. 3})$$

$$F_W = \partial_t W + (\nabla \cdot \mathbf{V}^w) - g(\partial_\eta p - \mu) \quad (\text{Eq. 4})$$

A equação para conservação de energia termodinâmica (Eq. 5):

$$F_\Theta = \partial_t \Theta + (\nabla \cdot \mathbf{V}^\theta) \quad (\text{Eq. 5})$$

A equação de estado é definida da seguinte maneira (Eq. 6):

$$p = p_0 \left(\frac{R_d \theta}{p_0 \alpha} \right)^\gamma \quad (\text{Eq. 6})$$

Para a conservação da massa a equação é definida (Eq. 7):

$$\partial_t \mu + (\nabla \cdot \vec{V}) = 0 \quad (\text{Eq. 7})$$

A equação de geopotencial é definida (Eq. 8):

$$\partial_t \phi + \mu^{-1} [(\vec{V} \cdot \nabla \phi) - gW] = 0 \quad (\text{Eq. 8})$$

Adotando $\vec{V} = \mu \vec{V}^p = (U, V, W)$, $\vec{V}^p = (u, v, w)$. Onde F_U , F_V , F_W e F_θ representam, forçantes da física do modelo, como mistura turbulenta, projeções esféricas e a rotação da Terra. Sendo p é a pressão, g é a gravidade, $\phi = gz$ é o geopotencial, θ é temperatura potencial, $\alpha = 1/\rho$ é o inverso da densidade, $\gamma = c_p/c_v$, R_d é a constante do gás para o ar seco e p_0 é a pressão de referência. No entanto, as equações definidas acima devem ser usadas apenas para cenários ideais. O modelo WRF considera os efeitos da força de Coriolis, umidade do ar e de projeção cartográfica. Para diminuição dos erros de truncamento e arredondamento o modelo considera em suas equações, algumas variáveis de perturbação. Essas variáveis passam a ser definidas da seguinte forma $a = \bar{a} + a'$. No qual as variáveis de perturbação (a') representam desvios em termos hidrostaticamente balanceados (\bar{a}).

O componente responsável pela resolução dessas equações é o núcleo dinâmico ARW. A solução dessas equações é na forma de onda longas, ondas acústicas e ondas verticais (Oliveira, 2006). Para cada tipo de onda é aplicado um esquema de integração temporal. As ondas acústicas horizontais são resolvidas aplicando o esquema de integração *forward-backward*, por outro lado as ondas longas são resolvidas pelo método Runge-Kutta 3º ordem e as ondas verticais e são resolvidas a partir do esquema vertical implícito (Beck, 2013).

3.2.2. Pré-processamento (WPS)

O pré-processamento (WPS) é composto por três etapas cujo o objetivo é preparar os dados de entrada para simulação, o fluxograma apresentado na figura 1 ilustra essas etapas.

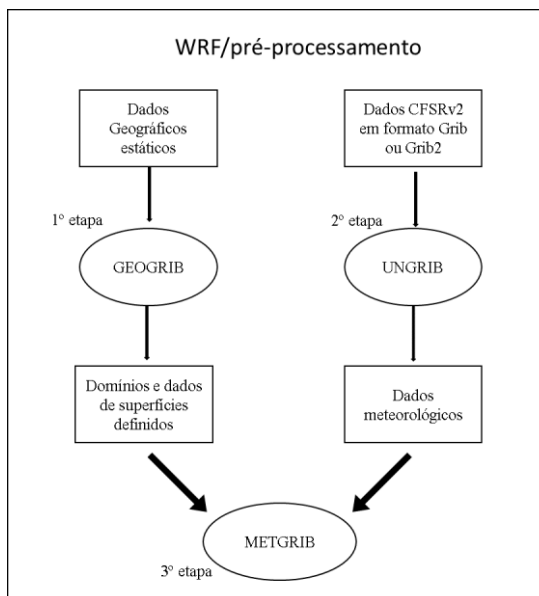


Figura 1- Fluxograma do pré-processamento do modelo WRF.

Na primeira etapa no programa GEOGRID são definidos os domínios do modelo e interpolados os dados de superfície (topografia, cobertura de solo, albedo e etc.), para as dimensões definidas pelo usuário. Na segunda etapa, o programa UNGRIB extrai os campos meteorológicos que estão em formato GRIB ou GRIB2. Na terceira etapa o programa METGRID utiliza os domínios gerados na primeira etapa e os campos meteorológicos extraídos na segunda etapa para gerar os arquivos de entrada do modelo em formato NETCDF. Esses arquivos carregam todas as informações e dados meteorológicos necessários para a rodada do modelo.

O modelo WRF apresenta vários tipos de parametrizações, tanto no que se refere a parte física quanto também para a parte da química. Então para que a simulação represente bem os processos é essencial a utilização das parametrizações mais adequadas. Para as escolhas dessas parametrizações deve-se levar em consideração a latitude, longitude, os tipos de vegetação, a temperatura média, processos químicos, concentrações de gases e aerossóis. A seguir serão apresentadas as principais parametrizações físicas.

3.2.3. Parametrizações físicas

As parametrizações físicas disponíveis na versão 3.6.1 do WRF podem ser divididas em cinco categorias distintas: Microfísica, parametrização de nuvens (Cúmulus), parametrização da Camada Limite Planetária, modelos de ocupação do solo e radiação. Ao longo do tempo as parametrizações vêm sendo aprimoradas para que elas possam representar cada vez melhor a relação ou os processos que ocorrem na biosfera-atmosfera. As informações sobre as principais

parametrizações presentes nessa versão do modelo são descritas a seguir e com base nos documentos técnicos do modelo (NOAA, 2015).

Os esquemas de microfísica envolvem o vapor de água, nuvens e processos de precipitação. O ARW resolve a microfísica no final de cada passo de tempo como um processo de ajustamento. As parametrizações disponíveis no WRF são: Lin (Purdue) (Lin *et al.*, 1983), WSM3/5 (Hong *et al.*, 2004), Goddard (Tao *et al.*, 1989), WSM6 (Hong e Lim, 2006), Thompson (Thompson *et al.*, 2008), Milbrandt 2-mom (Milbrandt e Yau, 2005). Os esquemas de radiação descrevem o aquecimento atmosférico em relação à radiação de onda curta e longa que são responsáveis pelo balanço de energia. As parametrizações disponíveis no modelo WRF são: RRTM (Mlawer *et al.*, 1997); CAM (Collins *et al.*, 2004); RRTMG (Iacono *et al.*, 2008); Dudhia (Dudhia, 1989); GFDL (Fels e Schwarzkopf, 1981). O esquema da Camada Limite Planetária (PBL) é responsável pelos fluxos verticais de pequena escala, em razão do transporte turbulento em toda a coluna atmosférica. As parametrizações disponíveis no WRF são: YSU (Hong *et al.*, 2006); MYJ (Janjic, 1994); QNSE (Sukoriansky *et al.*, 2005); MYNN2/3 (Nakanishi e Niino, 2006); ACM2 (Pleim, 2007); GBM (Grenier e Bretherton, 2001). O esquema de cúmulus é responsável pelos efeitos de nuvens convectivas e/ou rasas, em escala menor (sub-malha). Esse esquema busca descrever os fluxos verticais em virtude das correntes de ar, sendo válida somente para grades maiores do que 10 km de resolução, onde ela é essencial para descrever corretamente calor latente em uma escala de tempo realística em colunas convectivas. As parametrizações disponíveis no WRF são: Betts-Miller-Janjic (Janjic, 1994); Zhang-McFarlane (Zhang e Mcfarlane, 1995); Kain-Fritsch (Khain *et al.*, 2004); Grell-Freitas (Grell e Freitas, 2014); Grell-3 (Grell e Dévényi, 2002).

3.2.4. Modelo WRF-Chem

Os primeiros modelos químicos desenvolvidos para modelagem da qualidade do ar simulavam de forma independente a meteorologia e a química, como os modelos SAQM, CALGRID, CMAQ, entre outros, e por isso eram chamados de modelos off-line. Devido a essa separação os modelos apresentavam problemas como, por exemplo, parametrizações físicas diferentes (Jiang, F. *et al.*, 2008). No entanto, sabe-se que é complicado simular e prever as concentrações de poluentes atmosféricos, uma vez que essas concentrações dependem tanto das variáveis meteorológicas quanto das reações químicas que acontecem na atmosfera. Em uma situação real na atmosfera, os processos físicos e químicos estão relacionados. A química pode afetar os processos atmosféricos, como por exemplo, através da interação dos aerossóis com núcleos de condensação de nuvens. Do mesmo modo, a presença de nuvens e precipitação

influenciam as transformações químicas, ou através das mudanças locais no vento e na turbulência continuamente afetam o transporte químico (Grell *et al.*, 2005). Devido a essa necessidade foram desenvolvidos nos últimos anos, novos modelos de qualidade do ar em escala regional, como a quinta geração do Modelo de Mesoescala (MM5) (Taha, 2008), o modelo WRF-Chem (Grell *et al.*, 2005), modelo de mesoescala UK Met Office Operational (Best, 2005) e os modelos French Meso-NH (Lemonsu e Masson, 2002) e NCAR global climate (Oleson *et al.*, 2008), onde a meteorologia e química estão totalmente acoplados (online).

Dentre os diversos modelos de química atmosférica citados, pode-se destacar o acoplamento entre o modelo WRF e o módulo químico desenvolvido por Grell *et al.* (2005). Esse acoplamento entre o módulo químico e o modelo meteorológico WRF/ARW é chamado de WRF-Chem. Nesse modelo os componentes usam o mesmo esquema de transporte, domínios (componentes verticais e horizontais), passo de tempo e parametrizações. O modelo WRF-Chem traz em seu pacote componentes químicos como deposição seca, esquema de fotólise, módulo de aerossol e mecanismo químico (Tie *et al.*, 2007; Jiang, F. *et al.*, 2008).

Desde o trabalho desenvolvido por Grell *et al.* (2005), vários estudos vem sendo realizados utilizando esse modelo. Jiang, X. *et al.* (2008) utilizaram o modelo WRF-Chem para compreender e prever os impactos das mudanças do uso do solo e climáticas, na qualidade do ar da área urbana da cidade de Houston-EUA. Os autores mostram que as mudanças climáticas provocam um aumento de 2,6 ppb nas concentrações máximas diárias do ozônio e que as mudanças do uso da terra para a área de estudo exercem mais influência do que as mudanças climáticas, podendo chegar a 6,2 ppb de concentração de ozônio combinando os dois fatores. Cuchiara *et al.* (2014) avaliaram a performance de parametrizações de camada limite planetária para a previsão meteorológica e produção de ozônio. Esse estudo realizou simulações com WRF-Chem, para a área metropolitana de Houston-EUA, de avaliação de performance de quatro parametrizações de camada limite planetária (Mellor-Yamada-Janjic - MYJ, Quase-Normal Scale Elimination - QNSE, Yonsei University - YSU e o Asymmetric Convective Model version 2 - ACM2). Os resultados mostraram que as 4 parametrizações apresentaram coeficientes de correlação altos para as variáveis meteorológicas. Porém, nas simulações de concentração do ozônio, o esquema YSU apresentou melhores resultados. Mohan e Bhati (2011) avaliaram o desempenho e sensibilidade das opções físicas do modelo WRF para a região de Délhi na Índia. Os resultados das simulações do modelo foram comparados com dados observados de variáveis meteorológicas (temperatura, velocidade do vento e humidade). Os resultados apontam que as seguintes opções de parametrizações físicas : Lin (Purdue) (Lin *et*

al., 1983) para microfísica de nuvens, MM5 para camada superficial (Beljaars, 1995), Noah para superfície terrestre (Chen e Dudhia, 2001), YSU para a Camada Limite Planetária (Hong *et al.*, 2006), Kain-Fritsch para cúmulos (Kain, 2004) apresentaram um melhor desempenho

Um dos primeiros estudos onde foi comparado medidas de aeronaves e resultados do modelo WRF-Chem ocorreu na cidade do México. O estudo realizado por Tie *et al.* (2009), que utilizaram o WRF-Chem para prever a distribuição de ozônio e seus precursores na cidade do México, onde foi realizada uma comparação entre os dados simulados e medições de aeronaves que ocorreram durante a campanha MIRAGE-Mez no mês de março de 2006. A comparação mostra que o modelo é capaz de capturar o período e localização das plumas de ozônio na cidade e que a variabilidade calculada é consistente com os resultados observados, mostrando um aumento rápido no ozônio e seus precursores quando são detectadas plumas na cidade. Estudos que preveem o nível de concentração de ozônio e localização de plumas de poluição são de alta relevância, visto que se trata de questão de saúde pública e precisa de intervenções políticas para a melhoria da qualidade do ar em grandes cidades. No entanto, para que o modelo WRF-Chem possa representar bem o comportamento químico da atmosfera, são necessários estudos que estabeleçam as melhores configurações de parametrizações físicas e químicas para região de interesse.

3.3. Condições de contorno nos modelos de transporte químico

Um dos principais problemas de modelos de prognóstico de tempo (NWP, *Numerical Weather Prediction*) está relacionado com as condições iniciais e de contorno (Warner *et al.*, 1997; Lin, 2007; Pfister *et al.*, 2011). A condição inicial é estabelecida no início da simulação, no entanto as condições de contorno atuam durante todo período da simulação (Calderón, 2015). Para minimizar o problema de condição inicial descarta-se o período inicial da simulação. Esse período é conhecido como spin-up, e ele é determinado dependendo do tempo de simulação e o tipo de poluente que se deseja estudar (Lin, 2007).

Assim como as condições de contorno meteorológicas são importantes na modelagem, essas condições para as concentrações de compostos químicos também o são. A diminuição dos problemas de condição de contorno química está relacionada em encontrar o melhor método de representar as concentrações para os diversos elementos químicos da atmosfera. O primeiro método utilizado nos modelos químicos regionais foi a utilização de condições de contorno estáticas, ou seja, que não variam no tempo. Outro método bastante utilizado atualmente é o uso de modelos de transporte químico, de escala global, que geram condições de contorno de

compostos químicos para diversas escalas de tempo e espaço de forma dinâmica. Existe ainda o método que utiliza medidas provenientes de sondagens de determinados gases (Tang *et al.*, 2009; Calderón, 2015).

Para condição de contorno química, o modelo WRF-Chem apresenta como padrão um perfil idealizado que não varia com o tempo e espaço, ou seja, estático. Esse perfil é resultado do modelo químico numérico NOAA Aeronomy Lab Regional Oxidant Model (NALROM) (Liu *et al.*, 1996), no qual as simulações foram feitas para o Hemisfério Norte, para latitudes médias e para ambientes limpos (Tuccella *et al.*, 2012). O MOZART-4 é um modelo de transporte químico global off-line apropriado para estudos da troposfera que foi desenvolvido pelo National Center of Atmospheric Research (NCAR), National Oceanic and Atmospheric Administration – Geophysical Fluid Dynamics Laboratory (NOAA- GFDL) e o Max Planck Institute for Meteorology (Emmons *et al.*, 2010). É uma versão aprimorada do MOZART-2 (Horowitz *et al.*, 2003), que traz melhorias significativas no mecanismo químico, esquema de fotólise, deposição seca e na determinação do albedo. A versão 4 apresenta um mecanismo químico com 85 espécies na fase gasosa, 39 reações de fotólise, 12 compostos de aerossóis e 157 reações na fase gasosa (Emmons *et al.*, 2010). Para gerar os valores e distribuição dos compostos orgânicos voláteis biogênicos como o isopreno e monoterpenos o modelo MOZART-4 utiliza o modelo desenvolvido por Guenther (2006), chamado de MEGAN versão 2.1.

Estudos que utilizam modelos químicos regionais para avaliação do desempenho de condições de contorno química provenientes de modelos globais de transporte químico foram desenvolvidos. Tang *et al.* (2007) utilizaram o modelo regional STEM-2K3 para avaliar a sensibilidade e desempenho de três modelos químicos regionais de condição de contorno, o MOZART-NCAR, MOZART-GFDL e RAQMS. As simulações utilizando esses diferentes modelos de condição de contorno foram comparadas com medidas de CO e O₃ realizadas por aeronaves durante uma campanha realizada no verão de 2004. Os resultados encontrados apontam uma melhora significativa das previsões do modelo STEM-2K3, pelo fato desses modelos químicos globais de condição de contorno trazerem informações externas para o domínio regional estudado, como queima de biomassa, intrusão estratosférica e massas de ar da Ásia. Em relação ao ozônio, a comparação das simulações com os dados observados a partir de campanhas utilizando aeronaves mostra que a distribuição vertical nos 3 km iniciais da atmosfera não apresenta diferença significativa entre os modelos de condição de contorno química, pois os processos de formação de ozônio na baixa troposfera são dominados por

processos locais. Para o CO o impacto de diferentes modelos de condição de contorno química é perceptível em altitudes elevadas e próximo a superfície, no qual os valores médios diferem aproximadamente em 40 ppb.

O estudo realizado por Tang *et al.* (2009) utilizou o modelo químico CMAQ, para avaliar seis condições de contorno química no sistema nacional de prognóstico de qualidade do ar dos Estados Unidos (NOAA-EPA *National air quality forecast guidance*) que são o perfil padrão do modelo químico CMAQ, três perfis dinâmicos provenientes dos modelos MOZART-4, RAQMS e GS -O₃, e dois perfis de condição de contorno química oriundas de informações de sondagens de ozônio realizadas no verão de 2006. Os resultados foram comparados com as medições de perfil de sondagem de ozônio e dados de superfície. De maneira geral os resultados apontam um melhor coeficiente de correlação quando o modelo CMAQ utiliza os dados de saída do modelo MOZART-4 para condição de contorno química, no entanto para altas altitudes o modelo apresentou melhor desempenho para o perfil de sondagem de ozônio.

Em estudo com o WRF-Chem, Ritter *et al.* (2013) avaliou o impacto de diferentes condições de contorno químicas e meteorológicas no modelo WRF-Chem para O₃, NO₂ e MP₁₀. O período estudado correspondeu ao mês de junho de 2005 para o continente europeu. As condições de contorno química utilizadas para esse estudo foram derivadas do modelo de transporte químico LMDZ-INCA e perfil idealizado proveniente do modelo NALROM. Os resultados das simulações utilizando esses dois modelos de condição de contorno químicos apresentaram melhor desempenho do modelo LMDZ-INCA para os valores médios mensais. Outra análise importante foi avaliar o impacto das condições de contorno meteorológicas, em que foram utilizados os dados do Global Forecast System (GFS) e os dados de reanálise do NCEP. O desempenho do modelo WRF-Chem com os dados do GFS apresentou melhores resultados.

Calderón (2015) utilizou o modelo WRF-Chem para avaliar os impactos das condições de contorno químicas na representação do ozônio próximo a superfície e na estrutura vertical sobre a Região Metropolitana de São Paulo, para as condições de contorno padrão do modelo WRF-Chem e para as condições de contorno provenientes do modelo MOZART-4. Nas simulações, a única variável considerada foi o uso das condições de contorno química. Os resultados obtidos foram comparados com as coletas de sondagens e medidas de estação de monitoramento de qualidade do ar, mostrando que as simulações utilizando o modelo MOZART-4 geram valores mais realísticos de concentração de ozônio em superfície, bem como representa de forma satisfatória o perfil vertical desse poluente para a região de interesse.

Assim, de forma geral, estudos têm sido realizados com o intuito de avaliar a importância da utilização de condições de contorno química para modelagem da química da atmosfera para diferentes regiões do planeta, avaliando os produtos oriundos de diversos modelos de transporte químico global.

3.3.1. Parametrizações Químicas

Um dos componentes mais importantes de qualquer modelo regional de qualidade do ar é o seu mecanismo químico (Stockwell *et al.*, 1990). É nesses mecanismos que são realizadas as reações químicas presentes na atmosfera e necessárias para a obtenção das concentrações de compostos químicos. Enquanto a química atmosférica das espécies inorgânicas é bem definida e muito tratável, é inviável tratar as espécies orgânicas individualmente em um modelo regional ou global de química, por três razões principais: recursos computacionais limitados, falta de detalhamento dos inventários de emissões e a falta de informação cinética e mecânica para todas as espécies, reações e seus produtos. Assim, existe uma necessidade de um mecanismo eficaz que seja capaz de descrever a química da atmosfera em escala regional (Stockwell *et al.*, 1990). O modelo WRF-Chem apresenta várias opções de mecanismos químicos que veem sendo desenvolvidas e atualizadas no decorrer dos anos. As opções para mecanismo químico disponíveis no WRF-Chem são RACM (Stockwell *et al.*, 1997), CB-4 (Gery *et al.*, 1989), CB-5 (Yarwood *et al.*, 2005), MOZART, RADM2 (Stockwell *et al.*, 1990) e CBMZ (Zaveri e Peters, 1999).

Recentes estudos avaliaram o desempenho das parametrizações químicas do modelo WRF-Chem em diferentes regiões. Os mecanismos químicos (como são conhecidas essas parametrizações) utilizados no modelo WRF-Chem apresentam diversas opções. Gupta e Mohan (2015) avaliaram o modelo WRF-Chem utilizando os mecanismos químicos RACM e Carbon Bond Mechanism Z (CBMZ) para as simulações de ozônio e seus precursores comparando com dados de superfície de três estações para a região de Délhi capital da Índia, obtendo melhor desempenho do modelo WRF-Chem com o mecanismo CBMZ, destacando que as constantes das reações inorgânicas foram revisadas nesse mecanismo em relação ao RACM. Também foi observado nesse estudo que a relação inversa entre as concentrações de O_3 com NO_x fica melhor representada durante período em que as reações fotoquímicas ocorrem. Outro resultado importante desse estudo indica que o modelo apresentou melhor desempenho para os valores próximos aos limites de qualidade do ar para a região. No entanto para valores abaixo de $20 \mu g \cdot m^{-3}$ o modelo subestima as concentrações de ozônio.

Balzarini *et al.* (2015), em trabalho realizado para o ano de 2010 para o continente europeu, com o objetivo de avaliar a qualidade das simulações com o modelo WRF-Chem para a quantificação de ozônio utilizando dois diferentes mecanismos químicos (Regional Acid Deposition Model segunda geração (RADM2) e CBMZ), observaram que para as concentrações de ozônio, o mecanismo que obteve melhor resultado foi o RADM2. Nesta mesma linha, Mar *et al.* (2016) avaliaram o desempenho de dois mecanismos químicos (MOZART-4 e RADM2) do modelo WRF-Chem para o período de 1 ano (dezembro de 2006 a dezembro de 2007) para o continente europeu. Ambas as simulações apresentaram bons resultados para reproduzir a variabilidade espacial do ozônio observado. No entanto, para os valores de concentração de ozônio, os resultados foram bastantes diferentes. A simulação utilizando o mecanismo MOZART-4 apresentou concentrações de ozônio em média de $10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ acima do valor observado para maior parte da Europa nas estações do Verão e Outono. Por outro lado, a simulação utilizando o mecanismo RADM2 obteve valores de ozônio abaixo dos valores observados para todas as estações. Dessa forma, o referido estudo aponta melhor representatividade do ozônio superficial pela simulação do WRF-Chem que utiliza o mecanismo RADM2.

Diversos estudos de modelagem da química da atmosfera que utilizam o modelo WRF-Chem empregam o mecanismo químico CBMZ, como por exemplo Calderón (2015) para cidade de São Paulo, Balzarini *et al.* (2015) para o continente europeu e Gupta e Mohan (2015) para a Índia. Esse mecanismo é amplamente utilizado no WRF-Chem, tanto para estudos de química da atmosfera quanto para avaliação de qual mecanismo apresenta melhor desempenho nas estimativas de gases poluentes. Por outro lado, o mecanismo RADM2 é igualmente utilizado no modelo WRF-Chem para estudos dessa área, como por exemplo, o de Tie *et al.* (2009) para a cidade do México, Jiang, X. *et al.* (2008) para Houston e mais recentemente estudos na Amazônia como o de Medeiros *et al.* (2017) e Rafee *et al.* (2017).

De forma geral, o mecanismo RADM2 consiste em um mecanismo químico para modelagem da química da atmosfera em escala regional. Para estimativa das concentrações de ozônio, sulfato, ácido nítrico, peróxido de hidrogênio, o mecanismo RADM2 é não linear, tendo em vista que esses compostos apresentam relação com o NO_x e com os hidrocarbonetos não-metano. O RADM2 é uma versão atualizada de seu antecessor (RADM). Esse mecanismo atualizado é baseado no mecanismo de Lurmann *et al.* (1986), no mecanismo de Leone e Seinfeld (1985), no mecanismo de ligação de carbono de Whitten *et al.* (1980), no mecanismo de Kerr e Calvert (1985). Então a nova geração traz algumas melhorias no seu acervo, como

um tratamento mais detalhado da química aromática e das reações de radicais peroxila, duas classes de alceno, cetonas e carbonila que são tratados como espécies distintas. Inclui ainda isopreno e três classes de alcanos (Stockwell *et al.*, 1990). O mecanismo RADM2 apresenta 63 espécies químicas e 145 reações químicas. As constantes de reações inorgânicas desse mecanismo são baseadas de Demore *et al.* (1988).

Por outro lado, o mecanismo CBMZ é baseado no mecanismo Carbon Bond Mechanism (CBM-IV) desenvolvido por Gery *et al.* (1989) passando a envolver cerca de 132 reações e 52 espécies químicas. Assim como o mecanismo RADM2, o CBMZ consiste um mecanismo químico para modelagem da química da atmosfera, apresenta também a não linearidade nas estimativas de alguns compostos. As principais modificações no CBMZ são a revisão nas reações da química inorgânica, parafina, olefina e aromática. A inclusão das reações químicas dos radicais alquila e peroxiacila (Zaveri e Peters, 1999). Em relação ao número de espécies químicas o mecanismo CBMZ é aproximadamente 20% menor do que o mecanismo RADM2. No entanto, segundo a avaliação de desempenho realizada por Zaveri e Peters (1999) entre o CBMZ e RADM2, esse fato não impactou na performance do mecanismo, já que os dois mecanismos apresentaram resultados similares na comparação com dados observados para O₃, NO, NO₂ entre outros gases. Outra característica apontada pelos autores foi fato do mecanismo químico CBMZ ser mais otimizado, e isso levou a ser mais rápido que o RADM2 cerca de 25%. Essa característica de economia de memória e tempo são fatores importantes em simulações tridimensionais de grande escala que apresentam resolução de grade mais detalhadas (Zaveri e Peters, 1999). As constantes de reações inorgânicas desse mecanismo são baseadas de Demore *et al.* (1997).

4. Dados e Metodologia

A seguir são apresentados os dados e metodologia utilizados para alcançar os objetivos desse trabalho. Na seção 4.1 serão apresentadas as configurações gerais do modelo, incluindo os dados e parametrizações físicas (4.1.1) e emissões de compostos químicos (4.1.2). Por outro lado, na seção 4.2 serão descritos os dados observacionais utilizados na comparação com os resultados obtidos nas simulações. Por fim, na seção 4.3 será apresentada a metodologia para avaliar a importância do uso de condições iniciais e de contorno do modelo MOZART-4 (4.3.1) e a metodologia para analisar o mecanismo químico que melhor representa as concentrações de ozônio para a região de estudo (4.3.2).

4.1. Configurações gerais do modelo

Para a realização deste estudo foi utilizado o modelo WRF versão 3.6.1 acoplado ao o módulo químico Chem (Grell *et al.*, 2005). As simulações foram definidas para dois domínios (Figura. 2). A área do domínio 01, com 105 x 80 pontos de grade e uma resolução horizontal de 10 km, abrange todos os municípios da região metropolitana de Manaus (Careiro da Várzea, Itacoatiara, Presidente Figueiredo, Iranduba, Manacapuru, Novo Airão e Rio Preto da Eva), representada na figura pelos vértices Pt-0, Pt-1, Pt-2 e Pt-3. A área do domínio 02, com 151 x 116 pontos de grade com uma resolução horizontal de 2 km, abrange as cidades de Manaus, Manacapuru e Iranduba, representada na figura pelos vértices Pt-4, Pt-5, Pt-6 e Pt-7. O centro da grade (CG) é o mesmo para ambos os domínios (2.908°S de latitude e longitude 60.319°W).

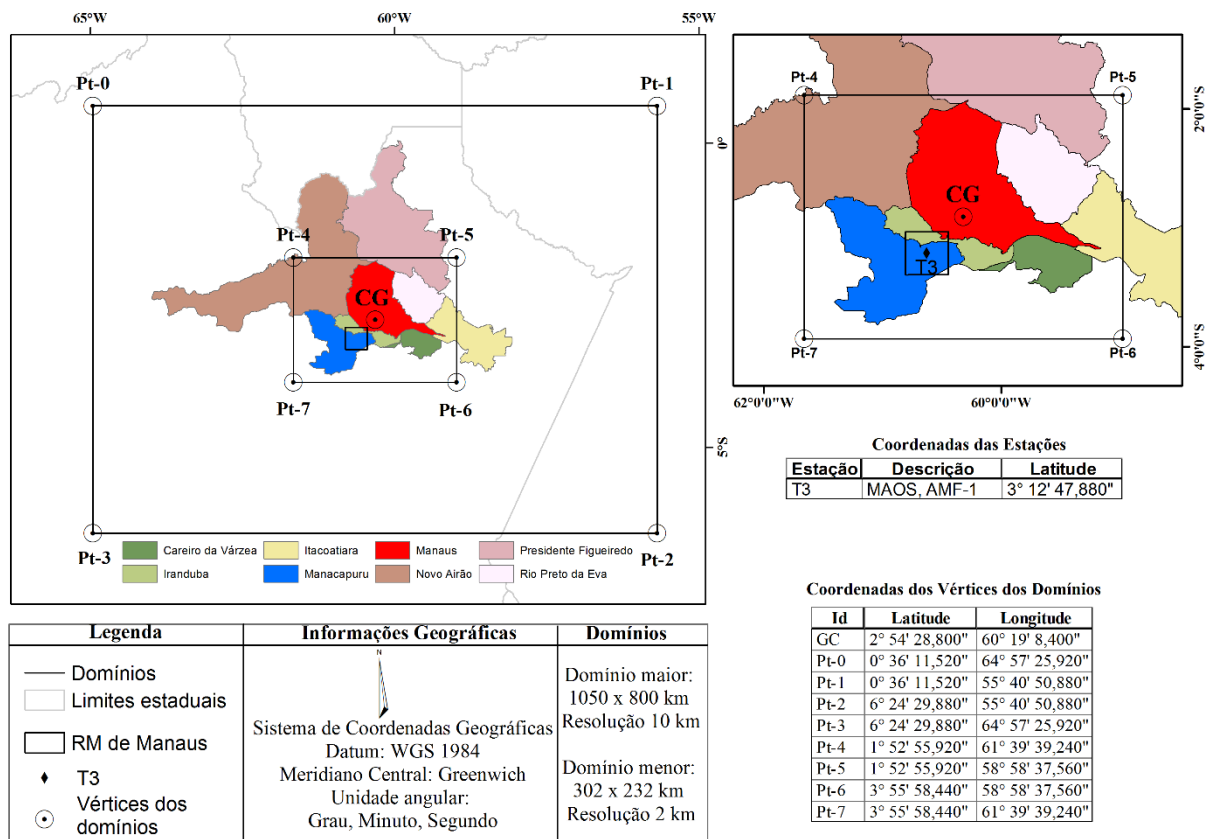


Figura 2- Domínios usados nas simulações de ozônio para análise de desempenho do modelo. A área em destaque é a região metropolitana de Manaus. O losango preto é o sítio experimental T3 do projeto GoAmazon2014/5 localizado em Manacapuru.

As simulações foram realizadas considerando 38 níveis verticais, os quais foram distribuídos conforme apresentado na figura 3, com menores distâncias entre os níveis verticais próximos à superfície, com o intuito de obter maior detalhamento da atmosfera próxima à superfície.

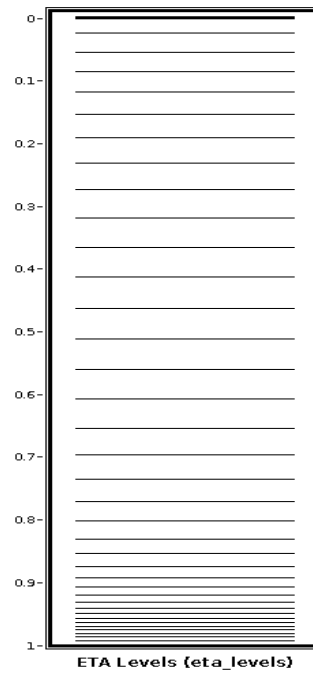


Figura 3- Representação dos 38 níveis verticais utilizados nas simulações.

Uma componente que deve ser considerada é a classificação da cobertura do solo, já que é uma variável importante em modelos de previsão de tempo e clima, uma vez que influencia nas variáveis meteorológicas. Rafee *et al.* (2015) avaliaram o impacto do uso dos produtos oriundos do United States Geological Survey (USGS) e do Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer (MODIS) de classificação de cobertura de solos, em estudo de modelagem regional com WRF para a região de Manaus, demonstrando que as simulações de temperatura com o produto MODIS apresentaram melhores resultados que o USGS. Os autores sugerem que os resultados das simulações com o produto MODIS estão diretamente relacionados à melhor representação da classe urbana do uso do solo, uma vez que o produto apresenta uma boa resolução espacial (500 m). Por outro lado o produto USGS é derivado do sensor Advanced Very High Resolution Radiometer (AVHRR) e medições baseadas em Normalized Difference Vegetation Index (NDVI) com resolução espacial de 1,0 km e representa a cobertura do solo entre 1992 e 1993. Com base nos resultados desse estudo foram utilizados nas simulações produtos oriundos do MODIS para uso de solo.

4.1.1. Dados e parametrizações meteorológicas.

A configuração dos parâmetros meteorológicos utilizada foi baseada no estudo de sensibilidade de parametrizações físicas realizado por Mohan e Bhati (2011), que utilizou o modelo WRF (versão 3.1.1) sobre a região de Délhi, na Índia, e comparou dados estimados e

observados através de métodos estatísticos, determinando as melhores opções físicas para a região subtropical de Délhi. Dessa forma, foram utilizadas: Lin (Purdue) (Lin *et al.*, 1983) para microfísica de nuvens, MM5 para camada superficial (Beljaars, 1995), Noah para superfície terrestre (Chen e Dudhia, 2001), YSU para a Camada Limite Planetária (Hong *et al.*, 2006), Goddard para a radiação de onda curta (Chou e Suarez, 1994), Rapid Transfer Model (Mlawer *et al.*, 1997) para a radiação de ondas longas e Kain-Fritsch para cúmulos (Kain, 2004).

Para a realização das simulações no WRF-Chem são necessários os dados de entrada das variáveis meteorológicas, de uso e ocupação do solo e das fontes emissoras de gases poluentes. Os dados meteorológicos para as condições iniciais e de contorno foram obtidos através de reanálises do Climate Forecast System Reanalysis (CFSRv2) (Saha *et al.*, 2011), com resolução espacial de $0,5^\circ \times 0,5^\circ$ e resolução temporal de seis horas, disponíveis no National Center for Environmental Prediction (NCEP).

4.1.2. Emissões de compostos químicos

Os dados de entrada de emissões de gases poluentes podem ser de emissões antropogênicas, biogênicas e de queima de biomassa, as quais são discutidas nas seções seguintes. Nesse trabalho, as simulações foram realizadas para o período chuvoso da região, período em que as condições ambientais são próximas as primitivas (Martin *et al.*, 2016). Dados de queimadas disponibilizados pelo Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) foram utilizados para verificar o número de queimadas na área e período de estudo. A Figura 4 mostra o número de queimadas que ocorreu no período de estudo para o Estado do Amazonas. Pode-se notar que durante esse período houve um número reduzido de queimadas em toda a região, em que as mais próximas estavam situadas a aproximadamente, 240 km de distância vento acima da cidade de Manaus. Dessa forma, nota-se que as emissões por queimadas podem ser negligenciadas para a região de interesse no período estudado.

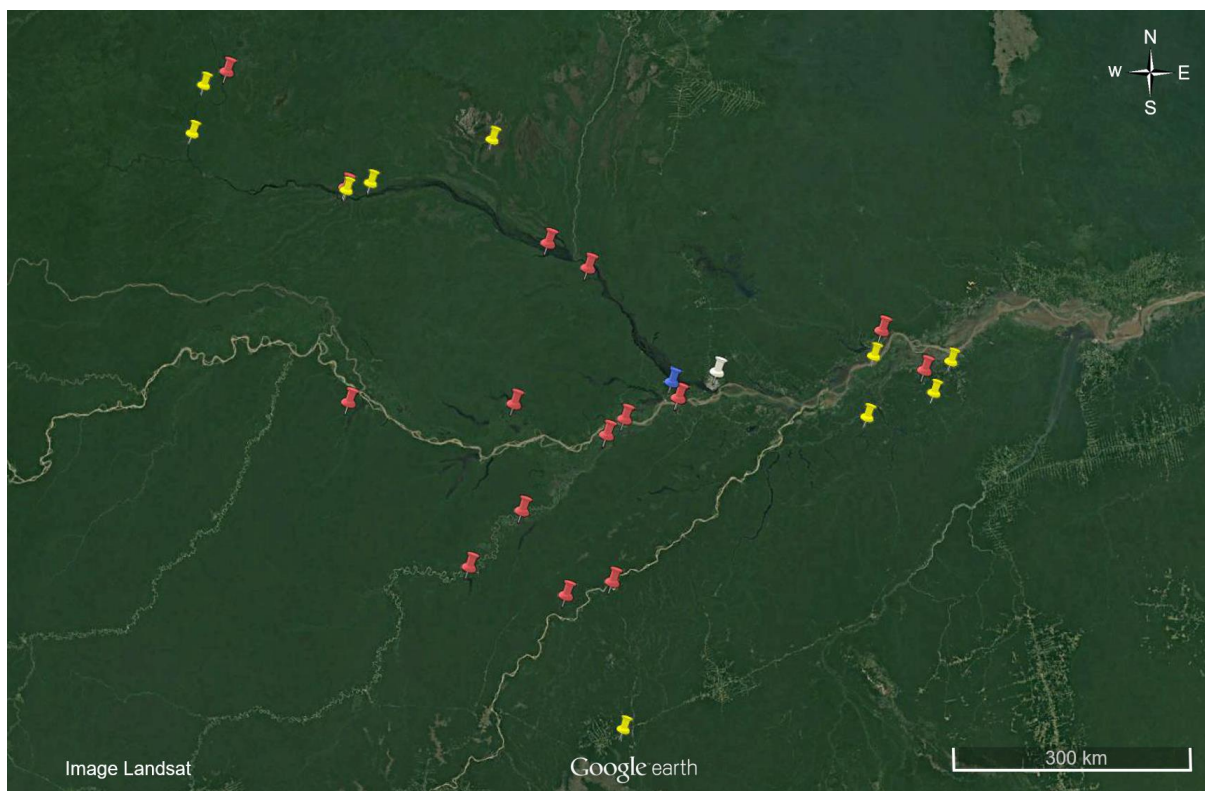


Figura 4- Focos de queimadas detectados pelo satélite AQUA no estado do Amazonas. Os marcadores amarelos correspondem às queimadas ocorridas entre 1 e 15 de fevereiro de 2014, enquanto os marcadores vermelhos aos dias 11 e 17 de março (dias em que foram considerados os dados dos voos usados para a comparação com os dados simulados). Os marcadores branco e azul correspondem a cidade de Manaus e ao sítio experimental T3, respectivamente. Fonte: Google

Segundo Guenther *et al.* (1995), a Amazônia é a região de maior emissão de COVB a nível mundial, evidenciando a importância de considerar as emissões de compostos biogênicos em simulações de química da atmosfera. Dessa forma, como pacote de emissões biogênicas, foram utilizadas as saídas provenientes do modelo Emissions of Gases and Aerosols from Nature, versão 2.1 (MEGAN), que apresenta um conjunto de dados de emissões biogênicas global com uma resolução espacial horizontal de 1 km (Guenther, 2006). O modelo MEGAN fornece os seguintes dados de entrada para as rodadas do modelo WRF-Chem: concentração de isopreno, percentual de folhas largas, percentual de folhas finas, percentual de arbustos, percentual de herbáceos, índice de área foliar mensal, temperatura do ar mensal e radiação de onda curta mensal. Essas informações variam de acordo com a região do globo e com a época do ano.

As emissões antropogênicas de compostos químicos constituem um ponto fundamental na modelagem de química da atmosfera. Esse trabalho considerou o inventário de emissões antropogênicas para a cidade de Manaus realizado por Medeiros *et al.* (2017). O inventário contempla as emissões por fontes móveis e estacionárias. As fontes estacionárias consideradas

para a cidade de Manaus são as termoeletricas e refinarias. A cidade de Manaus contém onze parques de geração de energia termoeletrica e uma refinaria, tendo como principal parque gerador a termoeletrica Mauá (Figura 5). A partir das informações como localização, consumo de combustível, geração de energia e fatores de emissão foi possível calcular a emissão de poluentes para cada termoeletrica e refinaria.

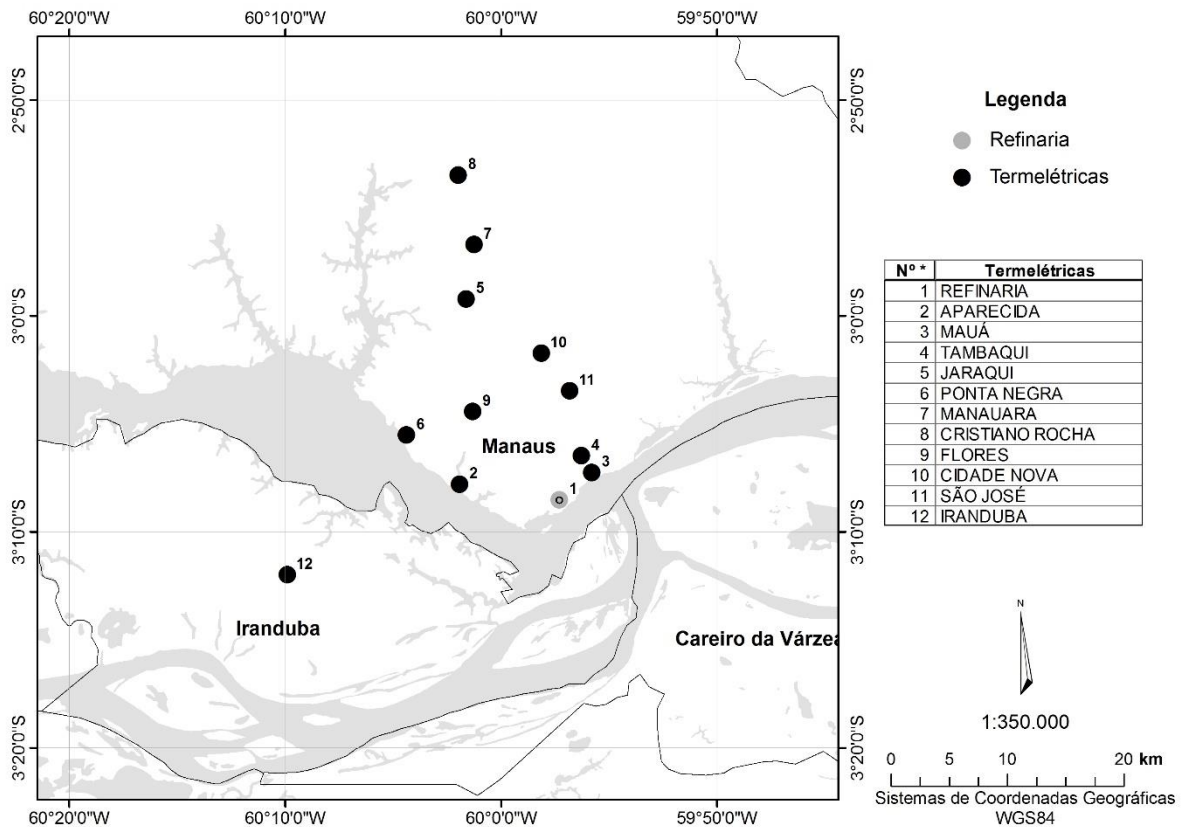


Figura 5- Localizações das termoeletricas e refinaria utilizadas. Fonte: adaptado de Medeiros *et al.* (2017).

Para cada termoeletrica as emissões são estimadas a partir da equação 9, em que $E_{k,n}$ são os fatores de emissão de cada composto químico ($g.L^{-1}$), C_n é o consumo de combustível em litro por quilowatt-hora ($L.kWh^{-1}$), $P_n(i,j)$ é a potência média de cada termoeletrica (kW) e f_n é um fator de correção de unidades para a inserção no modelo, que leva em consideração a massa atômica de cada composto. Dessa forma, as emissões inseridas no modelo ($T(i,j,k)$) possuem unidade $g.h^{-1}$.

$$T(i, j, k) = \sum_n E_{k,n} \times C_n \times P_n(i, j) \times f_n \quad (\text{Eq. 9})$$

O inventário para emissões móveis realizado por Medeiros *et al.* (2017) utilizou informações como número e tipo de veículos, fatores de emissão e intensidade média do uso de veículos. No ano de 2014, aproximadamente 600.000 veículos automotivos circulavam na

cidade de Manaus (DENATRAN, 2014), apresentando diferentes tipos de combustíveis e seus respectivos fatores de emissões (ANP, 2014). O cálculo das emissões provenientes dos veículos utilizou a metodologia proposta por Rafee *et al.* (2017), que por sua vez, consiste na aplicação de dados observacionais de intensidade de luminosidade noturna obtidos do Satellite Program Operational Linescan System (DMSP-OLS), para calcular o número de veículos para cada ponto de grade e estimar as emissões produzidas por essas fontes, nas quais obedecem a equação 10:

$$E(i, j, k) = \sum_n EF_{k,n} \times A_n \times C_1 \times 10^{C_2 \times N_n(i,j)} + f_n(i, j) \quad (\text{Eq. 10})$$

Em que $EF_{k,n}$ representa o fator de emissão da espécie k para o veículo do tipo n , A_n é a atividade veicular, $N_n(i,j)$ é o índice de luminosidade noturna nos pontos de coordenadas (i,j) , $f_n(i,j)$ é uma função de correção de fundo (para áreas não urbanas) e C_1 e C_2 são constantes ajustáveis em função dos aspectos regionais, que levam em consideração o número de veículos por índice de luminosidade noturna (para o norte do Brasil é 13,8 e para o sul do Brasil é 24,8) (Martins *et al.*, 2010).

4.2. Dados observacionais

Os dados observacionais utilizados no presente estudo são oriundos da campanha do projeto GoAmazon2014/5, em que no decorrer de 24 meses coletou dados em diversos sítios experimentais situados na cidade de Manaus e em seu entorno. Ao longo desse projeto foram realizadas duas campanhas intensivas de experimentos, chamadas de IOP1 (Sigla em inglês para Intensive Operation Period) e IOP2. Os dados de interesse deste trabalho foram coletados durante o IOP1 que ocorreu no período de 1 de fevereiro a 31 de março de 2014 (período chuvoso da região). Dados observacionais de concentração de ozônio (O_3) em superfície utilizados para validação das simulações provêm do sítio experimental em Manacapuru (T3), situado a 70 km vento abaixo de Manaus (latitude 3,2133°S e longitude 60,5987°W). Os dados coletados estão disponibilizados no site ARM (Atmospheric Radiation Measurement), com resolução temporal de 1 segundo. Mais informações podem ser encontradas em Martin *et al.* (2016) e no endereço <https://www.arm.gov/campaigns/amf2014goamazon>.

Além das medidas em superfície, durante a campanha do GoAmazon2014/5 foram utilizados dois aviões para a realização de medidas de variáveis meteorológicas e químicas. O avião G-159 Gulfstream I (G-1) coletou medidas em baixa altitude (em sua maioria dentro da camada limite) enquanto o avião G550 (HALO) realizou voos em altas altitudes. Ambos os

voos realizaram coletas nas duas campanhas intensivas (IOP1 e IOP2). Os dados utilizados nesse trabalho provem do avião G-1 que realizou 16 voos, entre os dias 22 de fevereiro e 23 de março de 2014 durante o IOP1, no entanto apenas alguns dias apresentaram a pluma de poluição da cidade de Manaus (Martin *et al.*, 2016).

4.3. Metodologia

De forma geral, a metodologia utilizada nesse trabalho está descrita na Figura 6. Ela pode ser dividida em três partes gerais. Na parte I, foram realizadas as configurações iniciais do modelo, obtenção de dados e preparação das rodadas. Por outro lado na parte II, foram realizadas as simulações utilizando as condições de contorno de compostos químicos provenientes dos modelos NALROM (padrão do WRF-Chem) e MOZART-4. Essas simulações foram avaliadas utilizando diagramas de caixa e métodos estatísticos obtidos a partir da comparação feita com os resultados obtidos no sítio experimental do GoAmazon2014/5 em Manacapuru – AM (mais detalhes na Seção 4.3.1.). Por fim, na parte III, foram feitas simulações utilizando os mecanismos químicos RADM2 e CBMZ com o intuito de avaliar qual mecanismo melhor representa as concentrações e a distribuição espacial de ozônio para a região de interesse. Para tanto, foram usados diagramas de caixa e métodos estatísticos das comparações com dados do T3 e dados dos voos do G1 (Detalhes podem ser encontrados na Seção 4.3.2.).

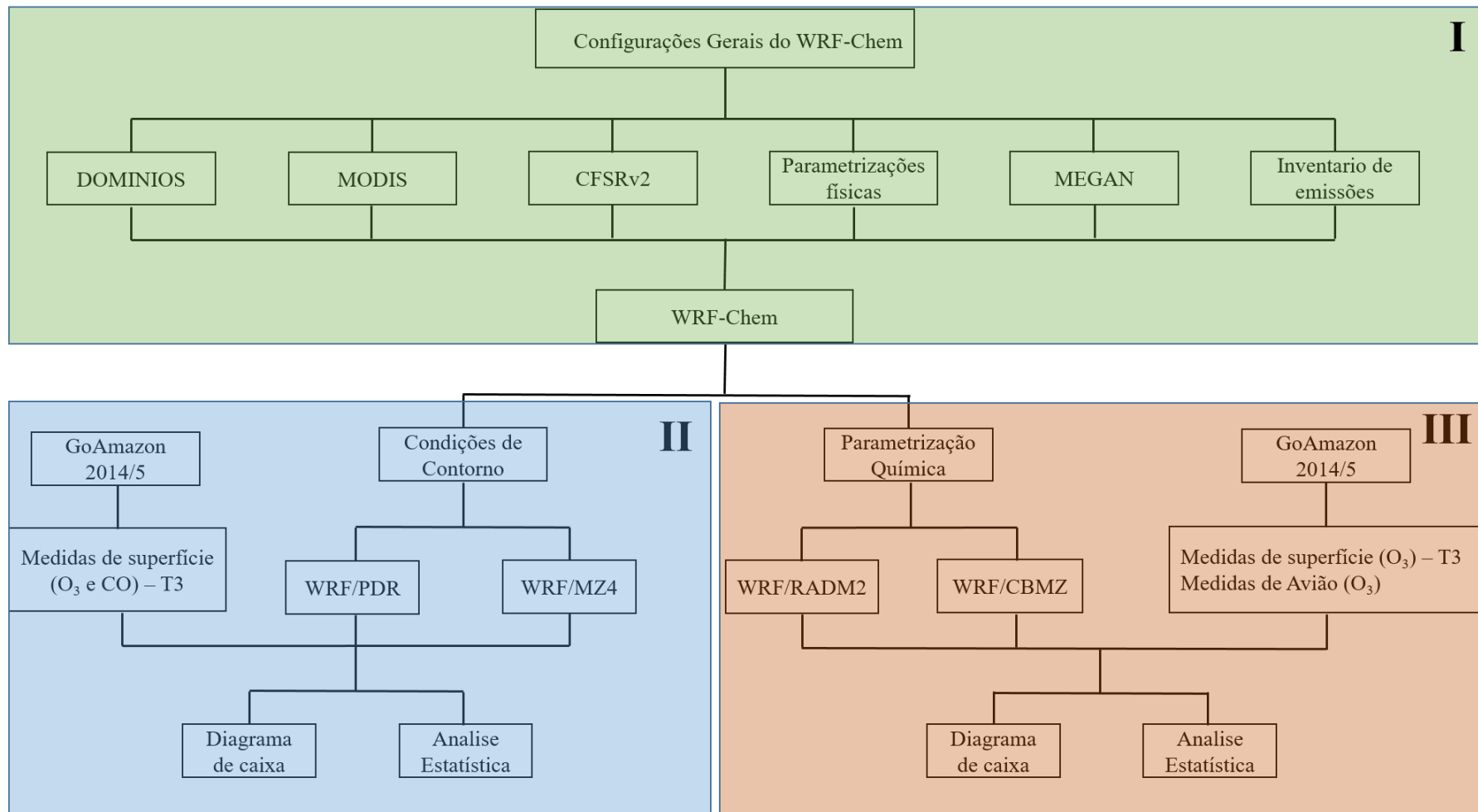


Figura 6- Fluxogramas das etapas da metodologia cumpridas para alcançar os objetivos do presente estudo

4.3.1. Avaliação do uso das condições iniciais e de contorno de compostos químicos provenientes do modelo MOZART-4

Para avaliar o uso de condições iniciais e de contorno do modelo MOZART-4 para a região amazônica foram necessárias as medidas de ozônio coletadas no sítio experimental T3 durante o IOP1 de 2014 (Figura 6 – II). Dessa forma, as simulações foram realizadas entre os dias 1 e 15 de fevereiro de 2014 no intuito de comparar os dados simulados aos dados observados.

Foram realizados dois grupos de simulações: O primeiro grupo será denominado WRF/PDR e utiliza um perfil padrão do WRF-Chem para condições de contorno químicas. Esse perfil é baseado nos resultados do modelo químico numérico NALROM. Por outro lado o segundo grupo de simulações será denominado WRF/MZ4, uma vez que utiliza para condições de contorno químicas os resultados oriundos do modelo numérico químico MOZART-4.

Os dados de condição de contorno química do NALROM estão inclusos no modelo WRF-Chem. Então não foi necessária nenhuma modificação na condição de contorno química do WRF-Chem. Para inserir/modificar os dados do MOZART-4 no WRF-Chem são necessários o pacote do programa *mozbc* e os arquivos de saída do MOZART-4. Esse pacote é disponibilizado no site do NCAR/ACD. Encontra-se nesse pacote diversos *namelists* que correspondem aos diferentes mecanismos químicos do modelo WRF-Chem e programa *mozbc*. O arquivo de saída é disponibilizado no site do NCAR/UCAR (<http://www.acom.ucar.edu/WRF-Chem/mozart.shtml>), no qual pode ser feito o download de acordo com o período de simulação e dimensão da grade. Com a definição do *namelist* do *mozbc* e o mecanismo químico a ser utilizado no WRF-Chem o programa *mozbc* pode ser executado, resultando na realocação de espécies químicas, conversão de unidades e interpolação espacial dos campos químicos.

Ambas as simulações foram realizadas de forma fragmentada, definidas para 92 h e sendo descartadas as primeiras 24h de cada rodada, a fim de minimizar o efeito de spin up, sendo realizadas 5 rodadas para cada grupo de simulação. Totalizando 15 dias de simulação para cada grupo de simulação.

Os dados de saída do modelo para concentração de O₃ tem resolução temporal de 1h. Para a realização da análise temporal calculou-se a média para uma área de 5 pontos de grade ao redor do sítio T3. O conjunto de medidas observacionais coletado durante a campanha do GoAmazon2014/5 foi utilizado para validar o desempenho do modelo. Devido à alta frequência

das medições, foi necessário um tratamento dos dados observados, visto que a resolução temporal de saída do modelo é de 1 h. Para que os dados observados fossem analisados na escala temporal do modelo, foram feitas as médias das medidas no intervalo de 1 hora para ozônio (Eq. 11).

$$[\overline{O_3}] = \frac{\sum_1^n [O_3]_n}{n} \quad (\text{Eq. 11})$$

Em que:

n = número de medidas realizadas em 1 hora.

$[\overline{O_3}]$ = concentração média de ozônio para o intervalo de 1 hora.

$[O_3]_n$ = medida da concentração de ozônio para cada segundo.

Esse conjunto de medidas foi utilizado para validar o desempenho dos dois grupos de simulações (WRF/PDR e WRF/MZ4) realizadas no WRF-Chem. Os métodos estatísticos utilizados para avaliar o desempenho do modelo foram o desvio padrão (σ), desvio médio (MB) e raiz do erro quadrático médio (RMSE), que são métodos recomendados pela WMO (2008). O desvio padrão mede a variabilidade de um parâmetro em torno de sua média. O valor mínimo é zero que indica que não existe variabilidade, ou seja, os valores são todos iguais a média. O desvio padrão (σ) deve ser o mesmo para uma previsão ideal. O_i e P_i são, respectivamente, os valores observados e estimados. As equações 12 e 13 são, respectivamente, o desvio padrão dos dados observados (σ_o) e dos simulados (σ_p).

$$\sigma_o = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (O_i - \overline{O})^2} \quad (\text{Eq. 12})$$

$$\sigma_p = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (P_i - \overline{P})^2} \quad (\text{Eq. 13})$$

O desvio médio (MB) é calculado a partir da média da diferença entre os valores estimados e observados, o seu resultado determina se as simulações superestimam (valor positivo) ou subestimam (valor negativo) as observações, um valor de MB (equação 14) igual a zero indica um modelo perfeito.

$$MB = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (S_i - O_i) \quad (\text{Eq. 14})$$

A raiz do erro quadrático médio (RMSE) é frequentemente usado para medir o erro entre os valores estimados pelos modelos e o valor observado (Eq. 15). O valor ideal é zero que indica maior qualidade dos valores estimados.

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (P_i - O_i)^2} \quad (\text{Eq. 15})$$

4.3.2. Análise de qual mecanismo químico representa melhor as concentrações de poluentes para a região de estudo

Para analisar qual mecanismo químico melhor representa as concentrações de poluentes para a região amazônica foram definidas duas etapas (Figura 6 - III). A primeira etapa consiste em comparar os resultados do modelo com dados coletados em superfície no T3. A segunda etapa é constituída da comparação entre os resultados do modelo com dados coletados durante voos de avião ocorridos durante o IOP1.

Na primeira etapa foram realizadas dois grupos de simulações no WRF-Chem. A simulação WRF/RADM2 que utiliza o mecanismo químico RADM2 e a simulação WRF/CBMZ que utiliza o mecanismo CBMZ, para o período de 1 a 15 de fevereiro de 2014. Nesses casos, foi utilizado o modelo MOZART-4 para condição de contorno química. Os métodos utilizados para validar e analisar o desempenho do modelo para qual mecanismo químico melhor representa a concentração desse poluente foram os mesmos apresentados no item 4.3.1.

Na segunda etapa foram realizadas simulações no WRF-Chem utilizando os mecanismos químicos RADM2 e CBMZ para os dias 11, 12, 13, 14, 16, 17 de março de 2014. As simulações foram definidas para 48 horas, sendo descartadas as primeiras 24 horas a fim de minimizar o efeito de spin-up. Os dados observados utilizados para análise provêm de medidas coletadas durante os voos do avião G1. Tendo em vista as alterações constantes de altitude do avião e a diferença de resolução temporal entre o observado e simulado, os voos foram divididos por trecho, com o objetivo de filtrar apenas os trechos com altitudes entre 500 e 1100 metros e de intervalo de aproximadamente 1 hora, buscando dessa forma maior semelhança entre a resolução temporal e altitude para o modelo e dados observados.

Devido à alta frequência de dados medidos no avião por pontos de grade do modelo, foi necessária a realização do cálculo da média da concentração de ozônio dos dados observados

para cada ponto de grade do modelo (Eq. 16) em que o avião percorreu, para que fosse possível equiparar a resolução temporal e espacial para análise.

$$\left[\overline{AO_3}\right]_{(i,j)} = \frac{\sum^{np} [AO_3]_{np}}{np} \quad (\text{Eq. 16})$$

Em que:

np = número de medidas realizadas em cada ponto de grade.

$\left[\overline{AO_3}\right]_{(i,j)}$ = concentração média de ozônio para cada ponto de grade.

$[AO_3]_{np}$ = medida da concentração de ozônio para o ponto de grade.

A Tabela 1 apresenta os voos utilizados nesse trabalho e suas respectivas informações como dia, trecho, horário inicial, horário final e altura.

Tabela 1- Apresenta as informações de cada voo utilizados nesse estudo.

Voo	Dia	Trecho	Horário Inicial	Horário Final	Altura
Voo 1	Dia 11	Trecho 1	15:12:38	16:00:00	500~650m
Voo 2	Dia 12	Trecho 1	18:00:00	19:00:00	500~650m
Voo 3	Dia 12	Trecho 2	19:00:00	19:29:44	500~650m
Voo 4	Dia 13	Trecho 1	14:14:00	15:00:00	500~650m
Voo 5	Dia 13	Trecho 2	15:00:01	16:00:00	500~650m
Voo 6	Dia 13	Trecho 3	16:00:01	17:00:00	1100m
Voo 7	Dia 14	Trecho 1	14:17:07	15:00:00	500~650m
Voo 8	Dia 14	Trecho 2	15:00:01	15:24:37	500~650m
Voo 9	Dia 16	Trecho 1	14:38:18	15:00:00	500~650m
Voo 10	Dia 16	Trecho 2	15:00:01	15:49:08	500~650m
Voo 11	Dia 17	Trecho 1	16:23:11	17:00:00	500~650m
Voo 12	Dia 17	Trecho 2	17:00:01	17:31:31	500~650m

As simulações WRF/CBMZ e WRF/RADM2 foram comparadas com os voos apresentados na Tabela 1. Na busca para descobrir qual mecanismo melhor representa as concentrações dos poluentes foram selecionados o nível vertical do modelo que corresponde à uma altura próxima do voo do avião. Para os voos de 500~600 metros de altitude o nível vertical do modelo foi o nível 20, que corresponde a 753 metros de altura. Para o voo de 1100 metros o nível vertical do modelo foi o 22, que corresponde a 1261 metros. Para as análises realizadas adotou-se o diagrama de caixa (boxplot) onde é possível analisar diversas características, dentre

elas, posição, dispersão, assimetria e valores extremos do conjunto de dados (Costa, 2015). As análises estatísticas realizadas para a avaliação dos resultados obtidos nesta seção foram as mesmas análises descritas na seção 4.3.1. De forma geral, a metodologia seguida por este estudo segue as etapas apresentadas de forma resumida na figura 6.

5. Resultados

A seguir serão apresentados os resultados obtidos a partir das simulações realizadas e das análises estatísticas do modelo e dos dados observados. Os resultados serão subdivididos em dois grupos, de acordo com os objetivos específicos descritos previamente.

5.1. Uso de condições de contorno de compostos químicos.

Inicialmente, apresenta-se a discussão acerca da importância do uso de condições iniciais e de contorno dos compostos químicos do modelo MOZART-4, através de diagrama de caixa e análises estatísticas entre medidas coletadas pela campanha GoAmazon2014/5 e valores estimados pelo modelo WRF-Chem.

5.1.1. Avaliação de condições de contorno para ozônio.

A variabilidade das concentrações de ozônio entre os dias 1 e 15 de fevereiro de 2014, é apresentada na Figura 7, com os diagramas de caixa, em que cada caixa representa o total de valores diários de ozônio para a cidade de Manacapuru (T3). A Figura 7a contém as concentrações de ozônio para a simulação WRF/PDR, enquanto a Figura 7b apresenta as concentrações de ozônio para a simulação WRF/MZ4. Por fim, a Figura 7(c) apresenta as medidas de ozônio observadas em Manacapuru (T3). Observou-se que os valores de ozônio na simulação do grupo WRF/PDR são, em média, maiores do que os encontrados na simulação do grupo WRF/MZ4 e nos observados em T3. As medianas apresentam valores acima de 20 ppb nos dias 5, 6, 7, 8, 12 e 13, fato que não ocorreu nos outros dois conjuntos de dados. Ainda, em todos os dias avaliados o quartil superior superou 20 ppb. Por outro lado, os valores simulados usando as condições iniciais e de contorno do modelo MOZART-4 e as medidas observadas (Figuras 7(b) e 7(c), respectivamente) apresentam medianas abaixo de 20 ppb. Em geral, por se tratar do período chuvoso para a região, em que ocorre menor incidência de radiação solar devido ao aumento de nebulosidade e a remoção úmida de precursores de ozônio, não se observa uma alta variabilidade de ozônio, com valores médios comparáveis ao que se espera da atmosfera limpa para a região.

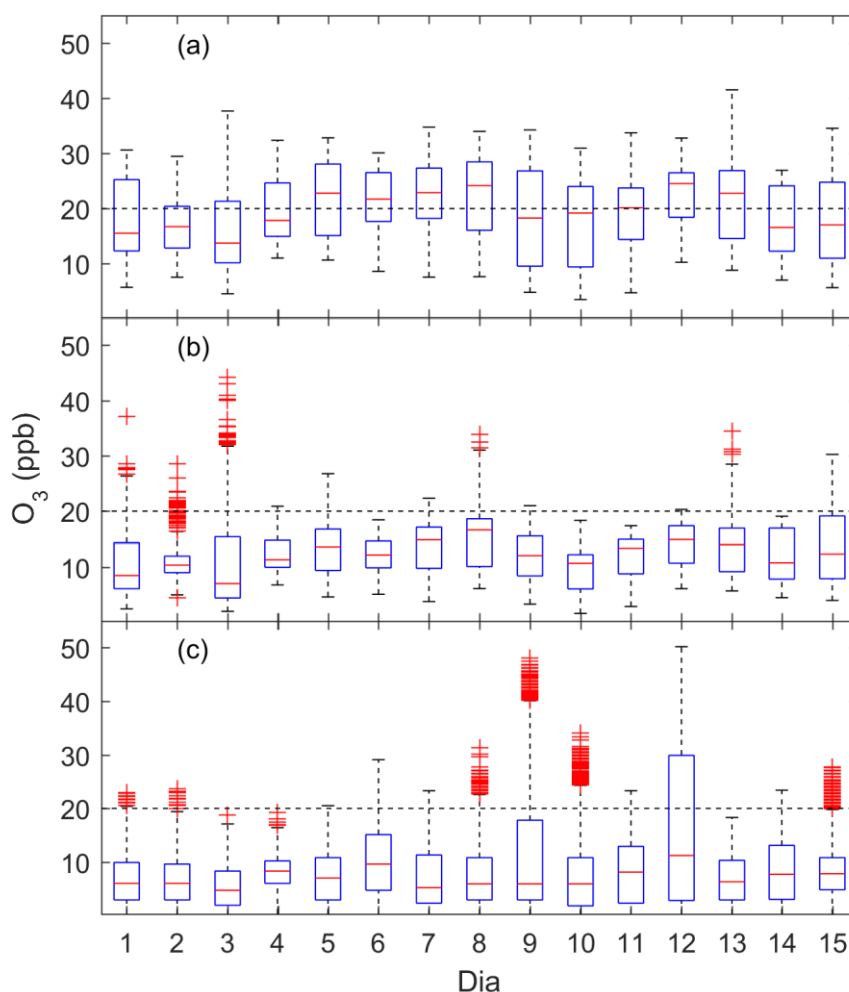


Figura 7- Diagramas de caixa das concentrações de ozônio em superfície para Manacapuru (T3) para os dias 1 a 15 de fevereiro de 2014. (a) representa as simulações realizadas com o WRF/PDR, (b) WRF/MZ4, e (c) os dados observados no GoAmazon2014/5.

Para avaliar de forma quantitativa o desempenho das simulações realizadas, apresentam-se na Tabela 2, os indicadores estatísticos de comparações entre as simulações WRF/PDR, WRF/MZ4 e os dados observados. As simulações WRF/MZ4 e WRF/PDR apresentaram valores positivos de desvios médios, mostrando que o modelo em geral superestima as concentrações de ozônio em superfície no T3. No entanto, o uso das condições iniciais e de contorno de compostos químicos favorece uma melhor performance das simulações do WRF-Chem, uma vez que o desvio médio (MB) e a raiz do erro quadrático médio (RMSE) da simulação WRF/MZ4 apresentarem menores valores (4,06 e 4,78 ppb, respectivamente) do que a simulação com o WRF/PDR (11,27 e 11,57 ppb, respectivamente), em relação aos dados observados. Essas análises reforçam o que foi apresentado na Figura 7, onde os valores médios das concentrações diárias de ozônio do caso WRF/MZ4 apresenta melhor desempenho para estimar a concentração desse gás na área de estudo.

Tabela 2- Testes estatísticos dos valores médios diários de concentração de ozônio entre as simulações (WRF/PDR e WRF/MZ4) e as medidas em Manacapuru (T3) no período de 1 a 15 de fevereiro de 2014.

Testes Estatísticos	WRF/PDR	WRF/MZ4
Desvio Padrão (ppb)	2,37	1,64
MB (ppb)	11,27	4,06
RMSE (ppb)	11,57	4,78

A Figura 8 apresenta o diagrama de caixa para o ciclo diurno de ozônio dos dias 1 a 15 de fevereiro de 2014 em Manacapuru (T3), em que cada caixa apresenta todo o conjunto de dados de cada hora do dia. Esse gráfico apresenta as concentrações de ozônio das simulações WRF/PDR (a), WRF/MZ4 (b) e das medidas observadas em Manacapuru (T3) (c). De modo geral, é possível observar que ambas as simulações representam o comportamento médio do ciclo diurno do ozônio, o qual é caracterizado por altas concentrações no período de fotoquímica. Em especial nesse período, destaca-se o grupo WRF/MZ4, apresentando valores médios de ozônio mais próximos aos observados do que o grupo WRF/PDR.

Nota-se no ciclo diurno do ozônio, que as concentrações menores medidas em Manacapuru (T3) ocorreram entre as horas 24 e 12 UTC (20 h às 8 h Local), esse mesmo comportamento foi encontrado nas simulações, porém em magnitudes de concentrações diferentes. Para o intervalo de 13 a 23 horas UTC (9 h às 19 h Local), o ozônio apresentou maiores concentrações tanto nas medidas em superfície (T3), aproximadamente 13 ppb, quanto nas estimadas pelo WRF/PDR e WRF/MZ4, que apresentaram valores médios de 25 ppb e 16 ppb, respectivamente. Observa-se que a simulação WRF/MZ4 apresentou em seus resultados ligeira superestimava dos valores de concentração de ozônio, quando comparados aos medidos em superfície. Ainda, a simulação com WRF/PDR apresentou uma maior superestimação, quase duas vezes a concentração de ozônio observada em Manacapuru (T3). Em geral, pode-se observar que o modelo consegue capturar o ciclo diurno de ozônio para a região de interesse. Entretanto, as magnitudes variam entre os dois grupos simulados, com superestimação em ambas as simulações.

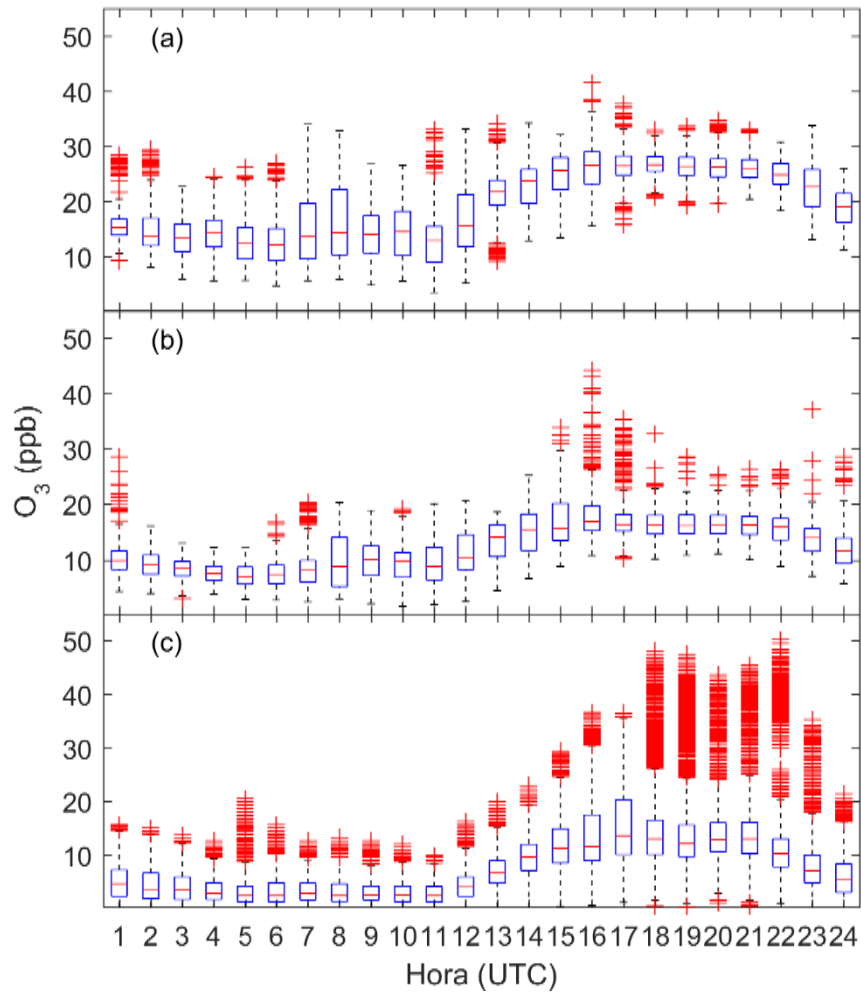


Figura 8- Diagramas de caixa do ciclo diurno de concentração de Ozônio para Manacapuru (T3) para os dias 1 a 15 de fevereiro. (a) representa as simulações realizadas com o WRF/PDR; (b) representa as simulações realizadas com o WRF/MZ4 e (c) representa os dados observados no GoAmazon2014/5.

A Tabela 3 apresenta os resultados dos métodos estatísticos aplicados aos valores médios do ciclo diurno de ozônio dos dias 1 a 15 de fevereiro de 2014, entre as simulações WRF/PDR e WRF/MZ4, e as medidas em Manacapuru (T3). O desvio padrão para as simulações WRF/PDR e WRF/MZ4 foi de 5,43 ppb e 3,64 ppb, respectivamente. As simulações WRF/MZ4 e WRF/PDR apresentaram valores positivos de desvios médios (MB) (11,70 ppb e 4,50 ppb, respectivamente), mostrando que o modelo superestima as concentrações de ozônio no T3. O RMSE do WRF/PDR foi de 11,80 ppb e do WRF/MZ4 foi de 4,86 ppb, indicando uma menor diferença entre os valores estimados pelo WRF/MZ4 e os dados observados. Esses resultados apontam que a simulação do WRF-Chem que utilizou o modelo MOZART-4, para as condições de contorno química, apresentou menores erros na estimativa do ozônio em superfície com relação a simulação do WRF-Chem, que utilizou o modelo NALROM para as condições de contorno química.

Tabela 3- Testes estatísticos para o ciclo diurno concentração de Ozônio entre as simulações de com o WRF/PDR e WRF/MZ4 e as medidas em Manacapuru (T3) no período de 1 a 15 de fevereiro de 2014.

Testes Estatísticos	WRF_PDR	WRF_MZ4
Desvio Padrão (ppb)	5,43	3,64
MB (ppb)	11,7	4,50
RMSE (ppb)	11,8	4,86

Com o intuito de avaliar o desempenho do modelo apenas nos horários entre 16 e 20 UTC, onde há maior formação de ozônio a partir das reações fotoquímicas que ocorrem na atmosfera devido a maior disponibilidade de radiação solar, foi elaborada a Figura 9. Ela apresenta os diagramas de caixa da concentração de ozônio para esses horários entre os dias 1 e 15 de fevereiro, onde a Figura 9(a) apresenta o diagrama de caixa para a simulação WRF/PDR, a Figura 9(b) representa a simulação WRF/MZ4 e a figura 9(c) apresenta o diagrama de caixa para os dados observados em Manacapuru (T3). Os resultados obtidos a partir da avaliação dos valores da mediana e dos quartis mostram que o modelo WRF-Chem apresenta melhor desempenho com o uso do modelo MOZART-4 para condições de contorno de compostos químicos, em detrimento do uso dos dados padrão do WRF-Chem. Todos os valores da mediana e dos quartis inferiores e superiores estão abaixo de 20 ppb de ozônio nas Figuras 9b e 9c, e o contrário (todos os valores estão acima de 20 ppb) é encontrado na Figura 9a.

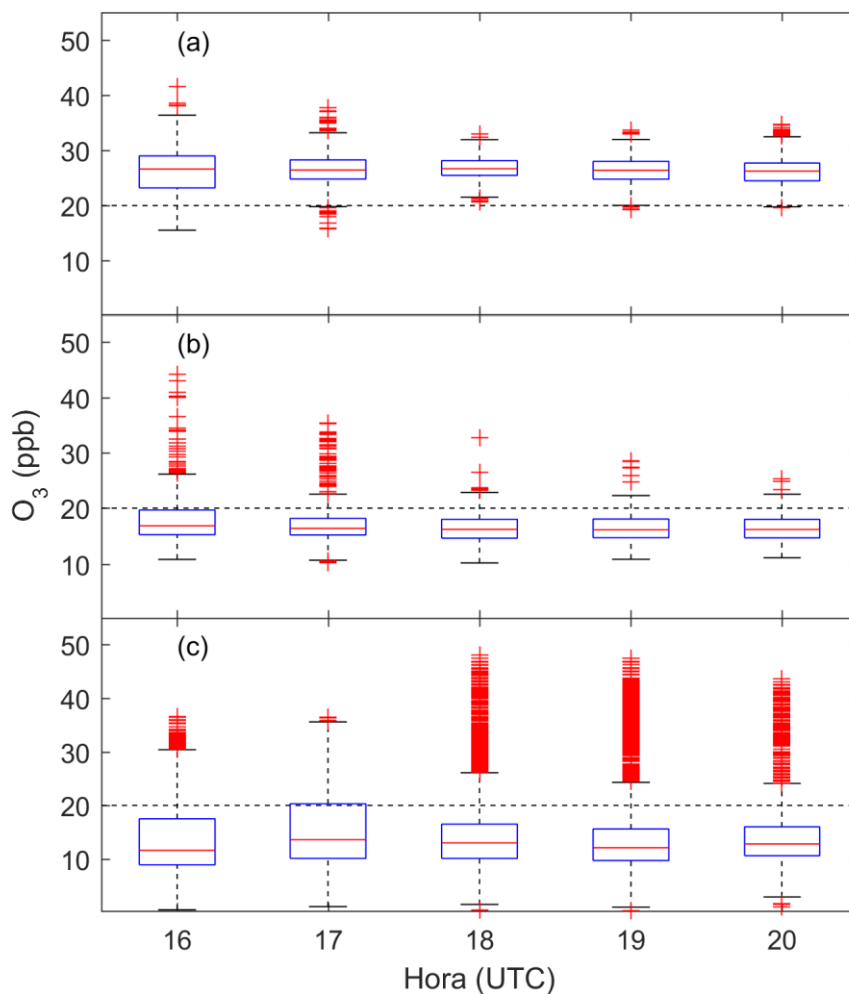


Figura 9- Diagramas de caixa para os horários de máxima fotoquímica para concentração de ozônio para Manacapuru (T3) para os dias 1 a 15 de fevereiro. (a) representa as simulações realizadas com o WRF/PDR; (b) representa as simulações realizadas com o WRF/MZ4 e (c) representa os dados observados no GoAmazon2014/5.

Essa análise é confirmada a partir dos índices estatísticos encontrados na Tabela 4. Tanto o RMSE quanto o MB são de cinco a seis vezes maiores na comparação entre WRF/PDR e observado do que na comparação entre WRF/MZ4 e observado. Ainda, o desvio padrão para a simulação com MOZART-4 se assemelha ao desvio encontrado nos dados observados no sítio T3.

Tabela 4- Testes estatísticos para os horários de máxima fotoquímica entre as simulações de ozônio obtidas do WRF/PDR e WRF/MZ4 e as medidas de concentração de ozônio para Manacapuru (T3) para os dias 1 a 15 de fevereiro

Testes Estatísticos	WRF_PDR	WRF_MZ4
Desvio Padrão (ppb)	0,29	0,92
MB (ppb)	11,55	2,06
RMSE (ppb)	11,56	2,43

Para uma análise mais detalhada dos índices estatísticos encontrados nas comparações entre as simulações realizadas e os dados observados, foi elaborada a Tabela 5, contemplando os índices para cada dia simulado. Os resultados descritos nesta tabela corroboram o comportamento encontrado, do ponto de vista médio nas tabelas anteriores. De maneira geral, os valores de RMSE e MB são maiores quando utilizado o WRF/PDR, com valores em sua maioria acima de 10 ppb. No entanto, os dias 9 e 12 de fevereiro foram atípicos como pode-se observar na Figura 7, nos quais os níveis de ozônio em superfície foram mais elevados do que os valores observados nos demais dias. Essas concentrações podem estar associadas aos processos de formação de ozônio a partir de emissões de fontes locais de precursores, como por exemplo, uma queimada local.

Tabela 5- Testes estatísticos para os dias entre 1 e 15 de fevereiro para os horários de máxima fotoquímica entre as simulações (WRF/PDR e WRF/MZ4) e as medidas em superfície de concentração de ozônio para Manacapuru (T3).

Dia	Simulação	Desvio Padrão (ppb)	MB (ppb)	RMSE (ppb)
1 de Fevereiro	WRF/PDR	0,69	14,70	14,79
	WRF/MZ4	0,49	3,52	4,32
2 de Fevereiro	WRF/PDR	1,54	9,74	9,83
	WRF/MZ4	2,81	2,96	5,05
3 de Fevereiro	WRF/PDR	5,19	16,97	17,62
	WRF/MZ4	5,80	14,02	15,10
4 de Fevereiro	WRF/PDR	2,10	17,63	17,83
	WRF/MZ4	0,81	6,89	7,05
5 de Fevereiro	WRF/PDR	1,60	19,63	19,67
	WRF/MZ4	1,77	6,36	6,48
6 de Fevereiro	WRF/PDR	0,70	9,25	9,44
	WRF/MZ4	0,82	-2,51	2,98
7 de Fevereiro	WRF/PDR	2,20	14,33	14,68
	WRF/MZ4	1,76	2,34	3,59
8 de Fevereiro	WRF/PDR	1,42	15,15	16,14
	WRF/MZ4	1,59	3,80	6,44
9 de Fevereiro	WRF/PDR	0,95	-3,61	7,48
	WRF/MZ4	1,85	-13,13	14,26
10 de Fevereiro	WRF/PDR	2,21	10,15	11,48
	WRF/MZ4	0,45	-2,72	4,54
11 de Fevereiro	WRF/PDR	3,17	9,85	10,07
	WRF/MZ4	0,64	0,44	2,31
12 de Fevereiro	WRF/PDR	1,00	-3,50	7,86
	WRF/MZ4	0,77	-12,34	13,77
13 de Fevereiro	WRF/PDR	3,13	16,24	16,58
	WRF/MZ4	3,52	7,17	8,06

14 de Fevereiro	WRF/PDR	0,98	10,36	10,56
	WRF/MZ4	0,88	3,19	3,86
15 de Fevereiro	WRF/PDR	2,53	17,14	17,27
	WRF/MZ4	3,09	11,71	11,97

A partir das análises realizadas até o momento, pode-se observar que o uso do MOZART-4 melhora de maneira significativa a simulação das concentrações de ozônio em detrimento das simulações WRF/PDR. Existem algumas razões que podem ser responsáveis por essa diferença entre as duas condições de contorno de compostos químicos considerados nesse estudo, dentre as quais destacam-se:

As simulações WRF/PDR utilizaram para a condição de contorno química os resultados das simulações do modelo NALROM, as quais foram realizadas para o hemisfério norte em latitudes médias e em condições ambientais limpas. Uma característica importante dessa condição de contorno química é que seus perfis verticais são constantes, ou seja, não variando no tempo e no espaço (Liu *et al.*, 1996; Tuccella *et al.*, 2012). Estudos realizados no hemisfério norte utilizando o modelo WRF-Chem e o modelo NALROM como condições de contorno mostram que o uso do NALROM subestima os valores de ozônio para a região. O estudo de Ritter *et al.* (2013) apontou que as estimativas de ozônio com essa configuração, subestimou as concentrações médias em cerca de 10 ppb. Os resultados encontrados por Tuccella *et al.* (2012), indicam que as estimativas do modelo WRF-Chem para concentrações médias de ozônio no ano de 2007, são subestimadas em aproximadamente 1,4 ppb, e que para valores máximos diários essa subestimação é de aproximadamente 4%. O autor relaciona essa característica ao fato das condições de contorno químicas do modelo NALROM serem estáticas.

Para o hemisfério Sul, estudos que usam o WRF-Chem e o modelo NALROM para condição de contorno química, apontam característica diferente na estimativa do ozônio, posto que para essas latitudes o ozônio simulado tendeu a ser superestimado. Por outro lado estudo realizado na cidade de São Paulo por Calderón (2015), para avaliação da qualidade das estimativas do modelo WRF-Chem com o NALROM, para diferentes compostos químicos na atmosfera, mostrou que houve uma superestimação dos valores de concentração de ozônio, apresentando um desvio médio entre 5 e 18 ppb. Observam-se nas figuras 7, 8 e 9 que os resultados obtidos representam tendência semelhante aos resultados apontados por Calderón (2015). O presente estudo mostra que para valores diários e diurnos, a simulação WRF/PDR apresentou valores de concentração de ozônio acima do medido em superfície (T3),

superestimando em aproximadamente 11 ppb os valores observados. Esta superestimação pode estar relacionada às condições de contorno química provenientes do modelo NALROM serem resultados de simulações realizadas no hemisfério norte, o qual apresenta características diferentes do hemisfério sul, dentre as quais citam-se o maior número de continentes, maior densidade populacional, maior desenvolvimento industrial e, por conseguinte, montante mais elevado de emissões de poluentes.

Outra possível razão, é o fato das simulações WRF/MZ4 utilizarem para condição de contorno química os resultados oriundos do MOZART-4. Os resultados descritos para valores diários (Figura 7) e para o ciclo diurno de ozônio (Figura 8) mostram que a utilização do MOZART-4 no modelo WRF-Chem faz com que os valores médios de ozônio fiquem próximos aos observados. Estudo semelhante foi realizado para a cidade de São Paulo por Calderón (2015) utilizando o padrão do WRF-Chem (NALROM) e o modelo MOZART-4 durante três períodos. Para o período de 29 de outubro a 4 de novembro de 2013, os testes estatísticos apontam o desvio médio da simulação com o MOZART-4 de 7,96 ppb, e para a condição de contorno padrão (NALROM) o valor foi 8,86 ppb e o RMSE foi de 12,5 ppb e 13,3 ppb, respectivamente. Os resultados do presente estudo vão ao encontro do realizado por Calderón (2015), uma vez que a utilização do modelo MOZART-4 permitiu uma melhor estimativa de ozônio para a região amazônica. Analisando o desvio médio calculado, observa-se que para os valores diários (Tab. 2) e ciclo diurno (Tab. 3) para a WRF/PDR o encontrado foi de 11 ppb e para WRF/MZ4 foi de 4 ppb. Isso indica que para a estimativa de ozônio na região amazônica, o uso dessa nova condição de contorno trouxe um ganho para o desempenho do modelo WRF-Chem, nas estimativas de concentração desse poluente.

É possível sintetizar as razões pelas quais as simulações WRF-MZ4 apresentaram um melhor desempenho na representação das concentrações de ozônio para a região, a saber. a) Diferentemente do apresentado no NALROM, as condições de contorno dos compostos químicos apresentados pelo modelo MOZART-4 apresentam um padrão dinâmico, ou seja, a cada 6 horas os valores de concentrações e a distribuição espacial dos compostos químicos são atualizados, ajudando na melhor representação da variabilidade do poluente considerado. b) O modelo MOZART-4 realiza simulações e, por conseguinte, fornece concentrações para todo o globo e não apenas para o hemisfério norte (fato observado no NALROM). Esse desempenho do WRF/MZ4 também está relacionado com o fato do modelo MOZART-4 apresentar resultados para todo o globo, isto é, o modelo fornece os dados de condições de contorno química dependendo da região de interesse do estudo. Como mencionado anteriormente, as

concentrações médias de poluentes apresentam significativas diferenças entre os hemisférios do globo, portanto faz-se necessário o uso de produtos regionalizados para o local estudado. c) Nessa linha, destaca-se ainda que a região metropolitana de Manaus está localizada no centro da maior floresta tropical do mundo. As plantas, em particular as árvores, emitem uma quantidade considerável de compostos orgânicos voláteis (COVB) (Calfapietra *et al.*, 2013). E para essas características é importante considerar as emissões de compostos orgânicos voláteis biogênicos (COVB) (Guenther, 2006). Então, para estimativa de fontes de COVB o modelo MOZART-4 utiliza o modelo MEGAN, o qual representa satisfatoriamente as emissões de isopreno e monoterpreno (compostos fundamentais na formação de ozônio troposférico) para a região amazônica (Emmons *et al.*, 2010). Esse fato implica em uma melhora no cálculo das concentrações de ozônio, tendo em vista que a relação entre as concentrações desses compostos com o NO_x é fundamental para a produção de ozônio (Martin *et al.*, 2010; Medeiros *et al.*, 2017).

5.2. Avaliação de mecanismos químicos

A seguir, serão apresentados os resultados obtidos a partir de simulações para o ozônio realizadas utilizando dois mecanismos químicos diferentes: o mecanismo RADM2 e o mecanismo CBMZ. Esse grupo de resultados é subdividido em dois: a) inicialmente será apresentada a comparação entre as rodadas do modelo, utilizando os dois mecanismos diferentes, e os dados de superfície observados no sítio experimental do GoAmazon2014/5, para o período de 1 a 15 de fevereiro. Essa análise busca avaliar a variação temporal nas concentrações de ozônio de um ponto específico (5.2.1); b) Em seguida, será apresentada a comparação entre as rodadas do modelo em dias específicos, correspondentes aos voos realizados pelo avião G1, ainda durante o IOP1 do projeto GoAmazon2014/5 (5.2.2). É importante salientar que todas as simulações realizadas nessa segunda etapa de resultados (seção 5.2.) foram feitas utilizando como condições iniciais e de contorno o modelo químico MOZART-4, uma vez que foi observado na seção 5.1.1 ser o que melhor representou as concentrações de ozônio para a região de estudo.

5.2.1. Análise de ozônio para Manacapuru (T3)

Inicialmente, apresentam-se os resultados acerca da avaliação dos mecanismos químicos do WRF-Chem para este estudo, através de diagramas de caixa e análises estatísticas entre medidas coletadas pela campanha do GoAmazon2014/5 e os valores das simulações numéricas.

A Figura 10 apresenta os diagramas de caixa da concentração diária de ozônio para os dias 1 a 15 de fevereiro de 2014, para as simulações WRF/CBMZ (a), WRF/RADM2 (b) e também para as medidas de ozônio em Manacapuru (T3) (c). De maneira geral, observa-se um comportamento similar nos valores médios de concentração de ozônio das simulações WRF/CBMZ (a) e WRF/RADM2 (b). Esses resultados indicam ainda uma superestimativa dos valores observados, em que a simulação WRF/RADM2 apresenta valores mais elevados de ozônio em comparação a WRF/CBMZ

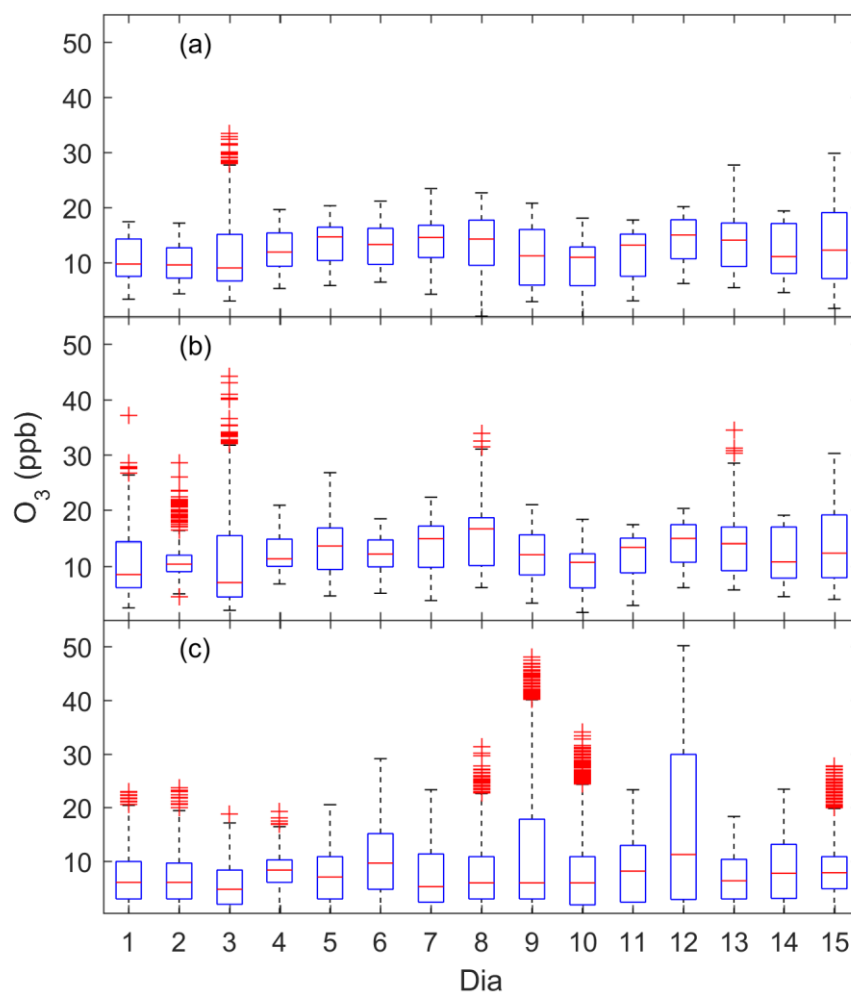


Figura 10- Diagramas de caixas dos valores diários de concentração de ozônio para Manacapuru (T3). (a) representa as simulações realizadas com o WRF/CBMZ, WRF/RADM2 representado no painel (b), e por fim os dados observados no GoAmazon2014/5 em (c).

Isso é confirmado nos resultados descritos na Tabela 6, a qual apresenta os testes estatísticos para os valores diários de concentração de ozônio entre as simulações WRF/CBMZ e WRF/RADM2. Para o grupo WRF/RADM2 o desvio padrão foi de 1,64 ppb, o desvio médio

(MB) foi de 4,06 ppb e o RMSE foi de 4,78 ppb. A simulação WRF/CBMZ apresenta o desvio padrão de 1,48 ppb, desvio médio (MB) de 4,01 ppb, e RMSE de 4,68 ppb. Nota-se que os resultados desses testes apontam uma semelhança entre o desempenho da simulação do WRF-Chem que utiliza o mecanismo RADM2 e o mecanismo CBMZ, para a estimativa dos valores diários de contração de ozônio para Manacapuru (T3).

Tabela 6- Testes estatísticos para os valores diários entre as simulações de ozônio obtidas do WRF/CBMZ e WRF/RADM2 e as medidas de concentração de ozônio para Manacapuru (T3) para os dias 1 a 15 de fevereiro

Testes Estatísticos	WRF/CBMZ	WRF/RADM2
Desvio Padrão (ppb)	1,48	1,64
MB (ppb)	4,01	4,06
RMSE (ppb)	4,68	4,78

Foi avaliado ainda na Figura 11 os diagramas de caixa para o ciclo diurno (UTC) de ozônio dos dias 1 a 15 de fevereiro de 2014 em Manacapuru (T3). Nessa figura, encontram-se os diagramas de caixa para as concentrações de ozônio para as simulações WRF/CBMZ (a) e WRF/RADM2 (b). Também nesse gráfico, encontra-se o diagrama de caixa para as concentrações de ozônio das medidas observadas em Manacapuru (T3) (c). De maneira geral, observa-se nesse gráfico que as duas simulações representam o ciclo diurno de ozônio para a área de estudo. Nota-se também que os resultados as simulações WRF/RADM2 e WRF/CBMZ apresentam concordância na estimativa de concentração de ozônio. No entanto, as diferenças entre as simulações são sutis, sendo observadas basicamente na quantidade de valores máximos e em suas magnitudes. Apesar dessas diferenças, fica claro que ambos os mecanismos conseguem capturar o ciclo diurno observado do ponto de vista médio. Esses resultados apontam que há uma semelhança entre as duas simulações, fato também visto na Tabela 7.

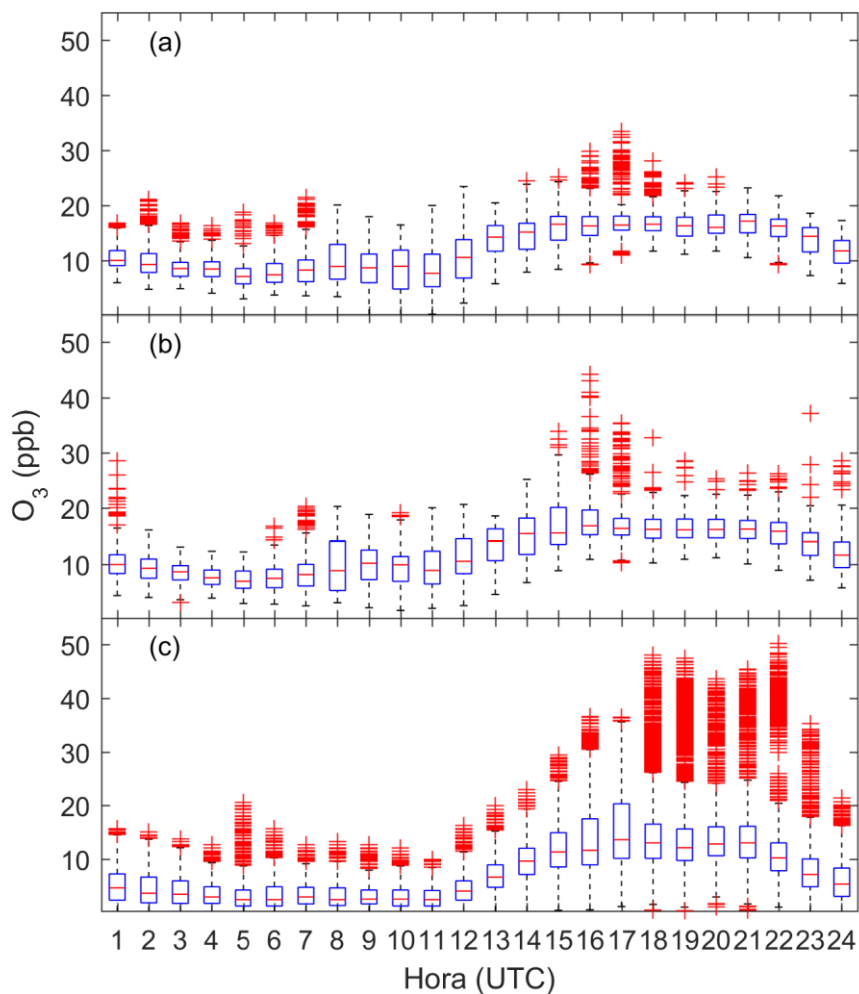


Figura 11- Diagramas de caixa do ciclo diurno de concentração de Ozônio para Manacapuru (T3) para os dias 1 a 15 de fevereiro. (a) representa as simulações realizadas com o WRF/CBMZ, WRF/RADM2 representado no painel (b), e por fim os dados observados no GoAmazon2014/5 em (c).

A Tabela 7 apresenta os resultados dos testes estáticos para as simulações WRF/CBMZ e WRF/RADM2, para valores médios do ciclo diurno de ozônio, para os dias 1 a 15 de fevereiro de 2014 em Manacapuru (T3). De forma geral, essa tabela mostra que as duas simulações apresentam um desempenho similar, mas com um melhor desempenho na simulação do WRF-Chem com o mecanismo químico CBMZ, para estimativa do ozônio em Manacapuru (T3). O desvio padrão para as simulações WRF/CBMZ e WRF/RADM2 foi de 3,57 ppb e 3,64 ppb, respectivamente. O desvio médio (MB) encontrado para as duas simulações foi de 4,46 ppb e 4,51 ppb, indicando uma superestimativa dos valores observados, respectivamente. O RMSE do WRF/CBMZ foi de 4,75 ppb e do WRF/RADM2 foi de 4,86 ppb em ambos os casos.

Tabela 7- Testes estatísticos para o ciclo diurno entre as simulações de ozônio obtidas do WRF/CBMZ e WRF/RADM2 e as medidas de concentração de ozônio para Manacapuru (T3) para os dias 1 a 15 de fevereiro.

Testes Estatísticos	WRF/CBMZ	WRF/RADM2
Desvio Padrão (ppb)	3,57	3,64
MB (ppb)	4,46	4,51
RMSE (ppb)	4,75	4,86

A Figura 12 apresenta os diagramas de caixa das concentrações de ozônio para as simulações WRF/CBMZ (a), e WRF/RADM2 (b) e para as medidas observadas de ozônio em Manacapuru (T3) (c), em relação aos horários de máxima fotoquímica, para os dias 1 a 15 de fevereiro. De forma geral, nota-se a concordância das duas simulações para os valores de concentração de ozônio nos horários de 16, 17, 18, 19 e 20 horas (UTC). Isso mostra, assim como discutido na Seção 5.1, que o modelo apresenta uma boa concordância com os dados observados, em especial para os horários de máxima fotoquímica. Vê-se ainda que não há diferenças significativas entre os dois mecanismos químicos avaliados. É possível observar uma quantidade significativa de valores máximos (outliers) associados ao grupo de dados observados (em especial entre as horas 18 e 20), fato que não se repete entre os grupos simulados. Uma possível explicação está na diferença entre as resoluções espacial e temporal entre simulação e observação. Nas simulações, resultados compilados em cada diagrama de caixa apresentam os dados contidos em uma área que engloba 25 pontos de grade do modelo em torno do T3, em uma hora. Por outro lado os dados observados correspondem aos dados medidos em um ponto sobre o T3 a cada 1s. Portanto, algumas flutuações nas concentrações de ozônio observadas podem não ser captadas nas simulações. Entretanto, é importante observar que, do ponto de vista médio, ambos os grupos simulados representam bem as concentrações à superfície de ozônio para os horários de máxima fotoquímica.

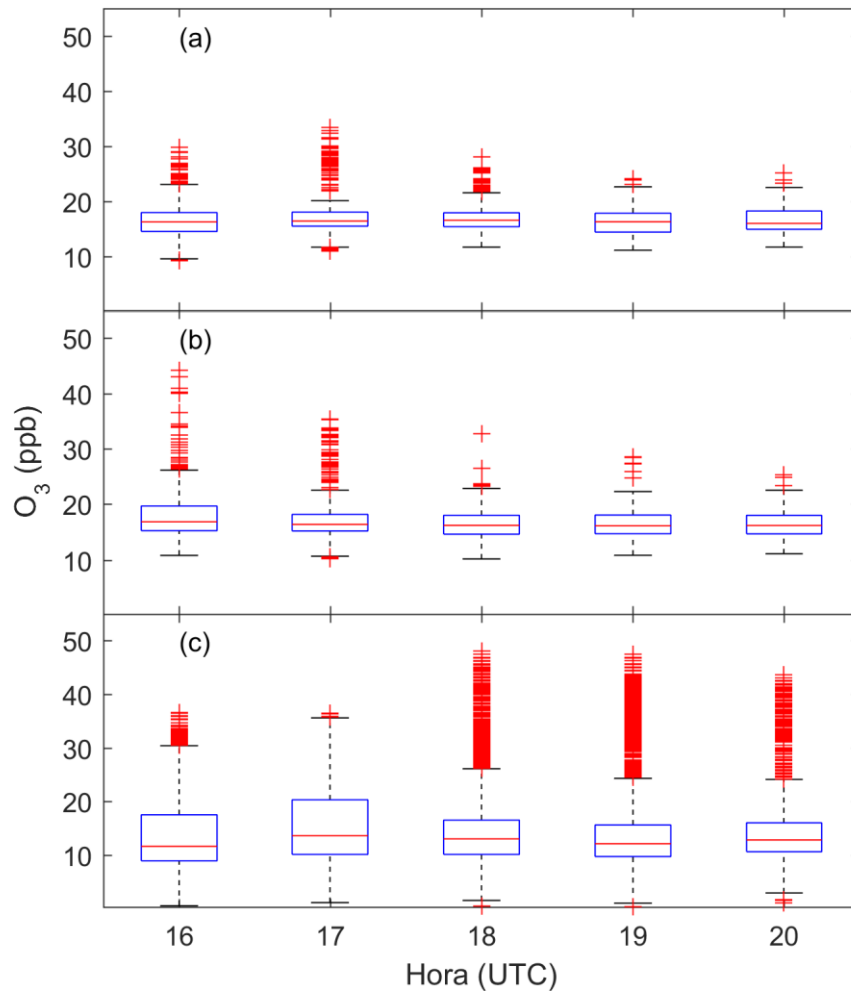


Figura 12- Diagramas de caixa dos horários da fotoquímica para a região de concentração de Ozônio para Manacapuru (T3) para os dias 1 a 15 de fevereiro. (a) representa as simulações realizadas com o WRF/CBMZ, (b) WRF/RADM2 e (c) por fim os dados observados no GoAmazon2014/5.

A Tabela 8 apresenta os testes estatísticos para os horários de máxima fotoquímica do período de estudo. Observa-se de forma geral, que ocorre uma melhora nos resultados desses testes estatísticos, para esses horários de máxima fotoquímica, indicando que as simulações WRF/CBMZ e WRF/RADM2 apresentam boa concordância na estimativa das concentrações máximas de ozônio para Manacapuru (T3). As simulações WRF/RADM2 e WRF/CBMZ mostram o valor do desvio padrão de 0,92 ppb e 0,51 ppb, respectivamente. Para o desvio médio (MB) o valor encontrado para WRF/RADM2 foi de 2,06 ppb e o RMSE de 2,43 ppb. A simulação do WRF-Chem, que utiliza o mecanismo químico CBMZ, apresenta uma melhora no desvio médio (MB) e RMSE, com valores de 1,95 ppb e 2,02 ppb, respectivamente.

Tabela 8- Testes estatísticos entre as simulações de ozônio obtidas do WRF/CBMZ e WRF/RADM2 e as medidas de concentração de ozônio para Manacapuru (T3) nos dias 1 a 15 de fevereiro para os horários de máxima fotoquímica.

Testes Estatísticos	WRF/CBMZ	WRF/RADM2
Desvio Padrão (ppb)	0,51	0,92
MB (ppb)	1,95	2,06
RMSE (ppb)	2,02	2,43

5.2.2. Análise de ozônio para as medidas de voos.

Na segunda parte de resultados é apresentada a avaliação do uso dos mecanismos químicos CBMZ e RADM2 usando os dados de voos realizados durante o IOP1, do GoAmazon2014/5. Foram selecionados quatro voos onde o avião sobrevoou a uma altitude de 500 a 650 metros e um voo com as medidas realizadas a 1100 metros de altitude.

A Figura 13(a) apresenta a trajetória percorrida pelo avião durante o voo 4 (Tabela 1), que ocorreu no dia 13 de março de 2014, durante o intervalo de 15 h às 16 h UTC, e sua respectiva medida de concentração de ozônio. Nessa figura, encontram-se ainda as concentrações de ozônio estimadas pelas simulações WRF/RADM2 (b) e WRF/CBMZ (c). A Figura 13(d) mostra os diagramas de caixa para as concentrações de ozônio dos valores observados e simulados. Observa-se de maneira geral, que ambas as simulações conseguem representar a posição da pluma de ozônio medida no voo 4. No que diz respeito às concentrações médias de ozônio, nota-se que os valores estimados pelas duas simulações apresentam concordância com as medidas realizadas (Figura 13(d)). Percebe-se também a semelhança dos valores máximos de concentração de ozônio entre as estimativas do modelo e dos dados observados.

Os testes estatísticos apresentados na Tabela 9 ilustram a qualidade da simulação realizada. O valor médio das concentrações medidas de ozônio durante o voo 4 foi de, aproximadamente, 15 ppb. O desvio médio (MB) calculado entre a simulação WRF/RADM2 e os dados observados foi de 1,08 ppb, que corresponde a 7% de erro. O desvio médio encontrado dessa simulação foi de 3,93 ppb e o RMSE de 4,69 ppb. Por outro lado, a simulação WRF/CBMZ apresenta um desvio médio (MB) de 1,29 ppb, que corresponde a 8,5 % de erro. Os valores encontrados de desvio padrão e RMSE para esta simulação foi de 3,25 ppb e 4,71 ppb, respectivamente. Salienta-se ainda a boa concordância entre as duas simulações realizadas na distribuição espacial, no entanto, as análises estatísticas mostram que a simulação do WRF-Chem que utiliza o mecanismo RADM2 apresenta um melhor desempenho em relação a simulação que utiliza o mecanismo CBMZ.

Tabela 9- Testes estatísticos entre as simulações WRF/RADM2 e WRF/CBMZ e as medidas de ozônio para o voo 4.

Testes Estatísticos	WRF/CBMZ	WRF/RADM2
Desvio Padrão (ppb)	3,25	3,93
MB (ppb)	1,29	1,08
RMSE (ppb)	4,71	4,69

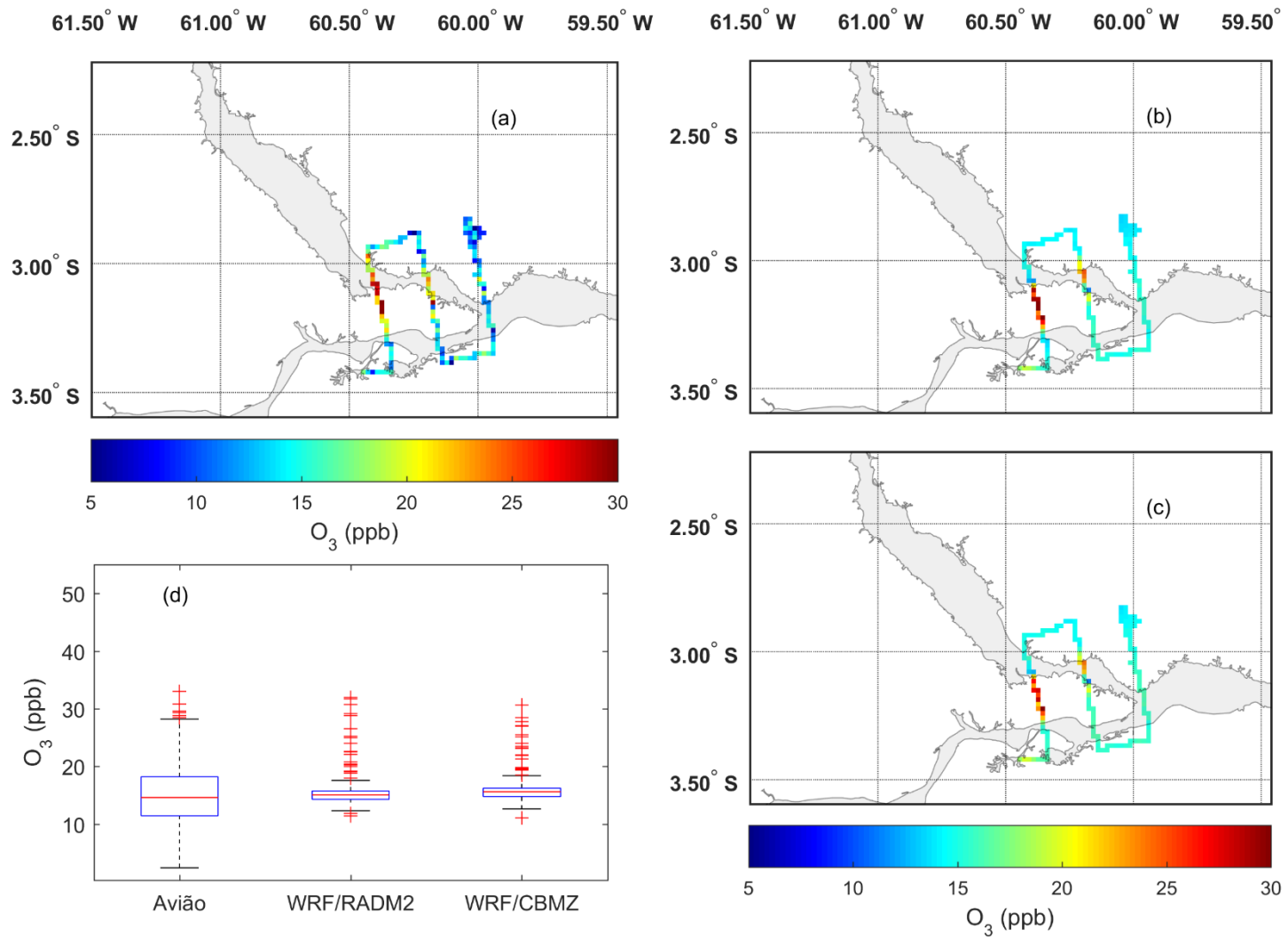


Figura 13- Apresenta as concentrações de ozônio coletadas durante o voo 4 que ocorreu no dia 13 de março de 2014, durante o intervalo das 14:14:00 as 15:00:00 hora (UTC) (a). Nessa figura, estão os resultados das simulações WRF/RADM2 (b) e WRF/CBMZ (c). A Figura 13d apresenta o diagrama de caixa para os valores observados durante o voo 4 (Avião) e os resultados das simulações.

A Figura 14(a) apresenta a trajetória percorrida pelo avião durante o voo 6 (Tabela 1), que ocorreu no dia 13 de março de 2014 durante o intervalo das 16 h às 17 h UTC, em uma altitude de aproximadamente 1100 metros, e sua respectiva medida de concentração de ozônio. Ela apresenta ainda a concentração de ozônio simulada pelo WRF/RADM2 (b), WRF/CBMZ (c) e o diagrama de caixa para concentração de ozônio dos valores observados e simulados (d). De forma geral, observa-se que ambas as simulações apresentam resultados similares, em relação a distribuição espacial e nos valores simulados de concentração de ozônio. As simulações capturam a pluma de poluição detectada nas medidas de avião, no entanto as dificuldades de comparação entre o modelo e o observado é evidenciada, como por exemplo, a comparação entre medidas de avião que ocorrem com uma resolução temporal de 1 segundo e os resultados do modelo que apresentam resolução temporal de 1 hora. Além da comparação entre um ponto de grade de 2 km e as médias de medidas do avião em pontos de grade.

As análises estatísticas mostradas na Tabela 10 enfatizam a qualidade da modelagem realizada. O valor médio encontrado para as concentrações medidas de ozônio durante o voo 6 foi de, aproximadamente, 16,85 ppb. O desvio médio (MB) para a simulação WRF/CBMZ apresenta valor de 1,72 ppb, que corresponde a 10,2% de erro. O RMSE e desvio padrão para essa simulação foram de 7,94 ppb e 7,67 ppb, respectivamente. Uma melhora é observada nos testes encontrados pela simulação do WRF-Chem que utiliza o mecanismo RADM2. O desvio médio (MB) dessa simulação foi de 1,09 ppb, que corresponde a 6,5 % de erro nas estimativas dos valores de concentração de ozônio. Essa melhora é notada também no RMSE e no desvio padrão, com valores de 6,91 ppb e 6,05 ppb, respectivamente.

Tabela 10- Testes estatísticos das simulações WRF/CBMZ e WRF/RADM2 para o voo 6.

Testes Estatísticos	WRF/CBMZ	WRF/RADM2
Desvio Padrão (ppb)	7,67	6,05
MB (ppb)	1,72	1,09
RMSE (ppb)	7,94	6,91

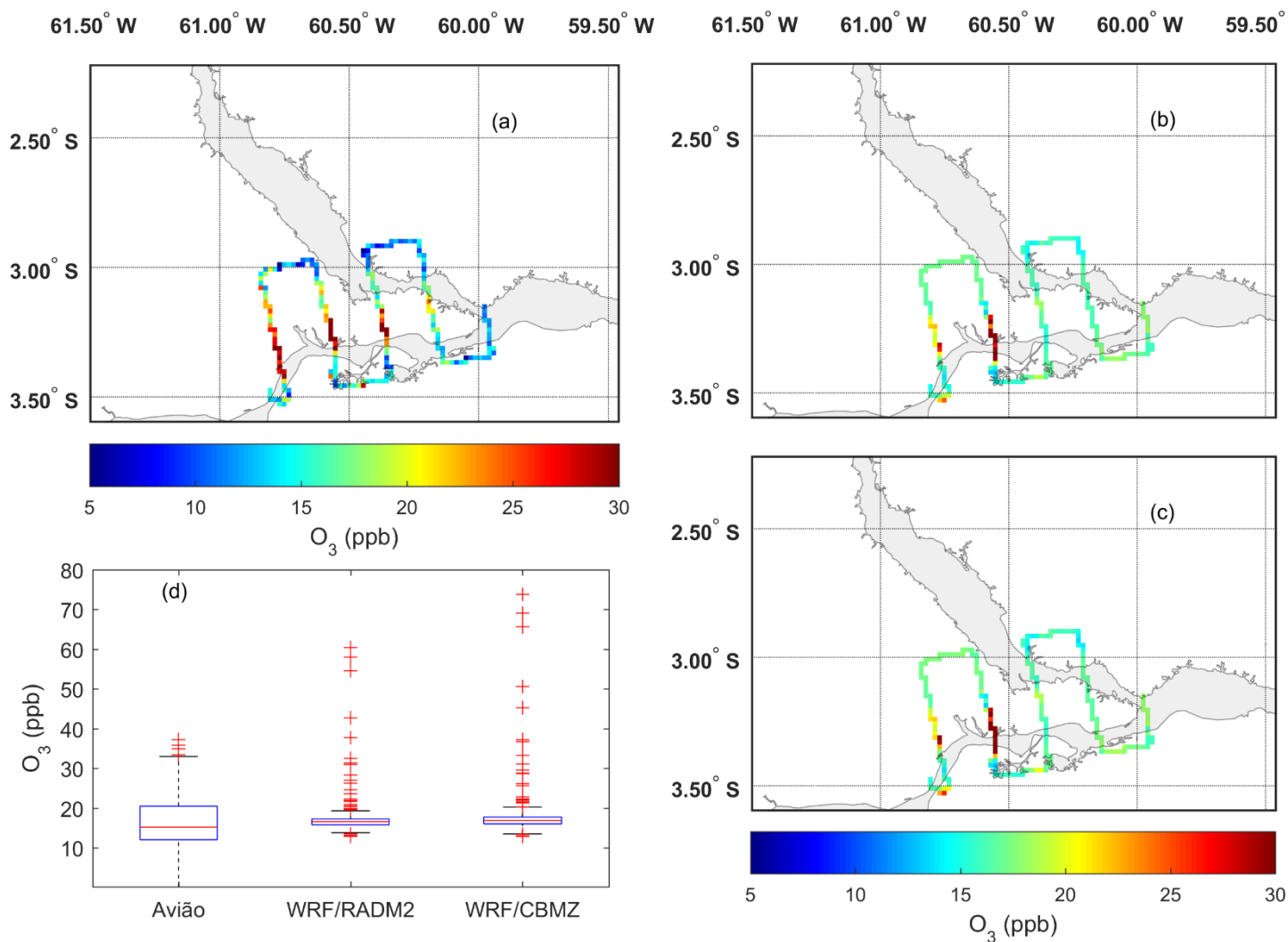


Figura 14- Concentrações de ozônio coletadas durante o voo 6 que ocorreu no dia 13 de março de 2014, durante o intervalo das 16 h às 17 h (UTC) (a). Nessa figura, estão os resultados das simulações WRF/RADM2 (b) e WRF/CBMZ (c). Em (d) é apresentado o diagrama de caixa para os valores observados durante o voo 6 (avião) e os resultados das simulações.

A Figura 15 apresenta a trajetória percorrida pelo avião no voo7, que ocorreu no dia 14 de março de 2014, durante o intervalo das 14:17:00 h a 15:00:00 h (UTC), e sua respectiva medida de concentração de ozônio (a). Para o mesmo período, essa figura apresenta a concentração de ozônio simulada pelo WRF/RADM2 (b), pelo WRF/CBMZ (c) e o diagrama de caixa para a concentração de ozônio dos valores observados e simulados (d). Analogamente ao descrito no voo anterior, a comparação entre as Figuras 15(a), 15(b) e 15(c) apresentam uma boa concordância em relação à distribuição espacial da pluma de poluição produzida em Manaus. Observa-se no diagrama de caixa (Figura. 15d), que a mediana encontrada nas simulações é superior ao valor encontrado nos dados observados. No entanto, não há diferenças significativas entre os resultados obtidos em WRF/CBMZ e WRF/RADM2.

As análises estatísticas calculadas (Tabela 11) mostram que a simulação WRF/RADM2 apresenta melhores resultados em relação a simulação WRF/CBMZ. A concentração média calculada para os dados observados foi de 13,7 ppb. O desvio médio (MB) para as simulações WRF/CBMZ e WRF/RADM2 foi de 2,23 ppb e 1,70 ppb, respectivamente. O desvio padrão e RMSE encontrado na simulação que utiliza no mecanismo RADM2 foi de 6,35 ppb e 6,46 ppb, respectivamente. Para a simulação WRF/CBMZ o RMSE e desvio padrão foram de 6,71 ppb e 6,07 ppb, respectivamente. Os resultados dessas comparações apontam um melhor desempenho da simulação do WRF-Chem que utiliza o mecanismo RADM2, para simulação dos valores de concentração de ozônio da pluma de poluição da cidade de Manaus.

Tabela 11- Testes estatísticos entre as simulações WRF/RADM2 e WRF/CBMZ e as medidas de ozônio para o voo 7.

Testes Estatísticos	WRF/CBMZ	WRF/RADM2
Desvio Padrão (ppb)	6,07	6,35
MB (ppb)	2,23	1,70
RMSE (ppb)	6,71	6,46

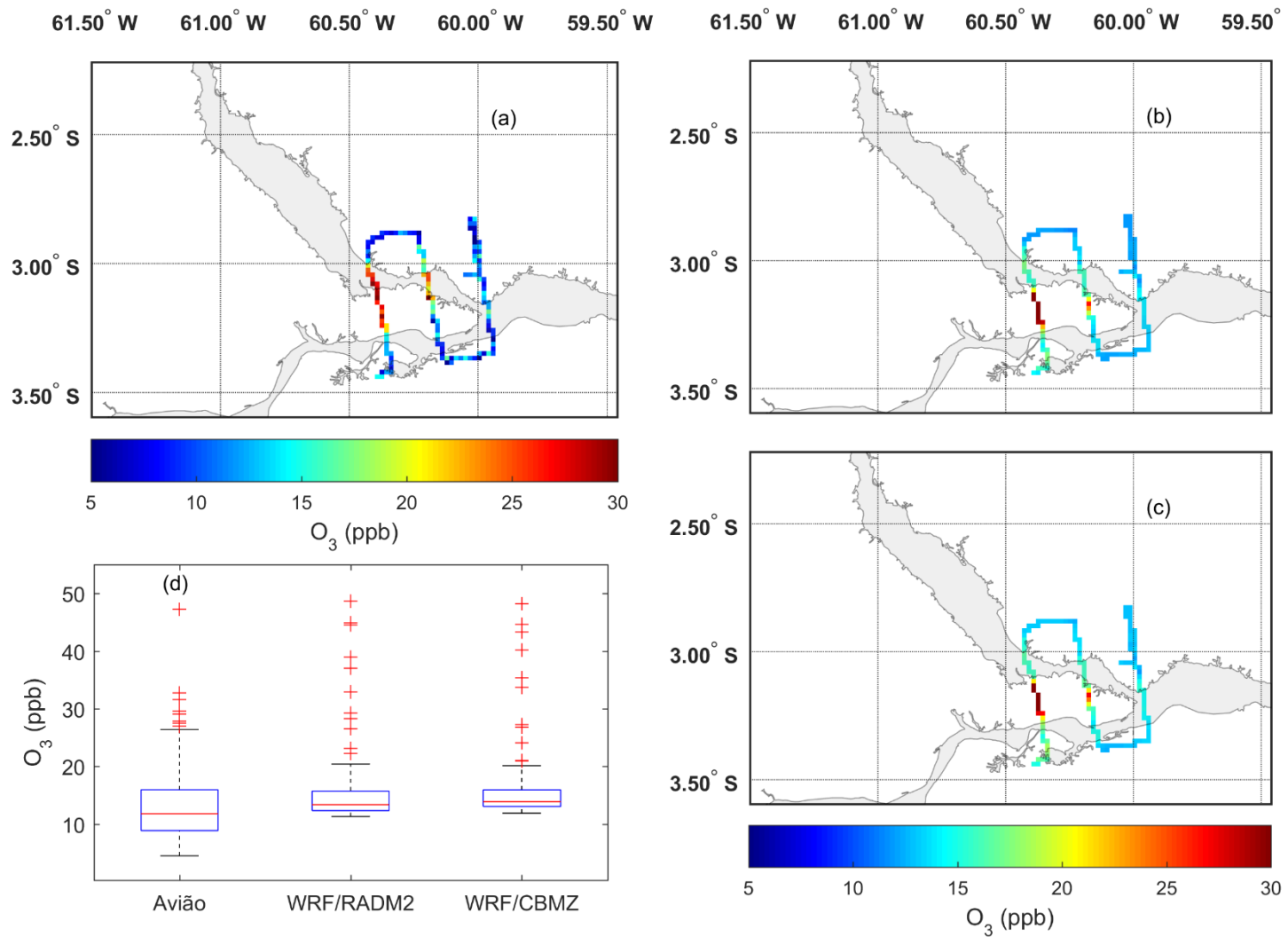


Figura 15- Apresenta as concentrações de ozônio coletadas durante o voo7 que ocorreu no dia 14 de março de 2014, durante o intervalo das 14:17:07 as 15:00:00 hora (UTC)(18.a). Nessa figura, estão os resultados das simulações WRF/RADM2 (b) e WRF/CBMZ (c). A Figura 15(d) apresenta o diagrama de caixa para os valores observados durante o voo 7 (Avião) e os resultados das simulações.

A Figura 16 apresenta a trajetória percorrida pelo avião no voo 9, que ocorreu no dia 16 de março de 2014, durante as 14:38:18 h a 15:00:00 (UTC), e sua respectiva medida de concentração de ozônio realizada pelo avião (a). Para o mesmo período, essa figura mostra a concentração de ozônio simulada pelo WRF/RADM (b), pelo WRF/CBMZ (a) e o diagrama de caixa para concentração de ozônio para os valores observados e simulados (d). O trecho supracitado foi realizado, predominantemente, na zona urbana de Manaus. Observa-se, assim como nos trechos voo 4 e voo 7, uma boa concordância entre os dados observados e simulados. A distribuição espacial mostrada em 16(a), 16(b) e 16(c) indica que o modelo representa bem os dados observados nesse voo. Os valores da mediana e dos quartis superior e inferior encontram-se entre 10 ppb e 20 ppb, nos três casos descritos na Figura 16d, indicando que o modelo representa bem tanto a distribuição espacial de ozônio para a região, quanto as concentrações desse poluente no caso avaliado.

A Tabela 12 mostra as análises estatísticas calculadas a partir dos dados simulados e observados, mostrando que tanto o WRF/CBMZ e WRF/RADM2 representam bem os dados observados. O valor médio das concentrações de ozônio medidas durante esse voo foi de 15 ppb. O desvio médio (MB) para a simulação WRF/CBMZ apresenta valor de 1,16 ppb, que corresponde ao erro de 7,75%. O RMSE e desvio padrão para essa simulação foram de 3,36 ppb e 1,88 ppb, respectivamente. Uma melhora é encontrada nos testes encontrados pela simulação do WRF-Chem que utiliza o mecanismo RADM2. O desvio médio (MB) dessa simulação foi de 1,00 ppb, que corresponde a um erro de 6,7 %. Essa melhora é notada também no RMSE e desvio padrão, que apresentam valores de 3,35 ppb e 2,00 ppb, respectivamente.

Tabela 12- Testes estatísticos entre as simulações WRF/RADM2 e WRF/CBMZ e as medidas de ozônio para o voo.

Testes Estatísticos	WRF/CBMZ	WRF/RADM2
Desvio Padrão (ppb)	1,88	2,00
MB (ppb)	1,16	1,00
RMSE (ppb)	3,36	3,35

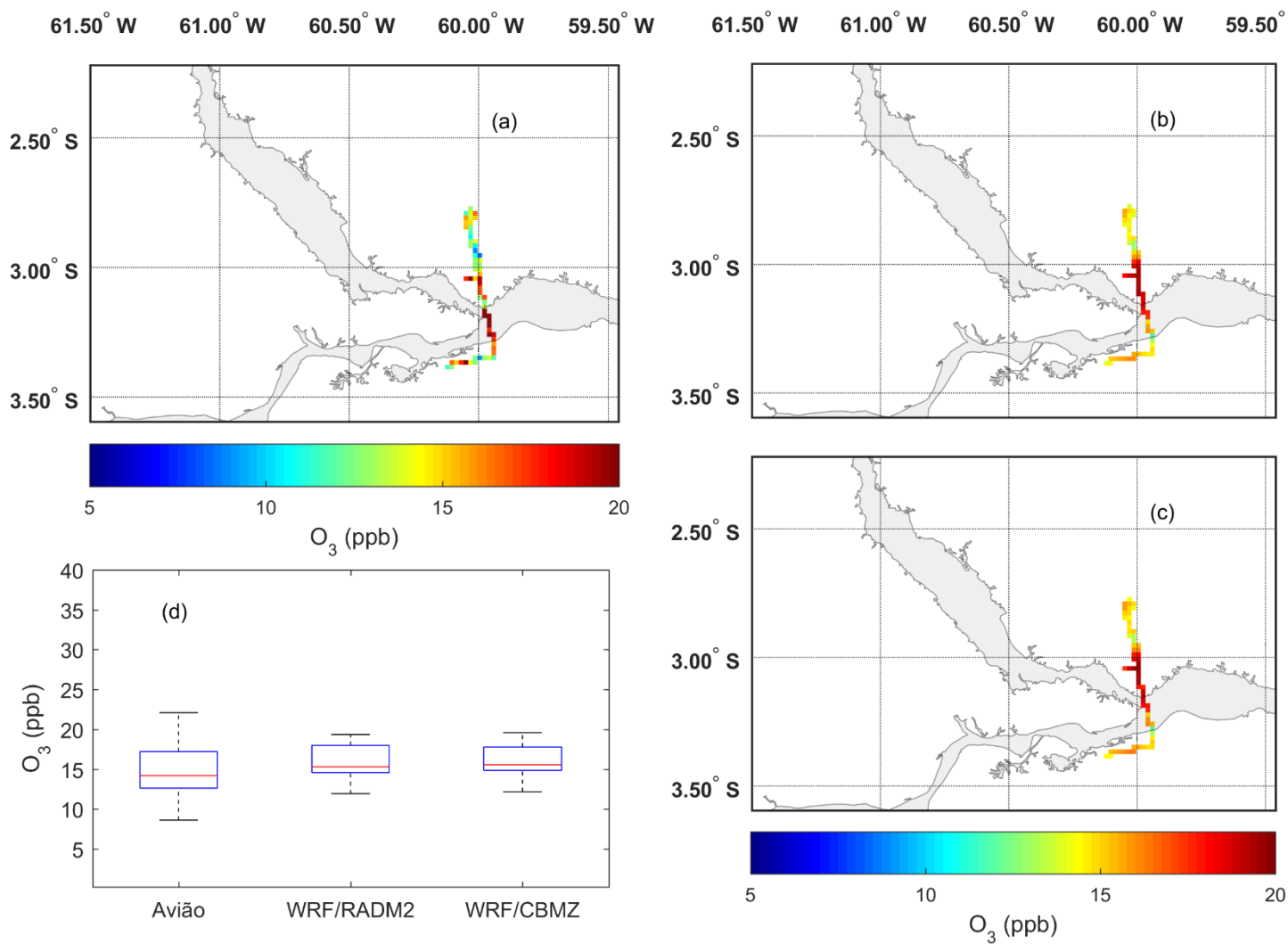


Figura 16- Apresenta as concentrações de ozônio coletadas durante o voo 9 que ocorreu no dia 16 de março de 2014, durante o intervalo das 14:38:07 as 15:00:00 hora (UTC) (Figura 16a). Nessa figura, estão os resultados das simulações WRF/RADM2 (b) e WRF/CBMZ (c). A Figura 15(d) apresenta o diagrama de caixa para os valores observados durante o voo 9 (Avião) e os resultados das simulações.

A Figura 17 apresenta o diagrama de caixa para os voos realizados entre 500 e 650 metros de altitude para os valores observados (avião) e os resultados das simulações WRF/RADM2 e WRF/CBMZ. De maneira geral, o desempenho do modelo com ambas as parametrizações químicas, para valores médios de concentração de ozônio, foi de aproximadamente 19 ppb. Para as medidas de avião desse poluente o valor médio foi de 17 ppb. A simulação WRF/CBMZ apresentou valores máximos maiores do que as simulações WRF/RADM2.

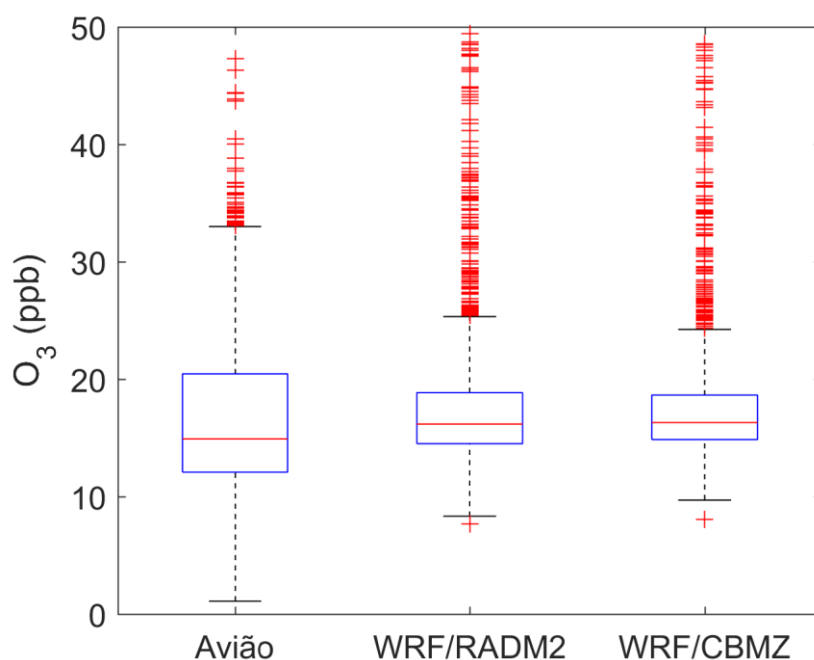


Figura 17- Apresenta o diagrama de caixa para os voos apresentados na Tabela 1 para os valores observados (Avião), e os resultados das simulações WRF/RADM e WRF/CBMZ.

Observando tanto os padrões espaciais quanto as análises estatísticas obtidas nas comparações entre as simulações realizadas e os dados observados, é possível ver de maneira clara que há uma concordância considerável entre os dados observados e simulados. Esse fato é significativo, uma vez que estão sendo comparados dados observados com resolução temporal de 1 segundo, ao longo de uma trajetória com dados simulados com resolução temporal de 1 hora, em ponto de grade. Isso ressalta a importância da qualidade do inventário de emissões implementado na metodologia, bem como a qualidade da modelagem realizada. Embora bastante similares, as simulações WRF/RADM2 apresenta um melhor desempenho, em comparação com as simulações WRF/CBMZ. Essa diferença pode ser atribuída às diferenças nas equações e constantes que regem os mecanismos químicos, detalhadas na seção 3.3.1.

De forma geral, para a formação de ozônio na atmosfera é necessário que ocorra a reação entre a molécula de oxigênio e o oxigênio atômico (Barry e Chorley, 2012). A molécula de oxigênio é abundante na atmosfera, pois, aproximadamente 21% da atmosfera é composta por essa molécula (Lenzi e Favero, 2000; Rocha *et al.*, 2009; Barry e Chorley, 2012). Para a formação do oxigênio atômico é necessário que ocorra a fotodissociação do dióxido de nitrogênio. Desse modo, o dióxido de nitrogênio apresenta papel importante na formação do ozônio (Lenzi e Favero, 2000). No entanto, existe outro componente que apresenta um papel vital na inicialização dos processos de formação de ozônio, que é o radical hidroxila (HO) (Lenzi e Favero, 2000; Rocha *et al.*, 2009; Barry e Chorley, 2012). A presença desse composto na atmosfera inicia um conjunto de reações que, por fim, produzem dióxido de nitrogênio, que reage com a radiação solar produzindo oxigênio atômico, que juntamente com a molécula de oxigênio produz o ozônio. Assim, nota-se o papel importante do radical hidroxila e do dióxido de nitrogênio na produção de ozônio. Segundo Jacob (1999), as principais reações para a produção global de ozônio troposférico são as reações 8 e 9, as quais são responsáveis por 70% e 20% da produção de ozônio na atmosfera, respectivamente.



Ambos os mecanismos químicos utilizados neste trabalho (RADM2 e CBMZ) apresentam essas reações. Contudo, o valor da constante de velocidade de reação (k) é diferente para cada mecanismo. A Tabela 13 apresenta os valores para as constantes k do mecanismo CBMZ (Zaveri e Peters, 1999) e RADM2 (Stockwell *et al.*, 1990). O valor da referida constante foi calculado considerando a temperatura média da região amazônica.

Tabela 13 - Valores das constantes de reações 8 e 9 dos mecanismos químicos RADM2 e CBMZ.

Mecanismo	Constantes das reações	
	HO ₂ + NO ₂	CH ₃ O ₂ + NO
RADM2 (Stockwell <i>et al.</i>, 1990)	8.23 x 10 ⁻¹²	7.65 x 10 ⁻¹²
CBMZ (Zaveri e Peters, 1999)	8.05 x 10 ⁻¹²	7.63 x 10 ⁻¹²

É possível notar, que embora bastante semelhantes, as constantes de reação de formação do ozônio variam entre os mecanismos utilizados. Esse fato pode influenciar as concentrações estimadas de ozônio por esses dois mecanismos.

De maneira geral, observa-se na comparação entre dados observados em superfície e simulados que a simulação WRF/RADM2 apresenta um maior número de valores máximos (outliers) e, conseqüentemente, concentrações mais elevadas de ozônio, em relação a simulação WRF/CBMZ. Esse comportamento pode estar associado a diferença dessa constante de velocidade das reações 8 e 9, já que a mesma influencia diretamente na velocidade de reação, que, por fim, implica na produção de ozônio (Lenzi e Favero, 2000). Nota-se na Tabela 13 que o valor de k da reação 8, para o mecanismo RADM2 é ligeiramente maior do que o valor dessa constante no mecanismo CBMZ. O mesmo comportamento é encontrado no valor da constante k para a reação 9. Dessa forma, o maior número de valores máximos (outliers) de ozônio nas simulações do WRF-Chem que utilizaram o mecanismo químico RADM2 pode estar relacionado ao fato de suas constantes de velocidade serem maiores do que as observadas no outro mecanismo considerado. Estudo realizado por Gupta e Mohan (2015) aponta a importância dessa constante de velocidade nos mecanismos químicos RADM2 e CBMZ. Os autores concluíram que o melhor desempenho do mecanismo químico CBMZ na simulação de ozônio no WRF-Chem está associado ao valor da constante k .

O mecanismo químico CBMZ apresenta aproximadamente 20% menos números de espécies químicas em relação ao mecanismo químico RADM2. Segundo Zaveri e Peters (1999) em estudo de avaliação de desempenho dos mecanismos químicos RADM2 e CBMZ para estimativa de ozônio, esse fato não impactou no desempenho do mecanismo CBMZ, já que os resultados encontrados foram similares. De maneira geral os resultados apresentados nesse estudo, observam-se que as simulações WRF/RADM2 e WRF/CBMZ apresentaram valores de concentração de ozônio simulado com pouca diferença na maioria dos casos, em especial no T3.

Estudo semelhante realizado por Balzarini *et al.* (2015) avaliou o WRF-Chem com os mecanismos químicos RADM2 e CBMZ para simulações no continente europeu, em que os resultados mostram que a simulação do WRF-Chem com mecanismo químico RADM2 apresentou melhores valores estimados de concentração de ozônio do que a simulação com o mecanismo CBMZ. Nesse sentido, a comparação entre as medidas de avião e os dados simulados, são apontando melhores estimativas da concentração de ozônio do WRF-Chem com o mecanismo RADM2. Esse melhor desempenho do RADM2 em comparação ao CBMZ pode ser atribuído à diferença nas constantes das reações de formação do ozônio k , como discutido anteriormente. Essa comparação é importante, uma vez que os dados obtidos a partir da campanha com o avião apresentam uma distribuição espacial de concentrações de ozônio em

uma altitude média de 600 m. Dessa forma, a comparação entre os dados do modelo e os dados observados no avião dá um melhor entendimento acerca da distribuição espacial da pluma de ozônio oriunda da cidade de Manaus.

6 Conclusões

Este trabalho buscou avaliar o uso de condições iniciais e de contorno de compostos químicos provenientes do modelo MOZART-4 melhoram a representação das concentrações de ozônio para a região amazônica. Ainda, foi avaliado o desempenho do modelo WRF-Chem utilizando os mecanismos químicos RADM2 e CBMZ. Esse tipo de abordagem, além de pioneiro para a região amazônica, se faz necessário no entendimento da química atmosférica a partir do uso de modelos, dada a escassez de dados observacionais para a região.

Inicialmente, observou-se que para a área estudada, o WRF/PDR superestima os valores observados de ozônio em cerca de 11 ppb. Esse comportamento era, de certa forma, esperado uma vez que, as condições de contorno de compostos químicos oriundas do modelo NALROM (usadas no WRF/PDR) foram estimados para o hemisfério norte, onde as concentrações de poluentes são naturalmente mais altas. Por outro lado, o uso de condições iniciais e de contorno química providas pelo modelo MOZART-4 no WRF-Chem, estima as concentrações médias de ozônio para valores mais próximos do observado em superfície, uma vez que, esse modelo estima a concentração dos compostos químicos para todo o globo. O MOZART-4 ainda utiliza para estimativa de compostos orgânicos voláteis biogênicos o modelo MEGAN, contribuindo para uma melhor representação da composição atmosférica global, principalmente para o ozônio na Amazônia, visto que esses compostos estão relacionados com a produção desse poluente. Dessa forma, é possível concluir na avaliação do uso das condições iniciais e de contorno que o uso do modelo MOZART-4 como condições iniciais e de contorno de compostos químicos na simulação de química atmosférica na região amazônica é de fundamental importância, no tocante à qualidade da simulação. Como mencionado anteriormente, esse fato não é exclusivo para a Amazônia, uma vez que o MOZART-4 traz poluentes a valores mais próximos do observado em outras regiões, como São Paulo, uma região com significativas diferenças nas emissões antropogênicas e biogênicas de compostos químicos em relação a região amazônica.

Os resultados obtidos no tópico de avaliação dos mecanismos químicos (RADM2 e CBMZ) para ozônio em Manacapuru (T3) mostram que a comparação entre as simulações e os

dados observados no sítio experimental T3 do projeto GoAmazon2014/5, representam bem as concentrações médias diárias e o ciclo diurno do ozônio para a região de estudo. É importante salientar que esses grupos (WRF/RADM2 e WRF/CBMZ) foram simulados utilizando as condições iniciais e de contorno de compostos químicos do MOZART-4. É possível notar, a partir das análises estatísticas descritas nos resultados, que as concentrações de ozônio para o T3 obtidas nas simulações supracitadas, apresentam valores bastante semelhantes entre si, fato também descrito por Zaveri e Peters (1999).

Ao analisar as concentrações de ozônio simuladas em WRF/CBMZ e WRF/RADM2 em comparação com os dados coletados nos voos G1 do projeto GoAmazon2014/5, é possível observar que o modelo captura de forma considerável as concentrações de ozônio para a região de interesse em ambos os grupos simulados, tanto no tocante aos valores quanto à distribuição espacial, fato notável visto as diferenças entre as resoluções espacial e temporal dos dados observados e simulados. Apesar da similaridade, existe uma diferença entre os resultados obtidos a partir das simulações realizadas utilizando os mecanismos RADM2 e CBMZ na altitude do avião. O modelo WRF-Chem com o mecanismo químico RADM2 estima valores de concentração de ozônio mais próximos dos dados observados. Essa diferença é atribuída as características das constantes de velocidade das principais reações de formação de ozônio. Embora essas reações sejam iguais em ambos os mecanismos, as constantes de reação apresentam ligeiras diferenças para cada mecanismo. Estudos semelhantes realizados para o continente europeu, Balzarini *et al.* (2015) e Mar *et al.* (2016) também mostraram um melhor desempenho do modelo WRF-Chem com o mecanismo químico RADM2 para estimativa de ozônio.

Por fim, o presente trabalho recomenda que é imprescindível o uso dos produtos provenientes do modelo MOZART-4 na modelagem de química atmosférica na região amazônica. Ainda, é possível indicar que não há diferenças significativas que façam indicar um mecanismo químico adequado para a simulação de ozônio para a região de interesse, embora haja uma leve tendência a melhores resultados na utilização do RADM2, em especial em comparação com distribuições espaciais de ozônio em altitude de 600 m obtidos de voos. Os resultados indicam ainda a qualidade do inventário de emissões preparado para a região, uma vez que o ozônio (poluente secundário e importante indicador de qualidade do ar) foi representado de forma satisfatória tanto em magnitude quanto em distribuição espacial. Ainda, a pluma de poluição se desloca de maneira esperada vento abaixo de Manaus, como mostrado nas comparações entre os dados obtidos em voos e os resultados das simulações. É importante

indicar que, embora o ozônio dê uma indicação significativa da qualidade da simulação realizada por ser um poluente secundário, outras análises deverão ser feitas no futuro englobando outros poluentes a fim de avaliar qual a influência das variáveis consideradas aqui nas concentrações dos mesmos. É preciso salientar a importância de serem realizados estudos futuros com o intuito de avaliar outros modelos de qualidade do ar e outros mecanismos químicos.

Referências

- BAIRD, C. **Química Ambiental. Tradução Maria Angeles, Lobo Recio e Luiz Carlos Marques Carrera**: Porto Alegre, Bookman 2002.
- BALZARINI, A. et al. WRF-Chem model sensitivity to chemical mechanisms choice in reconstructing aerosol optical properties. **Atmospheric Environment**, v. 115, p. 604-619, 2015. ISSN 1352-2310.
- BARRY, R. G.; CHORLEY, R. J. **Atmosfera, tempo e clima**. Bookman Editora, 2012. ISBN 8565837394.
- BECK, V. C. Assimilação 3DVAR no WRF e a Previsão do Tempo no Sul do Brasil. 2013.
- BELJAARS, A. The parametrization of surface fluxes in large-scale models under free convection. **Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society**, v. 121, n. 522, p. 255-270, 1995. ISSN 1477-870X.
- BEST, M. Representing urban areas within operational numerical weather prediction models. **Boundary-Layer Meteorology**, v. 114, n. 1, p. 91-109, 2005. ISSN 0006-8314.
- BRAZIL, D. O. E. O. **National Inventory of Atmospheric Emissions from vehicles of 2013** 2014.
- CALDERÓN, M. E. G. **Impacto das condições de contorno químicas na representação do ozônio troposférico na Região Metropolitana de São Paulo com o modelo WRF-Chem**. 2015. 113 Departamento de Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo
- CALFAPIETRA, C. et al. Role of Biogenic Volatile Organic Compounds (BVOC) emitted by urban trees on ozone concentration in cities: A review. **Environmental pollution**, v. 183, p. 71-80, 2013. ISSN 0269-7491.
- CHEN, F.; DUDHIA, J. Coupling an advanced land surface-hydrology model with the Penn State-NCAR MM5 modeling system. Part I: Model implementation and sensitivity. **Monthly Weather Review**, v. 129, n. 4, p. 569-585, 2001. ISSN 1520-0493.
- CHOU, M.-D.; SUAREZ, M. J. An efficient thermal infrared radiation parameterization for use in general circulation models. **NASA Tech. Memo**, v. 104606, n. 3, p. 85, 1994.
- COLLINS, W. D. et al. Description of the NCAR community atmosphere model (CAM 3.0). **NCAR Tech. Note NCAR/TN-464+ STR**, v. 226, 2004.

COSTA, P. D. S. **CONCENTRAÇÃO DO OZÔNIO EM DOIS SÍTIOS EXPERIMENTAIS DA REGIÃO METROPOLITANA DE MANAUS: MEDIDAS EM SUPERFÍCIE E ESTIMATIVAS REMOTAS**. 2015. Universidade do Estado do Amazonas

CUCHIARA, G. C. et al. Intercomparison of planetary boundary layer parameterization and its impacts on surface ozone concentration in the WRF/Chem model for a case study in Houston/Texas. **Atmospheric Environment**, v. 96, p. 175-185, 2014. ISSN 1352-2310.

DEMORE, W. B. et al. Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling. Evaluation number 8. 1988.

DEMORE, W. B. et al. Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling. evaluation no. 12. 1997.

DENATRAN. Frota por municipio dezembro de 2014. 2014. Disponível em: <<http://www.denatran.gov.br/frota2014.htm>>.

DUDHIA, J. Numerical study of convection observed during the winter monsoon experiment using a mesoscale two-dimensional model. **Journal of the Atmospheric Sciences**, v. 46, n. 20, p. 3077-3107, 1989. ISSN 1520-0469.

EMMONS, L. et al. Description and evaluation of the Model for Ozone and Related chemical Tracers, version 4 (MOZART-4). **Geoscientific Model Development**, v. 3, n. 1, p. 43-67, 2010. ISSN 1991-959X.

FELS, S. B.; SCHWARZKOPF, M. An efficient, accurate algorithm for calculating CO₂ 15- μ m band cooling rates. **J. Geophys. Res.**, v. 86, p. 1205-1232, 1981.

GERY, M. W. et al. A photochemical kinetics mechanism for urban and regional scale computer modeling. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 94, n. D10, p. 12925-12956, 1989. ISSN 2156-2202.

GRELL, G. A.; DÉVÉNYI, D. A generalized approach to parameterizing convection combining ensemble and data assimilation techniques. **Geophysical Research Letters**, v. 29, n. 14, 2002. ISSN 1944-8007.

GRELL, G. A.; FREITAS, S. R. A scale and aerosol aware stochastic convective parameterization for weather and air quality modeling. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 14, n. 10, p. 5233-5250, 2014. ISSN 1680-7316.

GRELL, G. A. et al. Fully coupled “online” chemistry within the WRF model. **Atmospheric Environment**, v. 39, n. 37, p. 6957-6975, 12// 2005. ISSN 1352-2310. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231005003560>>.

GRENIER, H.; BRETHERTON, C. S. A moist PBL parameterization for large-scale models and its application to subtropical cloud-topped marine boundary layers. **Monthly weather review**, v. 129, n. 3, p. 357-377, 2001. ISSN 1520-0493.

GUENTHER, A. et al. A global model of natural volatile organic compound emissions. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 100, n. D5, p. 8873-8892, 1995. ISSN 2156-2202.

GUENTHER, C. Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature). **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 6, 2006. ISSN 1680-7316.

GUPTA, M.; MOHAN, M. Validation of WRF/Chem model and sensitivity of chemical mechanisms to ozone simulation over megacity Delhi. **Atmospheric Environment**, v. 122, p. 220-229, 2015. ISSN 1352-2310.

HONG, S.-Y.; DUDHIA, J.; CHEN, S.-H. A revised approach to ice microphysical processes for the bulk parameterization of clouds and precipitation. **Monthly Weather Review**, v. 132, n. 1, p. 103-120, 2004. ISSN 1520-0493.

HONG, S.-Y.; LIM, J.-O. J. The WRF single-moment 6-class microphysics scheme (WSM6). **J. Korean Meteor. Soc.**, v. 42, n. 2, p. 129-151, 2006.

HONG, S.-Y.; NOH, Y.; DUDHIA, J. A new vertical diffusion package with an explicit treatment of entrainment processes. **Monthly Weather Review**, v. 134, n. 9, p. 2318-2341, 2006. ISSN 1520-0493.

HOROWITZ, L. W. et al. A global simulation of tropospheric ozone and related tracers: Description and evaluation of MOZART, version 2. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 108, n. D24, 2003. ISSN 2156-2202.

IACONO, M. J. et al. Radiative forcing by long-lived greenhouse gases: Calculations with the AER radiative transfer models. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 113, n. D13, 2008. ISSN 2156-2202.

IBGE. **Estimativas de população para 1º de julho de 2015**. IBGE 2015.

JACOB, D. **Introduction to atmospheric chemistry**. Princeton University Press, 1999. ISBN 1400841542.

JANJIC, Z. I. The step-mountain eta coordinate model: Further developments of the convection, viscous sublayer, and turbulence closure schemes. **Monthly Weather Review**, v. 122, n. 5, p. 927-945, 1994. ISSN 1520-0493.

JIANG, F. et al. Numerical modeling of a continuous photochemical pollution episode in Hong Kong using WRF-chem. **Atmospheric Environment**, v. 42, n. 38, p. 8717-8727, 2008. ISSN 1352-2310.

JIANG, X. et al. Predicted impacts of climate and land use change on surface ozone in the Houston, Texas, area. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 113, n. D20, 2008. ISSN 2156-2202.

KAIN, J. S. The Kain-Fritsch convective parameterization: an update. **Journal of Applied Meteorology**, v. 43, n. 1, p. 170-181, 2004. ISSN 1520-0450.

KERR, J. A.; CALVERT, J. G. **Chemical transformation modules for Eulerian acid deposition models**. US Environmental Protection Agency, Atmospheric Sciences Research Laboratory, 1985.

KESSELMEIER, J. et al. Natural volatile organic compound emissions from plants and their roles in oxidant balance and particle formation. **Amazonia and global change**, p. 183-206, 2009. ISSN 1118670345.

KHAIN, A. et al. Simulation of effects of atmospheric aerosols on deep turbulent convective clouds using a spectral microphysics mixed-phase cumulus cloud model. Part I: Model description and possible applications. **Journal of the atmospheric sciences**, v. 61, n. 24, p. 2963-2982, 2004. ISSN 1520-0469.

LEE, J. D. et al. Measurement of NO_x Fluxes from a Tall Tower in Central London, UK and Comparison with Emissions Inventories. **Environmental science & technology**, v. 49, n. 2, p. 1025-1034, 2014. ISSN 0013-936X.

LEMONSU, A.; MASSON, V. Simulation of a summer urban breeze over Paris. **Boundary-Layer Meteorology**, v. 104, n. 3, p. 463-490, 2002. ISSN 0006-8314.

LENZI, E.; FAVERO, L. O. B. **Introdução à Química da Atmosfera: Ciência, vida e sobrevivência**. Grupo Gen-LTC, 2000. ISBN 8521617836.

LEONE, J. A.; SEINFELD, J. H. Comparative analysis of chemical reaction mechanisms for photochemical smog. **Atmospheric Environment (1967)**, v. 19, n. 3, p. 437-464, 1985. ISSN 0004-6981.

LIN, Y.-L. **Mesoscale dynamics**. Cambridge University Press, 2007. ISBN 0521808758.

LIN, Y.-L.; FARLEY, R. D.; ORVILLE, H. D. Bulk parameterization of the snow field in a cloud model. **Journal of Climate and Applied Meteorology**, v. 22, n. 6, p. 1065-1092, 1983. ISSN 0733-3021.

LIU, S. C. et al. Model study of tropospheric trace species distributions during PEM-West A. **Journal of geophysical research**, v. 101, n. D1, p. 2073-2085, 1996.

LOPES, P. R. C. **Estudo de compostos orgânicos voláteis biogênicos nas florestas tropicais da Amazônia, da Guiana Francesa e da Mata Atlântica**. 2015. Universidade de São Paulo

LURMANN, F. W.; LLOYD, A. C.; ATKINSON, R. A chemical mechanism for use in long-range transport/acid deposition computer modeling. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 91, n. D10, p. 10905-10936, 1986. ISSN 2156-2202.

MAR, K. A. et al. Ozone air quality simulations with WRF-Chem (v3. 5.1) over Europe: model evaluation and chemical mechanism comparison. **Geoscientific Model Development**, v. 9, n. 10, p. 3699-3728, 2016. ISSN 1991-959X.

MARTIN, S. T. et al. Sources and properties of Amazonian aerosol particles. **Reviews of Geophysics**, v. 48, n. 2, 2010. ISSN 1944-9208.

MARTIN, S. T. et al. Introduction: Observations and Modeling of the Green Ocean Amazon (GoAmazon2014/5). **Atmos. Chem. Phys.**, v. 16, n. 8, p. 4785-4797, 2016. ISSN 1680-7324. Disponível em: < <http://www.atmos-chem-phys.net/16/4785/2016/> >.

MARTINS, J. A. et al. Desenvolvimento de inventários de emissão de alta resolução: Intensidades de luzes noturnas e distribuição espacial de veículos. **XVI CBMET**, 2010.

MEDEIROS, A. S. S. et al. Power Plant Fuel Switching and Air Quality in a Tropical Forested Environment. **Atmos. Chem. Phys. Discuss.**, v. 2017, p. 1-32, 2017. ISSN 1680-7375. Disponível em: < <http://www.atmos-chem-phys-discuss.net/acp-2016-1113/> >.

MILBRANDT, J.; YAU, M. A multimoment bulk microphysics parameterization. Part I: Analysis of the role of the spectral shape parameter. **Journal of the atmospheric sciences**, v. 62, n. 9, p. 3051-3064, 2005. ISSN 1520-0469.

MLAWER, E. J. et al. Radiative transfer for inhomogeneous atmospheres: RRTM, a validated correlated-k model for the longwave. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 102, n. D14, p. 16663-16682, 1997. ISSN 2156-2202.

MOHAN, M.; BHATI, S. Analysis of WRF model performance over subtropical region of Delhi, India. **Advances in Meteorology**, v. 2011, 2011. ISSN 1687-9309.

NAKANISHI, M.; NIINO, H. An improved Mellor–Yamada level-3 model: Its numerical stability and application to a regional prediction of advection fog. **Boundary-Layer Meteorology**, v. 119, n. 2, p. 397-407, 2006. ISSN 0006-8314.

NOAA. **WRF-Chem Emissions Guide** 2015.

OLESON, K. W. et al. An urban parameterization for a global climate model. Part I: Formulation and evaluation for two cities. **Journal of Applied Meteorology and Climatology**, v. 47, n. 4, p. 1038-1060, 2008. ISSN 1558-8432.

OLIVEIRA, A. C. D. Implementação do modelo atmosférico WRF acoplado com o modelo hidrológico TOPMODEL para a bacia de União da Vitória. 2006.

PFISTER, G. et al. Characterizing summertime chemical boundary conditions for airmasses entering the US West Coast. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 11, n. 4, p. 1769-1790, 2011. ISSN 1680-7316.

PLEIM, J. E. A combined local and nonlocal closure model for the atmospheric boundary layer. Part I: Model description and testing. **Journal of Applied Meteorology and Climatology**, v. 46, n. 9, p. 1383-1395, 2007. ISSN 1558-8432.

RAFEE, S. A. et al. Mobile and stationary sources of air pollutants in the Amazon rainforest: a numerical study with WRF-Chem model. **Atmos. Chem. Phys. Discuss.**, v. 2017, p. 1-35, 2017. ISSN 1680-7375. Disponível em: < <http://www.atmos-chem-phys-discuss.net/acp-2016-1190/> >.

RAFEE, S. A. A. et al. Assessing the Impact of Using Different Land Cover Classification in Regional Modeling Studies for the Manaus Area, Brazil. **Journal of Geoscience and Environment Protection**, v. 3, n. 06, p. 77, 2015.

RITTER, M. et al. Impact of chemical and meteorological boundary and initial conditions on air quality modeling: WRF-Chem sensitivity evaluation for a European domain. **Meteorology and Atmospheric Physics**, v. 119, n. 1-2, p. 59-70, 2013. ISSN 0177-7971.

RIZZO, L. Surface Ozone Enrichment Downwind of Manaus City, in Central Amazonia. 2015 AGU Fall Meeting, 2015, Agu.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução à química ambiental**. Artmed Editora, 2009. ISBN 8560031332.

SAHA, S. et al. **NCEP Climate Forecast System Version 2 (CFSv2) 6-hourly Products, Research Data Archive at the National Center for Atmospheric Research, Computational and Information Systems Laboratory** 2011.

SCHIRMER, W. N.; QUADROS, M. E. Compostos orgânicos voláteis biogênicos emitidos a partir de vegetação e seu papel no ozônio troposférico urbano. **REVSBAU, Piracicaba-SP**, v. 5, n. 1, p. 25-42, 2010.

SKAMAROCK, W. C. et al. **A description of the advanced research WRF version 2**. DTIC Document. 2005

SOUZA, R. et al. Surface ozone in the urban area of Manaus, Amazonas, Brazil. AGU Fall Meeting Abstracts, 2014. p.3194.

STOCKWELL, W. R. et al. A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 102, n. D22, p. 25847-25879, 1997. ISSN 2156-2202.

STOCKWELL, W. R. et al. The second generation regional acid deposition model chemical mechanism for regional air quality modeling. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 95, n. D10, p. 16343-16367, 1990. ISSN 2156-2202.

SUKORIANSKY, S.; GALPERIN, B.; PEROV, V. Application of a new spectral theory of stably stratified turbulence to the atmospheric boundary layer over sea ice. **Boundary-Layer Meteorology**, v. 117, n. 2, p. 231-257, 2005. ISSN 0006-8314.

TAHA, H. Meso-urban meteorological and photochemical modeling of heat island mitigation. **Atmospheric Environment**, v. 42, n. 38, p. 8795-8809, 2008. ISSN 1352-2310.

TANG, Y. et al. Influence of lateral and top boundary conditions on regional air quality prediction: A multiscale study coupling regional and global chemical transport models. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 112, n. D10, 2007. ISSN 2156-2202.

TANG, Y. et al. The impact of chemical lateral boundary conditions on CMAQ predictions of tropospheric ozone over the continental United States. **Environmental fluid mechanics**, v. 9, n. 1, p. 43-58, 2009. ISSN 1567-7419.

TAO, W.-K.; SIMPSON, J.; MCCUMBER, M. An ice-water saturation adjustment. **Monthly Weather Review**, v. 117, n. 1, p. 231-235, 1989. ISSN 1520-0493.

THOMPSON, G. et al. Explicit forecasts of winter precipitation using an improved bulk microphysics scheme. Part II: Implementation of a new snow parameterization. **Monthly Weather Review**, v. 136, n. 12, p. 5095-5115, 2008. ISSN 1520-0493.

TIE, X.; BRASSEUR, G.; YING, Z. Impact of model resolution on chemical ozone formation in Mexico City: application of the WRF-Chem model. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 10, n. 18, p. 8983-8995, 2010. ISSN 1680-7316.

TIE, X. et al. Simulation of Mexico City plumes during the MIRAGE-Mex field campaign using the WRF-Chem model. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 9, n. 14, p. 4621-4638, 2009. ISSN 1680-7316.

TIE, X. et al. Characterizations of chemical oxidants in Mexico City: A regional chemical dynamical model (WRF-Chem) study. **Atmospheric Environment**, v. 41, n. 9, p. 1989-2008, 2007. ISSN 1352-2310.

TREBS, I. et al. Impact of the Manaus urban plume on trace gas mixing ratios near the surface in the Amazon Basin: Implications for the NO-NO₂-O₃ photostationary state and peroxy radical levels. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 117, n. D5, 2012. ISSN 2156-2202.

TUCCELLA, P. et al. Modeling of gas and aerosol with WRF/Chem over Europe: Evaluation and sensitivity study. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 117, n. D3, 2012. ISSN 2156-2202.

VASCONCELOS, P. G. et al. Determinants of the Brazilian Amazon deforestation. **African Journal of Agricultural Research**, v. 12, n. 3, p. 169-176, 2017. ISSN 1991-637X.

WARNER, T. T.; PETERSON, R. A.; TREADON, R. E. A tutorial on lateral boundary conditions as a basic and potentially serious limitation to regional numerical weather prediction. **Bulletin of the American Meteorological Society**, v. 78, n. 11, p. 2599-2617, 1997. ISSN 1520-0477.

WHITTEN, G. Z.; HOGO, H.; KILLUS, J. P. The carbon-bond mechanism: a condensed kinetic mechanism for photochemical smog. **Environmental science & technology**, v. 14, n. 6, p. 690-700, 1980. ISSN 0013-936X.

WMO. Overview of Tools and Methods for Meteorological and Air Pollution Mesoscale Model Evaluation and User Training, World Meteorological Organization, Switzerland. **Joint Report of COST Action 728 and GURME**, 2008.

XU, L. et al. Effects of NO_x on the volatility of secondary organic aerosol from isoprene photooxidation. **Environmental science & technology**, v. 48, n. 4, p. 2253-2262, 2014. ISSN 0013-936X.

YARWOOD, G. et al. Updates to the Carbon Bond chemical mechanism: CB05. **Final report to the US EPA, RT-0400675**, v. 8, 2005.

YERRAMILI, A. et al. Air quality modeling for the urban Jackson, Mississippi region using a high resolution WRF/Chem model. **International journal of environmental research and public health**, v. 8, n. 6, p. 2470-2490, 2011.

ZAVERI, R. A.; PETERS, L. K. A new lumped structure photochemical mechanism for large-scale applications. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 104, n. D23, p. 30387-30415, 1999. ISSN 2156-2202.

ZHANG, G. J.; MCFARLANE, N. A. Sensitivity of climate simulations to the parameterization of cumulus convection in the Canadian Climate Centre general circulation model. **Atmosphere-Ocean**, v. 33, n. 3, p. 407-446, 1995. ISSN 0705-5900.