

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Programa de Pós-Graduação em Meteorologia



Dissertação

**Simulação de dispersão de poluentes na
atmosfera pela técnica de transformada
integral para uma fonte arbitrária**

Daniel Andrade Schuch

Pelotas, 2011

Daniel Andrade Schuch

Simulação de dispersão de poluentes na atmosfera pela técnica de transformada integral para uma fonte arbitrária

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Meteorologia da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre Meteorologia.

Orientador: Daniela Buske

Co-Orientador: Jonas Carvalho

Pelotas, 2011

Dados de catalogação na fonte:
Ubirajara Buddin Cruz – CRB-10/901
Biblioteca de Ciência & Tecnologia - UFPel

S384s Schuch, Daniel Andrade
 Simulação de dispersão de poluentes na atmosfera pela
 técnica de transformada integral para uma fonte arbitrária /
 Daniel Andrade Schuch. – 105f. ; Graf. – Dissertação (Mestrado).
 Programa de Pós-Graduação em Meteorologia. Universidade
 Federal de Pelotas. Faculdade de Meteorologia. Pelotas, 2011. –
 Orientador Daniela Buske ; co-orientador Jonas Carvalho.

 1.Meteorologia. 2.Camada limite atmosférica.
 3.Dispersão de poluentes. 4.GILTT. 5.Reações químicas.
 6.Solução analítica. I.Buske, Daniela. II.Carvalho, Jonas.
 III.Título.

CDD: 551.66

Banca Examinadora:

Gervásio Annes Degrazia (UFSM)

Marco Túllio Vilhena (UFRGS)

Glênio Aguiar Gonçalves (UFPeI / IFM)

Fabício Pereira Harter (UFPeI / FAMET)

Agradecimentos:

Agradeço em primeiro lugar aos meus grandes amigos Gean Gularte e Lizandra Jardim, primeiramente pela estadia em sua casa, mas principalmente pelo apoio e amizade.

Agradeço a minha namorada Ana Letícia Lopes, que esteve sempre ao meu lado nos momentos de estresse e nos momentos de alegria. Também a sua família pelo apoio, amizade e compreensão.

Em especial a minha orientadora Daniela Buske e o Prof. Regis Quadros que sempre tiveram máxima atenção e presteza ao me passar, não só o conhecimento Acadêmico, mas também seu exemplo como cientistas.

Ao meu amigo, companheiro de banda e também cientista, Artur.

Aos meus pais que me ensinaram que conhecimento é a única coisa que ninguém pode tirar. Sem eles eu nada disso seria possível.

A UFPel e especialmente ao professor Jonas Carvalho pela confiança e oportunidade.

Ao colega de graduação e mestrado Gilson Carlos.

A CAPES pelo apoio financeiro.

Não há objeto, grande ou pequeno, praticamente todo aspecto da existência humana, cujo a matemática não tenha contribuído para seu entendimento. Em particular, as grandes questões que o planeta enfrenta, tais como a forma de modelar e gerenciar o clima, propõem profundos desafios matemáticos.

- **John Ball**, durante a abertura do Congresso internacional de Matemática (ICM) em 2002.

Resumo

Schuch, Daniel A. **Simulação de dispersão de poluentes na atmosfera pela técnica de transformada integral para uma fonte arbitrária**. 2011. 105f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Meteorologia. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

Esta dissertação apresenta uma solução analítica para a equação de advecção-difusão bidimensional aplicada a dispersão de poluentes lançados na Camada Limite Atmosférica (CLA). A resolução do problema será com o uso das técnicas da Transformada de Laplace e GILTT (*Generalized Integral Laplace Transform Technique*). Esta solução é válida para qualquer coeficiente de difusão turbulenta e perfil de vento dependentes da altura. Um termo fonte arbitrário é adicionado à equação de advecção-difusão para modelar o processo de reação química de primeira ordem. Os campos de concentração obtidos computacionalmente são comparados com dados experimentais e da literatura.

Palavras-chave: Camada Limite Atmosférica, Dispersão de poluentes, GILTT, Reações químicas, Solução Analítica.

Abstract

Schuch, Daniel A. **Simulação de dispersão de poluentes na atmosfera pela técnica de transformada integral para uma fonte arbitrária**. 2011. 105f.
Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Meteorologia.
Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

The present work shows an analytical solution for the two-dimensional advection-diffusion equation applied to the dispersion of pollutants released in the Atmospheric Boundary layer. The problem is solved by the combination of the Laplace Transform and GILTT (Generalized Integral Laplace Transform Technique) techniques. This solution has no limitations regarding the turbulent diffusion coefficients and wind profile depending on the height. An arbitrary source is added to the advection-diffusion equation to model the process of first order chemical reactions. The concentration fields obtained computationally are compared with experimental data available in the literature.

Keywords: Analytical Solution, Chemical Reactions, GILTT, Atmospheric Boundary Layer, Pollution Dispersion.

Lista de Figuras

Figura 1 - Corte vertical de uma pluma de poluente liberada na CLA	46
Figura 2 - Perfil adimensional de K_z para condições instáveis, Degrazia et al. (1997)	63
Figura 3 - Perfil adimensional de K_z para condições estáveis, Degrazia et al. (2001)	64
Figura 4 - Convergência numérica da concentração de poluentes para o experimento de Hanford.....	80
Figura 5 - Tempo de execução em função do número de autovalores para o experimento de Hanford	80
Figura 6 - Diagrama de espalhamento dos dados preditos pela GILTT em comparação com os dados observados do experimento de Hanford, utilizando um perfil de potência.....	82
Figura 7 - Diagrama de espalhamento dos dados preditos pela GILTT em comparação com os dados observados do experimento de Hanford utilizando, um perfil de similaridade.....	83
Figura 8 - Diagrama de espalhamento dos dados preditos pela GILTT e modelo numérico, para o experimento de Candiota.....	92

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Dados micrometeorológicos e do poluente para os seis experimentos de Hanford.....	74
Tabela 2 - valores horários para os parâmetros meteorológicos do experimento de Candiota.....	76
Tabela 3 - Avaliação estatística do modelo utilizando o experimento de Hanford sem reação química.....	83
Tabela 4 - Avaliação estatística do modelo para o experimento de Hanford utilizando k_1 constante.....	85
Tabela 5 - Avaliação estatística do modelo para o experimento de Hanford utilizando J constante.....	86
Tabela 6 - Avaliação estatística do modelo para o experimento de Hanford utilizando k_1 variável com a altura (taxa adiabática seca)	87
Tabela 7 - Avaliação estatística do modelo para o experimento de Hanford utilizando k_1 variável com a altura (atmosfera padrão).....	87
Tabela 8 - Avaliação estatística do modelo para o experimento de Hanford utilizando $J = \text{sen}(1-z/h)$	88
Tabela 9 - Avaliação estatística do modelo para o experimento de Hanford utilizando $J=\text{sen}(\pi/2(1-z/h))$	88
Tabela 10 - Avaliação estatística do modelo para o experimento de Hanford utilizando funções exponenciais.....	89
Tabela 11 - Comparação estatística da solução com modelo numérico para o experimento de Candiota, sem reação química	91

Lista de Abreviaturas e Siglas

AUSPUFF – Modelo australiano regulatório usado pela Organização de pesquisa científica e Industrial do governo Australiano (*Australian Puff*);

ADMM – Modelo Multicamada Advectivo Difusivo (*Advection Diffusion Multilayer Model*);

ADMS-3 – Modelo Inglês de qualidade do ar (*Atmospheric Dispersion Modeling System*);

API – Instituto Americano de Petróleo (*American Petroleum Institute*);

AUSTAL2000 – Modelo de qualidade do ar Lagrangeano utilizado pela Agência Federal Ambiental Alemã;

ADR – Equações de Advecção-Difusão-Reação;

CAR-FMI – Modelo Finlandês de dispersão e reação de emissões veiculares (*Car -Finnish Meteorological Institute*);

CATT-BRAMS – Modelo de qualidade do ar brasileiro (*Coupled Aerosol and Tracer Transport model to the Brazilian developments on the Regional Atmospheric Modeling System*);

CITT – Técnica clássica de transformada integral (*Classical Integral Transform Technique*);

CLA – Camada limite atmosférica;

CLP – Camada limite planetária;

COR – Coeficiente de correlação (*Correlation Coefficient*);

EDO – Equação diferencial ordinária;

FA2 – Fator de dois;

FB – Fração de inclinação (*Fractional Bias*);

FS – Desvio fracional padrão (*Fractional Shift*);

GIADMT – Combinação dos métodos ADMM e GITT (*Generalized Integral Advection Diffusion Multilayer Technique*);

GILTT – Combinação do método GITT com a Transformada de Laplace (*Generalized Integral Laplace Transform Technique*);

GITT – Técnica da Transformada Integral Generalizada (*Generalized Integral Transform Technique*);

ILS – Método de solução iterativa para as equações de Langevin (*Iterative Langevin Solution*);

KE – Energia cinética (*Kinetic energy*);

LOTAS-EURO – Modelo de qualidade do ar Holandês (*The Long Term Ozone Simulation - European Operational Smog*);

MUSE – Modelo fotoquímico de qualidade do ar Grego (modelo desenvolvido pelo Professor Nicolas Moussiopoulos);

NMSE – Erro quadrático médio normalizado (*Normalized Mean Square Error*);

OZIPR – Modelo fotoquímico unidimensional a box Americano (*Ozone Isopleth Plotting Program Revised*);

PLUVUEII – Modelo Americano de qualidade do ar deposição e efeitos ópticos (*Plume Visibility degradation and atmospheric discoloration Model*);

RADM – Modelo de qualidade do ar Francês (*Random-walk Advection and Dispersion Model*);

REMSAD – Modelo desenvolvido por ICF International/Systems Applications (*Regional Modeling System for Aerosols and Deposition*);

SAFE_AIR II – Modelo de qualidade do ar Italiano (*Simulation of Air pollution From Emissions II*);

TKE – Energia cinética turbulenta (*Turbulent Kinetic Energy*);

UDM-FMI – Modelo Finlandês de qualidade de ar urbano (*Urban Dispersion Model-Finnish Meteorological Institute*);

USEPA – Agência de Proteção Ambiental Americana (*United States Environmental Protection Agency*).

Sumário

1	Introdução.....	14
2	Revisão Bibliográfica	17
2.1	Alguns estudos sobre os efeitos da poluição atmosférica.....	17
2.2	Tipos de Modelos de qualidade do ar	20
2.3	Modelos Analíticos e Semi-Analíticos	23
2.4	Modelos que incluem reações químicas	26
3	Meteorologia da Camada Limite	29
3.1	Decomposição de Reynolds.....	30
3.2	Energia Cinética Turbulenta.....	31
3.3	Velocidade de Atrito	33
3.4	Escala de Velocidade Convectiva	34
3.5	Comprimento de Monin-Obukhov.....	35
4	Química dos poluentes	36
4.1	Dcaimento radiativo.....	36
4.2	Reações químicas.....	37
4.2.1	Taxas de Pseudo-Primeira Ordem	42
4.2.2	Dependência da temperatura	43
4.2.3	Termo não Homogêneo	44
5	Metodologia e Descrição do Modelo.....	46
5.1	Equações Fundamentais.....	47
5.2	Metodologia de Solução	52
5.3	Inversão da Solução.....	60
6	Parametrizações	62
6.1	Coeficientes de Difusão Turbulenta	62
6.2	Dispersão Lateral	64
6.3	Perfil de Vento.....	65
6.4	Ascensão da Pluma	67
6.5	Deposição	69
7	Dados para a validação do modelo	72

7.1	Dados experimentais.....	72
7.1.1	Experimento de Hanford	73
7.1.2	Experimento de Candiota	75
7.2	Índices Estatísticos.....	77
8.	Resultados.....	79
8.1	Comportamento do modelo	79
8.2	Experimento de Hanford sem reação química	81
8.3	Experimento de Hanford com reação química	84
8.4	Experimento de Candiota sem reação química.....	91
9	Conclusões	93
10	Referências	95
	Apêndice	106

1 Introdução

Neste trabalho será apresentado um modelo analítico de qualidade do ar que leva em conta, de forma simplificada, o processo de reação química. Este modelo consiste na resolução da equação de advecção-difusão pela Transformada de Laplace combinada com a Técnica GILTT (Generalized Integral Laplace Transform Technique), na qual as reações químicas são modeladas como um termo fonte adicionado a equação.

Estudos sobre qualidade do ar são recentes na literatura, tendo começado a ganhar atenção a partir de alguns episódios extremos de poluição, como os ocorridos na Bélgica, no Vale do Mosela (1930), em Donora, na Pensilvânia (1948) e em Londres (1952), onde foram observadas as graves consequências da poluição atmosférica na saúde humana (DUCHIADE, 1992). Atualmente, tratados como o Protocolo de Kyoto (1988-1992), os Créditos de Carbono (1999), o Protocolo de Göteborg (1999) e a Conferência Climática em Copenhague (2009) ilustram a importância cada vez maior dada para estudos sobre poluição atmosférica, também evidenciando suas implicações de caráter ambiental, social e político-econômico.

A primeira alternativa para o monitoramento e estudo da poluição atmosférica é o uso de uma rede de observação, porém, isoladamente, esta rede é bem limitada pelo reduzido número de pontos de observação e pela má distribuição espacial que resultam, muitas vezes, em medições pouco representativas. Apesar disso,

juntamente com um inventário das fontes de emissão dos poluentes atmosféricos, esta rede de observações é uma ferramenta fundamental na investigação e gerenciamento das emissões no que diz respeito à construção de um quadro cognitivo, mas não interpretativo.

O controle da qualidade do ar requer um instrumento interpretativo, como um modelo matemático capaz de ligar a causa, ou seja, a fonte de poluição, ao efeito ou concentração do poluente. O uso de determinados modelos matemáticos em adição às medidas produz um salto de qualidade na gestão da poluição atmosférica, quando comparada àquela possível somente através de medidas, porque os modelos permitem funções não acessíveis às últimas, como uma descrição mais completa do desenvolvimento do fenômeno de transporte, de sua distribuição espacial em pontos onde não há medidas e da previsão do campo de concentração (MOREIRA e TIRABASSI, 2004).

Os modelos disponíveis na literatura que levam em conta reações químicas são numéricos. Este trabalho apresentará um estudo inicial no que diz respeito a representar os processos de transformação química em um modelo analítico. As principais vantagens de um modelo analítico em relação aos modelos numéricos são as reduzidas aproximações e a menor demanda de esforço computacional para a obtenção dos campos de concentração, que o tornam uma ferramenta particularmente útil em respostas rápidas para casos de acidentes envolvendo poluentes atmosféricos, assim como para testes, calibrações e geração de condições iniciais de modelos numéricos.

Esta dissertação está organizada em nove capítulos e um apêndice. Na próxima seção serão apresentados alguns trabalhos recentes sobre efeitos da

poluição e será feita uma revisão geral sobre os modelos utilizados no estudo do transporte da poluição atmosférica. O capítulo 3 apresenta as características da Camada Limite Atmosférica (CLA). No capítulo 4 é discutida de forma geral a formulação da parte química do problema. No capítulo 5 é descrito o modelo matemático utilizado para simular o transporte e reação dos poluentes. As parametrizações utilizadas para os coeficientes de difusão turbulenta, perfil do vento, ascensão da pluma e deposição ao nível do solo são apresentadas no capítulo 6. Já no capítulo 7 são apresentados os experimentos meteorológicos e índices estatísticos que são utilizados para comparar os níveis de concentração calculados versus os dados observados. No capítulo 8 encontram-se os resultados numéricos e estatísticos obtidos com o modelo. O capítulo 9 apresenta as conclusões. No apêndice são mostrados alguns detalhes sobre a obtenção da solução do problema auxiliar.

2 Revisão Bibliográfica

O problema da determinação das concentrações de determinados poluentes atmosféricos primários (emitidos diretamente na atmosfera) e, principalmente, os secundários (que se formam por reação química a partir dos poluentes primários e compostos naturais da atmosfera) é complexo devido à multidisciplinaridade do problema, diversidade de escalas envolvidas, não linearidade das equações que governam os fluidos, presença de turbulência, complexidade do terreno, falta de dados de qualidade e, sobretudo, pela variedade de reações e processos de adição e remoção presentes na atmosfera, que em geral não podem ser medidos diretamente.

A seguir descreveremos mais detalhadamente alguns aspectos da qualidade do ar e os tipos de modelos usados para estudá-la. Dentre estes modelos, será feita uma breve revisão sobre os modelos que incluem reação química e também os modelos de natureza analítica e semi-analítica.

2.1 Alguns estudos sobre os efeitos da poluição atmosférica

A baixa qualidade do ar em estações mais frias, episódios de vento fraco ou mesmo nas fortes inversões térmicas presentes em grandes cidades é um dos

principais motivos de internações por doenças infecciosas do trato respiratório, atingindo principalmente crianças (KASAMATSU et al., 2006; ASHMORE; DIMITROULOPOULOU, 2009; BARCELLOS et al., 2009). Adicionalmente, a concentração de poluentes ligados a doenças respiratórias crônicas pode ser acentuadamente mais elevada em interiores do que as apresentadas em regiões abertas (MARTINS et al., 2001). A baixa qualidade do ar também é um dos principais fatores causadores de doenças cardiovasculares agudas e crônicas e também podem se manifestar como doenças crônicas, câncer e efeitos nocivos ao sistema nervoso e reprodutivo (PEIDER et al., 1998; CANÇADO, 2006; LEWTAS, 2007).

Os sistemas ecológicos sensíveis, como florestas, sofrem danos sérios pela exposição a SO_2 , NO_x , O_3 e deposição de MP (material particulado com diâmetro menor que $50\mu\text{m}$, que podem conter elementos tóxicos como o Arsênio, Chumbo, Cobre e Níquel) e também por compostos orgânicos voláteis emitidos pela combustão. A água presente na atmosfera pode reagir com o SO_2 e o NO_2 , formando chuva ácida, que provoca corrosão nos tecidos vegetais e modificações das propriedades ácidas do solo. Esses contaminantes também podem alterar o metabolismo de plantas levando à alteração na produção de algumas enzimas, aumento de hormônios vegetais relacionados ao estresse, distúrbios na fotossíntese e a alterações na abertura e fechamento dos estômatos, podendo gerar alterações genéticas, ou mesmo levar a morte um sistema ecológico inteiro (FREEDMAN, 1995; PERCY; FERRETTI, 2003, LONGAUER et al., 2004).

Nos ecossistemas silvestres, o impacto bioquímico da deposição de compostos sulfurosos e nitrogenados depende da capacidade que estes compostos têm de penetrar e se depositar no solo e dossel. Estes compostos acabam

assumindo a forma de ânions e se ligando com nutrientes, como cálcio e magnésio, causando acidificação do solo, transformando estes nutrientes em substâncias tóxicas e liberando alumínio ionizado, o que torna o solo menos fértil. O alumínio é um composto natural do solo, mas, em condições de solo ácido ele se torna mais solúvel e concentrado na água do solo, sendo tóxico para raízes, além de peixes e outros organismos aquáticos. Esse tipo de efeito é acumulativo e tende também a desequilibrar plantas e microorganismos que realizam o ciclo do nitrogênio (LOVETT et al., 2009).

Outros problemas também relacionados à poluição da atmosfera são a corrosão e oxidação de materiais, que podem trazer grandes prejuízos econômicos, como, por exemplo, na rede e distribuição elétrica (PORTELLA et al., 2008) e no patrimônio cultural, acelerando a deteriorização de documentos, obras artísticas, edificações e monumentos (GRANATO et al., 2008).

De acordo com Oliveira (2005), não há uma única estimativa do custo que a poluição atmosférica traz, pois, mesmo se considerando os danos materiais, os custos hospitalares e as mortes (KOOP; TOLE, 2006), o valor real do ar limpo deve ser calculado segundo a soma do seu valor de uso (valor comercial e lucratividade somados ao uso por lazer e bem estar, passando ou não por algum mercado), do valor de opção (cálculo dos riscos de perda dos recursos representa para as próximas gerações) e do valor de existência (onde é atribuído um caráter mais ético e, também, o valor de algumas qualidades que ainda não possuem valor de uso).

A poluição atmosférica pode ser controlada de várias maneiras. Através de normas de emissões (que são aplicadas há séculos sem grandes resultados, e onde uma região tem uma determinada quantidade de emissão permitida), por normas de

qualidade do ar (o que é razoavelmente novo e depende de técnicas de computação e medição mais sofisticadas), por taxas de emissão e também por análise do custo-benefício (como as discutidas no protocolo de Gothemburgo, por exemplo) (FENGER, 2009).

O uso de modelos matemáticos que incluam informações sobre o transporte turbulento de poluentes, efeitos das condições meteorológicas, processos de remoção seca e úmida, além de reações químicas de contaminantes na atmosfera, tem sido uma ferramenta capaz de viabilizar a elaboração de um planejamento de controle ambiental eficaz, através da detecção antecipada dos efeitos das condições meteorológicas sobre a dispersão de poluentes na atmosfera, a fim de evitar os episódios agudos de poluição.

2.2 Tipos de Modelos de qualidade do ar

A complexidade do estudo do transporte dos poluentes a partir de modelos de simulação computacional fica muitas vezes comprometida pela necessidade de computadores com alto desempenho, tanto em termos de velocidade de processamento como em memória disponível. A estas dificuldades, podemos acrescentar a necessidade de métodos numéricos mais otimizados, que permitam a aceleração na convergência dos resultados sem perder a acurácia dos mesmos. Por esses motivos foram desenvolvidos vários modelos com características distintas, tanto em formulação como aplicação para o problema.

Matematicamente as concentrações de poluentes podem ser modeladas a partir da equação da conservação da massa, momento e energia termodinâmica, configurando-se como um dos principais problemas da área da micrometeorologia (STULL, 1988). Este conjunto de equações é reescrito de forma que represente os movimentos de microescala que governam o transporte de poluentes na CLA e, ao mesmo tempo, sejam úteis para a extração das informações para o problema original (HOLTON, 2004; ARYA, 1990).

Os modelos podem ser separados em duas grandes categorias: modelos prognósticos, geralmente usados como pré-processadores, que interpolam medidas efetuadas no domínio do cálculo baseados na equação da continuidade, em regressões lineares ou em regressões quadráticas, levando em consideração medidas proporcionais, ao inverso da distância, ou mesmo com algoritmos que permitam corrigir o perfil do vento dando conta de alguns efeitos de circulações locais, como brisas ou ilhas de calor, como os modelos Minerve e CALMET; e modelos diagnósticos, que integram o conjunto de equações da conservação da massa, quantidade de movimento, energia cinética turbulenta, umidade e calor, nos quais o objetivo não é apenas reconstruir perfis de vento ou de outras variáveis, mas prever a evolução do fenômeno de transporte. Entre estes podemos encontrar os modelos MM5, RAMS e o modelo de nova geração WRF (MOREIRA et al., 2008a).

Modelos utilizados para simulações do transporte de poluentes lançados na atmosfera costumam ser classificados também em relação ao sistema de referência adotado e as hipóteses assumidas: o modelo euleriano, que em sua formulação considera um ponto fixo no espaço, podendo ser resolvido numericamente, discretizando as equações e resolvendo numericamente em todos os pontos de grade do domínio, ou analiticamente e semi-analiticamente, por exemplo, com o uso

de técnicas que envolvem transformadas integrais; e a formulação lagrangeana, na qual o referencial segue o movimento de cada partícula ou conjunto de partículas e as equações são resolvidas numericamente, simulando os movimentos aleatórios e descontínuos do fluxo (HOWARD, 1996), ou semi-analiticamente, por exemplo, segundo o método ILS (*Iterative Langevin Solution*) (CARVALHO et al., 2005).

Existem ainda as soluções chamadas Gaussianas que consideram coeficientes de difusão constantes e aproximam a distribuição espacial do poluente a uma curva gaussiana por meio de parâmetros de dispersão empíricos obtidos a partir das variáveis micrometeorológicas (ARYA, 1999).

Finalmente, os modelos podem ser classificados segundo sua escala espacial, como: modelo em escala global, no qual o domínio de cálculo é um hemisfério ou o planeta inteiro, reconstruindo a circulação em grande escala, e que é utilizado geralmente em transporte a longas distâncias, com escalas de tempo de uma semana; modelos de mesoescala, que operam em escalas de 100 a qualquer milhar de quilometro e que modelam fenômenos em escalas de horas ou dias; e modelos regionais, que operam em escalas de dezenas ou centenas de quilômetros. Além desses também podemos considerar modelos que operam em escala local, de poucos quilômetros a dezenas de metros, utilizados principalmente para modelagem da dispersão próxima à fonte do poluente (MOREIRA et al., 2008a).

Neste trabalho utilizamos a formulação euleriana em escala local.

2.3 Modelos Analíticos e Semi-Analíticos

As equações diferenciais parciais de advecção-difusão-reação (ADR) podem ser resolvidas por métodos analíticos, nos quais não há aproximações na derivação da solução, ou por métodos híbridos, chamados semi-analíticos, que resolvem uma parte do problema analiticamente, geralmente por meio da transformada de Laplace, resolvendo o problema transformado numericamente. Os principais métodos aplicados a problemas de poluição atmosférica são o ADMM (*Advection Diffusion Multilayer Model*, Modelo Multicamada Advectivo Difusivo), a GITT (*Generalized Integral Transform Technique*, Técnica da Transformada Integral Generalizada), o GIADMT (*Generalized Integral Advection Diffusion Multilayer Technique*, que é uma combinação dos métodos ADMM e GITT), e o método GILTT (*Generalized Integral Laplace Transform Technique*, combinação do método GITT com a Transformada de Laplace).

No ADMM o domínio do problema é dividido em subcamadas, com velocidades e coeficientes de difusão turbulentos médios em cada subcamada (*Stepwise approximation*). Cada subcamada dá origem a uma equação da advecção difusão, assim, a equação de advecção-difusão é resolvida pela técnica da transformada de Laplace e o problema de coeficiente variável é substituído por um conjunto de problemas com coeficientes constantes médios acoplados por condições de continuidade e fluxo de contaminantes nas interfaces. Esta solução é semi-analítica e é apresentada na forma integral. Ao inverter a concentração transformada numericamente, obtemos a concentração do poluente (COSTA et al.,

2003; MOREIRA et al., 2005a-d; MOREIRA; VILHENA, 2005; MOREIRA et al., 2006a).

O método ADMM pode ser utilizado apenas na resolução de problemas bidimensionais. De forma a resolver problemas tridimensionais fazendo uso da idéia do método ADMM surgiu na literatura o método semi-analítico GIADMT. A idéia básica da técnica GIADMT consiste na transformação do problema tridimensional em um problema bidimensional pela aplicação da GITT na variável y . O problema bidimensional é então resolvido pelo método ADMM (COSTA et al., 2006; VILHENA et al., 2008; COSTA et al. 2009; COSTA et al. 2010).

A GITT é uma técnica integral híbrida (analítico-numérica) derivada da transformação integral clássica (CITT), que combina uma expansão em série com uma integração. Na expansão é utilizada uma base de autofunções determinadas a partir da solução de um problema de Sturm-Liouville associado, com as condições de contorno do problema original. A integração é feita em todo o intervalo da variável transformada, fazendo proveito da propriedade de ortogonalidade da base usada na expansão. Este procedimento resulta em um sistema que equações diferenciais ordinárias (EDO), que, uma vez solucionado, é invertido para a obtenção do resultado da equação original. A solução do sistema EDO (também chamado de problema transformado) resultante da aplicação da GITT é feita com o auxílio de sub-rotinas numéricas (BUSKE, 2004).

A combinação do método GITT com a Transformada de Laplace, conhecida na literatura como GILTT, é uma técnica analítica que foi proposta por Wortmann et al.(2005). Moreira et al. (2009a-b, 2010b) apresenta uma revisão onde podemos encontrar uma série de soluções para equação de advecção-difusão bidimensional

estacionária e dependente do tempo, considerando advecção vertical, difusão longitudinal, fechamentos local e não local para a turbulência (considerando fluxos na direção oposta ao seu gradiente), condições não homogêneas e também remoção do poluente por deposição e o efeito do empuxo sobre a pluma (BUSKE et al., 2006; BUSKE et al., 2007a-c, BUSKE, 2008; BUSKE et al., 2010; BUSKE et al., 2011a-b; MACEDO et al., 2009; MOREIRA et al., 2005a-d; MOREIRA et al., 2006; SCHUCH et al., 2011; TIRABASSI et al., 2008; TIRABASSI et al., 2009; TIRABASSI et al., 2011).

A GILTT combina uma expansão em série com uma integração da mesma forma que na GITT. A diferença entre os métodos consiste na solução do sistema EDO resultante da aplicação da GITT que é feita analiticamente via Transformada de Laplace e diagonalização. A técnica GILTT é analítica no sentido que nenhuma aproximação é feita ao longo da derivação da solução, a menos de um truncamento do somatório infinito na chamada fórmula inversa da GITT. Ao contrário do procedimento adotado no método ADMM, nas técnicas GITT e GILTT não há necessidade de discretização do domínio (BUSKE, 2008).

A GILTT possui ainda as vantagens de obter a solução da equação de difusão-advecção sem nenhuma restrição ao coeficiente de difusão e perfil de vento dependentes da altura. Comparações estatísticas dos métodos ADMM e GILTT confirmam a equivalência destes métodos (Moreira et al., 2010b).

A GILTT pode ser usada para a solução de problemas de três dimensões utilizando os métodos conhecidos como GILTTG ou 3D-GILTT (MOREIRA et al, 2008; BUSKE et al., 2009a-b; BUSKE et al., 2011a-b). No primeiro caso, o problema bidimensional é resolvido com o uso da técnica GILTT e de forma a se obter a

solução tridimensional aproximada assume que a pluma de poluentes tem distribuição gaussiana na direção y . Já na 3D-GILTT, o problema é resolvido de forma totalmente analítica, ou seja, a técnica GILTT é aplicada na variável y de forma a obter um problema bidimensional cuja solução é conhecida e obtida pela GILTT.

2.4 Modelos que incluem reações químicas

A modelagem da qualidade do ar teve progresso acentuado e tem despertado grande interesse científico nas últimas duas décadas. O aumento na capacidade de processamento e memória dos computadores assim como a redução do seu custo impulsionou substancialmente a pesquisa de modelagem da qualidade do ar, permitindo a inclusão de processos mais sofisticados dentro dos modelos e métodos melhores de comparação entre dados modelados e observados (JOSÉ et al., 2006).

Alguns modelos de qualidade do ar disponíveis na literatura, além de resolver o transporte dos poluentes na CLA, resolvem as transformações químicas por meio das equações ADR onde estão inclusas formas de redução e adição de poluentes por transformações químicas, como decaimento radiativo, decomposição térmica, reações termomoleculares, formação de poluentes secundários e reações fotoquímicas, em adição processos, como microfísica de aerossóis e deposição seca e úmida. Este tipo de representação, além de mais realista, é inevitável para o caso de poluentes que se formam da reação dos poluentes emitidos na atmosfera (também

chamados de poluentes secundários) assim como situações de terreno complexo, ventos fracos ou forte estabilidade atmosférica, que podem caracterizar episódios agudos de poluição (FREITAS et al., 2009).

Uma grande variedade de soluções numéricas para as ADR pode ser encontrada na literatura como em Lohmann et al. (1999), Bencovitz et al. (2006), Ponalagusamy et al. (1993), Giavati et al. (1998) e Zhang (2003), que apresentam modelos eulerianos para a reação e transporte de SO_2 (dióxido de Enxofre) e SO_4^{-2} (Sulfato); Codina (1998), Hundsdorfer (2000), Hauke e Olivares (2001), Hauke (2002), Houston (2002), Kennedy e Carpenter (2003) e Caliri et al. (2007) que discutem métodos e esquemas numéricos para a resolução de uma forma mais geral das ADR.

Alguns modelos meteorológicos operacionais de qualidade do ar para a CLA, como o ADMS-3 (Inglaterra), AUSPUFF (Austrália), AUSTAL2000 (Alemanha), CAR-FMI e UDM-FMI (Finlândia), LOTAS-EURO (Holanda), MUSE (Grécia), OZIPR e PLUVUEII (Estados Unidos), REMSAD (Internacional) e SAFE_AIR II (Itália) levam em sua formulação esquemas de reações químicas, algumas vezes simplificadas, e incluem processos como deposição seca e úmida, ascensão da pluma e terreno complexo. Outros modelos como o RADM (França) ou o CATT-BRAMS (Brasil) modelam de forma parametrizada a deposição e o empobrecimento do poluente por meio de eventuais reações (Web, 2010a-e).

Embora a busca por soluções numéricas esteja avançada, a busca por soluções analíticas é uma importante direção nos dias de hoje, pois estas levam em conta explicitamente os parâmetros do problema, de modo que suas influências podem ser facilmente investigadas. Uma revisão completa sobre soluções analíticas

encontradas na literatura, sem a inclusão de reações químicas, pode ser vista em (BUSKE, 2008). Soluções analíticas ou semi-analíticas que incluam o processo de reação química são raras na literatura.

Moreira et al. (2010a), Moreira et al. (2005a), BUSKE et al. (2008) e BUSKE et al. (2009c) apresentam simulações da dispersão de trítio lançados na CLA da usina nuclear Angra I. Yoo e Raichura (1995) modelaram a dispersão e deposição de radioisótopos. Nesses trabalhos, os campos de concentração foram obtidos por técnicas analíticas e semi-analíticas, considerando um termo de decaimento radioativo constante como termo fonte na equação de ADR.

Ribeiro et al. (2002) obteve soluções para um problema de engenharia química envolvendo as ADR em reatores tubulares e de placas paralelas utilizando a técnica GITT (*Generalized Integral Transform Technique*) com reações de primeira ordem (detalhadas nos próximos tópicos).

Baraldi et al (2009) apresenta uma solução para a equação de advecção-difusão unidimensional transiente onde a reação química é inclusa como um termo fonte, a resolução do problema homogêneo foi feita com o uso da GILTT e a solução final é obtida pela soma da solução homogênea com a solução característica.

Como podemos perceber a variedade e quantidade de modelos e soluções analíticas para o problema advectivo-difusivo disponíveis na literatura é muito pequena quando comparada com as soluções numéricas e, até o momento, são escassos os modelos analíticos que levam em conta reações químicas para problemas de poluentes atmosféricos.

3 Meteorologia da Camada Limite

A troposfera se estende da superfície até aproximadamente 11 km e é nela que os fenômenos de interesse da Meteorologia estão localizados, porém, apenas sua camada inferior é diretamente modificada pela superfície. Esta camada possui características únicas que a diferenciam do resto da troposfera (a atmosfera livre), como respostas ao aquecimento diurno pelo sol ou resfriamento noturno e estrutura de escoamento predominantemente turbulenta.

A camada da troposfera abaixo da atmosfera livre é conhecida como Camada Limite Planetária (CLP), Camada Limite Atmosférica (CLA) ou simplesmente Camada Limite e é governada por processos de transporte entre a superfície e a atmosfera, que modificam suas características. Ela se estende do solo a alturas que variam de menos que 100 a 3000m, respondendo às forçantes rápidas, como evaporação, transpiração, força de atrito viscoso, transferência de calor sensível e latente, modificações no fluxo induzidas pelo terreno e emissões de poluentes, além de apresentar mudanças de estabilidade em escalas de tempo de uma hora ou menos.

Nesta sessão serão apresentadas as principais variáveis micrometeorológicas e que tipo de quantidades elas representam, além de algumas observações relativas à sua obtenção a partir dos dados observados.

3.1 Decomposição de Reynolds

Em um fluido em regime turbulento, as grandezas possuem rápidas flutuações em torno de valores médios que varia lentamente (ou são constantes). Por essa razão, estamos interessados em determinar estes valores médios, porém sem perder a informação sobre o efeito que a turbulência produz no escoamento.

Assim, as equações que descrevem a conservação do momento, massa e energia termodinâmica usadas na modelagem da atmosfera (para grandes escalas) não podem ser usadas da mesma maneira para descrever movimentos na CLA. Ao invés disso, o conjunto de equações hidrodinâmicas é reescrito como a soma de um estado médio e uma flutuação quase-aleatória ou parte turbulenta ($A = \bar{A} + A'$).

Este procedimento assume que a média da componente turbulenta é nula e a média do produto de uma média e uma parte turbulenta também é nulo. O produto de duas variáveis quaisquer é dado como:

$$A \cdot B = (\bar{A} + A') \cdot (\bar{B} + B')$$

$$A \cdot B = A' \bar{B} + A' B' + \bar{A} B' + \bar{A} \bar{B}$$

e a média desta multiplicação é

$$\overline{A \cdot B} = \overline{A' \bar{B}} + \overline{A' B'} + \overline{\bar{A} B'} + \overline{\bar{A} \bar{B}}$$

$$\overline{A \cdot B} = \overline{\bar{A} \bar{B}} + \overline{A' B'}$$

ou seja, o estado médio da evolução de um produto de variáveis dependerá de um termo médio e de um termo de fluxo turbulento.

Tal procedimento é conhecido como decomposição de Reynolds ou média de Reynolds e implica que a média do produto de perturbações (termos não lineares) não seja necessariamente nula, uma vez que a turbulência, embora tenha a aparência de aleatória, não seja um processo aleatório.

3.2 Energia Cinética Turbulenta

A energia cinética de um fluxo é a medida da quantidade de momento associado ao escoamento de um fluido e é definida da mesma forma que a Energia cinética de um corpo qualquer. Esta energia pode ser decomposta em uma parte média associada ao vento médio e uma parte turbulenta, chamada Energia cinética turbulenta (*TKE*), aplicando a decomposição de Reynolds.

A *TKE* pode ser escrita por unidade de massa, como:

$$\bar{e} = \frac{\overline{u'^2} + \overline{v'^2} + \overline{w'^2}}{2}$$

onde u' , v' e w' são as flutuações em torno das velocidades médias nas direções x , y e z .

A energia cinética turbulenta é uma das quantidades mais importantes para fenômenos na CLA, que, combinada com a equação do momento, descreve o balaço de energia cinética turbulenta. Assumindo que x é a direção do vento médio e que a *TKE* é homogênea horizontalmente, constante no plano horizontal, temos:

$$\begin{array}{ccccccc}
\frac{\partial \bar{e}}{\partial t} & + & \overline{u'w'} \frac{\partial \bar{u}}{\partial z} & = & - \frac{1}{\bar{\rho}} \frac{\partial (\overline{w'p})}{\partial z} & + & \frac{g}{\bar{\theta}} (\overline{w'\theta'}) - \frac{\partial (\overline{w'e})}{\partial z} - \varepsilon \\
\text{I} & & \text{II} & & \text{III} & & \text{IV} & \text{V} & \text{VI}
\end{array}$$

onde g é a constante gravitacional, θ é a temperatura potencial, $\bar{\rho}$ é a densidade média, p é a pressão e ε é o termo de dissipação de energia turbulenta.

Os termos individuais da equação de balanço da *TKE* descrevem processos físicos capazes de gerar, manter ou dissipar a turbulência, e indicam a estabilidade do fluxo.

Os processos atmosféricos de geração da turbulência podem ter origem mecânica e/ou térmica. A estrutura da camada limite dependerá da intensidade desses processos e de qual deles estará predominando. Uma vez que a *TKE* não é conservativa, a turbulência tende a decrescer e desaparecer com o tempo a menos que possa ser gerada localmente ou transportada.

Os termos IV, V e VI são os mais importantes por representarem a produção/consumo de empuxo, produção mecânica de *TKE* por cisalhamento e termo de dissipação. Os termos I, II e III são a variação absoluta, o transporte turbulento de *TKE* e o termo de correlação com a pressão relacionado às ondas de gravidade.

3.3 Velocidade de Atrito

A magnitude do stress de Reynolds ($\tau_{Reynolds}$) é uma variável importante ligada à turbulência mecânica, pois relaciona a mistura que os turbilhões atmosféricos provocam ao fluxo vertical de momento e provoca um efeito similar a uma força de deformação pelas diferenças de velocidade no fluxo. O Stress de Reynolds pode ser definido como

$$\tau_{Reynolds} = [\tau_{xz}^2 + \tau_{yz}^2]^{1/2}$$

onde $\tau_{xz} = -\bar{\rho} \cdot \overline{u'w'}$ e $\tau_{yz} = -\bar{\rho} \cdot \overline{v'w'}$ são as componentes do fluxo vertical de momento horizontal na superfície.

Durante situações onde a turbulência é gerada ou modulada por cisalhamento do vento, o Stress de Reynolds é uma variável de escala usada para definir uma velocidade chamada velocidade de fricção, ou velocidade de atrito:

$$u_*^2 \equiv \frac{|\tau_{Reynolds}|}{\bar{\rho}}$$

ou

$$u_* \equiv \overline{u'w'^2} + \overline{v'w'^2}.$$

3.4 Escala de Velocidade Convectiva

Tanto o aquecimento diurno como o resfriamento noturno produzem um fluxo de calor entre a superfície e a atmosfera. O empuxo associada com este fluxo alimenta as correntes termiais.

Embora o fluxo de empuxo possa ser usado diretamente como uma variável de escalamento, é mais conveniente derivar uma escala de velocidade usando as duas variáveis mais importantes para situações de convecção livre: o fluxo de empuxo (termo IV da equação do balanço de TKE) e a altura da CLA (h). Combinando esses campos uma velocidade conhecida como escala de velocidade de convecção livre w_* ou somente escala de velocidade convectiva:

$$w_* = \left[\frac{gh}{\theta} (\overline{w'\theta'}) \right]^{1/3}$$

Este parâmetro, com dimensão de velocidade (m/s), é particularmente útil na descrição da CLA convectiva por definir a ordem de magnitude das flutuações de correntes termiais.

3.5 Comprimento de Monin-Obukhov

Outro parâmetro essencial para a descrição da estrutura da turbulência na CLA é o comprimento de Monin-Obukhov, que está diretamente relacionado com a produção ou consumo de energia cinética turbulenta pelo empuxo.

Ele é obtido a partir do termo IV do balanço de TKE multiplicado por $(-\kappa z/u_*^3)$, que é representado por ζ , e igualado a z/L ,

$$\zeta = \frac{z}{L} = \frac{-\kappa z g (\overline{w'\theta'})}{\overline{\theta} u_*^3} \quad \text{ou} \quad L = -\frac{\overline{\theta} u_*^3}{\kappa g (\overline{w'\theta'})}$$

onde L é o comprimento de Monin-Obukhov, k é a constante de Von Kármán relacionada ao perfil logaritmo do vento.

Uma interpretação física do comprimento de Monin-Obukhov é que ele é proporcional à altura onde a turbulência térmica predomina sobre a turbulência mecânica. Para situações convectivas, os termos de cisalhamento e empuxo são aproximadamente iguais a uma altura de $z = 0.5L$.

O termo ζ é um parâmetro de escala relacionado à estabilidade. Quando é positivo implica em estabilidade, quando negativo em instabilidade.

O comprimento de Monin-Obukhov pode ser escrito alternativamente em função da escala de velocidade convectiva:

$$L = -\frac{h}{k} \left(\frac{u_*^3}{w_*^3} \right).$$

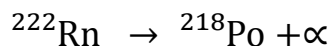
4 Química dos poluentes

Uma grande quantidade de transformações ocorre na atmosfera, porém estas não estão representadas nas equações elementares de dinâmica dos fluidos que descrevem a conservação da massa. Para incluir este tipo de processo no conjunto de equações fundamentais é necessária primeiramente a identificação das reações que produzem ou destroem determinado poluente e um modo de representar estas reações de um ponto de vista macroscópico com funções matemáticas, especialmente equações diferenciais, descrevendo a taxa para determinada reação como função da concentração das várias espécies que participam da reação.

Aqui descreveremos de forma geral estes processos.

4.1 Decaimento radiativo

Um caso simples é o das reações nucleares de decaimento, onde o nuclídeo instável de um elemento com excesso de prótons e/ou nêutrons se desintegra com a emissão de radiação - além de partículas como as partículas alfa, beta, pósitrons e neutrinos - transformando-se em outro nuclídeo mais estável. Como exemplo de decaimento, o Radônio (Rn) decai a Polônio (Po) com a emissão de uma partícula alfa:



A taxa de decaimento é igual ao produto da constante de decaimento pela concentração:

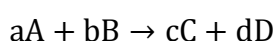
$$\left(\frac{\partial C_{\text{Rn}}}{\partial t}\right)_{\text{reação}} = -kC_{\text{Rn}}$$

onde C_{Rn} é a concentração de Rn , k é a constante de decaimento determinada através da meia vida do elemento, que para o Radônio é de 3.8235 dias, e $k = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{s}^{-1}$.

4.2 Reações químicas

A velocidade que uma reação química, onde pelo menos uma ligação química é feita ou desfeita, depende de uma grande quantidade de fatores, está relacionada com a concentração dos reagentes, natureza do solvente (ar para reações na CLA), temperatura e pressão que ocorre a reação além da presença de catalisadores. Não existe uma velocidade geral para todas as reações químicas, cada uma acontece em sua velocidade específica definida experimentalmente e apresentando forte dependência das concentrações dos reagentes.

De uma forma geral uma reação química entre os compostos A e B, que resulta nos produtos C e D é representada como:



e acontece a uma taxa que segue a lei de Guldberg-Waage, como:

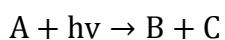
$$\left(\frac{\partial C_{AB}}{\partial t}\right)_{\text{reação}} = -k_1(C_A)^a(C_B)^b$$

onde k_1 é uma constante e C_A e C_B são as concentrações e A e B.

A ordem geral de uma reação é a soma dos expoentes das concentrações da equação da velocidade. Utilizando a equação anterior, calculamos a ordem de tal reação pela soma de $(a + b)$, porém esta mesma reação terá ordem a ou b em relação aos respectivos reagentes, por exemplo, as reações nucleares de decaimento são reações de primeira ordem.

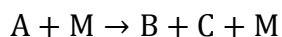
Desta forma a ordem de uma reação pode assumir valores fracionários ou mesmo zero quando a taxa não depende da concentração (SCHWARZENBACH, 2003).

Em reações de primeira ordem como as reações de fotodissociação ou fotólise, a absorção da energia de um fóton de luz ($h\nu$) produz a quebra de ligações na forma de



onde $h\nu$ representa a energia de um fóton de luz, de frequência ν , e h é a constante de Planck.

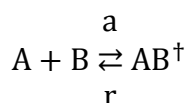
A decomposição térmica de moléculas é uma reação de primeira ordem, representada como:



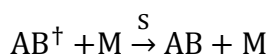
onde M está em grande excesso comparando com a concentração de A e a colisão é a fonte de energia para a reação na atmosfera. O ar faz o papel de M, cedendo energia para este tipo de reação e, neste caso, M pode ficar implícito na reação, como em $A \rightarrow B + C$. Na atmosfera, M é a mistura de N_2 e O_2 e pode ser expressa tanto por $A + B + M \rightarrow AB + M$ como por $A \xrightarrow{M} B + C$.

Reações químicas de primeira ordem são representadas da mesma forma que o decaimento radiativo, porém com k não constante.

Nas com mais de três moléculas, também chamadas reações termomoleculares, a energia da reação não é proveniente da colisão de três espécies de moléculas, mas primeiramente pela colisão:



onde $AB^\dagger$ representa a molécula em um estado de energia intermediário. Esta energia é removida, por sua vez, pela colisão com M:



que pode ser expressa tanto por $A + B + M \rightarrow AB + M$ como por $A + B \xrightarrow{M} AB$. e sua taxa é dada por:

$$\left(\frac{\partial C_{AB}}{\partial t}\right)_{\text{reação}} = \frac{k_a k_s C_A C_B C_M}{k_s C_M + k_r}$$

onde k_a e k_r são as velocidades da reação reversível e k_s é a velocidade com que M remove energia de $AB^\dagger$. Detalhes sobre a derivação destas velocidades derivação e taxas de reação podem ser encontrados em Seinfeld (2006).

A temperatura também é um importante fator que determina a taxa de uma reação. Quanto maior for a temperatura, maior será a agitação molecular, e, conseqüentemente, os choques entre as moléculas serão mais frequentes e será maior a energia disponível para que uma reação inicie. Experimentalmente, as taxas das reações podem ser considerada uma constante (para determinada pressão) depende exponencialmente da temperatura e pode ser escrita na equação de Arrhenius:

$$k(T) = f_a \cdot \exp \left(-\frac{E_a/R}{T} \right)$$

ou mesmo expressões com forma de potência como

$$k(T) = f'_a \cdot \left(\frac{T}{T_E} \right)^{-n}$$

onde f_a e f'_a são o fatores de Arrhenius, E_a/R é a temperatura de ativação, T_E é a temperatura experimental, T é a temperatura do meio e n é um parâmetro experimental de dependência com a temperatura.

Por outro lado, reações na presença de catalisadores (compostos que participam da reação aumentando sua velocidade, porém não são consumidos) podem assumir valores constantes perto da saturação dos reagentes e valores proporcionais à concentração dos reagentes para baixas concentrações. Existem algumas funções sugeridas para a taxa de reação na presença de catalisadores como

$$\left(\frac{\partial C_A}{\partial t} \right)_{reação} = -J \frac{C_A}{C_A + (J/k_1)}$$

ou

$$\left(\frac{\partial C_A}{\partial t}\right)_{\text{reação}} = -J(1 - e^{-(k_1/J)C_A})$$

que apresentam este comportamento para os limites de concentração muito pequena ou muito grande, mas assumem diferentes curvas para valores intermediários dessas concentrações. Ou mesmo por equações lineares não homogêneas mais simples, como (SCHWARZENBACH et al., 2003):

$$\left(\frac{\partial C_A}{\partial t}\right)_{\text{reação}} = J - k_1 C_A \quad (1)$$

onde as taxas são proporcionais a concentração (assumindo $J = 0$) para baixas concentrações e valores constantes para concentrações perto da saturação (assumindo $k_1 = 0$).

Existem dificuldades tanto no conhecimento e quantificação das reações químicas que ocorrem na atmosfera como em representar reações superiores às de primeira ordem (TIRABASSI, 2005), por esta razão neste trabalho será utilizada a equação (1) para representar a reação química, onde o processo de transformação química é representado pela soma de taxas de primeira ordem ou pseudo-primeira (para reações de ordem superior a primeira) ordem e um termo não homogêneo.

4.2.1 Taxas de Pseudo-Primeira Ordem

Apesar de muitas reações importantes, como a reação de fotodissociação, serem de primeira ordem, é possível representar outras reações de maior ordem com o uso da equação (1) (representado no termo k), para isso a ordem da reação do poluente em questão deve ser reduzida assumindo que apenas a concentração de um dos reagentes é alterada significativamente durante a reação.

Assim o coeficiente da reação e a concentração de um ou mais reagentes são substituídos por um coeficiente de pseudo-primeira ordem, como em:

$$\left(\frac{\partial C_A}{\partial t}\right)_{\text{reação}} = -k(C_A)(C_B)^{b/a} = -k_1(C_A) \quad (2)$$

onde k é uma constante de proporcionalidade, C_A é a concentração do reagente, C_B é a concentração do reagente fixo e k_1 é a taxa de reação de pseudo-primeira ordem (SCHWARZENBACH, 2003).

A aproximação com taxas de reação de pseudo-primeira ordem é válida quando um dos compostos é abundante ou a taxa de reação é baixa demais para representar uma alteração na sua quantidade.

Uma vantagem desta aproximação é a inclusão de dados de concentração (observados ou modelados) no perfil de k_1 sem alterar a metodologia de solução. É importante observar que ao fazermos $J = 0$ em (1) teremos o caso simplificado de representações de primeira ordem.

4.2.2 Dependência da temperatura

Um dos parâmetros mais importantes na determinação da taxa de uma reação é a temperatura, ela determina não somente a velocidade que a reação acontece, mas também interfere na incerteza no valor da taxa utilizada.

A influencia da temperatura nas taxas de reação é expressa pela equação de Arrhenius que, combinada com a variação da temperatura com a altura (usando taxas de variação da temperatura constantes), pode ser escrita da seguinte forma dependente explicitamente de z :

$$k_1(T) = f_a \cdot \exp\left(\frac{\frac{E_a}{R}}{\Gamma \cdot z - T_0}\right) = k \cdot \exp\left(\frac{\frac{E_a}{R}}{\Gamma \cdot z - T_0}\right) \quad (3a)$$

ou

$$k_1(T) = f'_a \cdot \left(\frac{\Gamma \cdot z - T_0}{T_E}\right)^{-n} = k \cdot \left(\frac{\Gamma \cdot z - T_0}{T_E}\right)^{-n} \quad (3b)$$

onde T_0 é a temperatura na superfície, Γ é a taxa de variação vertical da temperatura ambiente ou *lapse rate* e T_E é a temperatura experimental (SANDER et al., 2006; SCHWARZENBACH, 2003).

Como os coeficientes contidos nas taxas de reação são obtidos experimentalmente, sempre há um fator de incerteza relacionado (geralmente entre 1,2 e 1,5) que aumenta conforme a temperatura se afasta da temperatura experimental em que foram obtidas estas taxas de reação (T_E) segundo a seguinte expressão:

$$f(T) = f(T_E) \cdot \exp\left|g\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_E}\right)\right| \quad (4)$$

onde $f(T_E)$ e g são fatores de incerteza da taxa de reação na temperatura T_E e $f(T)$ é fator de incerteza para a temperatura em que ocorre a reação (SANDER et al, 2006).

4.2.3 Termo não Homogêneo

Raramente quando se trata de um sistema natural são consideradas tanto as condições internas como as externas. Para o estudo de determinados casos de contaminação as influências externas podem explicar uma grande parte da variabilidade temporal.

Nem toda perturbação afeta um sistema de um mesmo modo. Sistemas lineares possuem intervalos limitados de variabilidade temporal em que apresentam sensibilidade as forçantes externas. A seguir são apresentadas algumas expressões simples que permitem a modelar e distinguir entre variações temporais relevantes e irrelevantes.

Para isso, devemos observar as variações típicas de quantidades como a temperatura do ar, velocidade do vento e taxas de liberação de determinados compostos antropos, que podem ser separados em dois grupos de acordo com suas variabilidades: tendências de longo prazo e flutuações periódicas.

Para descrever a tendência em longo prazo usaremos um crescimento exponencial ou curva de decaimento caracterizado por uma constante $\propto [T^{-1}]$:

$$J(t) = J_0 \cdot e^{\alpha t} \quad (5)$$

onde $\alpha [T^{-1}]$ é positivo para crescimento e negativo para decaimento.

Para as flutuações empregaremos o exemplo de uma função senoidal com o período τ_p :

$$J(t) = \bar{J}(1 + A_j \text{sen}(\omega t)) \quad (6)$$

onde $\bar{J}$ é a média, A_j é a amplitude relativa, e ω é a frequência angular relacionada com o período τ_p por $\omega = 2\pi/\tau_p$ (SCHWARZENBACH et al., 2003).

5 Metodologia e Descrição do Modelo

O problema que resolveremos consiste em determinar o campo de concentração de determinado poluente, conhecendo a fonte e a natureza do poluente, bem como as características da atmosfera e do terreno nas redondezas da fonte.

Considere um determinado poluente liberado por uma chaminé ou outra fonte pontual de altura fixa. Na figura 1 é representada uma chaminé industrial (fonte) e o solo em preto, além de uma pluma de poluentes liberada na CLA cortada verticalmente na direção do vento médio.



Figura 1 - Corte vertical de uma pluma de poluente liberada na CLA

Este poluente irá se elevar até atingir o equilíbrio termodinâmico com a atmosfera ao mesmo tempo em que é transportado pelo vento e misturado pelo efeito da turbulência. Outros efeitos ainda são observados na pluma de poluentes, como a deposição do poluente no solo e sua reação química.

Este capítulo apresenta uma solução para as ADR aplicadas a poluentes lançados na CLA, com o uso das técnicas GILTT e da transformada de Laplace. Esta solução é analítica e utilizada prognosticamente para a determinação de concentrações de poluentes atmosféricos lançados na CLA em escala local.

5.1 Equações Fundamentais

A equação que representa o transporte e transformação de poluentes é o princípio de conservação da massa. Ela pode ser escrita em sua forma mais simples, em que a variação absoluta de um determinado constituinte (C^*) é igual à contribuição das fontes e sumidouros S_C^* .

$$\frac{DC^*}{Dt} = S_C^* \quad (7)$$

De um modo geral o termo S_C^* pode representar processos de remoção e produção como fontes, reações químicas e uma grande diversidade de processos.

Para um fluido qualquer a equação de transporte (6) pode ser escrita, do ponto de vista euleriano, da seguinte forma:

$$\frac{\partial C^*}{\partial t} + \vec{V} \cdot \nabla C^* = \nu_c \nabla^2 C^* + S_c \quad (8)$$

onde C^* é a concentração do poluente (g/m^3), $\vec{V}$ é um vetor com as três componentes da velocidade do fluido (m/s) e ν_c é a difusividade molecular (m^2/s). O primeiro termo da Equação (8) é a variação local (ou variação euleriana) da concentração, o segundo termo é o transporte realizado pelo vento (termo advectivo), o terceiro termo é a difusão molecular e S_c é o termo fonte ou sumidouro ($\text{g/m}^3\text{s}$) que contem as informações sobre as transformações químicas (fontes secundárias ou processos de remoção).

Para aplicações na atmosfera a difusão molecular é negligenciada, por ser efetiva apenas em escalas de poucos centímetros. Expandindo a equação (7) em componentes cartesianas obtemos:

$$\frac{\partial C^*}{\partial t} + u \frac{\partial C^*}{\partial x} + v \frac{\partial C^*}{\partial y} + w \frac{\partial C^*}{\partial z} - S_c = 0 \quad (9)$$

onde u , v , e w são as componentes da velocidade do vento nas direções x , y e z respectivamente.

Aplicando a decomposição de Reynolds (STULL, 1988), C^* , u , v e w podem ser reescritas como a soma de uma média e uma parte turbulenta na seguinte forma:

$$u = \bar{u} + u'; \quad v = \bar{v} + v'; \quad w = \bar{w} + w'; \quad C^* = \bar{C}^* + C^{*'} \quad (10a-d)$$

que substituída na equação (8) resulta:

$$\frac{\partial (\bar{C}^* + C^{*'})}{\partial t} + (\bar{u} + u') \frac{\partial (\bar{C}^* + C^{*'})}{\partial x} + (\bar{v} + v') \frac{\partial (\bar{C}^* + C^{*'})}{\partial y} + (\bar{w} + w') \frac{\partial (\bar{C}^* + C^{*'})}{\partial z} - S_c = 0 \quad (11)$$

resolvendo e simplificando, obtemos:

$$\frac{\partial \bar{C}^*}{\partial t} + \frac{\partial C^{*'}}{\partial t} + \bar{u} \frac{\partial \bar{C}^*}{\partial x} + \bar{u}' \frac{\partial C^{*'}}{\partial x} + \bar{v} \frac{\partial \bar{C}^*}{\partial y} + \bar{v}' \frac{\partial C^{*'}}{\partial y} + \bar{w} \frac{\partial \bar{C}^*}{\partial z} + \bar{w}' \frac{\partial C^{*'}}{\partial z} - S_C = 0 \quad (12)$$

Somando à (12) a equação da continuidade,

$$\frac{\partial u'}{\partial x} + \frac{\partial v'}{\partial y} + \frac{\partial w'}{\partial z} = 0 \quad (13)$$

multiplicada por C^* e aplicando uma média de *ensemble*, ou seja, uma média no espaço e no tempo, obtêm-se:

$$\frac{\partial \bar{C}^*}{\partial t} + \bar{u} \frac{\partial \bar{C}^*}{\partial x} + \bar{v} \frac{\partial \bar{C}^*}{\partial y} + \bar{w} \frac{\partial \bar{C}^*}{\partial z} + \frac{\partial \bar{C}^{*'} u'}{\partial x} + \frac{\partial \bar{C}^{*'} v'}{\partial y} + \frac{\partial \bar{C}^{*'} w'}{\partial z} - S_C = 0 \quad (14)$$

Os termos onde aparecem $\bar{C}^{*'} u'$, $\bar{C}^{*'} v'$ e $\bar{C}^{*'} w'$ representam os fluxos turbulentos do contaminante nas direções longitudinal, lateral e vertical respectivamente. Estes termos são desconhecidos, assim como a concentração do poluente e, dessa forma, a equação (14) não pode ser resolvida diretamente levando-nos ao chamado problema de fechamento da turbulência (STULL, 1988).

Uma das maneiras mais utilizadas para solucionar o problema de fechamento da turbulência é a hipótese de transporte gradiente (ou *terça K*) que em analogia com a difusão molecular, assume que o fluxo turbulento de determinado poluente é proporcional à magnitude do gradiente de concentração média (SEINFELD; PANDIS, 1997). Assim,

$$\bar{C}^{*'} u' = -K_x \frac{\partial \bar{C}^*}{\partial x} \quad (15a)$$

$$\bar{C}^{*'} v' = -K_y \frac{\partial \bar{C}^*}{\partial y} \quad (15b)$$

$$\overline{C'^*w'} = -K_z \frac{\partial \overline{C^*}}{\partial z} \quad (15c)$$

onde K_x , K_y e K_z são os coeficientes de difusão turbulenta (m^2/s) em componentes cartesianas. Este fechamento é de primeira ordem, e toda a informação sobre a intensidade e distribuição da turbulência está contida nesses coeficientes de difusão (equações 15a, 15b e 15c) que são combinados com a equação (14), resultando em:

$$\underbrace{\frac{\partial \overline{C^*}}{\partial t}}_I + \underbrace{\overline{u} \frac{\partial \overline{C^*}}{\partial x} + \overline{v} \frac{\partial \overline{C^*}}{\partial y} + \overline{w} \frac{\partial \overline{C^*}}{\partial z}}_{II} = \underbrace{\frac{\partial}{\partial x} \left(K_x \frac{\partial \overline{C^*}}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(K_y \frac{\partial \overline{C^*}}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(K_z \frac{\partial \overline{C^*}}{\partial z} \right)}_{III} + \underbrace{S_c}_{IV} \quad (16)$$

A equação (16) é a equação de advecção-difusão considerando o fechamento fickiano da turbulência. Ela apresenta como termo I a variação local da concentração (termo euleriano), os termos II representam o transporte realizado pelo vento médio (termo advectivo), os termos III representam a mistura ocasionada pelos fluxos turbulentos (termo difusivo) e o termo IV é um termo fonte ou sumidouro (termo de reação) que usaremos neste trabalho para modelar as reações químicas. A Equação (16) passa a ser denominada equação da advecção-difusão-reação (ADR).

Uma vez que não se conhece os valores instantâneos das variáveis turbulentas em toda a extensão do fluxo, acompanha-se a evolução do estado médio e o efeito de mistura que os fluxos turbulentos provocam (mistura pela componente turbulenta).

Por conveniência adotaremos o sistema de referência euleriano onde x é a direção do vento médio ($\overline{u}$), y é a direção perpendicular ao vento médio e z a altura (onde zero é o nível do solo). Nesse sistema de referência a velocidade média do vento na direção y ($\overline{v}$) é nula. O termo de difusão turbulenta na direção do vento

médio é desconsiderado (pois $\bar{u} \frac{\partial \bar{C}^*}{\partial x} \gg \frac{\partial}{\partial x} \left(K_x \frac{\partial \bar{C}^*}{\partial x} \right)$), assim como a advecção vertical $\left(\bar{w} \frac{\partial \bar{C}^*}{\partial z} \right)$ que é várias ordens de grandeza menor que os demais termos. Dessa forma a equação (16) pode ser escrita na seguinte forma:

$$\frac{\partial \bar{C}^*}{\partial t} + \bar{u} \frac{\partial \bar{C}^*}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial y} \left(K_y \frac{\partial \bar{C}^*}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(K_z \frac{\partial \bar{C}^*}{\partial z} \right) + S_c \quad (17)$$

A equação (17) é integrada na direção y , da forma:

$$c(x, z, t) = \int_{-\infty}^{\infty} \bar{C}^*(x, y, z, t) dy \quad (18)$$

Assim, o termo de difusão na direção y é zero, desta forma obtemos a equação bidimensional transiente:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \bar{u} \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial z} \left(K_z \frac{\partial c}{\partial z} \right) + S_c \quad (19)$$

onde c é a concentração integrada em y (g/m²).

5.2 Metodologia de Solução

A equação bidimensional (19) é resolvida analiticamente obedecendo as seguintes condições de contorno:

- sem transporte do material entre a CLA e atmosfera livre

$$K_z \frac{\partial C(x,z,t)}{\partial z} = 0 \quad \text{em } z = h \quad (20a)$$

- deposição do material no nível de referência z_d

$$K_z \frac{\partial C(x,z,t)}{\partial z} = V_d C \quad \text{em } z = z_d \quad (20b)$$

- condição de fonte

$$uC(x, z, t) = Q\delta(z - H_e) \quad \text{em } x = 0 \quad (20c)$$

- condição inicial

$$C(x, z, t) = 0 \quad \text{quando } t = 0 \quad (20d)$$

onde h é a altura da CLA, V_d é a velocidade de deposição, Q é a taxa de emissão do poluente, δ é a função delta de Dirac e H_e é a altura efetiva da fonte (onde é levado em conta o efeito do empuxo inicial). A altura de referência considerada neste trabalho é igual a rugosidade do terreno ($z_d = z_0$).

Neste trabalho substituímos o termo fonte pela equação (1):

$$S_c = \left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_{\text{reação}} = J - k_1 C \quad (21)$$

O primeiro passo para a obtenção da solução é aplicar a transformada de Laplace na variável temporal reduzindo o problema transiente a um problema estacionário, como em Moreira et al. (2008b, 2010b), fazendo proveito do conhecimento da solução do problema estacionário, obtendo:

$$c(x, z, 0) + u(z) \frac{\partial c(x, z, r)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial z} \left(K_z \frac{\partial c(x, z, r)}{\partial z} \right) - (k_1 + r) \cdot c(x, z, r) + j \quad (22)$$

onde $C(x, z, r) = \mathcal{L}\{c(x, z, t); t \rightarrow r\}$ é a concentração transformada e j o termo não-homogêneo transformado.

Aplicando a regra da derivada do produto na equação (22) obtemos:

$$u(z) \frac{\partial C(x, z, r)}{\partial x} = K_z(z) \frac{\partial^2 C(x, z, r)}{\partial z^2} + \frac{\partial}{\partial z} K_z(z) \frac{\partial C(x, z, r)}{\partial z} - (k_1 + r) C(x, z, r) + j \quad (23)$$

O problema (23) pode ser resolvido com o uso da técnica GILTT, escolhendo o termo Laplaciano da equação (23) em função z . Dividindo a expressão (23) por K_z pode ser definido um problema auxiliar de Sturm-Liouville (definido em $0 < z < h$):

$$\psi''_n(z) + \lambda_n^2 \psi_n(z) = 0 \quad (24)$$

cujas condições de contorno são as mesmas do problema original,

$$\psi'_n(z) = 0 \quad \text{para } z = h \quad (25a)$$

$$K_z \psi'_n(z) - V_d \psi_n(z) = 0 \quad \text{para } z = z_d = z_0 \quad (25b)$$

A solução do problema auxiliar (24)-(25) forma uma base que é utilizada para a expansão da concentração e é escrita como:

$$\psi_n(z) = \cos \lambda_n(z - h) \quad (25)$$

onde λ_n é o autovalor obtido ao se resolver a equação transcendental $V_d/K_z = \lambda_n \tan(\lambda_n(h - z_0))$, mais detalhes sobre esta solução no apêndice.

A concentração é expandida em função da base de autofunções, descritas na equação (26), da seguinte forma:

$$c(x, z, r) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n(x, r) \psi_n(z) \quad (27)$$

uma vez que ψ_n é conhecida, os valores de j_n podem ser também determinados. A equação (27) é chamada fórmula inversa da GILTT. Uma vez encontrados os valores de $c_n(x, r)$ o problema estará solucionado.

A concentração é então substituída na equação (23):

$$\begin{aligned} u(z) \frac{\partial}{\partial x} \left(\sum_{n=0}^{\infty} c_n(x, r) \psi_n(z) \right) \\ = \frac{\partial}{\partial z} \left(k_z(z) \frac{\partial}{\partial z} \sum_{n=0}^{\infty} c_n(x, r) \psi_n(z) \right) - (k_1 + r) \sum_{n=0}^{\infty} c_n(x, r) \psi_n(z) + j \end{aligned} \quad (28)$$

A seguir tomamos momentos, ou seja, aplicamos o operador integral $\int_0^h (\) \psi_m dz$, na equação (28). Onde ψ_m é uma função ortogonal à ψ_n , desta forma o problema é integrado em todo seu domínio:

$$\begin{aligned}
& \int_0^h u(z) \frac{\partial}{\partial x} \left(\sum_{n=0}^{\infty} c_n(x, r) \psi_n(z) \right) \psi_m(z) dz \\
&= \int_0^h \frac{\partial}{\partial z} \left(k_z(z) \frac{\partial}{\partial z} \sum_{n=0}^{\infty} c_n(x, r) \psi_n(z) \right) \psi_m(z) dz \\
&\quad - r \int_0^h \sum_{n=0}^{\infty} c_n(x, r) \psi_n(z) \psi_m(z) dz - \int_0^h \sum_{n=0}^{\infty} k_1 c_n(x, r) \psi_n(z) \psi_m(z) dz \\
&\quad + \int_0^h j \psi_m(z) dz
\end{aligned} \tag{29}$$

Expandindo as derivadas parciais,

$$\begin{aligned}
& \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\partial}{\partial x} c_n(x, r) \int_0^h u(z) \psi_n(z) \psi_m(z) dz \\
&= \sum_{n=0}^{\infty} c_n(x, r) \int_0^h k'_z(z) \psi'_n(z) \psi_m(z) dz \\
&\quad + \sum_{n=0}^{\infty} c_n(x, r) \int_0^h k_z(z) \psi''_n(z) \psi_m(z) dz \\
&\quad - r \sum_{n=0}^{\infty} c_n(x, r) \int_0^h \psi_n(z) \psi_m(z) dz - \sum_{n=0}^{\infty} c_n(x, r) \int_0^h k_1 \psi_n(z) \psi_m(z) dz \\
&\quad + \int_0^h j \psi_m(z) dz
\end{aligned} \tag{30}$$

substituindo a equação (24) e reordenando os termos

$$\begin{aligned}
& \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\partial}{\partial x} c_n(x, r) \int_0^h u(z) \psi_n(z) \psi_m(z) dz - \sum_{n=0}^{\infty} c_n(x, r) \int_0^h k'_z(z) \psi'_n(z) \psi_m(z) dz \\
& + \lambda_n^2 \sum_{n=0}^{\infty} c_n(x, r) \int_0^h k_z(z) \psi_n(z) \psi_m(z) dz \\
& + r \sum_{n=0}^{\infty} c_n(x, r) \int_0^h \psi_n(z) \psi_m(z) dz + \sum_{n=0}^{\infty} c_n(x, r) \int_0^h k_1 \psi_n(z) \psi_m(z) dz \\
& - \int_0^h j \psi_m(z) dz
\end{aligned} \tag{31}$$

O somatório é truncado em N termos e a equação (31) é reescrita em notação matricial.

$$A \cdot Y'(x, r) + B \cdot Y(x, r) = H \tag{32}$$

onde Y é um vetor que representa os termos do somatório e Y' é o vetor que representa os termos do somatório que estão multiplicados por $\frac{\partial}{\partial x}$. Enquanto A e B são matrizes de ordem N , de termos definidos como:

$$a_{nm} = \left\{ \int u \psi_n \psi_m dz \right\},$$

$$b_{nm} = \left\{ - \int K'_z \psi'_n \psi_m dz + \lambda_n^2 \int K_z \psi_n \psi_m dz + r \int \psi_n \psi_m dz + \int k_1 \psi_n \psi_m dz \right\}$$

e H é o vetor dos termos não-homogêneos do processo definido como:

$$h_m = \left\{ \int j \psi_m dz \right\}.$$

O problema (32) pode ser reescrito como:

$$Y'(x, r) + F \cdot Y(x, r) = E \tag{33}$$

onde $I = A^{-1}.A$, $F = A^{-1}.B$ e $E = A^{-1}.H$.

Aplicando para a condição de fonte o mesmo procedimento feito nas equações (31) e (32) obtém-se:

$$Y(0, r) = A^{-1} \cdot \frac{Q}{r} \psi_m(H_e) \quad (34)$$

O problema transformado (33) é resolvido aplicando a transformada de Laplace na variável x , $\overline{Y(s, r)} = \mathcal{L}\{Y(x, r); x \rightarrow s\}$, ficando com:

$$s\overline{Y(s, r)} + F \cdot \overline{Y(s, r)} = \overline{Y(0, r)} + \left(\frac{1}{s}\right) E \quad (35)$$

Assumindo que a matriz F é não degenerada podemos escrever $F = X^{-1}.D_{av}.X$, onde D_{av} é a matriz diagonal dos autovalores, X é a matriz dos autovetores e X^{-1} é sua inversa. Substituindo em (35):

$$s\overline{Y(s, r)} + X^{-1}.D_{av}.X \cdot \overline{Y(s, r)} = \overline{Y(0, r)} + \left(\frac{1}{s}\right) E \quad (36)$$

Colocando $\overline{Y(s, r)}$ em evidência e somando E de ambos os lados da equação:

$$(sI + X \cdot D_{av} \cdot X^{-1}) \cdot \overline{Y(s, r)} = \overline{Y(0, r)} + \left(\frac{1}{s}\right) E \quad (37)$$

Substituindo a Identidade $I = X \cdot X^{-1}$ na equação (37) podemos isolar a matriz $X \cdot (sI + D_{av}) \cdot X^{-1}$:

$$(sX \cdot X^{-1} + X \cdot D_{av} \cdot X^{-1}) \cdot \overline{Y(s, r)} = \overline{Y(0, r)} + \left(\frac{1}{s}\right) E \quad (38)$$

$$X \cdot (sI + D_{av}) \cdot X^{-1} \cdot \overline{Y(s, r)} = \overline{Y(0, r)} + \left(\frac{1}{s}\right) E \quad (39)$$

$$\overline{Y(s, r)} = X. (sI + D_{av})^{-1}. X^{-1}. \left(\overline{Y(0, r)} + \left(\frac{1}{s} \right) E \right) \quad (40)$$

$$\overline{Y(s, r)} = X. (sI + D_{av})^{-1}. X^{-1}. \overline{Y(0, r)} + X. (sI + D_{av})^{-1}. X^{-1}. \left(\frac{1}{s} \right) E \quad (41)$$

Aplicando a transformada inversa de Laplace, obtemos:

$$\mathcal{L}^{-1}\{ \overline{Y(s, r)}; s \rightarrow x \} = \mathcal{L}^{-1}\{ X. (sI + D_{av})^{-1}. X^{-1}. \overline{Y(0, r)}; s \rightarrow x \} +$$

$$\mathcal{L}^{-1}\{ X. (sI + D_{av})^{-1}. X^{-1}. \left(\frac{1}{s} \right) E ; s \rightarrow x \} \quad (42)$$

Escrevendo em notação explícita as matrizes de ordem N, temos que $(Is + D_{av})$ é escritas como

$$(Is + D_{av}) = s \begin{bmatrix} 1 & \dots & 0 \\ \vdots & 1 & \vdots \\ 0 & \dots & 1 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} d_1 & \dots & 0 \\ \vdots & d_2 & \vdots \\ 0 & \dots & d_N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} s + d_1 & \dots & 0 \\ \vdots & s + d_2 & \vdots \\ 0 & \dots & s + d_N \end{bmatrix} \quad (43)$$

e sua inversa é

$$(Is + D_{av})^{-1} = \begin{bmatrix} \frac{1}{s+d_1} & \dots & 0 \\ \vdots & \frac{1}{s+d_2} & \vdots \\ 0 & \dots & \frac{1}{s+d_N} \end{bmatrix}. \quad (44)$$

Aplicando a Inversa de Laplace na equação (44) temos a matriz $G(x)$:

$$G(x) = \mathcal{L}^{-1}\{ (Is + D_{av})^{-1}; s \rightarrow x \} = \begin{bmatrix} e^{-d_1 x} & \dots & 0 \\ \vdots & e^{-d_2 x} & \vdots \\ 0 & \dots & e^{-d_N x} \end{bmatrix} \quad (45)$$

Já a matriz $\frac{1}{s} (Is + D_{av})^{-1}$ é reescrita como:

$$\frac{1}{s} (Is + D_{av})^{-1} = \left(\frac{1}{s} \right) \begin{bmatrix} \frac{1}{s+d_1} & \dots & 0 \\ \vdots & \frac{1}{s+d_2} & \vdots \\ 0 & \dots & \frac{1}{s+d_N} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\frac{1}{d_1}}{s} - \frac{\frac{1}{d_1}}{s+d_1} & \dots & 0 \\ \vdots & \frac{\frac{1}{d_2}}{s} - \frac{\frac{1}{d_2}}{s+d_2} & \vdots \\ 0 & \dots & \frac{\frac{1}{d_N}}{s} - \frac{\frac{1}{d_N}}{s+d_N} \end{bmatrix} \quad (46)$$

Aplicando a Inversa de Laplace na equação (46) tenho a matriz $P(x)$:

$$P(x) = \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{1}{s} (Is + D_{av})^{-1}; s \rightarrow x \right\} = \begin{bmatrix} \left(\frac{1}{d_1} \right) (1 - e^{-d_1 x}) & \dots & 0 \\ \vdots & \left(\frac{1}{d_2} \right) (1 - e^{-d_2 x}) & \vdots \\ 0 & \dots & \left(\frac{1}{d_N} \right) (1 - e^{-d_N x}) \end{bmatrix} \quad (47)$$

Substituindo as matrizes $G(x)$ e $P(x)$ em (42) obtemos:

$$Y(x, r) = X \cdot G(x) \cdot X^{-1} Y(0, r) + X \cdot P(x) \cdot X^{-1} \cdot E \quad (48)$$

A Equação (48) é a solução geral para o problema transformado de advecção-difusão bidimensional transiente (equação 19) considerando as condições de contorno (20a,20b,20c,20d) e reações químicas modeladas como a soma de uma taxa de reação de (pseudo-) primeira ordem e um termo não-homogêneo. Para casos em que o termo não-homogêneo seja nulo a matriz E será nula.

5.3 Inversão da Solução

Uma vez que os coeficientes da solução em série da equação (27) estão determinados, estamos em condições de inverter a solução pela transformada de Laplace, onde $\mathcal{L}^{-1}\{eq. (44); r \rightarrow t\}$. Este procedimento resulta em

$$c(x, z, t) = \frac{1}{2\pi i} \sum_{n=0}^N \int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} C_n(x, r) \psi_n e^{rt} ds. \quad (49)$$

Cabe salientar que nenhuma aproximação numérica foi feita durante a derivação da solução até aqui, exceto o truncamento do somatório da equação (27).

Devido à impossibilidade de determinarmos as singularidades do integrando que aparece no lado direito da equação acima, não poderemos aplicar o Teorema dos Resíduos para avaliar analiticamente a integral. Assim, na sequência apresentaremos uma solução aproximada da integral acima usando o método de inversão numérica da Quadratura de Gauss-Legendre (STROUD; SECREST. 1966). Assim

$$c(x, z, t) = \sum_{k=1}^M \frac{p_k}{t} a_k C(x, z, \frac{p_k}{t}) \quad (50)$$

ou ainda

$$c(x, z, t) = \sum_{k=1}^M \frac{p_k}{t} a_k \sum_{n=0}^N c_n \left(x, \frac{p_k}{t} \right) \psi_n(z) \quad (51)$$

na qual N é o número de termos do somatório da fórmula inversa da GILTT, a_k , p_k e M são, respectivamente, os pesos, as raízes e a ordem da quadratura considerada e estão tabulados em Stroud e Secrest (1966). Quanto a inversão numérica de Laplace, é importante mencionar, que esta aproximação é exata se a função transformada é um polinômio de grau $2M - 1$ na variável considerada. Este procedimento vem sendo utilizado na literatura e além da simplicidade tem alcançado bons resultados (MOREIRA et al., 2010b).

6 Parametrizações

Para a simulação da dispersão e reação do poluente será usada a solução encontrada para a ADR no capítulo anterior e parametrizações para o perfil do vento, coeficientes de difusão, efeito de ascensão da pluma além da deposição próxima ao solo. Estas parametrizações modelam o processo conforme a estabilidade na CLA e levam em conta as principais variáveis micrometeorológicas como o comprimento de Monin-Obukhov, velocidade de fricção e escala de velocidade convectiva.

6.1 Coeficientes de Difusão Turbulenta

Para qualquer aplicação de modelo de dispersão de poluentes na atmosfera, a escolha de uma parametrização adequada é uma decisão fundamental para uma correta representação dos fenômenos envolvidos. Fisicamente, uma parametrização da turbulência é uma aproximação da natureza, no sentido que fornece uma relação aproximada para um termo desconhecido. A confiabilidade de cada modelo depende fortemente da maneira como os parâmetros são calculados e relacionados ao entendimento da CLA (MANGIA et. al., 2002).

Os coeficientes de difusão turbulenta utilizados para as simulações foram obtidos seguindo as formulas de Degrazia (MANGIA et al., 2002; DEGRAZIA et al.,

2000) para toda a CLA. Para condições instáveis ($L \leq 0$) utilizamos a expressão definida em Degrazia et. al. (1997):

$$K_z = 0.22(w_*h) \left(\frac{z}{h}\right)^{1/3} \left(1 - \frac{z}{h}\right)^{1/3} \left[1 - e^{\frac{-4z}{h}} - 0.0003 \cdot e^{\frac{8z}{h}}\right], \quad (52)$$

onde L é o comprimento de Monin-Obukhov, w_* é a escala de velocidade convectiva e h é a altura do topo da CLA.

Para condições estáveis ($L > 0$) definida como em Degrazia et al. (2001):

$$K_z = \frac{0.3(1-z/h)u_*z}{1+3.7\left(\frac{z}{L(1-z/h)^{5/4}}\right)} \quad (53)$$

onde u_* é a velocidade de fricção.

Nas figuras 1 e 2 temos os perfis adimensionais dos coeficientes de difusão para as condições instável e estável.

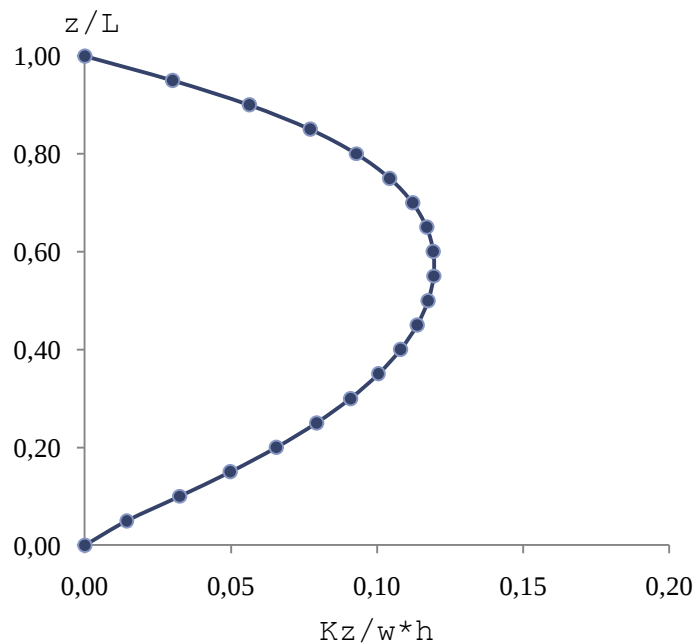


Figura 2 - Perfil adimensional de K_z para condições instáveis, Degrazia et al. (1997)

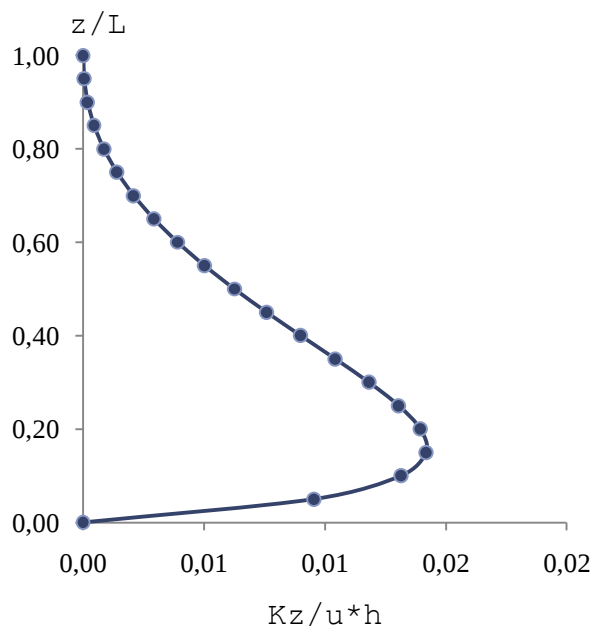


Figura 3 - Perfil adimensional de K_z para condições estáveis, Degrazia et al. (2001)

Também foram testados outros coeficientes de difusão (Panofsky, Dutton, 1984; Arya, 1999; Ulke, 2000; Pleim, Chang, 1992), que, estatisticamente, apresentaram resultados muito parecidos.

6.2 Dispersão Lateral

Como o problema tridimensional (17) foi integrado em y e tratado como bidimensional (19) para a obtenção da solução, é preciso um meio de transformá-lo novamente na sua dimensão original de modo a compararmos os resultados obtidos com os da literatura. Embora a equação de advecção-difusão com fonte arbitrária resolvida neste trabalho não seja um problema de variáveis separáveis obtemos

uma solução tridimensional aproximada assumindo, como na GILTTG (MOREIRA et al., 2008b), que a pluma tem uma distribuição gaussiana na direção y , ou seja,

$$c(x, y, z, t) = C(x, z, t) \cdot \frac{e^{-y^2/2\sigma_y^2}}{\sqrt{2\pi} \cdot \sigma_y} \quad (54)$$

onde σ_y é um parâmetro de dispersão lateral (DEGRAZIA et al., 1998) definido para condições instáveis como

$$\frac{\sigma_y^2}{h^2} = \frac{0.21}{\pi} \int_0^\infty \text{sen}^2(2.26 \Phi^{1/3} \left(\frac{xw_*}{\bar{u}h} \right) n') \frac{dn'}{(1+n')^{5/3} n'^2} \quad (55)$$

onde n' é a frequência adimensional, w_* é a escala de velocidade convectiva e h é a altura do topo da CLA.

A equação (55) contém uma função de dissipação molecular Φ :

$$\Phi^{1/3} = \left[\left(1 - \frac{z}{h}\right)^2 \left(\frac{z}{-L}\right)^{-2/3} + 0.75 \right]^{1/2} \quad (56)$$

6.3 Perfil de Vento

O perfil do vento médio utilizado pelo modelo foi calculado segundo as relações de similaridade (PANOFSKY; DUTTON, 1984):

$$\bar{u} = \frac{u_*}{\kappa} \left[\ln \left(\frac{z-d}{z_0} \right) - \varphi_m \left(\frac{z-d}{L} \right) \right] \quad \text{para } z \geq z_b \quad (57)$$

ou

$$\bar{u} = \bar{u}(z_b) \quad \text{se } z < z_b \quad (58)$$

onde $z_b = \min [|L|, (0.1)h]$, k é a constante de Von-Kármán ($k \cong 0.4$), z_0 é a rugosidade do terreno. O deslocamento do plano zero (d) é uma altura acima da superfície em que a velocidade do vento é nula e é consequência do escoamento sobre obstáculos tais como árvores ou construções, sendo desconsiderado neste trabalho (ou seja, $d = 0$). A função estabilidade φ_m é expressa em termos das relações de Businger:

Para condições instáveis ($L < 0$)

$$\varphi_m \left(\frac{z}{L} \right) = \ln \left(\frac{1 + (1 - 15z/L)^{\frac{1}{2}}}{2} \right) + \ln \left(\frac{1 + (1 - 15z/L)^{\frac{1}{4}}}{2} \right)^2 - 2 \arctan \left(1 - 15 \frac{z}{L} \right)^{1/4} + \frac{\pi}{2} \quad (59)$$

Para condições estáveis ($L \geq 0$)

$$\varphi_m \left(\frac{z}{L} \right) = -4.7 \frac{z}{L} \quad (60)$$

Alternativamente, o perfil de vento pode ser descrito por uma lei de potência (Panofsky e Dutton, 1984):

$$\frac{u}{u_1} = \left(\frac{z}{z_1} \right)^\alpha \quad (61)$$

na qual u e u_1 são as velocidades médias horizontais do vento nas alturas z e z_1 e o expoente α está relacionado com a intensidade da turbulência (IRWIN, 1979).

6.4 Ascensão da Pluma

Para muitas aplicações, como em emissões industriais, é necessário levar em conta o efeito do empuxo sobre a pluma de poluente. Quando a pluma de poluentes é mais quente que o ambiente (menos densa) ela tende a se elevar até uma camada onde se encontre em equilíbrio termodinâmico, a altura efetiva da fonte (H_e) será a soma da altura real da fonte (H_s) e o efeito de ascensão da pluma (ΔH). Dessa forma assumimos que, a certa distância da fonte, a pluma de material liberado em H_s se comporta como uma pluma de mesma densidade que o ambiente, abandonada sem empuxo a uma altura H_e (ARYA, 1999).

Em casos de convecção forte ($h/|L| > 10$), a pluma terá uma ascensão final dada por

$$\Delta H = 4.3 \left(\frac{F}{\bar{u}w_*} \right)^{3/5} h^{2/5} \quad (62)$$

sendo F um parâmetro de flutuabilidade definido como

$$F = gV_i r_i^2 \frac{(T_i - T_a)}{T_i} \quad (63)$$

onde g é a aceleração da gravidade, T_i , V_i , r_i e T_a são a temperatura da fonte, a velocidade vertical de saída, raio da fonte e temperatura ambiente (BRIGGS, 1975).

Para condições moderadamente convectivas a ascensão da pluma é dada como

$$\Delta H = \left(\frac{F}{\bar{u} w_d^2} \right)^{\frac{3}{5}} \left(1 + \frac{2H_s}{\Delta H} \right)^2 \quad (64)$$

que pode ser resolvida iterativamente, onde $w_d = 0.4w_*$ é a velocidade média dos *downdrafts* (correntes de ar descendentes).

Para condições de estabilidade neutra a seguinte expressão para ΔH :

$$\Delta H = 1.3 \frac{F}{\bar{u} u_*^2} \left(1 + \frac{H_s}{\Delta H} \right)^{2/3}. \quad (65)$$

Weil (1979) sugere que uma pluma tem a seguinte restrição para sua ascensão:

$$\Delta H = 0.62(h - H_s) \quad (66)$$

Considerado o que foi exposto acima, Briggs (1975) sugere que o valor final de ΔH deve ser o valor mínimo obtido com as equações (62) (64) (65) e (66). Esta sugestão é a mais prudente, pois na medida em que o efeito de ascensão é maior, menores serão os valores de concentração obtidos para níveis próximos do solo, diminuindo o risco de subestimar o valor destas concentrações.

6.5 Deposição

Neste trabalho a deposição do poluente é modelada na condição de contorno inferior da CLA, onde se assume que o fluxo do contaminante é constante de uma altura de referência (z_d) até o nível do solo. Este fluxo de material é proporcional a concentração do poluente na altura de referência multiplicada por uma velocidade efetiva de deposição V_d , que pode ser medida juntamente com as concentrações ou parametrizada segundo uma expressão similar a Lei de Ohm para circuitos elétricos (inversamente proporcional à resistência a deposição)

$$\frac{1}{v_d} = r_a + r_s + r_v \quad (67)$$

onde r_a é a resistência aerodinâmica do solo à deposição, r_s é a resistência de uma sub-camada quase laminar que depende das propriedades físico-químicas do contaminante, v_d é a velocidade de deposição (que não considera o efeito de sedimentação gravitacional) e r_v é a resistência biológica a absorção pela vegetação que cobre determinada área para determinado poluente, que neste trabalho será desconsiderando.

A resistência aerodinâmica de um terreno pode ser derivada das relações de similaridade como em NRPB-R322 (2001) para condições neutras de estabilidade:

$$r_a = \frac{\ln((z_d - d)/z_0)}{ku_*} \quad \text{para } z_d > d + z_0 \quad (68)$$

onde k é a constante de Von-Kármán ($k \cong 0.4$) e d é o deslocamento do plano zero para grama ou dossel da vegetação menor que 1m.

Em cenários de vegetação alta ou mesmo para aplicações urbanas, onde $d \gg 1m$, é conveniente escolher uma altura de referência igual ao dobro da altura média do dossel ou construções para evitar as irregularidades provocadas pelas anomalias no escoamentos provocados pelos obstáculos como em:

$$r_a = \frac{\ln((2h_0-d)/z_0)}{ku_*} \quad \text{para } z_d = 2h_0 \quad (69)$$

onde h_0 é a altura do dossel das arvores ou construções.

Para a atmosfera em outros estados de estabilidade a resistência aerodinâmica pode ser escrita, também com relações de similaridade, como:

$$r_a = \frac{\ln((z_d-d)/z_0)}{ku_*} + \frac{6}{ku_*} \ln\left(\frac{z_d}{L}\right) \quad \text{para } \frac{z}{L} > 1, \text{ muito estável} \quad (70)$$

$$r_a = \frac{1}{ku_*} \left[\ln\left(\frac{z_d-d}{z_0}\right) - 5 \left(\frac{z_d+z_0-d}{L}\right) \right] \quad \text{para } 0 < z/L \leq 1, \text{ estável} \quad (71)$$

$$r_a = \frac{1}{ku_*} \left[\ln\left(\frac{z_d-d}{z_0}\right) - 2 \ln\left(\frac{1 + (1 - (16z_d-d)/L)^{\frac{1}{2}}}{2}\right) + 2 \ln\left(\frac{1 + (1 - (16z_0)/L)^{\frac{1}{2}}}{2}\right) \right] \\ \text{para } z/L < 0, \text{ instável} \quad (72)$$

Para aplicações urbanas o valor da resistência aerodinâmica pode ser adotado o valor recomendado de $r_a = 100sm^{-1}$, independente da estabilidade.

A resistência laminar (r_s) possui determinados valores tabelados para poluentes com o diâmetro aerodinâmico de referência de $D_1 = 1\mu m$ e segue as seguintes relações para poluentes de diâmetro entre $0.1\mu m$ e $10\mu m$:

$$r_s(D) = r_s(D_1) \left(\frac{D}{D_1} \right)^2 \quad \text{se} \quad 1\mu m < D \leq 10\mu m \quad (73)$$

ou

$$r_s(D) = r_s(D_1) \quad \text{se} \quad 0.1\mu m < D \leq 1\mu m \quad (74)$$

onde D é o diâmetro aerodinâmico do poluente em micro metros.

A resistência de subcamada ($r_s(D_1)$) pode ser adimensionalizada ao ser multiplicada por u_* . Para esta resistência adimensional (R_s) podem ser escolhidos valores entre 50 (conservativo) e 300 (melhor julgamento). Uma vez que, quanto maior for a resistência a deposição, menores as chances do modelo subestimar o valor das concentrações,

$$R_s = u_* r_s(D_1) \quad (75)$$

Outro efeito que deve ser adicionado, apenas para moléculas de diâmetro aerodinâmico entre $1\mu m$ e $10\mu m$, é a deposição devido à queda gravitacional que ocorre na camada quase laminar a uma velocidade (ms^{-1}) que é uma função do diâmetro

$$v_s = 3,2 \cdot 10^{-5} D^2 \quad (76)$$

Com o conhecimento desta velocidade uma velocidade efetiva de deposição pode ser escrita na seguinte forma:

$$V_d = \frac{v_s}{1 - \exp(-v_s/v_d)} \quad (77)$$

que pode ser desconsiderada para poluentes de diâmetro menor que $1\mu m$, onde $V_d = v_d$.

7 Dados para a validação do modelo

O uso correto de determinado modelo de transporte de poluentes não pode prescindir de um estudo sobre suas capacidades de representar corretamente situações reais. Sempre que possível deve ser verificada a confiabilidade do modelo com a utilização de dados, cenários meteorológicos e topográficos próprios da área do seu emprego. Por exemplo, modelos considerados com bons resultados nos EUA e aplicados no Brasil poderão ter um comportamento não correspondente à expectativa (TIRABASSI, 2004).

Neste capítulo são apresentados os dados experimentais e índices estatísticos utilizados para comparar as concentrações previstas pelo modelo e as observadas experimentalmente.

7.1 Dados experimentais

A micrometeorologia sempre confiou muito em experimentos de campo para aprender mais sobre a camada limite (STULL, 1988). A partir da década de 1950 foram realizadas as primeiras medidas simultâneas de concentração, parâmetros de dispersão da pluma e variáveis micrometeorológicas na tentativa de encontrar relações empíricas entre a difusão atmosférica e os fatores meteorológicos. Durante

estes experimentos, múltiplas medidas das concentrações foram realizadas a fim de mapear a distribuição espacial e temporal do traçador medido a distancias de alguns metros a poucos quilômetros da fonte, para diferentes estabilidades atmosféricas, altura da fonte e cenários topológicos. Podemos citar os experimentos realizados em Prairie Grass nos Estados Unidos (BARAD,1958) e o experimento de Copenhagem na Dinamarca (GRYNING,1981) que estão entre os mais importantes. O grande problema é que estes experimentos possuem grandes dificuldades operacionais além de altos custos envolvidos (BUSKE, 2008).

Qualquer estudo de modelagem é incompleto se não é apropriadamente e adequadamente validado com observações relevantes. A seguir são apresentados os experimentos difusivos utilizados neste trabalho para validar o presente modelo.

7.1.1 Experimento de Hanford

O experimento difusivo de Hanford foi conduzido de maio a junho de 1983, em uma região semi-árida do leste do estado de Washington, EUA. Foi um experimento de fonte baixa conduzido em um terreno geralmente plano com rugosidade de 3 *cm*. A descrição detalhada do experimento é fornecida por Doran e Horst (1985).

Este experimento foi conduzido durante condições estáveis e quase neutras de estabilidade, nestas condições é difícil determinar a influencia da turbulência sobre a pluma liberada, de um modo geral se considera que a turbulência teve um comportamento continuo e modulada pelo cisalhamento do vento.

Ao todo 6 experimentos foram conduzidos. Em cada experimento o tempo de liberação foi em torno de 30 minutos exceto no experimento 5 que foi de 22 minutos. Os coletores foram posicionados em círculos concêntricos com uma distância angular de 8° , 4° , 4° , 2° e 3° de raio de 100, 200, 800, 1600, 3200m respectivamente. Entretanto a velocidade de deposição foi avaliada somente para as três ultimas distâncias. Dois poluentes foram liberados simultaneamente a uma altura de 2m, Hexafluoreto de enxofre (SF_6) que deposita e Sulfeto de zinco (ZnS) que não deposita. A taxa de liberação média foi de 0,3 g/s. A separação lateral entre os pontos de liberação do SF_6 e do ZnS foi menor do que 1m. Os dados meteorológicos foram obtidos tomando médias nas alturas de 1, 2, 4, 8, 16 e 32 m em uma torre de 122 m localizada aproximadamente a 100 m ao norte do ponto de liberação. A tabela 1 mostra os dados e parâmetros meteorológicos medidos durante os experimentos, os dados do poluente são normalizados pela taxa de emissão Q.

Tabela 1 - Dados micrometeorológicos e do poluente para os seis experimentos de Hanford.

Exp.	Dist. (m)	ZnS/Q (s.m ⁻²)	SF_6/Q (s.m ⁻²)	σ_z (m)	$u(0,53\sigma_z)$ (m.s ⁻¹)	V_d (c.ms ⁻¹)	u_* (m.s ⁻¹)	L (m)	h (m)
1	800	0,002240	0,00373	28,0	7,61	4,21	0,40	166	325
	1600	0,000982	0,00214	43,4	8,53	4,05	0,40	166	325
	3200	0,000586	0,00130	65,0	9,43	3,65	0,40	166	325
2	800	0,000747	0,00129	19,0	3,23	1,93	0,26	44	135
	1600	0,003250	0,00908	24,3	3,59	1,80	0,26	44	135
	3200	0,002310	0,00722	28,7	3,83	1,74	0,26	44	135
3	800	0,003060	0,00591	28,4	4,74	3,14	0,27	77	182
	1600	0,001320	0,00331	44,6	5,40	3,02	0,27	77	182
	3200	0,000662	0,00179	70,5	6,32	2,84	0,27	77	182
4	800	0,000804	0,00201	13,0	3,00	1,75	0,20	34	104
	1600	0,000426	0,00131	17,8	3,39	1,62	0,20	34	104
	3200	0,003140	0,00915	23,1	3,75	1,31	0,20	34	104
5	800	0,000525	0,00105	24,6	3,07	1,56	0,26	59	157
	1600	0,003380	0,00861	28,5	3,24	1,47	0,26	59	157
	3200	0,002920	0,00664	34,6	3,46	1,14	0,26	59	157
6	800	0,000723	0,00134	18,6	3,17	1,17	0,30	71	185
	1600	0,002520	0,00615	34,1	3,80	1,15	0,30	71	185
	3200	0,001250	0,00311	58,7	4,37	1,10	0,30	71	185

Para calcular a altura de camada limite estável, a relação $h = 0,4(u_*L/f_c)^{1/2}$ foi utilizada (ZILITINKEVICH, 1972), na qual f_c representa o parâmetro de Coriolis: $f_c = 1,46 \cdot 10^{-4}$.

7.1.2 Experimento de Candiota

Os parâmetros meteorológicos foram coletados durante um experimento de campo realizado no inverno entre 23 de agosto e 01 de setembro de 1999 obtidos em um ponto localizado a 5 km na direção leste da usina termoeletrica de Presidente Médici de Candiota-RS. Esta usina é uma importante fonte de dióxido de enxofre (SO_2) na região. Foi um experimento de fonte alta, onde o SO_2 foi liberado com empuxo de forma continua de uma chaminé com 150 m de altura a uma taxa de 0,7 kg^{-1} . A velocidade de saída e a temperatura de exaustão são de aproximadamente 20 $m.s^{-1}$ e 420 K, respectivamente.

Os dados meteorológicos utilizados para o teste do modelo são médias horárias calculadas a partir de medidas realizadas durante os dias 28, 29 e 30 de agosto mostrados na tabela 2, abaixo. Onde estão a temperatura na superfície expressa em Celsius, UR é a umidade relativa do ar, e RAD. é o valor liquido do fluxo de radiação. Os parâmetros u_* , v_* e L foram obtidos com as mesmas relações apresentadas no capítulo 2 e a altura da camada limite (h) foi calculada a partir de campanhas prévias em 1994 e 1995 (ARBAGE et. al, 2006).

Tabela 2 - valores horários para os parâmetros meteorológicos do experimento de Candiota

Dia	hora	Temp. °C	UR (%)	RAD. ($W.m^{-2}$)	u ($m.s^{-1}$)	v ($m.s^{-1}$)	u* ($m.s^{-1}$)	h (m)	L (m)	w* ($m.s^{-1}$)
28	08:00	3,16	72,65	427,55	-0,03	3,11	3,11	200	-34,86	0,33
28	09:00	4,69	68,97	300,70	-0,21	3,81	3,81	300	-34,83	0,40
28	10:00	5,53	65,70	415,02	-0,81	3,13	3,23	400	-24,43	0,48
28	11:00	6,41	62,85	203,77	-0,24	3,47	3,48	500	-15,15	0,52
28	12:00	6,35	63,74	82,09	-0,08	3,37	3,37	600	-8,85	2,30
28	13:00	5,93	66,58	137,77	0,17	3,69	3,69	800	-10,08	2,80
28	14:00	6,08	66,18	65,65	-0,05	3,49	3,49	800	-7,23	1,57
28	15:00	6,53	65,21	42,00	-1,33	3,93	4,14	900	-28,12	0,97
29	08:00	3,86	81,67	273,56	-0,02	3,12	3,12	200	-23,21	0,43
29	09:00	4,68	72,29	484,88	1,64	0,69	1,77	300	-26,05	0,50
29	10:00	5,29	64,77	414,31	2,12	1,90	2,84	400	-81,05	0,90
29	11:00	6,12	61,20	493,86	1,86	2,30	2,95	500	-1,87	1,45
29	12:00	7,84	56,40	787,72	1,91	1,44	2,39	600	-2,94	1,51
29	13:00	9,28	52,69	780,93	1,80	1,45	2,13	800	-80,50	1,55
29	14:00	10,81	48,89	635,48	1,94	2,27	2,98	800	-6,17	1,57
29	15:00	12,65	45,64	503,61	1,99	2,29	3,03	900	-6,25	1,52
30	08:00	3,56	94,14	372,16	1,45	1,34	1,97	200	-23,96	0,48
30	09:00	6,29	77,57	541,15	5,19	1,57	5,42	300	-3524,00	0,14
30	10:00	8,46	65,67	695,74	7,80	0,78	7,83	400	-904,10	0,82
30	11:00	10,87	56,44	785,83	7,85	0,91	7,90	500	-54,95	0,88
30	12:00	12,67	44,76	813,92	6,46	1,05	6,54	600	-181,00	0,87
30	13:00	13,97	35,03	774,08	6,20	2,00	6,51	800	-163,70	0,90
30	14:00	15,40	32,08	631,76	8,59	1,60	6,78	800	-227,30	0,87
30	15:00	16,31	33,18	502,86	7,08	1,50	7,23	900	-35,47	1,68

Fonte: Arbage et al. 2006.

7.2 Índices Estatísticos

Geralmente, utilizam-se índices estatísticos que descrevem a concordância entre os dados modelados e observados para avaliar o desempenho de modelos. Para a elaboração desta análise, emprega-se aqui uma rotina desenvolvida por Hanna (1989). Esses índices estatísticos são recomendados para a validação e comparação de modelos, pela Agência de Proteção Ambiental Americana (USEPA), pela Força Aérea Americana (*US Air Force*), pelo Instituto Americano de Petróleo (API), bem como pela comunidade científica da área de dispersão de poluentes na atmosfera após o Workshop “*Operational Short-Range Atmospheric Dispersion Models for Environmental Impact Assessments in Europe*”, realizado na Bélgica em 1994 (OLESEN, 1995).

São utilizados ao total de cinco índices que comparam as concentrações previstas (denotadas por C_p , de desvio padrão σ_p) com as concentrações observadas (denotadas por C_o , de desvio padrão σ_o).

Os índices estatísticos aplicados são definidos do seguinte modo:

1. Erro Quadrático médio normalizado (*Normalized Mean Square Error*):

$$NMSE = \frac{\overline{(C_o - C_p)^2}}{\bar{C}_o \bar{C}_p}$$

Informa sobre todos os desvios entre as concentrações dos modelos e concentrações observadas. É uma estatística adimensional e seu valor deve ser o menor possível para um bom modelo.

2. Coeficiente de correlação (*correlation coefficient*):

$$COR = \frac{(C_o - \overline{C_o})(C_p - \overline{C_p})}{\sigma_o \sigma_p}$$

Descreve o grau de associação ou concordância entre as variáveis. Para uma boa performance, o seu valor deve ser próximo de 1.

3. Fator de dois: É a fração dos dados preditos que estão entre $0,5 \leq \frac{C_p}{C_o} \leq 2$ pelo numero total de dados observados. Quanto mais próximo de 1 este valor estiver, maior será a confiabilidade do modelo.

4. Fração de Inclinação (*Fractional Bias*):

$$FB = \frac{\bar{C}_o - \bar{C}_p}{0,5(\bar{C}_o + \bar{C}_p)}$$

Informa a tendência do modelo de superestimar ou subestimar as concentrações observadas. O valor ótimo é zero.

5. Desvio fracional padrão (*Fractional Shift*):

$$FS = \frac{\sigma_o - \sigma_p}{0,5(\sigma_o + \sigma_p)}$$

Compara a variabilidade dos dados observados com a variabilidade dos dados observados e seu valor ótimo é zero.

8. Resultados

Neste capítulo, serão apresentados os resultados numéricos e estatísticos obtidos com a metodologia proposta.

Para a obtenção da concentração de poluentes foram utilizadas, juntamente com a solução para o problema bidimensional, as parametrizações contidas no capítulo 4 e os dados e índices estatísticos descritos no capítulo 5. As rotinas numéricas foram implementadas em linguagem Fortran 90 sob sistema operacional Windows XP (Service Pack 2), o computador utilizado foi um ADM Sempron™ Processador 3400+ 1.81 GHz, 960MB de RAM.

8.1 Comportamento do modelo

Para verificar o comportamento da concentração do poluente no nível do solo foram utilizados inicialmente os dados do experimento de Hanford. Para tanto foi escolhido um único ponto a 800 metros da fonte em uma altura de 1,5 metros considerando que o poluente está sendo liberado há 40 minutos e avaliada a concentração do poluente de 5 em 5 autovalores. A figura 3 mostra a concentração em função do numero de autovalores utilizados nos somatórios e a figura 4 mostra o tempo

de simulação em função do número de autovalores. Foram utilizadas as equações (62) para o perfil do vento e equação (53) para os coeficientes de difusão.

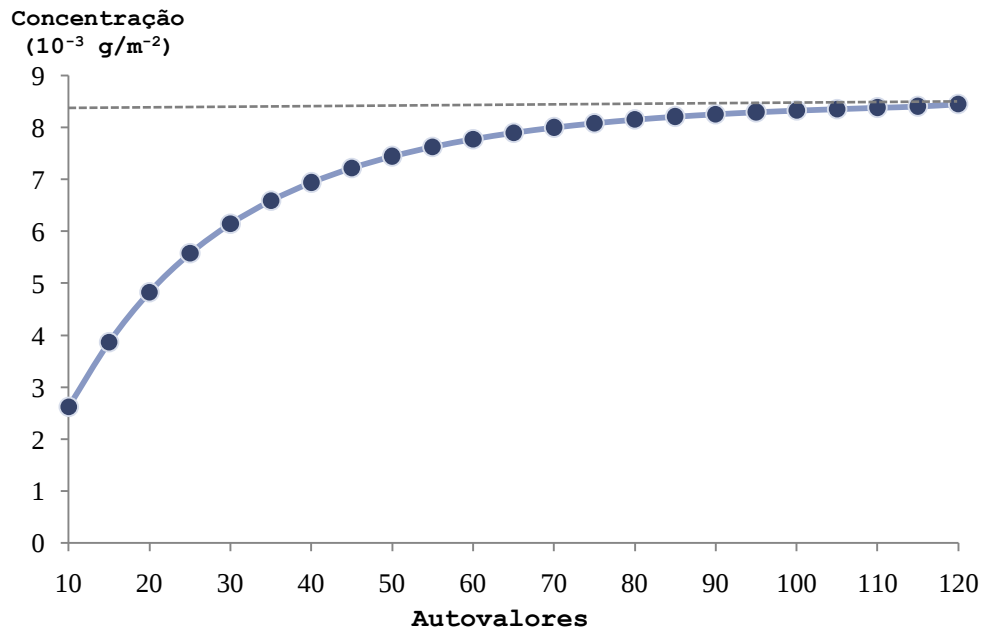


Figura 4 - Convergência numérica da concentração de poluentes para o experimento de Hanford

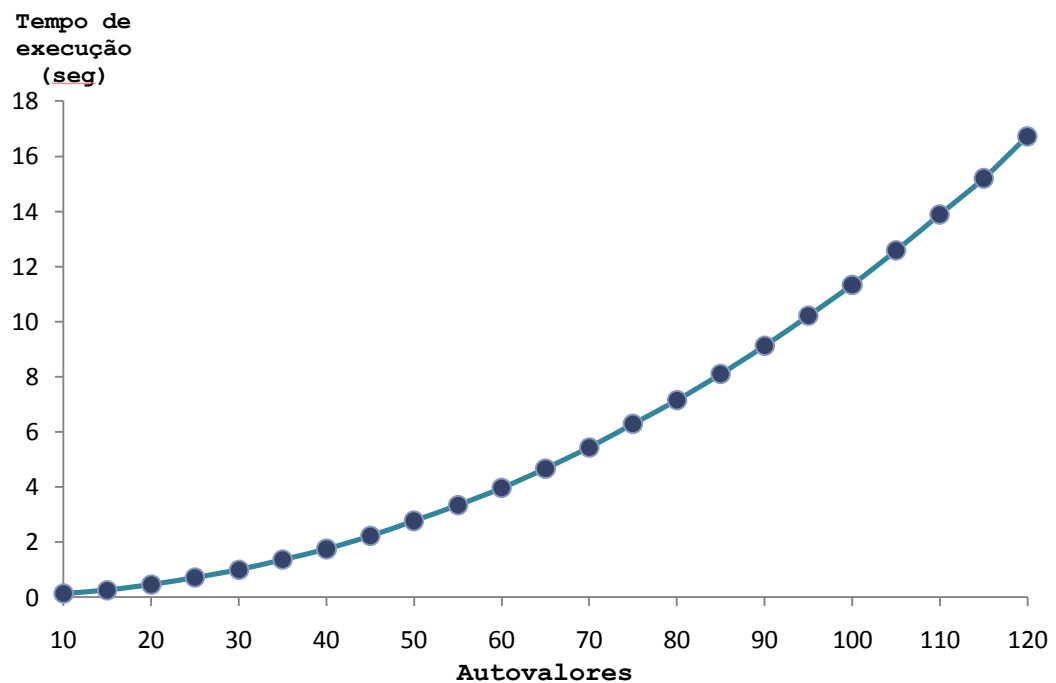


Figura 5 - Tempo de execução em função do número de autovalores para o experimento de Hanford

Podemos observar da figura 4 que a concentração converge numericamente à medida que o número de autovalores aumenta e que para 80 autovalores o valor da concentração praticamente não se modifica mais. Já a figura 5 mostra que o tempo de simulação (em segundos) aumenta de uma forma exponencial suave, quase linear, em função do número de autovalores. Portanto nesta dissertação usaremos 80 autovalores para o somatório da GILTT.

8.2 Experimento de Hanford sem reação química

Para as primeiras simulações realizadas não foi considerada nenhuma transformação química e foram escolhidos 4 pontos para a quadratura de Gauss-Legendre para a inversão da solução. Para verificar o comportamento da concentração do poluente, os dados obtidos a partir das distâncias de 800, 1600 e 3200m do experimento de Hanford foram comparados com os obtidos experimentalmente, por serem os pontos onde há medidas para os valores das velocidades de deposição. Por ser um experimento estável, se utilizou a equação (53) para os coeficientes de difusão turbulenta e foram considerados o perfil de potência e relações de similaridade para o vento médio, equações (61) e (57-59).

A figura 6 mostra o gráfico de espalhamento no qual temos as concentrações observadas experimentalmente em função das preditas pela GILTT, utilizando um perfil de potência para o vento médio.

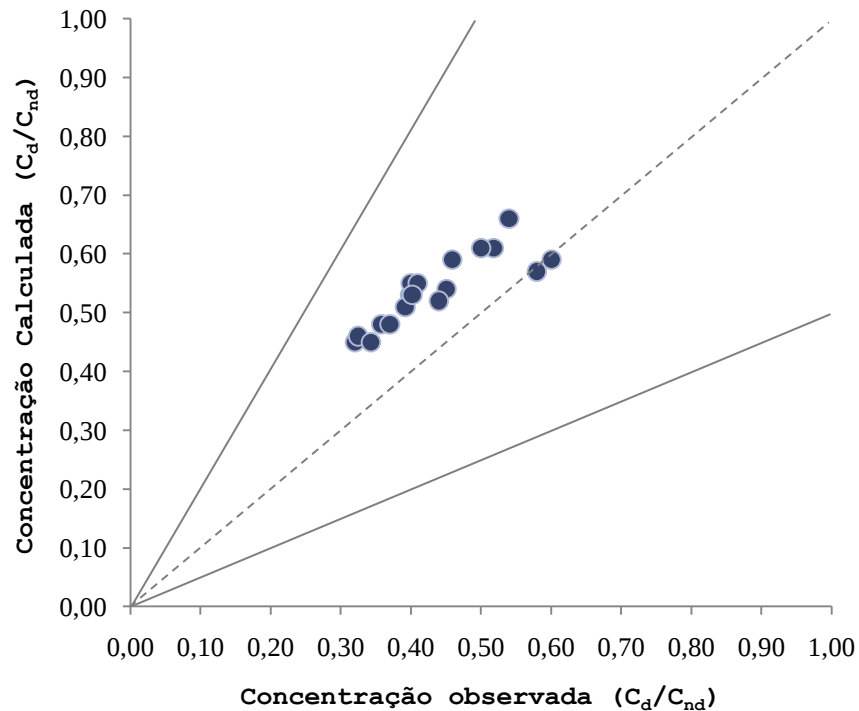


Figura 6 - Diagrama de espalhamento dos dados preditos pela GILTT em comparação com os dados observados do experimento de Hanford, utilizando um perfil de potência

Na análise de gráficos de espalhamento, quanto mais próximos estiverem os resultados da reta central, melhores os resultados. As linhas laterais cheias indicam o fator de dois (FA2), ou seja, se todos os dados obtidos estão entre estas retas tem-se um FA2 igual a 1 (valor máximo). Observa-se pelo gráfico de espalhamento da figura 6 uma boa concordância dos resultados obtidos com a GILTT para o caso do experimento de Hanford. O modelo foi avaliado com a razão C_d/C_{nd} , onde C_d e C_{nd} são as concentrações do ZnS e SF_6 medidas a 1,5m acima do solo (índice d significa deposita e índice nd significa não-deposita).

Já na figura 7, apresentamos o gráfico de espalhamento com concentrações observadas experimentalmente em função das preditas pela GILTT utilizando um perfil de vento médio calculado por relações de similaridade.

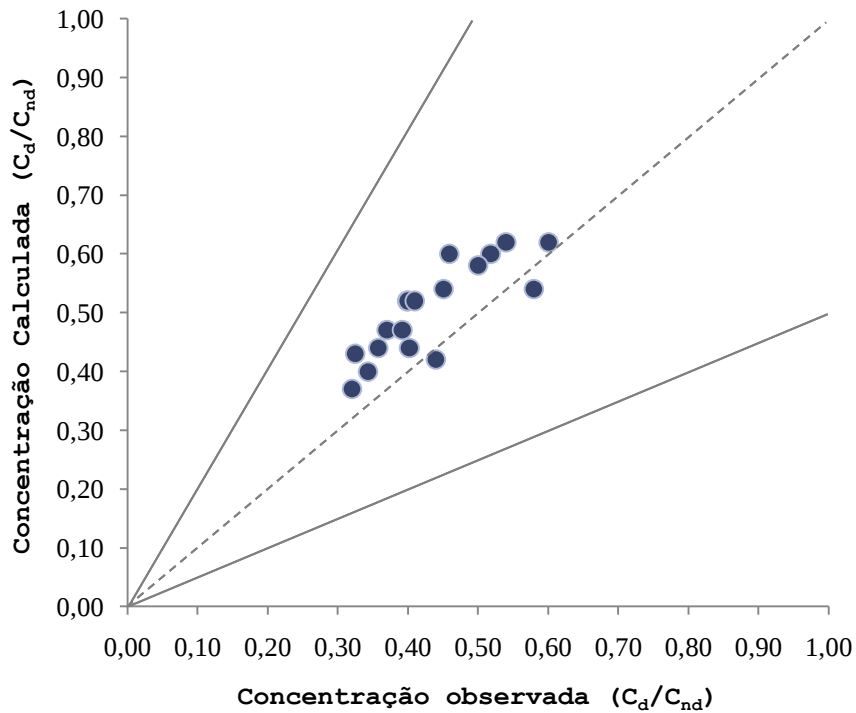


Figura 7 - Diagrama de espalhamento dos dados preditos pela GILTT em comparação com os dados observados do experimento de Hanford utilizando, um perfil de similaridade

Observa-se pelo gráfico de espalhamento da figura 7 uma boa concordância dos resultados obtidos com a GILTT e perfil de vento calculado pelas relações de similaridade para o caso do experimento de Hanford são bem similares aos encontrados utilizando perfil de potência.

Abaixo se apresenta a tabela 3 que contém os índices estatísticos, apresentados no capítulo anterior, que relacionam as concentrações calculadas pela GILTT e comparadas com os dados experimentais de Hanford.

Tabela 3 - Avaliação estatística do modelo utilizando o experimento de Hanford sem reação química

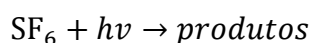
	NMSE	COR	FA2	FB	FS
GILTT potência	.05	.86	1.00	-.21	.34
GILTT similaridade	.03	.83	1.00	-.15	.06

A alta correlação e o baixo erro normalizado mostram uma boa concordância entre as concentrações obtidas pela GILTT e os dados observados. As concentrações preditas apresentam valores levemente maiores que as observados. O modelo também apresentou fator de dois de 100%.

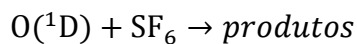
8.3 Experimento de Hanford com reação química

Foram realizadas novas simulações com o experimento de Hanford, adicionando o processo químico à solução. Cabe salientar que no experimento de Hanford não há reações químicas significativas, aqui apenas fizemos a inclusão no modelo e utilizamos os dados do experimento para verificar a influência nos resultados obtidos anteriormente. Para estas simulações foi escolhido o perfil de similaridade para o vento médio e a equação (53) para os coeficientes difusão turbulenta.

O primeiro teste com reação química inclui apenas a reação simplificada de primeira ordem:



o valor de k_1 é calculado usando uma meia-vida de 15 anos, este valor é algumas ordens de grandeza menor que a meia vida encontrada na literatura, embora a reação de fotólise indireta do SF_6 seja lenta e dependa da concentração do $\text{O}(^1\text{D})$, produzido pela fotólise de O_3 e O_2 durante o dia, como se segue:



a escolha de uma meia-vida menor pressupõem que não há períodos em que não acontece reação química durante o período da simulação.

A tabela 4 mostra os resultados dos índices estatísticos para a inclusão da taxa de primeira ordem k_1 calculado com a meia-vida e valores múltiplos de dez. Podemos observar que valores inferiores a $1,47 \cdot 10^{-5}$ não interferem no resultado. Assumimos que J é nulo neste caso.

Tabela 4 - Avaliação estatística do modelo para o experimento de Hanford utilizando k_1 constante

$k_1 = cte$	NMSE	COR	FA2	FB	FS
0	0,03	0,835	1.00	-0,139	0,278
1,47E-10	0,03	0,835	1.00	-0,139	0,278
1,47E-09	0,03	0,835	1.00	-0,139	0,278
1,47E-08	0,03	0,835	1.00	-0,139	0,278
1,47E-07	0,03	0,835	1.00	-0,139	0,278
1,47E-06	0,03	0,835	1.00	-0,139	0,278
1,47E-05	0,03	0,836	1.00	-0,135	0,271
1,47E-04	0,02	0,844	1.00	-0,096	0,206
1,47E-03	0,08	0,856	1.00	0,252	-0,076
1,47E-02	3,52	0,304	0	1,35	1,244

Também foram realizadas simulações considerando k_1 nulo e J assumindo valores constantes. A tabela 5 mostrada abaixo apresenta os índices estatísticos para as simulações com valores positivos (termo funcionando como fonte) e negativos (termo funcionando como sumidouro):

Tabela 5 - Avaliação estatística do modelo para o experimento de Hanford utilizando J constante

$J = cte$	NMSE	COR	FA2	FB	FS
0	0,03	0,835	1	-0,139	0,278
-0,001	0,03	0,800	1	-0,146	0,365
-0,003	0,04	0,728	1	-0,153	0,421
-0,004	0,04	0,617	1	-0,16	0,434
0,0001	0,03	0,837	1	-0,139	0,269
0,0005	0,03	0,842	1	-0,136	0,228
0,0006	0,03	0,842	1	-0,135	0,217
0,0007	0,03	0,843	1	-0,134	0,206
0,0008	0,03	0,843	1	-0,134	0,196
0,0009	0,03	0,844	1	-0,133	0,185
0,001	0,03	0,844	1	-0,132	0,174
0,002	0,03	0,838	1	-0,125	0,064
0,003	0,03	0,825	1	-0,118	-0,046
0,004	0,03	0,810	1	-0,111	-0,151

Ainda, foram realizadas simulações utilizando k_1 variável com a altura segundo a equação (4b) e $n = 2,4$ (SANDER et al.,2006). Os resultados utilizando a variação vertical da temperatura adiabática seca são apresentados na tabela 6, e utilizando a taxa da atmosfera padrão são apresentados na tabela 7. Assumimos que J é nulo.

Tabela 6 - Avaliação estatística do modelo para o experimento de Hanford utilizando k_1 variável com a altura (taxa adiabática seca)

f'_a	NMSE	COR	FA2	FB	FS
0	0,03	0,835	1	-0,139	0,278
1,47E-10	0,03	0,835	1	-0,139	0,278
1,47E-09	0,03	0,835	1	-0,139	0,278
1,47E-08	0,03	0,835	1	-0,139	0,278
1,47E-07	0,03	0,835	1	-0,139	0,278
1,47E-06	0,03	0,835	1	-0,139	0,278
1,47E-05	0,03	0,836	1	-0,135	0,271
1,47E-04	0,02	0,844	1	-0,096	0,206
1,47E-03	0,08	0,856	1	0,254	-0,077
1,47E-02	3,83	0,078	0	1,38	1,283

Tabela 7 - Avaliação estatística do modelo para o experimento de Hanford utilizando k_1 variável com a altura (atmosfera padrão)

f'_a	NMSE	COR	FA2	FB	FS
0	0,03	0,835	1	-0,139	0,278
1,47E-10	0,03	0,835	1	-0,139	0,278
1,47E-09	0,03	0,835	1	-0,139	0,278
1,47E-08	0,03	0,835	1	-0,139	0,278
1,47E-07	0,03	0,835	1	-0,139	0,278
1,47E-06	0,03	0,835	1	-0,139	0,278
1,47E-05	0,03	0,836	1	-0,135	0,271
1,47E-04	0,02	0,844	1	-0,096	0,206
1,47E-03	0,08	0,856	1	0,253	-0,077
1,47E-02	3,83	0,079	0	1,38	1,282

Também foram utilizadas funções teste dependentes da altura para o termo de produção/remoção não homogêneo J . As tabelas 8 e 9 mostram os resultados para a função seno das frequências adimensionais $(1 - z/h)$ e $\frac{\pi}{2}(1 - z/h)$. Na tabela 10 se encontram os resultados das simulações utilizando funções exponenciais para o termo não homogêneo. Nestes casos, k_1 é nulo.

Tabela 8 - Avaliação estatística do modelo para o experimento de Hanford utilizando $J = \sin(1-z/h)$

J	NMSE	COR	FA2	FB	FS
0	0,03	0,835	1	-0,139	0,278
0.001sen(1-z/h)	0,03	0,841	1	-0,128	0,148
0.002sen(1-z/h)	0,03	0,835	1	-0,139	0,27
0.003sen(1-z/h)	0,03	0,804	1	-0,106	-0,129
0.004sen(1-z/h)	0,03	0,78	1	-0,094	-0,256
-0.001sen(1-z/h)	0,03	0,784	1	-0,15	0,37
-0.002sen(1-z/h)	0,04	0,67	1	-0,161	0,411

Tabela 9 - Avaliação estatística do modelo para o experimento de Hanford utilizando $J = \sin(\pi/2(1-z/h))$

J	NMSE	COR	FA2	FB	FS
0	0,03	0,835	1	-0,139	0,278
0.001sen($\pi/2(1-z/h)$)	0,03	0,839	1	-0,125	0,117
0.002sen($\pi/2(1-z/h)$)	0,02	0,817	1	-0,111	-0,053
0.003sen($\pi/2(1-z/h)$)	0,03	0,789	1	-0,096	-0,213
0.004sen($\pi/2(1-z/h)$)	0,04	0,761	1	-0,082	-0,356
-0.001sen($\pi/2(1-z/h)$)	0,04	0,767	1	-0,153	0,392
-0.001sen($\pi/2(1-z/h)$)	0,05	0,608	1	-0,167	0,412

Tabela 10 - Avaliação estatística do modelo para o experimento de Hanford utilizando funções exponenciais

J	NMSE	COR	FA2	FB	FS
0	0,03	0,835	1	-0,139	0,278
0.001exp(1-z/h)	0,03	0,812	1	-0,111	-0,098
0.002exp(1-z/h)	0,03	0,812	1	-0,111	-0,098
-0.001exp(1-z/h)	0,05	0,542	1	-0,166	0,387
0.001exp(z/h-1)	0,03	0,836	1	-0,14	0,268
0.002exp(z/h-1)	0,03	0,838	1	-0,141	0,258
0.003exp(z/h-1)	0,03	0,84	1	-0,142	0,248
0.004exp(z/h-1)	0,03	0,841	1	-0,143	0,239
0.005exp(z/h-1)	0,03	0,843	1	-0,144	0,229
0.006exp(z/h-1)	0,03	0,844	1	-0,145	0,219
0.007exp(z/h-1)	0,03	0,846	1	-0,146	0,209
0.008exp(z/h-1)	0,03	0,847	1	-0,147	0,199
0.009exp(z/h-1)	0,03	0,848	1	-0,148	0,19
0.010exp(z/h-1)	0,03	0,849	1	-0,149	0,18
0.020exp(z/h-1)	0,03	0,859	1	-0,159	0,087
0.030exp(z/h-1)	0,04	0,865	1	-0,168	-0,001
0.030exp(z/h-1)	0,04	0,868	1	-0,178	-0,083
0.050exp(z/h-1)	0,05	0,87	1	-0,187	-0,16
0.060exp(z/h-1)	0,05	0,871	1	-0,197	-0,232
0.070exp(z/h-1)	0,06	0,872	1	-0,206	-0,299
0.080exp(z/h-1)	0,06	0,872	1	-0,215	-0,362
0.090exp(z/h-1)	0,07	0,871	1	-0,224	-0,421
0.100exp(z/h-1)	0,08	0,871	1	-0,233	-0,475

Outras funções foram testadas, porém representaram apenas perturbações da solução.

$J(z)$	$k_1(z)$	NMSE	COR	FA2	FB	FS
0	0	0,03	0,835	1	-0,139	0,278
0,05exp $(z/h - 1)$	0	0,05	0,87	1	-0,187	-0,16
0	$1,49 \cdot 10^{-3}$	0,08	0,856	1	0,253	-0,077
0,05exp $(z/h - 1)$	$1,49 \cdot 10^{-3}$	0,03	0,887	1	0,107	-0,272
0,06exp $(z/h - 1)$	$1,49 \cdot 10^{-3}$	0,02	0,888	1	0,08	-0,31
0,07exp $(z/h - 1)$	$1,49 \cdot 10^{-3}$	0,02	0,889	1	0,053	-0,347
0,08exp $(z/h - 1)$	$1,49 \cdot 10^{-3}$	0,02	0,889	1	0,028	-0,384
0,09exp $(z/h - 1)$	$1,49 \cdot 10^{-3}$	0,02	0,888	1	0,003	-0,419
0,08exp $(z/h - 1)$	$1,49 \cdot 10^{-3} \left(\frac{300 - \Gamma_v \cdot z}{300} \right)^{-2,4}$	0,02	0,889	1	0,028	-0,383
0,08exp $(z/h - 1)$	$1,49 \cdot 10^{-3} \left(\frac{300 - \Gamma_d \cdot z}{300} \right)^{-2,4}$	0,02	0,889	1	0,028	-0,383
0,08exp $(z/h - 1)$	$1,49 \cdot 10^{-3} \left(\frac{300 - 10 \cdot \Gamma_d \cdot z}{300} \right)^{-2,4}$	0,02	0,89	1	0,033	-0,382
0,08exp $(z/h - 1)$	$1,49 \cdot 10^{-3} \left(\frac{300 - 20 \cdot \Gamma_d \cdot z}{300} \right)^{-2,4}$	0,02	0,891	1	0,039	-0,381
0,08exp $(z/h - 1)$	$1,49 \cdot 10^{-3} \left(\frac{300 - 30 \cdot \Gamma_d \cdot z}{300} \right)^{-2,4}$	0,02	0,892	1	0,045	-0,379
0,08exp $(z/h - 1)$	$1,49 \cdot 10^{-3} \left(\frac{300 - 40 \cdot \Gamma_d \cdot z}{300} \right)^{-2,4}$	0,02	0,892	1	0,051	-0,379
0,08exp $(z/h - 1)$	$1,49 \cdot 10^{-3} \left(\frac{300 - 50 \cdot \Gamma_d \cdot z}{300} \right)^{-2,4}$	0,02	0,891	1	0,057	-0,381

8.4 Experimento de Candiota sem reação química

Para as simulações realizadas com os dados do experimento de Candiota foram utilizadas as equações (52) e (62) para o coeficiente de difusão turbulenta e o perfil de vento, por se tratar de um experimento realizado durante condições instáveis. Como as concentrações são comparadas com a solução de um modelo numérico tridimensional, assumimos que a concentração integrada lateralmente em y possui uma distribuição gaussiana nesta direção, com a equação (54). Estamos inicialmente desconsiderando reações químicas.

A tabela 11 mostra os resultados estatísticos da comparação da solução com alguns valores apresentados em Arbage et al. (2006), a primeira linha mostra os índices para simulações que desconsideram a ascensão da pluma e a seguir os índices para a solução que considera este efeito sobre a pluma.

Tabela 11 - Comparação estatística da solução com modelo numérico para o experimento de Candiota, sem reação química

	NMSE	COR	FA2	FB	FS
GILTT sem Ascensão da pluma	5,36	0,571	0,4	-1,277	-1,607
GILTT com Ascensão da pluma	1,07	0,828	0,6	-0,387	-1,15

A figura 8 mostra o gráfico de dispersão que compara as concentrações calculadas pela GILTT (eixo x) e as calculadas por modelo numérico (eixo y). Os pontos marcados com dois traços plotados com a solução da GILTT sem ascensão e a solução numérica e os pontos com um círculo são plotados com a solução da GILTT que considera a ascensão da pluma e a solução numérica.

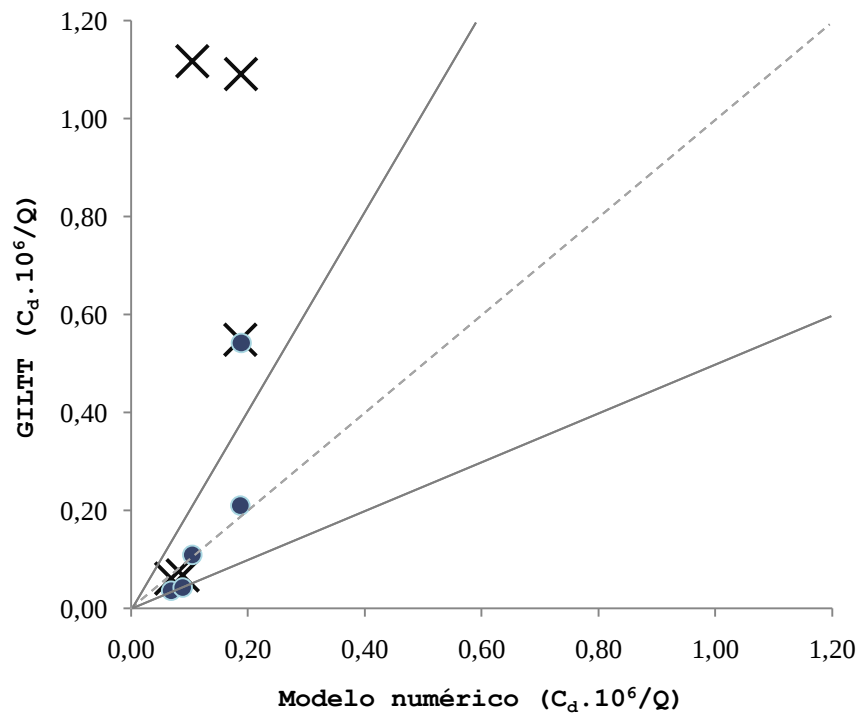


Figura 8 - Diagrama de espalhamento dos dados preditos pela GILTT e mdodelo numérico, para o experimento de Candiota

Analisando o gráfico, e também os índices estatísticos, podemos notar que as soluções se comportam de forma semelhante de uma maneira geral, para alguns casos elas são equivalentes assumindo valores muito próximos (valores próximos da linha pontilhada) e divergindo nas concentrações extremas. Os valores calculados sem a inclusão do efeito de ascensão da pluma pela GILTT são mais altos, principalmente nos valores extremos.

9 Conclusões

O principal objetivo deste trabalho foi alcançado: apresentar uma solução analítica para a equação de advecção-difusão com fonte arbitrária para o problema de dispersão de poluentes atmosféricos. O termo fonte modelou o processo de reação química de primeira ordem.

A solução obtida foi utilizada em simulações do campo de concentração de poluentes com o uso de dados experimentais disponíveis na literatura. Os resultados obtidos apresentaram boa concordância com os dados observados, garantindo sua consistência.

A inclusão da reação no conjunto de equações teve pouca influência na concentração final dos poluentes estudados devido principalmente a dois fatores: a natureza pouco reativa de alguns dos poluentes usados nos experimentos e a predominância dos efeitos advectivo e difusivo sobre a pluma em relação ao efeito da transformação química nos experimentos utilizados, principalmente por situações de vento forte e CLA instável.

Uma dificuldade notada no decorrer do estudo foi a falta de dados de qualidade que incluam tanto a parte micrometeorológica como a parte química, o que reduziu a variedade e quantidade de simulações feitas com a solução, não

permitindo uma discussão mais aprofundada sobre a influencia da química sobre a concentração final.

Ressaltando que este é um estudo inicial no que diz respeito a inclusão dos processos de transformação química em soluções analíticas para problemas de transporte e reação da poluição atmosférica e há diversas direções em que este estudo pode se estender, como no que diz respeito a diferentes representações para as reações, simulações que levem em conta a liberação de múltiplas espécies químicas que reajam direta ou indiretamente, aplicações em situações críticas para a dispersão como inversões térmicas urbanas ou outras situações onde a CLP apresenta forte estabilidade além de ventos fracos.

10 Referências

ARBAGE, M. C.; DEGRAZIA, G. A.; MORAES O. L. Simulação euleriana da dispersão local da pluma de poluente atmosférico de Candiota-RS. **Revista Brasileira de Meteorologia**, v.21, n.2, p. 153-160, 2006.

ARYA, S. Pal. **Air Pollution Meteorology and Dispersion**. New York, USA: Oxford University Press, 1999. 310p.

ASHMORE, M. R. DIMITROULOPOULOU C. Personal exposure of children to air pollution. **Atmospheric Environment**, n. 43, p 128-141, 2009.

BARAD, M. L. Project Praire-Grass: A field program in diffusion. **Geophys. Res.** Air Force Cambridge Research Centre, USA, v. 1-2 , 1958.

BARALDI, A.; CAMPOS, H.; QUADROS, R. S.; BUSKE, D.. Simulação da dispersão de poluentes com reações químicas na atmosfera pela técnica da transformada integral. **Ciência e Natura**,v. 1,p. 45-48, 2009.

BARCELLOS, Chistovam et al. Mudanças climáticas e ambientais e as doenças infecciosas: cenários e incertezas para o Brasil. **Epidemiol. Serv. Saúde** (Brasília, DF), v. 18, n.3, p 285-304, 2009.

BENCOVITZ, C. M.; SCHWARTZ, S. E.; JENSEN M. P.; MILLER, M.A. Attribution of modeled atmospheric sulfate and SO₂ in the Northern hemisphere for june-july 1997. **Atmos. Chem. Phys**, v. 6, p. 4723–4738, 2006.

BOYCE, Williw E.; DIPRIMA, Richard C. **Elementary Differential equations and boundary value problems**. NY: Wiley Press, 2002. 1310p.

BRIGGS, G. A. Plume rise predictions, Lectures on Air Pollution and Environmental Impact Analyses. **Amer. Meteor. Soc.** p. 59-111, 1975.

BUSINGER, J. A., WYNGAARD, J. C., IZUMI, Y., BRADLEY, E. F. Flux-profile relationships in the atmosphere surface. **J. Atmos. Sci.** v. 28, p. 189-191, 1971.

BUSKE, Daniela. **Solução analítica da equação de difusão-advecção pelo método GILTT aplicada à dispersão de poluentes atmosféricos**. 2004. 75f. Dissertação (mestre em Engenharia) Programa de pós-graduação em engenharia Mecânica, Universidade federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

BUSKE, Daniela. **Solução GILTT bidimensional em geometria cartesiana: simulação da dispersão de poluentes na atmosfera**. 2008. 225f. Tese (Doutorado em Engenharia) Programa de pós-graduação em engenharia Mecânica, Universidade federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

BUSKE, D. ; VILHENA, M. T. ; MOREIRA, D. M. ; TIRABASSI, T. . An analytical air pollution model for warm sources. In: **Brazilian Congress of Thermal Engineering and Sciences**, 2006, Curitiba, PR. anais ENCIT, 2006.

BUSKE, Daniela; VILHENA, M. T.; MOREIRA, Davidson; TIRABASSI, Tiziano. Simulation of pollutant dispersion for low Wind conditions in stable and convective planetary boundary layer. **Atmospheric Environment**, n. 41, p. 5496-5501, 2007a.

BUSKE, Daniela; MOREIRA, Davidson; TIRABASSI, Tiziano; VILHENA, M. T. An unsteady two-dimensional analytical solution for the modeling of air pollution dispersion and turbulent dry deposition. In: 19th International Congress of Mechanical Engineering, 2007b.

BUSKE, D. ; VILHENA, M. T. ; MOREIRA, D. M. ; TIRABASSI, T. . An analytical solution of the advection-diffusion equation considering non-local turbulence closure. **Environmental Fluid Mechanics**, v. 7, p. 43-54, 2007c.

BUSKE, D.; MOREIRA, D. M.; VILHENA, M. T.. Three-dimensional simulation of radioactive pollutant in the atmosphere from nuclear power plant. In: **12th Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering**, 2008, Belo Horizonte (MG). ENCIT2008, 2008.

BUSKE, D. ; QUADROS, R. S. ; MOREIRA, D. M. ; VILHENA, M. T. . Simulação analítica da dispersão de poluentes atmosféricos tridimensional. **Ciência e Natura**, v. 1, p. 29-32, 2009a.

BUSKE, D.; VILHENA, M. T. ; MOREIRA, D. M. . A 3D analytical solution of the advection-diffusion equation applied to pollutant dispersion in atmosphere. In: **Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica**, 2009, Gramado (RS). Anais do COBEM 2009b.

BUSKE, D.; MOREIRA, D. M.; VILHENA, M. T.; SOARES, P. M.. An analytical approach to simulate radioactive pollutant dispersion from nuclear power plant in atmosphere. In: **Turbulence Heat and Mass Transfer 6**, 2009, Roma (Itália). THMT2009, 2009c.

BUSKE, D. ; VILHENA, M. T. ; MOREIRA, D. M. ; TIRABASSI, T. . An Analytical Solution for the Transient Two-dimensional Advective-Diffusion Equation with Non-Fickian Closure in Cartesian Geometry by the General Integral Transform Technique. In: C. Constanda; M. E. Pèrez. **Integral Methods in Science and Engineering:Computational Methods**. Boston: Birkhäuser, 2010, v. 2, p. 33-40.

BUSKE, D. ; VILHENA, M. T. ; BODMANN, B. ; SEGATTO, C. F. ; TIRABASSI, T. . A general advection-diffusion model for radioactive substance dispersion released from nuclear power plants. In: **International Conference on Mathematics and Computational Methods Applied to Nuclear Science and Engineering**, 2011, Rio de Janeiro (RJ). 2011a.

BUSKE, D. ; VILHENA, M. T. ; SEGATTO, C. F. ; QUADROS, R. S. . A General Analytical Solution of the Advection-Diffusion Equation for Fickian Closure. In: Christian Constanda; Paul Harris. **Integral Methods in Science and Engineering: Computational and Analytic Aspects**. 2011b, v. 1, p. 1-10.

CALIARI, Marco; VIANELLO, Marco; BERGAMASCHI, Luca. The LEM exponential integrator for advection-diffusion-reaction equations. **J. Comput. Appl. Math**, v. 210, p. 56-63 ,2007.

CANÇADO, José Eduardo Delfini et al. Repercussões clínicas da exposição à poluição atmosférica. **J. Bras. Pneumol.**, vol.32, suppl.1, p. S5-S11, 2006.

CARVALHO, J. C.; NICHIMURA, E. R.; VILHENA, M. T.M. B.; MOREIRA D. M.; DEGRASIA, G. A. An interactive solution for contaminant dispersion simulation using Gran-Charlier PDF. **Environmental Modelling and Software**, v. 20, n. 3, p. 285-289, 2005a.

CARVALHO, J. C.; VILHENA, M. T.M. B.; MOREIRA D. M. An alternative numerical approach to solve the Langevin equation applied to air pollution dispersion. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 163, n. (1-4), p. 103-118, 2005b.

CIRILLO, M. C.; POLI, A. A. An comparison of semi empirical diffusion models under low winds speed, stable conditions, **Atmospheric Environment**, v.26A, p.765-774, 1992.

CODINA, Ramon. Comparison of some finite element methods for solving the diffusion-reaction equation. **Comput. Methods Appl. Mech. Engrg**, n. 156, p.185-210, 1998.

COSTA, C. P.; MOREIRA, D. M.; VILHENA, M. T.. Solução da equação de difusão-advecção com o termo de contra-gradiente no fechamento da turbulência para o estudo da dispersão de poluentes na atmosfera. **Ciência e Natura**, v. especial, p. 111-114, 2003.

COSTA, C. P., MOREIRA, D. M., VILHENA, M. T. Contaminant dispersion simulation by solving the three-dimensional advection-diffusion equation combining the GILTT and ADMM methods. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA MECÂNICA,18, **Anais do congresso**, 2005.

- COSTA, C. P.; VILHENA, M. T.; MOREIRA, D. M.; TIRABASSI, T.. Semi-analytical solution of the steady three-dimensional advection-diffusion equation in the PBL. **Atmospheric Environment**, v. 40, p. 5659-5669, 2006.
- COSTA, C. P. ; COSTA, C. P. da ; VILHENA, M. T. ; TIRABASSI, T. . Aplicação do Método GIADMT na dispersão de poluentes sob condição de vento fraco. **Ciência e Natura**, v. 1, p. 17-20, 2009.
- COSTA, C. P. ; TIRABASSI, T. ; VILHENA, M. T. . A Closed-Form Formulation for Pollutant Dispersion in the Atmosphere. In: Constanda, Christian; Pérez, M.E.. (Org.). **Integral Methods in Science and Engineering:Computational Methods**. Boston: Birkhäuser, 2010, v. 2, p. 141-150.
- DEGRAZIA,G. A.; CAMPOS VELHO, H. F; CARVALHO, J. C. Nonlocal Exchange coefficients for the convective boundary layer derived from spectral proprieties. **Conr. Atmos.. Phys**, 1997.
- DEGRAZIA,G. A.; MANGIA, C.; RIZZA, U. A comparison between different methods to estimate the lateral dispersion parameter under convective conditions. **Journal of Applied Meteorology**, v. 37, p.227-231, 1998.
- DEGRAZIA, G. A.; ANFONSSI, D.; CARVALHO, J. C.; MANGIA, C.; TIRABASSI, T., CAMPOS VELHO, H. F. Turbulence parametrisation for PBL dispersion models in all stability conditions. **Atm. Environ.** v. 30, p.3575-3583, 2000.
- DEGRAZIA, G. A; MOREIRA, D. M; VILHENA, M. T. compararason between an integral and algebraic formulation for the eddy diffusivity using the Copenhagen experimental dataset. **Il Nuovo Cimento**, v. 25C, p.207-218, 2001.
- DINIZ, Gilberto B. **Meteorologia física**. Pelotas, RS, Brasil: Editora Universitária UFPEL, 2006. 148p.
- DORAN, J.C.; HORST, T. W. An evaluation of Gaussian plume depletion models with dual-tracer field measurements. **Atmospheric Environment**, v.19, p. 939-951, 1985.
- DUCHIADE, Milena P. Poluição do Ar e Doenças Respiratórias: Uma Revisão. **Cad. Saúde Públ.** (Rio de Janeiro, RJ), V.8, p.311-330, 1992.
- FENGER, Jes. Air Pollution in the last 50 yars – From local to global. **Atmospheric Environment**, n. 43, p. 13-22, 2009.
- FREEDMAN, Bill. **Environmental ecology: The ecological effects of pollution, disturbance and other stresses**. 2 Ed. San Diego, CA, USA: Academic Press Inc., 1995. 588p.

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

GIAVATI, Reuven; FLOCCHINI, Robert G.; CAHILL, Thomas A. Modeling Sulfur Dioxide concentrations in MT. Rainer area during prevent. **Atmospheric Environment**, v.30, n.2, p. 255-267, 1996.

GRANATO, M.; MARTINS, Antonio C. de Souza.; VEIGA, Luciene P. Patrimônio, conservação e comunicação Interferências da arquitetura do espaço tombado e da conservação do patrimônio exposto na concepção e montagem de exposição temporária no MAST. **Museologia e Patrimônio**, v.1, n.1, p. 18-32, 2008.

GRYNING, S. E. Elevated sources SF6-tracer dispersion experiments in the Copenhagen area. **Report RISOE-R-446**, Risoc National Laboratory, Roskilde, Denmark, 1981.

HANNA, S. R. Confidence limit for air quality models as estimated by bootstrap and jackknife resampling methods. **Atmospheric Environment**, v.28, p. 1385-1395, 1989.

HAUKE, G. A simple subgrind scale stabilized method for the advection-diffusion-reaction equation. **Comput. Methods Appl. Mech Engrg**. n. 191, p. 2925-2947, 2002.

HAUKE, Guillermo; OLIVARES, Antonio G. Variational subgrind scale formulations for the advection-diffusion-reaction equation. **Comput. Methods Appl. Mech Engrg**, n. 190, p. 6847-6865, 2001.

HOLTON, James R. **An introduction to dynamic meteorology**. 4. ed. Burlington, MA, USA: Elsevier Academic Press, 2004. 534p.

HOUSTON, Paul; SCHWAB, Christoph; SÜLI, Endre. Discontinuous hp-Finite Element Methods for Advection-Diffusion-Reaction Problems. **Society for Industrial and Applied Mathematics Journal**, v.39, n. 6, p. 2133-2163, 2002.

HOWARD, C. Rodean. **Stochastic Lagrangian models of turbulent diffusion**. Boston : Braum-Brumfield inc. 1996.

HUNDSDORFER, Willem. **Numerical Solution of advection-diffusion-reaction equations**. 2000. 122f. Dicsertação, Thomas Stieltjes Institute, CWI, Amsterdam.

IRWIN, J. S. A theoretical variation of the wind profile power-law exponent as a function of surface roughness and stability, **Atmospheric Environment**, v.13, p 191-194, 1979.

JOSÉ et al. Air Quality Modelling: State-of-the-Art. In: THEMATIC WORKSHOPS: W17, 2006. Disponível em: < <http://www.iemss.org/iemss2006/sessions/w17.html>> Acesso em: 05 ago 2010.

KASAMATSU, J. et al. Effects of winter air pollution on pulmonary function of school children in Shenyang China. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, n. 209, p 435-444, 2006.

KOOP, Gary; TOLE, Lise. An investigation of thresholds in air pollution and mortality effects. **Environmental Modelling & Software**, n.21, p 1662-1673, 2006.

KENNEDY, C. A.; CARPENTER, Mark H. Additive Runge-Kutta schemes for convection-diffusion-reaction equations. *Applied Numerical Mathematics*, n. 44, p. 139-181, 2003.

LEWTAS, Joellen. Air pollution combustion emissions: Characterization of causative agents and mechanisms associated with cancer, reproductive, and cardiovascular effects. **Mutation Research**, v. 636, p. 95-133, 2007.

LOVETT et al. Effects of Atmospheric Deposition on Biological Diversity in the Eastern United States. In: TNC/IES WORKSHOP, 2007, NY. **Annals of the New York Academy of Sciences**. NY: New York Academy of Sciences, 2009. p. 99.

LOHMANN, Ulrike; SALZEN, Knut; MCFARLANE, Norman; LEIGHTON, Henry; FEICHTER, Johann. Tropospheric sulfur cycle in the Canadian general circulation model. **Journal of Geophysical Research**, v. 104, n. d21, p. 26.833-26.859, 1999.

LONGAUER, Roman et al.. Genetic effects of air pollution on forest trees species of the Carpathian Mountains. **Environmental Pollution**, n.130, p. 85-92, 2004.

MACEDO, L. F. K.; RIBES, J. L. B.; WEYMAR, G. J.; SANTOS, R. L.; BUSKE, D.. Uma nova solução analítica para a equação de advecção-difusão-deposição. **Ciência e Natura**, v. 1, p. 49-52, 2009.

MARTINS, L. C.; LATORRE, M.; SALDIVA, P.; BRAGA, A. Relação entre poluição atmosférica e atendimentos por infecção de vias aéreas superiores no município de São Paulo: avaliação do rodízio de veículos. **Rev. Bras. Epidemiol**, v.4, n.3, p. 220-229 , 2001.

MOREIRA, Davidson M.; TIRABASSI, Tiziano. Modelo matemático de Dispersão de poluentes na atmosfera: um instrumento técnico para gestão ambiental. **Ambiente & Sociedade**, v.7, n. 2, p. 169-171, 2004.

MOREIRA, Davidson M.; VILHENA Marco T. Modelagem matemática da dispersão de poluentes atmosféricos: o modelo ADMM. In: **Tópicos em Turbulência e modelagem da dispersão de poluentes na camada limite planetária**. Porto Alegre, RS: Ed. Da UFRGS, 2005. p.117-144.

MOREIRA, Davidson M.; VILHENA Marco T., CARVALHO, Jonas; DEGRAZIA, G. A. Analytical solution of the advection-diffusion equation with nonlocal closure of the turbulent diffusion. **Environmental Modelling & Software**, n. 20, p. 1347-1351, 2004.

MOREIRA, D.M. ; TIRABASSI, T. ; CARVALHO, J. C. . Plume dispersion simulation in low wind conditions in stable and convective boundary layers. **Atmospheric Environment**, v. 39, n. 20, p. 3643-3650, 2005a.

MOREIRA, D.M. ; RIZZA, U. ; VILHENA, M. T. ; GOULART, A. G. . Semi-analytical model for pollution dispersion in the Planetary Boundary Layer, v. 39, n. 14, p. 2689-2697, 2005b.

MOREIRA, D.M. ; VILHENA, M. T. ; CARVALHO, J. C. ; DEGRAZIA, G. A. . Analytical solution of the advection-diffusion equation with nonlocal closure of the turbulent diffusion. **Environmental Modelling & Software**, v. 20, n. 10, p. 1347-1351, 2005c.

MOREIRA, D. M.; VILHENA, M. T.; TIRABASSI, T.; BUSKE, D.; COTTA, R. M.. Near source atmospheric pollutant dispersion using the new GILTT method. **Atmospheric Environment**, v. 39, n. 34, p. 6290-6295, 2005d.

MOREIRA, D.M. ; CARVALHO, J. C. ; GOULART, A. G. ; TIRABASSI, T. . Simulation of the dispersion of pollutants using two approaches for the case of a low source in a SBL: evaluation of turbulence parameterizations. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 161, p. 285-297, 2005e.

MOREIRA, Davidson M.; TIRABASSI, Tiziano; VILHENA Marco T.; CARVALHO, J. C. A semi-analytical model for the tritium dispersion simulation in the PBL from the Angra I nuclear Power plant. **Ecological Modelling**, n. 189, p. 413-424, 2005f.

MOREIRA, Davidson M.; VILHENA Marco T., CARVALHO, Jonas. Analytical solution of the equation of nonstationary conditions: development and evaluation. **Environmental Modelling & Software**, n. 20, p. 1347-1351, 2005g.

MOREIRA, Davidson M.; VILHENA Marco T.; TIRABASSI, Tiziano; COSTA, Camila; BODMANN, Bardo. Simulation of pollutant dispersion in the atmosphere by the Laplace transform: the ADMM approach. **Water, Air and Soil Pollution**, n. 177, p. 411-439, 2006a.

MOREIRA, D. M.; VILHENA, M. T.; BUSKE, D.; TIRABASSI, T. The GILTT solution of the advection-diffusion equation for an inhomogeneous and nonstationary PBL. **Atmospheric Environment**, n. 40, p. 3186-3194, 2006b.

MOREIRA, Davidson M.; TIRABASSI, Tiziano; MORAES, M. Meteorologia e poluição atmosférica. **Ambient. Soc**, v.11, n.1, p. 1-13, 2008a.

MOREIRA, Davidson M.; VILHENA Marco T; BUSKE, Daniela; TIRABASSI, Tiziano; MORAES, M. The state-of-the-art of the GILTT method to simulate pollutant dispersion in the atmosphere. **Atmospheric Research**, n. 92, p. 1-17, 2008b.

MOREIRA, D. M. ; VILHENA, M. T. ; BUSKE, D. . On the GILTT Formulation for Pollutant Dispersion Simulation in the Atmospheric Boundary Layer. In: Davidson Moreira; Marco Vilhena. **Air Pollution and Turbulence: Modeling and Applications**. 1 ed. Boca Raton - Flórida: CRC Press (Taylor & Francis Group), 2009b, v. 1, p. 179-202.

MOREIRA, Davidson M.; VILHENA Marco T.; SOARES, Pedro M. M.; DORADO, Rodrigo M. Tritium dispersion simulation in the atmosphere by the integral transform technique using micrometeorological parameters generated by large eddy simulation. **Int. J. Nuclear Energy and Technology**, v. 5, n. 1, 2010a.

MOREIRA, D. M., VILHENA, M. T., TIRABASSI, T., BUSKE, D.; COSTA, C.P. Comparison between analytical models to simulate pollutant dispersion in the atmosphere. **Int. J. Environment and Waste Management**. v. 6, n. 3, p. 327-344, 2010b.

MOREIRA, D. M.; VILHENA, M. T.; BUSKE, D. On the GILTT formulation for pollutant dispersion simulation in the atmosphere boundary layer. In: **Air Pollution and Turbulence: Modeling and Applications**. Boca Raton, Flórida: CRC Press (Taylor & Francis Group), 2010, v. 1, p. 179-202.

NRPB- R322-Atmospheric Dispersion Modelling Liaison Committee Annual Report (1998-1999), 2001. Disponível em:

<<http://www.hpa.org.uk/Publications/Radiation/NPRBArchive/MiscellaneousNRPBReports/Abstracts1996To2001/2001nrpbR322/>> acessado em: 11 jan. 2011.

OLESEN, H. R. Datasets and protocol for model validation. **International Journal of Environment and Pollution**, v. 5, p. 2119-2124, 1995.

OLIVEIRA, João Alemcar. Estimativa do valor econômico do recurso ambiental do ar atmosférico: $VERA_{AR}$ da frota diesel do sistema integrado de transportes de fortaleza. In: Congresso Brasileiro de Transporte e Trânsito, 15., 2005, Goiania - GO. **Anais do evento**.

OZISIK, H. A. **Heat Conduction**. New York : John Wiley & Sons, 1974.

PANOFISKY, H. A.; DUTTON, J. A. **Atmospheric Turbulence**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

PEITER, Paulo; TOBAR, Carlos. Poluição do ar e condições de vida: uma análise geográfica de riscos à saúde em Volta Redonda, Rio de Janeiro, Brasil. **Cad. Saúde Pública**, v.14, n.3, p. 473-485, 1998.

PERCY, K. E.; FERRETTI, M. Air pollution and forest health: toward new monitoring concepts. **Environmental Pollution**, n. 130, p. 113-126, 2004.

Pleim, J. E. and Chang, J. S., A non-local closure model for vertical mixing in the convective boundary layer, **Atmospheric Environment**, v.26A, p. 965–981, 1992.

PONALAGUSAMY, R.; GOPALAN, N. P. Numerical study on steady state three-dimensional atmospheric diffusion of sulfur dioxide and sulfate dispersion with non-linear kinetics. **International Journal of Computational Fluid Dynamics**. v. 1, p.339-349, 1993.

PORTELLA, Kleber Franke et al. Efeitos da poluição atmosférica (litorânea e industrial) em isoladores da rede elétrica da região metropolitana de Salvador. **Quím. Nova**, v.31, n.2, p. 340-348, 2008.

RIBEIRO, N. F. P.; MACHADO, N. T.; MACÊDO, E.N.; QUARESMA, J. N. N. Integral transform approach in chemically reacting non-Newtonian flows. **Int. Comm Heat Mass Transfer**, v. 29, n. 5, p. 601-610, 2002.

SCHUCH, D.; BUSKE, D.; QUADROS, R. S.. Simulação da dispersão de poluentes na camada limite atmosférica considerando a deposição seca de poluentes. In: **IV Encontro Sul-Brasileiro de Meteorologia**, 2011, Pelotas (RS). IV ESBMET.

SCHWARZENBACH, Rene P.; GSCHWEND, Philip M.; IMBODEN , Dieter M. **Environmental organic chemistry**. New Jersey, EUA: Wiley-Interscience ,2003. 1328p.

SANDER, S. P.; GOLDEN, D. M.; KURLYO, M. J. HUIE, R. E.; ORKIN, V. L.; MOORTGAT, G. K.; RAVISHANKARA, A. R.; KOLB, C. E; MOLINA, M. J. FINLAYSON-PITTS, B. J. **Chemical kinetics and photochemical data for use in atmospheric studies evaluation**. n. 15, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, CA. 523p. Disponível em: <<http://jpldataeval.jpl.nasa.gov/>>. Acesso em: 11 set. 2010.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. **Atmospheric chemistry and physics of air pollution**. NewYork: John Wiley & Sons, 2006. 1248p.

STROUD, A.H.; SECREST, D. **Gaussian quadrature formulas**. Englewood Cliffs, N.J.: Prentice Hall Inc., 1966.

STULL, Roland B. **An Introduction to Boundary Layer Meteorology**. Dordrecht, Holanda: Kluwer Academic Publishers, 1988. 666p.

TIRABASSI, Tiziano. Dispersão euleriana na camada limite planetária. In: **Tópicos em Turbulência e modelagem da dispersão de poluentes na camada limite planetária**. Porto Alegre, RS: Ed. Da UFRGS, 2005. p.59-80.

TIRABASSI, T.; BUSKE, D.; MOREIRA, D. M.; VILHENA, M. T.. A two-dimensional solution of the advection-diffusion equation with dry deposition to the ground. **Journal of Applied Meteorology and Climatology**, v. 47, p. 2096-2104, 2008.

TIRABASSI, T.; TIESI, A.; BUSKE, D.; VILHENA, M. T.; MOREIRA, D. M.. Some characteristics of a plume from a point source based on analytical solution of the two-dimensional advection-diffusion equation. **Atmospheric Environment**, v. 43, p. 2221-2227, 2009.

TIRABASSI, T.; TIESI, A.; VILHENA, M. T.; BODMANN, B.; BUSKE, D.. An analytical simple formula for the ground level concentration from a point source. **Atmosphere**, v. 2, p. 21-35, 2011.

Ulke, A. G. New turbulent parameterisation for a dispersion model in the atmospheric boundary layer, **Atmospheric Environment**, v.34, p.1029–1042, 2000.

VILHENA Marco T.; MOREIRA, Davidson M. Solução analítica de problemas de física-matemática pela transformada de Laplace. In: **Tópicos em Turbulência e modelagem da dispersão de poluentes na camada limite planetária**. Porto Alegre, RS: Ed. Da UFRGS, 2005. p.103-116.

VILHENA, M. T.; COSTA, C. P.; MOREIRA, D. M.; TIRABASSI, T.. A semi-analytical solution for the three-dimensional advection-diffusion equation considering non-local turbulence closure. **Atmospheric Research**, v. 1, p. 63-69, 2008.

WEB. Wikipédia, Lista de Modelos Atmosféricos de Dispersão. Disponível em: <http://en.wikipedia.org/wiki/List_of_atmospheric_dispersion_models>. Acesso em: 28 set. 2010a.

WEB. United States Environmental Protection Agency, Alternative Models Disponível em: <http://www.epa.gov/ttn/scram/dispersion_alt.htm>. Acesso em: 28 set. 2010b.

WEB. ICF Internacional. Disponível em: <<http://www.icfi.com/>>. Acesso em: 28 set. 2010c.

WEB. CPTEC/INPE, Qualidade do Ar. Disponível em: <http://meioambiente.cptec.inpe.br/modelo_cattbrams.php#model_description>. Acesso em: 28 set. 2010d.

WEB. REMSAD Regional Modeling System. Disponível em: <<http://remsad.saintl.com/>>. Acesso em: 28 set. 2010e.

WEIL, J.C. Assessmet of plume rise and dispersion models using LIDAR data, PPSP-MP-24. Prepared by Environmental Center, Martin Marietta Corporation, for Maryland Department of Natural Resources. 1979.

WORTMANN, S; VILHENA, D. M.; MOREIRA, D. M.; BUSKE, D. A new approach to simulate the pollutant dispersion in the PBL. **Atmospheric Environment**, n. 39, p 2171-2178, 2005.

YOO, K. Y., RAICHURA, R. C. A model for dispersion and deposition of radioisotopes on the convective planetary layer. *Progress in Nuclear Energy*, v. 31, n. 3, p. 253-272, 1997.

ZHANG, Meigen et al. Transport and transformation of sulfur compounds over east Asia during the TRACE-P and ACE-Asia campaigns. **Atmospheric Environment**, v. 38, n. 40, p. 6947-6959, 2004.

ZILITINKEVICH, S. S. On the determination of the Ekman boundary Layer. **Boundary-Layer Meteorology**, v. 3, p. 141-145, 1972.

Apêndice

Solução do Problema auxiliar de Sturm-Liouville

A base utilizada na expansão do problema de dispersão-deposição de poluentes pela técnica GILTT é escolhida com o auxílio de um problema auxiliar de Sturm-Liouville definido como:

$$\psi_n''(z) + \lambda_n^2 \psi_n(z) = 0 \quad (\text{I.01})$$

com condições de contorno, de deposição em um nível $z = z_d$ e reflexiva no topo da CLP, idênticas ao problema original:

$$\psi_n'(h) = 0 \quad \text{para } z = h \quad (\text{I.02a})$$

$$\psi_n'(z_d) - \frac{V_d}{K_z} \psi_n(z_d) = 0 \quad \text{para } z = z_d \quad (\text{I.02b})$$

onde K_z é o coeficiente de difusão turbulenta na altura $z_d = z_0$ e V_d é a velocidade de deposição na mesma altura. A Equação (I.01) admite soluções na forma:

$$\psi_n = c_0 e^{\pm i z} = c_1 \cos(\lambda_n z) + c_2 \sin(\lambda_n z) \quad (\text{I.03})$$

$$\psi_n' = -\lambda_n c_1 \sin(\lambda_n z) + \lambda_n c_2 \cos(\lambda_n z) \quad (\text{I.04})$$

onde c_1 e c_2 são constantes.

Para determinar os autovalores substituímos a equação (I.04) em (I.02a)

$$\lambda_n(-c_1 \text{sen}(\lambda_n h) + c_2 \cos(\lambda_n h)) = 0 \quad \text{para } z = h \quad (\text{I.05})$$

a constante c_2 pode ser isolada

$$c_2 = \frac{c_1 \text{sen}(\lambda_n h)}{\cos(\lambda_n h)} \quad (\text{I.06})$$

Substituindo as equações (I.03) e (I.04) em (I.02b):

$$\lambda_n[-c_1 \text{sen}(\lambda_n z_0) + c_2 \cos(\lambda_n z_0)] = \frac{V_d}{K_z} [c_1 \cos(\lambda_n z_0) + c_2 \text{sen}(\lambda_n z_0)] \quad \text{para } z = z_0 \quad (\text{I.07})$$

Substituindo (I.06) em (I.07):

$$\lambda_n \left[-c_1 \text{sen}(\lambda_n z_0) + \frac{c_1 \text{sen}(\lambda_n h)}{\cos(\lambda_n h)} \cos(\lambda_n z_0) \right] = \frac{V_d}{K_z} \left[c_1 \cos(\lambda_n z_0) + \frac{c_1 \text{sen}(\lambda_n h)}{\cos(\lambda_n h)} \text{sen}(\lambda_n z_0) \right] \quad (\text{I.08})$$

multiplicando (I.08) por $\cos(\lambda_n h)$ obtemos

$$\lambda_n [-\text{sen}(\lambda_n z_0) \cos(\lambda_n h) + \text{sen}(\lambda_n h) \cos(\lambda_n z_0)] = \frac{V_d}{K_z} [\cos(\lambda_n z_0) \cos(\lambda_n h) + \text{sen}(\lambda_n h) \text{sen}(\lambda_n z_0)] \quad (\text{I.09})$$

aplicando as identidades trigonométricas da soma do seno e soma do cosseno,

$$\text{sen}(a - b) = \text{sen}(a) \cos(b) - \text{sen}(b) \cos(a) \quad \text{e} \quad \cos(a - b) = \cos(a) \cos(b) +$$

$\text{sen}(a) \text{sen}(b)$, em (I.09) obtemos:

$$\lambda_n [\text{sen}(\lambda_n (h - z_0))] = \frac{V_d}{K_z} [\cos(\lambda_n (h - z_0))] \quad (\text{I.10})$$

$$\lambda_n \cdot \tan(\lambda_n (h - z_0)) = \frac{V_d}{K_z} \quad (\text{I.11})$$

que é determinada numericamente pelo método de Newton.

Para determinar a autofunção substituímos (I.06) em (I.03) resultando:

$$\psi_n = c_1 \cos(\lambda_n z) + \frac{c_1 \sin(\lambda_n h)}{\cos(\lambda_n h)} \sin(\lambda_n z) \quad (\text{I.12})$$

que, multiplicada por $\cos(\lambda_n h)$, equivale a:

$$\psi_n = c_1 \cos(\lambda_n z) \cos(\lambda_n h) + c_1 \sin(\lambda_n z) \sin(\lambda_n h) \quad (\text{I.13})$$

utilizando a identidade trigonométrica da soma dos cossenos pode ser escrita como:

$$\psi_n = c_1 \cos(\lambda_n (z - h)) \quad (\text{I.14})$$

neste trabalho $c_1 = 1$.