

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

UMA SOLUÇÃO DA EQUAÇÃO MULTIDIMENSIONAL DE ADVECÇÃO-DIFUSÃO
PARA A SIMULAÇÃO DA DISPERSÃO DE CONTAMINANTES REATIVOS NA
CAMADA LIMITE ATMOSFÉRICA

por

Guilherme Jahnecke Weymar

Tese para obtenção do Título de
Doutor em Engenharia

Porto Alegre, Abril de 2016

UMA SOLUÇÃO DA EQUAÇÃO MULTIDIMENSIONAL DE ADVECÇÃO-DIFUSÃO
PARA A SIMULAÇÃO DA DISPERSÃO DE CONTAMINANTES REATIVOS NA
CAMADA LIMITE ATMOSFÉRICA

por

Guilherme Jahnecke Weymar

Mestre em Engenharia

Tese submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, PROMEC, da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Título de

Doutor em Engenharia

Área de Concentração: Fenômenos de Transporte

Orientador: Prof. Dr. Marco Tullio Menna Barreto de Vilhena

Co-Orientador: Prof. Dra. Daniela Buske

Aprovada por:

Prof. Dr. Haroldo Fraga de Campos Velho (INPE/SP)

Prof. Dr. Jonas da Costa Carvalho (PPGMMAT–UFPEL/RS)

Prof. Dr. Volnei Borges (PROMEC–UFRGS/RS)

Prof. Dr. Luiz Alberto Oliveira Rocha

Coordenador do PROMEC

Porto Alegre, 14 de Abril de 2016

AGRADECIMENTOS

Agradeço

A Deus por permitir-me dar mais um passo em minha vida profissional;

A meus pais Brunilda e Luis, e meus irmãos Adriza, Lislaine, Luis Junior e Iraciara, pelo amor incondicional, carinho, paciência que me deram não somente durante a realização desta tese, mas no decorrer de toda a minha vida;

A minha companheira Fernanda pela compreensão e companheirismo e por todo o apoio durante a realização deste trabalho;

Aos professores Daniela Buske e Marco T. M. B. de Vilhena pela dedicação, paciência, confiança e amizade durante a orientação desta tese;

Ao professor Bardo E. J. Bodmann, pelas sugestões e pela amizade durante a realização deste trabalho;

A minha avó e meus tios pela ajuda e companhia, neste período de minha vida;

À banca, composta por Haroldo F. de C. Velho, Jonas da C. Carvalho e Volnei Borges que aceitaram o convite que lhes foi feito e, dessa forma, colaboraram para conclusão deste trabalho;

A CAPES pelo apoio financeiro e ao PROMEC representado em seu corpo de funcionários e docentes;

E a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Tendo em vista o aumento considerável da poluição do ar provocado em grande parte pela industrialização e o aumento da emissão de poluentes resultantes da queima de combustíveis fósseis por veículos automotores, o presente trabalho tem como objetivo melhorar a previsão e o entendimento da dispersão turbulenta atmosférica. Para tanto, apresenta-se, pela primeira vez, uma representação analítica para a equação de advecção-difusão-reação tridimensional transiente, com perfil de vento e coeficientes de difusão turbulenta dependentes da altura, que modelam a dispersão de poluentes na atmosfera. A solução da equação é obtida pela combinação do método GILTT (*Generalized Integral Laplace Transform Technique*) com o método da Decomposição de Adomian modificado. Consideram-se dois casos para a aplicação do modelo: no primeiro modela-se a dispersão de um poluente secundário formado por uma reação fotoquímica e no segundo caso, utiliza-se o modelo para determinar o campo de concentração de um poluente que sofre perdas e ganhos devido a influência da radiação solar. Para poder realizar essas análises propôs-se uma parametrização para o termo de reação fotoquímica. São apresentados os resultados numéricos e estatísticos, comparando-se com os dados da campanha experimental da Usina Termelétrica de Candiota e com os dados de medições realizadas pela Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler (FEPAM).

Palavras-chave: Reação fotoquímica; equação advecção-difusão; método da Decomposição; método GILTT; representação analítica.

ABSTRACT

In view of the considerable increase of air pollution caused largely by industrialization and the increase of emission pollutants resulting from burning of fossil fuels by motor vehicles, the present work aims to improve the prediction and understanding of atmospheric turbulent dispersion. Therefore, is presented, for the first time, an analytical representation to the transient three-dimensional advection-diffusion-reaction equation, with wind profile and turbulent diffusion coefficients dependent of height, modeling the dispersion of pollutants in the atmosphere. The solution of the equation is obtained by combining of the GILTT method (Generalized Integral Laplace Transform Technique) with the modified Adomian Decomposition method. It is considered two cases for the application of the model: in the first is modeled the dispersion of a secondary pollutant formed by a photochemical reaction, and in the second case the model is used to determine the concentration field of a pollutant that suffers losses and gains due to the influence of solar radiation. To realise these analisis a parameterization for the photochemical reaction term is proposed. Numerical and statistical results are presented, comparing with the experimental campaign data of the thermoelectric plant of Candiota and with data from measurements performed by the “Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler” (FEPAM).

Keywords: Photochemical reaction; advection-diffusion equation; Decomposition method; GILTT method; analytical representation.

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Revisão Bibliográfica	3
1.2	Objetivos	10
2	DESCRIÇÃO DO PROBLEMA	12
2.1	Camada Limite Planetária	12
2.2	Reações Químicas dos Poluentes na Atmosfera	14
3	SOLUÇÃO DA EQUAÇÃO DE ADVECÇÃO-DIFUSÃO	34
3.1	Modelo Físico-Matemático	34
3.1.1	<i>Solução da equação de advecção-difusão</i>	37
4	DADOS PARA A APLICAÇÃO E VALIDAÇÃO DO MODELO	49
4.1	Parametrizações Físicas da Camada Limite Atmosférica	49
4.2	Índices Estatísticos	51
4.3	Análise do Comportamento da Solução para Diferentes Cenários	52
4.4	Dados Observados Caso 1: Ozônio na Região Metropolitana de Porto Alegre (RMPA)	57
4.4.1	<i>Resultados Numéricos</i>	59
4.5	Dados Observados Caso 2: Dióxido de Enxofre na Região da Usina Termelétrica Presidente Médici	62
4.5.1	<i>Resultados Numéricos</i>	63
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	66
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67
	APÊNDICE A	81
	ANEXO A	84

ANEXO B 98

ANEXO C 109

ANEXO D 113

ANEXO E 116

ANEXO F 122

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Diagrama esquemático da atmosfera.	13
Figura 2.2	Ciclo diário da CLA [Stull, 1988].	14
Figura 2.3	Função de irradiância espectral solar a partir dos dados [Thekaekara, 1973].	21
Figura 2.4	Função ajustada de irradiância espectral solar.	22
Figura 2.5	Absorção da radiação solar de alguns gases da atmosfera [Mélières e Maréchal, 2010].	24
Figura 2.6	Seção de choque de absorção do oxigênio.	25
Figura 2.7	Seção de choque de absorção do ozônio.	25
Figura 2.8	Função densidade de gases presentes na atmosfera.	26
Figura 2.9	Radiação solar que atinge a CLA.	27
Figura 2.10	Função seção de choque de absorção NO_2	30
Figura 2.11	Função rendimento quântico NO_2	30
Figura 2.12	Função seção de choque de absorção SO_2	32
Figura 2.13	Função seção de choque de absorção SO_3	33
Figura 3.1	Esquema ilustrativo representando a dispersão de contaminantes para o caso bidimensional (X-Z).	38
Figura 4.1	Concentração predita ao nível do solo pela solução tridimensional para diferentes alturas de fontes em condições convectivas ($1/L = -0,01m^{-1}$).	53
Figura 4.2	Concentração adimensional ($C^* = cuh^2/Q$) em função da distância adimensional ($X^* = xu_*/uh$) da fonte ($H_s = 0,1h$) para cinco cenários meteorológicos diferentes.	54
Figura 4.3	Altura adimensional ($Z^* = z/h$) versus Concentração adimensional tridimensional ($C^* = cuh^2/Q$) em condições convectivas ($1/L = -0,01m^{-1}$) para três distâncias adimensionais ($X^* = xw_*/uh$) e quatro alturas de fontes ($H_s = 0,05h; 0,1h; 0,25h e 0,5h$).	55
Figura 4.4	a) Concentração no plano horizontal XY ao nível solo no formato 3D. b) Concentração (C^*) em função da distância Y^*	56

Figura 4.5	Concentração predita no plano horizontal XY ao nível solo (ng/m^3). . .	56
Figura 4.6	Localização da estação de monitoramento em Esteio (FEPAM).	57
Figura 4.7	Comparação entre as médias das concentrações horárias simuladas e observadas na estação de Esteio (FEPAM), durante o dia 05 do mês de janeiro de 2009.	61
Figura 4.8	Comparação entre as médias das concentrações horárias simuladas e observadas na estação de Esteio (FEPAM), durante o dia 06 do mês de janeiro de 2009.	61
Figura 4.9	Comparação entre as médias das concentrações horárias simuladas e observadas na estação de Esteio (FEPAM), durante o dia 07 do mês de janeiro de 2009.	62
Figura 4.10	Imagem da Usina Termelétrica Presidente Médici [Jalowitzki, 2012]. . . .	63
Figura 4.11	Gráfico de espalhamento dos modelos com reação fotoquímica ($C_{p,1}$) e sem reação fotoquímica($C_{p,2}$).	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Irradiância espectral solar [Thekaekara, 1973].	20
Tabela 2.2	Seção de choque de absorção média de NO_2 [Finlayson-Pitts e Pitts, 2000].	29
Tabela 2.3	Rendimento quântico para fotólise de NO_2 [Finlayson-Pitts e Pitts, 2000].	29
Tabela 4.1	Valores do expoente do perfil de potência do vento (α) e o comprimento de <i>Monin-Obukhov</i> inverso ($1/L$) para diferentes cenários meteorológicos.	54
Tabela 4.2	Parâmetros meteorológicos dos dias 05, 06 e 07 de janeiro de 2009 - Estação Esteio [Cuchiara, 2011].	58
Tabela 4.3	Concentração gerada pelo modelo (\bar{c}_p), concentração observada na estação de Esteio (\bar{c}_o) nos dias 05, 06 e 07 janeiro de 2009.	60
Tabela 4.4	Médias horárias das variáveis micrometeorológicas dos dias 28, 29 e 30 de agosto de 1999.	63
Tabela 4.5	Convergência numérica do modelo apresentado nessa tese.	64
Tabela 4.6	Avaliação estatística dos modelos.	65

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

<i>ADMM</i>	<i>Advection Diffusion Multilayer Method</i>
<i>ADMS-3</i>	Modelo inglês de qualidade do ar (<i>Atmospheric Dispersion Modeling System</i>)
<i>ASTM</i>	Associação Americana de Testes e Materiais
<i>AUSPUFF</i>	Modelo australiano regulatório usado pela organização de pesquisa científica e industrial do governo australiano (<i>Australian Puff</i>)
<i>AUSTAL2000</i>	Modelo de qualidade do ar Lagrangeano utilizado pela Agência Federal Ambiental Alemã
<i>CAR-FMI</i>	Modelo finlandês de dispersão e reação de emissões veiculares (<i>Car-Finnish Meteorological Institute</i>)
<i>CATT-BRAMS</i>	Modelo de qualidade do ar brasileiro (<i>Coupled Aerosol and Tracer Transport model to the Brazilian developments on the Regional Atmospheric Modeling System</i>)
<i>CLA</i>	Camada limite atmosférica
<i>CLC</i>	Camada de mistura ou camada limite convectiva
<i>CLE</i>	Camada limite estável
<i>CLP</i>	Camada limite planetária
<i>CLR</i>	Camada limite residual
<i>COR</i>	Coefficiente de correlação
<i>COS</i>	Sulfeto de carbonila
<i>CS₂</i>	Dissulfeto de carbono
<i>(CH₃)₂S</i>	Dimetilsulfeto
<i>EDO</i>	Equação diferencial ordinária
<i>FB</i>	Fração de inclinação
<i>FEPAM</i>	Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler
<i>FS</i>	Desvio fracional padrão

<i>GIADMT</i>	<i>Generalized Integral Advection-Diffusion Multilayer Technique</i>
<i>GILTT</i>	<i>Generalized Integral Laplace Transform Technique</i>
<i>GILTTG</i>	<i>Generalized Integral Laplace Transform Technique with Gaussian-y</i>
<i>GITT</i>	<i>Generalized Integral Transform Technique</i>
<i>H</i>	Hidrogênio
<i>He</i>	Hélio
<i>H₂S</i>	Gás sulfídrico
<i>LOTOS-EURO</i>	Modelo de qualidade do ar holandês (<i>The Long Term Ozone Simulation-European Operational Smog</i>)
<i>NO</i>	Monóxido de nitrogênio
<i>NO_x</i>	Óxidos de nitrogênio
<i>NO₂</i>	Dióxido de nitrogênio
<i>MUSE</i>	Modelo fotoquímico de qualidade do ar grego (modelo desenvolvido pelo Professor Nicolas Moussiopoulos)
<i>NASA</i>	<i>National Aeronautics and Space Administration</i>
<i>NMSE</i>	Erro quadrático médio normalizado
<i>OZIPR</i>	Modelo fotoquímico unidimensional a box americano (<i>Ozone Isopleth Plotting Program Revised</i>)
<i>O</i>	Oxigênio atômico
<i>O₂</i>	Oxigênio molecular
<i>O₃</i>	Ozônio
<i>PLUVUEII</i>	Modelo americano de qualidade do ar deposição e efeitos ópticos (<i>Plume Visibility degradation and atmospheric discoloration Model</i>)
<i>RADM</i>	Modelo de qualidade do ar francês (<i>Random-walk Advection and Dispersion Model</i>)
<i>REMSAD</i>	Modelo desenvolvido por ICF <i>International/Systems Applications</i> (<i>Regional Modeling System for Aerosols and Deposition</i>)
<i>RMPA</i>	Região Metropolitana de Porto Alegre
<i>RO₂[*]</i>	Radical peróxi
<i>SAFE_AIRII</i>	Modelo de qualidade do ar italiano (<i>Simulation of Air pollution From</i>

Emissions II)

SO_x	Óxidos de enxofre
SO_2	Dióxido de enxofre
SO_3	Trióxido de enxofre
SO_4^{-2}	Sulfato
SPM	<i>Skewed Puff Model</i>
$UDM-FMI$	Modelo finlandês de qualidade de ar urbano (<i>Urban Dispersion Model-Finnish Meteorological Institute</i>)
$3D-GILTT$	<i>Three-dimensional Generalized Integral Laplace Transform Technique</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

1. Caracteres Arábicos

a_k	Pesos da Quadratura de Gauss
B	Matriz de coeficientes do problema transformado
\bar{c}	Concentração média do contaminante passivo, $[g/m^3]$
c_v	Velocidade da luz, $[m/s]$
C_A	Concentração do composto A, $[g/m^3]$
C_B	Concentração do composto B, $[g/m^3]$
C_{NO_2}	Concentração de dióxido de Nitrogênio, $[g/m^3]$
\bar{c}_p	Concentração média do poluente primário, $[g/m^3]$
$C_{p,1}$	Concentração média do poluente com reação fotoquímica, $[g/m^3]$
$C_{p,2}$	Concentração média do poluente sem reação fotoquímica, $[g/m^3]$
\bar{c}_s	Concentração média do poluente secundário, $[g/m^3]$
C_{SO_2}	Concentração de dióxido de Enxofre, $[g/m^3]$
C_{SO_3}	Concentração de trióxido de Enxofre, $[g/m^3]$
C_{subst}	Concentração de uma substância, $[g/m^3]$
c'	Componente turbulenta da concentração de um contaminante, $[g/m^3]$
C_o	Concentrações observadas experimentalmente, $[g/m^3]$
C_p	Concentrações previstas pelo modelo, $[g/m^3]$
\bar{C}_o	Média aritmética das concentrações observadas experimentalmente, $[g/m^3]$
\bar{C}_p	Média aritmética das concentrações previstas pelo modelo, $[g/m^3]$
E	Matriz de coeficientes do problema transformado
E_λ	Irradiância espectral solar, $[W/m^2\mu m]$
F	Matriz de coeficientes do problema transformado, $F = B^{-1}E$
F_λ	Fluxo actínico espectral, $[W/m^2\mu m]$
f_c	Força de Coriolis, $[f_c = 10^{-4}]$
$(f_m)_v$	Componente vertical da frequência normalizada do pico espectral
$(f_m)_{n,v}$	Componente vertical da frequência normalizada do pico espectral na estratificação neutra

h	Altura da camada limite planetária
\bar{h}	Constante de Planck [$\bar{h} = 6,62 \times 10^{-34} J s$]
H_s	Altura da fonte, [m]
I_λ	Radiância espectral solar, [$W/m^2 \mu m sr$]
I_0	Radiância espectral solar que atinge a atmosfera, [$W/m^2 \mu m sr$]
J_{NO_2}	Frequência de fotólise de NO_2 , [$1/s$]
J_{SO_2}	Frequência de fotólise de SO_2 , [$1/s$]
J_{SO_3}	Frequência de fotólise de SO_3 , [$1/s$]
J_{subst}	Frequência de fotólise de uma substância, [$1/s$]
k_B	Constante de Boltzmann $k_B = 1,381 \times 10^{-23} J/K$
K	Número de pontos da Quadratura de Gauss
K_x	Coefficiente de difusão na direção x , [m^2/s]
K_y	Coefficiente de difusão na direção y , [m^2/s]
K_z	Coefficiente de difusão na direção z , [m^2/s]
k_λ	Coefficiente de extinção [$1/m$]
K_1	Coefficiente de difusão avaliado na altura z_1
\mathbb{K}	Matriz diagonal dos coeficientes de difusão
L	Comprimento de <i>Monin-Obukhov</i> , [m]
$\vec{L} = (L_x, L_y, h)$	Vetor posição dos limites do domínio do problema
p_k	Raízes da Quadratura de Gauss
Q	Intensidade da fonte, [g/s]
q_v	Função estabilidade
$\vec{r}_s = (0, y_0, H_s)$	Vetor posição da fonte
R_1	Número de termos do sistema recursivo para o poluente primário
R_2	Número de termos do sistema recursivo para o poluente secundário
S_1	Termo fonte que representa as reações fotoquímicas do poluente primário
S_2	Termo fonte que representa as reações fotoquímicas do poluente secundário

t	Variável temporal, [s]
u	Componente da velocidade do vento na direção x , [m/s]
u_r	Velocidade de referência, [m/s]
u'	Componente turbulenta do vento na direção x , [m/s]
\bar{u}	Velocidade média do vento na direção x , [m/s]
$\bar{u}_1, \bar{u}(10)$	Velocidade média horizontal do vento na altura 10m, [m/s]
u_*	Velocidade de fricção, [m/s]
$\overline{u'c'}$	Fluxo turbulento do contaminante na direção longitudinal, [g/sm ²]
v	Componente da velocidade do vento na direção y , [m/s]
v'	Componente turbulenta do vento na direção y , [m/s]
\bar{v}	Velocidade média do vento na direção y , [m/s]
$\overline{v'c'}$	Fluxo turbulento do contaminante na direção latitudinal, [g/sm ²]
V_g	Velocidade de deposição, [m/s]
w	Componente da velocidade do vento na direção z , [m/s]
w'	Componente turbulenta do vento na direção z , [m/s]
\bar{w}	Velocidade média do vento na direção z , [m/s]
w_*	Escala de velocidade convectiva, [m/s]
$\overline{w'c'}$	Fluxo turbulento do contaminante na direção vertical, [g/sm ²]
x	Distância longitudinal da fonte, [m]
X	Matriz dos autovetores da matriz F de coeficientes do problema transformado
X^*, X'	distância adimensional da fonte
y	Distância latitudinal da fonte, [m]
Y	Autofunção do problema de Sturm-Liouville
$Z(x, r)$	Vetor de incógnitas do problema transformado
z	Altura acima da superfície, [m]
z_i	Altura da camada limite convectiva, [m]
z_r, z_1	Altura de referência, [10m]
z_t	Altura predeterminada, geralmente a altura da camada, superficial [m]
z_0	Comprimento de rugosidade aerodinâmico, [m]

2. Caracteres Gregos

α_l, β_m	Autovalores dos problemas de Sturm-Liouville
δ	Função delta de Dirac
θ	Ângulo zênite
κ	Constante de Von Kármán
λ	Comprimento de onda, [μm]
ν	Oscilação de frequência da onda, [$1/s$]
ρ	Densidade do gás, [g/m^3]
ρ_{O_2}	Densidade do O_2 , [g/m^3]
ρ_{O_3}	Densidade do O_3 , [g/m^3]
σ	Desvio padrão
σ_a	Seção de choque de absorção, [$cm^2/molécula$]
σ_{a,O_2}	Seção de choque de absorção do O_2 , [$cm^2/molécula$]
σ_{a,O_3}	Seção de choque de absorção do O_3 , [$cm^2/molécula$]
σ_{a,NO_2}	Seção de choque de absorção do NO_2 , [$cm^2/molécula$]
σ_{a,SO_2}	Seção de choque de absorção do SO_2 , [$cm^2/molécula$]
σ_{a,SO_3}	Seção de choque de absorção do SO_3 , [$cm^2/molécula$]
σ_e	Seção de choque de espalhamento, [$cm^2/molécula$]
σ_{ext}	Seção de choque de extinção, [$cm^2/molécula$]
σ_o	Desvio padrão observado
σ_p	Desvio padrão predito
σ_{subst}	Seção de choque de absorção de uma substância, [$cm^2/molécula$]
σ_v	Desvio padrão euleriano da velocidade turbulenta longitudinal
ϕ	Ângulo azimutal
ψ_l	Autofunção do problema de Sturm-Liouville
ψ_ϵ	Função taxa de dissipação molecular
Φ_{NO_2}	Rendimento quântico de NO_2 , [$molécula/fóton$]
Φ_{SO_2}	Rendimento quântico de SO_2 , [$molécula/fóton$]
Φ_{SO_3}	Rendimento quântico de SO_3 , [$molécula/fóton$]
Φ_{subst}	Rendimento quântico de uma substância, [$molécula/fóton$]

1 INTRODUÇÃO

Sempre que há interesse em trabalhar e estudar modelos de poluição do ar e dispersão de poluentes, precisa-se antes de tudo levar em conta a atmosfera em que o transporte e difusão de poluentes ocorrem, bem como seus processos de remoção e transformação química. Inicialmente é necessário entender um pouco de meteorologia, que pode ser entendida como o estudo da termodinâmica e dinâmica da atmosfera, particularmente na baixa atmosfera em que a maioria dos fenômenos e processos meteorológicos ocorrem. Como a dispersão de poluentes na atmosfera está intimamente ligada à meteorologia, deve-se sempre ter em mente alguns conceitos fundamentais de meteorologia, tais como: estrutura e composição química da atmosfera, termodinâmica básica e variáveis de estado, conceito de estabilidade estática, equações fundamentais de conservação de energia, massa e *momentum*. Assim sendo, sem esses conceitos o entendimento da modelagem da dispersão de poluentes se torna mais difícil.

Tradicionalmente, os movimentos atmosféricos e fenômenos relacionados foram classificados de acordo com suas dimensões horizontais em três amplas categorias: macroescala (escala da ordem de 1000 km), mesoescala (escala da ordem de 100 km) e microescala (escala da ordem de 10 km ou menos) [Arya, 1999]. O transporte e difusão atmosférica são governados pelos movimentos atmosféricos, cobrindo todo o intervalo de escalas. Os poluentes liberados da exaustão de carros ou de chaminés de fábricas são primeiro dispersados pelos movimentos de microescala na camada limite atmosférica e subsequentemente, seu transporte e difusão são influenciados pela circulação de mesoescala associado com ilhas de calor urbano, tempestades e outros sistemas de mesoescala. A micrometeorologia, que é o estudo de fenômenos de pequena escala como já mencionado, é a escala em que este trabalho está focado.

A dispersão de poluentes emitidos por fontes próximas da superfície é essencialmente determinada pelos movimentos e processos de pequena escala que ocorre nas camadas mais baixas da atmosfera, chamada camada limite planetária (CLP) ou camada limite atmosférica (CLA). As propriedades físicas e térmicas da superfície subjacente, juntamente com a dinâmica e termodinâmica da baixa atmosfera, determinam a estrutura da CLP, ou seja, a profundidade, distribuições de vento e temperatura, transporte, mistura, propriedades

de difusão e dissipação de energia [Stull, 1988]. Variações na profundidade e estrutura da camada limite frequentemente ocorrem como resultado da evolução e passagem de sistemas de mesoescala e sistemas de escala sinótica. Geralmente, a camada limite torna-se mais fina sobre a influência da subsidência em grande escala e divergência horizontal em baixos níveis associados com a passagem de um sistema de alta pressão (anticiclone). Por outro lado, a CLP pode crescer para grandes profundidades e fundir-se com nuvens profundas em condições perturbadas do tempo que estão associadas com sistemas de baixa pressão.

Existem duas abordagens para representar o fluxo e difusão em um fluido (ambiente atmosférico, por exemplo): euleriana e lagrangiana. Medidas de instrumentos ou amostradores localizados em locais fixos no solo, mastros ou torres são alguns dos exemplos de medidas eulerianas (referencial fixo), enquanto que aquelas de veículos são exemplos de medidas lagrangianas (referencial móvel) [Afonssi, 2005]. Utiliza-se a abordagem euleriana para descrever o campo de concentração, pois a metodologia apresentada neste trabalho é para essa tipo de abordagem.

Historicamente, a poluição do ar veio a ser tratada como um sério problema para grandes cidades e centros industriais. Com o advento da revolução industrial e depois com a chegada dos automóveis, a qualidade do ar da maioria das grandes áreas urbanas e industriais caíram expressivamente. Os esforços iniciais no controle da poluição do ar foram principalmente direcionados para a melhoria da qualidade do ar nas grandes áreas urbanas e industriais.

A poluição atmosférica é ocasionada por efeitos naturais (por exemplo, emissão de SO_2 por um vulcão) ou antropogênicos (por exemplo, emissões industriais e automotivas). Enquanto os níveis de poluição natural não se tem controle, os níveis de poluição ocasionada pelo homem pode ser controlada. São muitos os problemas que a poluição do ar, produzida por atividades antropogênicas, ocasiona para o equilíbrio ecológico. Os gases e poeiras abandonados na atmosfera provocam efeitos negativos nas proximidades das fontes (deteriorando a qualidade do ar em regiões urbanas, agrícolas e industriais), a média ou longa distância (chuva ácida, transporte transfronteiriço) e em escala global (buraco na camada de ozônio) [Carvalho et al., 2000]. Se as fontes poluidoras são numerosas ou de longo tempo de emissão, ou ainda, se os poluentes são suficientemente tóxicos, os prejuízos ocasionados ao equilíbrio ecológico serão certamente consideráveis. Devido aos problemas ocasionados pela poluição

do ar, é necessário estudar e entender o processo de dispersão de poluentes para prever as possíveis consequências do impacto ambiental sobre os diversos ecossistemas.

Os modelos matemáticos são um instrumento particularmente úteis no entendimento dos fenômenos que controlam o transporte, a dispersão e a transformação físico-química dos poluentes imersos na atmosfera. Estes modelos, que permitem uma validação do nível observado de poluentes e a relação de causa efeito das emissões, podem ser utilizados para evitar eventos críticos de poluição, discriminar os efeitos de várias fontes e de vários poluentes, estimar o impacto de novas fontes e da mesma forma validar o estado da qualidade do ar em um determinado lugar.

Na estimativa do campo de concentração de poluentes na baixa atmosfera, emprega-se normalmente a equação de advecção-difusão, que é obtida a partir da parametrização dos fluxos turbulentos na equação da continuidade. Sob certas condições, pode-se obter expressões para o campo de concentração que sejam funções da emissão de poluentes, de variáveis meteorológicas e de parâmetros de dispersão da pluma [Pasquill e Smith, 1983].

1.1 Revisão Bibliográfica

Na década de cinquenta, foram realizadas as primeiras medidas simultâneas de concentração, parâmetros de dispersão da pluma e meteorológicos na tentativa de encontrar relações empíricas para as parametrizações, onde destaca-se os descritos em [Barad, 1958a], [Barad, 1958b] e [Gryning, 1981]. Ambos os experimentos determinaram o campo de concentração na superfície terrestre a uma distância de cinquenta a seis mil metros a partir da fonte. Atualmente, os estudos se expandiram e muitos estão relacionados a dispersão de poluentes baseados em experimentos de campo (Copenhague [Gryning et al., 1987], Kinkaid [Hanna e Paine, 1989], Prairie-Grass [Barad, 1958a][Barad, 1958b], Hanford [Doran e Horst, 1985], IIT Delhi [Sharan et al., 1996a][Sharan et al., 1996b][Sharan et al., 2002], INEL [Sagendorf e Dickson, 1974], Lilleström [Siversten e Böhler, 1985], entre outros), mesmo assim os experimentos do fenômeno de dispersão de poluentes é uma área que ainda precisa ser bastante estudada, para que se consiga simular cenários mais realísticos de poluição do ar. As observações de campo são muitas vezes dificultadas por problemas operacionais e pelos altos custos.

Na literatura, é encontrada uma grande variedade de soluções numéricas da equação

de advecção-difusão [Nieuwstadt e Van Ulden, 1978], [Lamb, 1978], [Carvalho, 1996], [Fernando, 2004], [Dang e Ehrhardt, 2006], [Ahmed, 2012], [Savović e Djordjevich, 2012] e [Lakshminarayanachari et al., 2013]. O trabalho [Thongmoon e McKibbin, 2006] apresenta uma comparação de alguns métodos numéricos existentes na literatura. Por outro lado, é crescente nos últimos anos o interesse pela solução desta equação de maneira analítica. As soluções analíticas levam em conta explicitamente todos os parâmetros de um problema, de modo que suas influências podem ser confiavelmente investigadas e é possível facilmente obter-se o comportamento assintótico da solução.

De fato, a primeira solução da equação de advecção-difusão é conhecida como a solução gaussiana. Neste tipo de solução, o coeficiente de difusão e a velocidade do vento são considerados constantes com a altura, e são utilizadas as condições de contorno de fluxo nulo de poluentes na parte inferior e superior da CLP:

$$K_z \frac{\partial \bar{c}}{\partial z} = 0 \quad \text{em} \quad z = 0, \quad \text{e} \quad z \rightarrow \infty. \quad (1.1)$$

A partir da solução gaussiana, surgiram na literatura os modelos não gaussianos, ou seja, o campo de vento e o coeficiente de difusão são variáveis com altura.

Em 1923, [Roberts, 1923] apresentou uma solução bidimensional para fontes superficiais, nos casos em que a velocidade do vento e o coeficiente de difusão vertical K_z (m^2/s) seguem leis de potência como uma função da altura. Isto é:

$$\bar{u} = \bar{u}_1 \left(\frac{z}{z_1} \right)^m ; \quad K_z = K_1 \left(\frac{z}{z_1} \right)^n, \quad (1.2)$$

sendo z_1 a altura na qual \bar{u}_1 e K_1 são analisados, m é um expoente que está relacionado com a instabilidade atmosférica e n está relacionado com a rugosidade da superfície, os expoentes variam entre 0 e 1 [Irwin, 1979]. É importante salientar que o coeficiente de difusão turbulenta dado pela equação (1.2) tem turbulência nula no solo e máxima no topo, e por essa razão não será utilizado neste trabalho.

Em 1955, uma solução bidimensional válida para fontes elevadas, com o mesmo perfil de vento, mas somente com perfis lineares de K_z , foi obtida por [Rounds, 1955]. A equação bidimensional de transporte e difusão, sendo \bar{u} e K_z funções de potência da altura,

com os expoentes destas funções seguindo a lei conjugada de Schmidt (expoente do vento $= 1 - K_z$) que foi resolvida por [Smith, 1957b]. [Smith, 1957a] também apresentou uma solução para o caso de \bar{u} constante, mas com o seguinte K_z :

$$K_z = K_0 z^\alpha (h - z)^\beta, \quad (1.3)$$

em que K_0 é uma constante, α e β valem 0 ou 1 de acordo com a altura da camada limite h .

Em [Scriven e Fisher, 1975] é apresentada a solução com \bar{u} constante e K_z como:

$$K_z \equiv z \text{ para } 0 \leq z \leq z_t \text{ e } K_z = K_z(z_t) \text{ para } z_t \leq z \leq h, \quad (1.4)$$

na qual z_t (m) é uma altura predeterminada (geralmente a altura da camada superficial). Esta solução permite (como condições de contorno) um fluxo líquido de material para o solo:

$$K_z \frac{\partial \bar{c}}{\partial z} = V_g \bar{c}, \quad (1.5)$$

em que V_g é a velocidade de deposição (m/s). A solução de Scriven e Fisher tem sido amplamente usada no Reino Unido para o transporte de longa escala de poluentes. Em [Fisher, 1975], a deposição de enxofre sobre Reino Unido, Suécia e o resto da Europa foi comparada e verificou-se que a contribuição Britânica na deposição sobre a parte rural da Suécia foi aproximadamente metade da contribuição sueca.

[Yeh e Huang, 1975] e [Berlyand, 1975] apresentaram soluções para um problema bidimensional de fontes elevadas com \bar{u} e K_z seguindo perfis de potência, mas para uma atmosfera sem contorno superior ($K_z \frac{\partial \bar{c}}{\partial z} = 0$ em $z = \infty$). As soluções encontradas foram obtidas em termos de funções de Green. Já em 1978, Demuth apresentou uma solução, dada em termos de funções de Bessel, para uma camada verticalmente limitada ($K_z \frac{\partial \bar{c}}{\partial z} = 0$ em $z = h$). A solução de Berlyand tem sido usada na Rússia. Na Itália, quatro modelos baseados nas soluções de [Yeh e Huang, 1975], [Berlyand, 1975] e [Demuth, 1978] têm sido adotados: KAPPAG [Tirabassi et al., 1986], KAPPAG-LT [Tirabassi et al., 1989], CISP [Tirabassi e Rizza, 1992] e MAOC [Tirabassi e Rizza, 1993].

Van Ulden [Van Ulden, 1978], utilizou a teoria da similaridade de *Monin-Obukhov*

à difusão, [Van Ulden, 1978] derivou uma solução para a difusão vertical a partir de fontes contínuas próximas ao solo, supondo que \bar{u} e K_z seguem os perfis de similaridade. Seus resultados são similares aos de Roberts [Roberts, 1923], mas ele obteve um modelo para fontes não superficiais, mas aplicável para fontes dentro da camada superficial. Um modelo que utiliza esta solução é o SPM [Tirabassi e Rizza, 1995].

Nieuwstadt, em 1980, apresentou uma solução para um problema unidimensional dependente do tempo, utilizou os polinômios de Legendre e coeficiente de difusão dado por:

$$K_z = G_c u_* z \left(1 - \frac{z}{z_i} \right), \quad (1.6)$$

onde G_c é uma constante e u_* é a velocidade de fricção. Essa solução [Nieuwstadt, 1980] foi um caso particular da solução de [Smith, 1957a]. Um ano depois, [Nieuwstadt e Haan, 1981] estendeu essa solução, utilizando os polinômios de Jacobi, para o caso de crescimento da altura da camada limite. Catalano [Catalano, 1982], por sua vez, estendeu a solução para o caso de perfis de vento vertical não-zero.

Em 1996, foram desenvolvidos por [Sharan et al., 1996a] e [Sharan et al., 1996b] modelos matemáticos para a dispersão tridimensional atmosférica. Foram utilizados coeficientes de difusão constantes e parametrizações em termos da distância da fonte, respectivamente. As soluções são apresentadas em termos de funções de Bessel e combinações lineares da função de Green.

Lin e Hildeman [1997] estenderam as soluções de Demuth para o caso de deposição seca no solo. Essas soluções foram apresentadas em termos de funções modificadas de Bessel. Recentemente, [Brown et al., 1997] derivou, a partir da solução de Yeh e Huang, equações para liberações de fontes pontuais para os primeiros quatro momentos da distribuição de concentração vertical e para a magnitude e localização da concentração máxima no solo.

Pode-se observar que diversos métodos são aplicados para encontrar soluções analíticas da equação de advecção-difusão. Neste trabalho, são de interesse particular as soluções analíticas obtidas através da aplicação da técnica da transformada de Laplace e da técnica da transformada integral generalizada. O teorema de Cauchy-Kowalewsky garante a existência e unicidade de uma solução analítica para a equação de advecção-difusão [Courant e Hilbert, 1989]. Sabe-se que as soluções analíticas podem ser expressas na forma integral ou como

uma formulação em série. Essas soluções são matematicamente equivalentes [Moreira et al., 2010b] e assim, a seguir, será dado enfoque aos modelos que utilizam essas técnicas para obter a solução analítica da equação de advecção-difusão.

Em 1998, [Vilhena et al., 1998] introduziram a técnica ADMM (*Advection Diffusion Multilayer Method*), e vem sendo amplamente utilizada na resolução da equação de advecção-difusão para simular a dispersão de poluentes na atmosfera [Degrazia et al., 2001], [Moreira et al., 2004], [Moreira et al., 2005a], [Moreira et al., 2005b], [Moreira et al., 2005d], [Moreira et al., 2006b], [Buligon et al., 2006] e [Venzke et al., 2013]. A ideia básica do método ADMM é baseada na discretização da CLP em N subcamadas. Em cada subcamada, a equação de advecção-difusão é resolvida pela técnica da transformada de Laplace considerando-se valores médios para o coeficiente de difusão e perfil de vento. Assim, o problema com coeficiente variável foi substituído por um conjunto de problemas com coeficientes constantes (coeficientes médios) acoplados por condições de continuidade de concentração e fluxo de contaminante nas interfaces. A solução em cada subcamada é obtida pelo uso da transformada de Laplace com inversão numérica. Esta solução semi-analítica é dada em forma integral e uma revisão do método ADMM pode ser encontrada em [Moreira et al., 2006b].

Em 2006, surgiu o método GIADMT (*Generalized Integral Advection-Diffusion Multilayer Technique*) [Costa et al., 2006], resolvendo a equação tridimensional de advecção-difusão de forma semi-analítica. Para tanto, foi utilizada a técnica da transformada integral generalizada (GITT) na variável y do problema e o problema bidimensional resultante foi resolvido pelo método ADMM, discretizando a CLP. A aplicação do método GIADMT pode ser encontrada nos trabalhos [Costa et al., 2006], [Vilhena et al., 2008], [Costa et al., 2010] e [Costa et al., 2012].

A GITT é um método híbrido analítico-numérico [Cotta, 1993], [Cotta e Mikhaylov, 1997] derivado da transformação integral clássica [Mikhaylov e Özisik, 1984] para problemas lineares de difusão, o qual vem sendo utilizado com grande êxito na solução de diferentes classes de problemas lineares e não-lineares de difusão e advecção-difusão [Cheroto et al., 1999], [Liu et al., 2000], [Cataldi et al., 2000], [Ribeiro et al., 2000], [Ribeiro et al., 2002a], [Magno et al., 2002], [Pereira et al., 2002], [Alves et al., 2002], [Velloso et al., 2003], [Storch e Pimentel, 2003], [Velloso et al., 2004], [Storch e Pimentel, 2005], [Cotta e Barros, 2007] e [Guerrero et al., 2012].

A aplicação da técnica GITT em problemas de poluição atmosférica, de forma totalmente analítica, é ainda recente e tal procedimento recebe o nome de GILTT (*Generalized Integral Laplace Transform Technique*). Para a solução de problemas diferenciais parciais, esta técnica de transformação integral combina uma expansão em série com uma integração. Na expansão, é usada uma base trigonométrica determinada com o auxílio de um problema auxiliar. 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 de equações diferenciais ordinárias (EDO), que, uma vez solucionado, é facilmente invertido para a obtenção do resultado da equação original. O problema transformado é resolvido analiticamente pela técnica da transformada de Laplace e diagonalização. A técnica GILTT é analítica no sentido de que nenhuma aproximação é feita ao longo da derivação da solução, com as exceções do erro de truncamento da solução em série e da inversão numérica da transformada de Laplace.

Muitos avanços foram obtidos no estudo da dispersão de poluentes utilizando o método GILTT para a solução da equação de advecção-difusão bidimensional. Por outro lado, a generalização da solução bidimensional citada, inicialmente foi realizada assumindo como solução a função gaussiana na direção y (este método recebe o nome de GILTTG). Como ilustração, cita-se: [Wortmann et al., 2005], [Moreira et al., 2006a], [Buske et al., 2007a], [Buske et al., 2007b], [Tirabassi et al., 2008], [Buske et al., 2008b], [Tirabassi et al., 2009], [Moreira et al., 2009a], [Moreira et al., 2009b], [Buske et al., 2010] e [Schuch et al., 2011]. [Gonçalves et al., 2013] utilizaram a GILTT usando como problema auxiliar uma solução dada pela função de Bessel.

Em 2009, surgiu o método GILTT tridimensional (3D-GILTT) que foi aplicado a uma classe abrangente de problemas de dispersão de poluentes na atmosfera, incluindo problemas que consideram o coeficiente de dispersão dependente do tempo. Maiores detalhes podem ser encontrados nos trabalhos: [Buske et al., 2009a], [Buske et al., 2009b], [Buske et al., 2011b], [Buske et al., 2011c], [Buske et al., 2012a], [Buske et al., 2012b], [Vilhena et al., 2012b] e [Buske et al., 2014].

A técnica GILTT tem sido utilizada em diversas aplicações. Os trabalhos [Weymar et al., 2010] e [Oliveira, 2015] simularam a dispersão de contaminantes em rios e canais. A GILTT foi aplicada na simulação de poluentes radioativos na atmosfera, e pode-se citar os

trabalhos [Petersen et al., 2005], [Moreira et al., 2005d], [Buske et al., 2006], [Moreira et al., 2007], [Buske et al., 2008a], [Moreira et al., 2010a], [Buske et al., 2011a], [Rizza et al., 2011], [Vilhena et al., 2012a] e [Weymar, 2012]. A primeira tentativa de representar os processos de transformação química em um modelo analítico utilizando a GILTT foi apresentada por [Schuch, 2011].

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.

Uma grande variedade de soluções numéricas para as equações de advecção-difusão-reação pode ser encontrada na literatura como em [Ponalagusamy e Gopalan, 1993], [Giavati et al., 1996], [Lohmann et al., 1999], [Zhang, 2004] e [Bencovitz et al., 2006], que apresentam modelos eulerianos para a reação e transporte de SO_2 (dióxido de Enxofre) e SO_4^{-2} (Sulfato); [Codina, 1998], [Hundsdoerfer, 2000], [Hauke e Olivares, 2001], [Hauke, 2002], [Houston et al., 2002], [Kennedy e Carpenter, 2003] e [Caliari et al., 2007] que discutem métodos e esquemas numéricos para a resolução de uma forma mais geral das equações de advecção-difusão-reação. 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), LOTOS-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. Uma revisão desses modelos, pode ser encontrada em [Web, 2015].

Soluções analíticas ou semi-analíticas para as equações de advecção-difusão-reação são escassas. [Yoo e Raichura, 1997] modelaram a dispersão e deposição de radioisótopos,

considerando um termo de decaimento radioativo constante como termo fonte na equação de advecção-difusão-reação. [Ribeiro et al., 2002b] obteve soluções para um problema de engenharia química envolvendo em reatores tubulares e de placas paralelas utilizando a técnica GITT com reações de primeira ordem. [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. [Baraldi et al., 2009] e [Schuch, 2011] consideraram a equação de advecção-difusão-reação com um termo fonte 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. Em 2015, [Weymar et al., 2015] apresentaram uma solução analítica representando a reação fotoquímica como um termo fonte na equação de advecção-difusão-reação.

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

1.2 Objetivos

Continuando na busca das soluções semi-analíticas, essa tese tem o objetivo de resolver em forma semi-analítica a equação de advecção-difusão-reação multidimensional, combinando o método GILTT com uma ideia modificada do método Clássico da Decomposição de Adomian [Adomian, 1988], [Adomian, 1994], [Adomian, 1996] e [Eugene, 1993]. Apresenta-se o problema, considerando que o poluente sofra reações fotoquímicas.

A ideia principal dessa abordagem compreende os seguintes passos: expandir a concentração em uma série truncada, substituir essa expansão na equação de advecção-difusão-reação e construir um conjunto de sistemas recursivos de equações advectivas-difusivas-reativas. A solução desse sistema recursivo é prontamente obtida utilizando-se a técnica 3D-GILTT.

Neste trabalho, apresenta-se a nova solução proposta que inclui o processo de reações

fotoquímicas. De modo a inserir as reações fotoquímicas no modelo, propôs-se uma parametrização para estes termos. Mostram-se os resultados numéricos e comparam-se com os obtidos experimentalmente. Aplica-se o método em dois casos: no primeiro caso, utiliza-se o modelo para prever as concentrações do ozônio (poluente secundário). Para isso, usa-se os dados de razão de mistura medidos em 2009, pela FEPAM (Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler). Já no segundo caso, o modelo descreve o campo de concentração do dióxido de enxofre, considerando a produção e remoção desse poluente por reações fotoquímicas e utilizando os dados da campanha experimental realizada na Usina Termelétrica de Candiota em 1999. Utilizou-se a lei de potência para o campo de vento e, para a parametrização da turbulência, empregou-se um coeficiente de difusão instável, obtido por [Degrazia et al., 1997].

Para atingir o objetivo proposto, o trabalho encontra-se organizado da seguinte maneira: no Capítulo 2, apresentam-se uma descrição da camada limite atmosférica e as reações fotoquímicas que os poluentes analisados sofrem na camada limite planetária, incluindo o cálculo da fotólise necessária para inserir no modelo as reações fotoquímicas que o poluente sofre ao interagir com a radiação solar. No Capítulo 3, mostram-se o modelo matemático de poluição atmosférica e o método de solução da equação de advecção-difusão tridimensional transiente. Já no Capítulo 4, descrevem-se as campanhas experimentais e as parametrizações da turbulência. Neste mesmo capítulo, mostra-se uma análise do comportamento da solução para diferentes cenários e apresentam-se os resultados numéricos e estatísticos obtidos com o modelo. Encontram-se no Capítulo 5, as conclusões e as perspectivas para trabalhos futuros. Nos Anexos de A à F encontram-se os principais resultados desta tese que foram publicados em congressos e revistas nacionais e internacionais. No Apêndice A, mostra-se o método clássico da Decomposição desenvolvido por Adomian.

2 DESCRIÇÃO DO PROBLEMA

No presente capítulo, apresentam-se as características da atmosfera, bem como as classificações que existem das suas regiões. Além disso, analisam-se as reações fotoquímicas que os poluentes sofrem na camada limite atmosférica.

2.1 Camada Limite Planetária

O planeta Terra é envolvido por uma camada composta por gases, denominada atmosfera terrestre. A atmosfera é muito importante na vida terrestre, pois na ausência de atmosfera, o local de incidência de radiação solar teria uma temperatura maior do que é registrada com a atmosfera. Por outro lado, onde não há radiação direta, a temperatura do planeta ficaria muito menor: os pólos seriam mais frios. Uma parte da região equatorial iria super-aquecer (exposição ao Sol) e outra parte do planeta (onde se registra a noite) iria congelar. Deste modo, num ciclo de 24 horas, teríamos congelamento e temperatura extremamente altas num mesmo dia. A vida nestas condições seria provavelmente anaeróbica e se desenvolveria abaixo da superfície.

A atmosfera divide-se em cinco camadas: troposfera, estratosfera, mesosfera, termosfera e exosfera conforme a Figura 2.1. Juntas, essas cinco camadas compõem uma extensão de aproximadamente 1000 km. Este trabalho tem interesse na modelagem da dispersão de poluentes na troposfera, por esse motivo descreve-se apenas as características dessa camada.

A troposfera é a camada que está em contato direto com a superfície da terra e é nela que os fenômenos de interesse da meteorologia acontecem. A sua espessura em média varia de 9 à 16 km, nesta camada a temperatura diminui com o aumento da altitude [Arya, 1999]. Apenas a camada inferior da troposfera é diretamente modificada pela superfície, esta camada possui características únicas que a diferenciam do resto da troposfera (a atmosfera livre), como por exemplo, respostas ao aquecimento diurno pelo sol ou resfriamento noturno e estrutura de escoamento predominantemente turbulenta. A troposfera é limitada pela tropopausa, uma região de temperatura estável, que se estende por cerca de 10 km na estratosfera, após esta camada de temperatura constante na estratosfera, a temperatura

começa a subir. Na camada onde o gradiente de temperatura é nulo, não se estabelece transferência de calor por condução fazendo com que a maioria dos fenômenos meteorológicos aconteçam na troposfera.

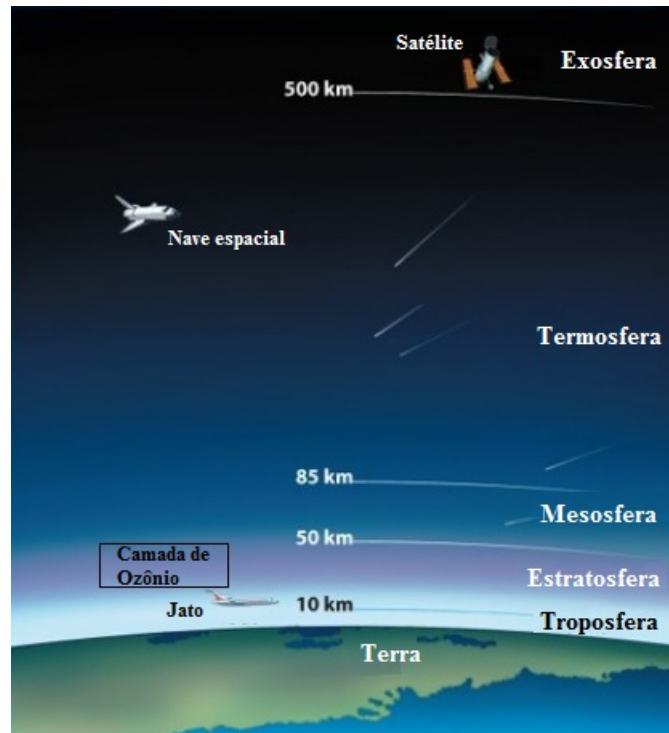


Figura 2.1: Diagrama esquemático da atmosfera.

A troposfera está dividida em duas partes: a região que não se pode desprezar a turbulência e/ou viscosidade é chamada de camada limite planetária (CLP) ou camada limite atmosférica (CLA), e o restante da troposfera, denominada como atmosfera livre. A CLP é diretamente influenciada pela superfície, pois o aquecimento diurno pelo sol ou resfriamento noturno provocam escoamentos altamente turbulentos. Logo, nessa camada o transporte na horizontal é dominado pela advecção (vento médio) e na vertical pela turbulência. Na Figura 2.2 apresentam-se as divisões dessa camada conforme a intensidade da turbulência mecânica e/ou convectiva presente. Segundo [Stull, 1988], pode-se explicar o ciclo diário da CLA da seguinte maneira, depois do nascer do sol a atmosfera é aquecida pelo fluxo de calor turbulento da superfície do solo, a nova camada que se forma é muito turbulenta e chamada de camada de mistura ou camada limite convectiva (CLC), a qual é limitada por uma zona de entranhamento. Instantes antes do pôr do sol, inicia-se o processo de resfriamento da superfície terrestre provocando um fluxo de calor negativo, no qual a superfície extrai a

energia cinética dos grandes turbilhões das camadas, ficando apenas os pequenos turbilhões. Logo, a camada que se forma é menos turbulenta que a CLC e é chamada de camada limite estável (CLE). A camada acima da CLE é chamada de camada limite residual (CLR), e suas características permanecem as mesmas do decaimento recente da camada convectiva. Pretende-se, neste trabalho, apresentar um modelo de dispersão de poluentes na CLC.

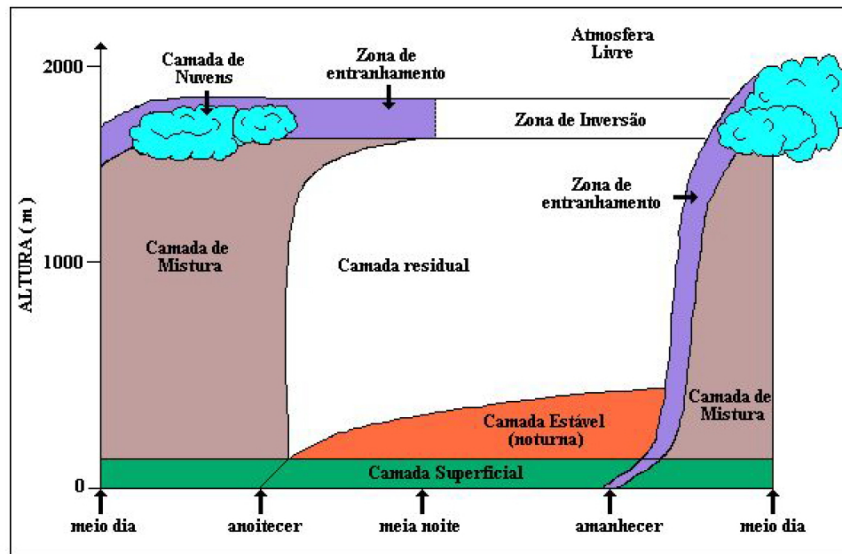


Figura 2.2: Ciclo diário da CLA [Stull, 1988].

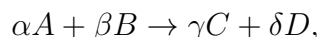
2.2 Reações Químicas dos Poluentes na Atmosfera

A atmosfera terrestre compõe-se de uma grande quantidade de gases, o que faz com que ocorram muitas transformações (reações). Contudo, essas reações não são representadas nas equações elementares de dinâmica dos fluidos que descrevem a conservação de massa. Para incluir esse tipo de processo na equação governante do problema de dispersão de poluentes, necessita-se identificar as reações que o poluente sofre no meio. Uma maneira de representar essas reações de um ponto de vista macroscópico é descrevendo a taxa para determinada reação como função da concentração das espécies que participam da reação.

Conforme [Schwarzenbach et al., 2003], a velocidade com que acontecem as reações químicas de um poluente depende de uma variedade de fatores, como a concentração dos reagentes, natureza do solvente (ar para reações na CLA), temperatura e pressão que ocorre

a reação e a presença de catalisadores. Dessa forma, não existe uma velocidade geral que represente todas as reações químicas, e sim uma velocidade específica para cada reação definida experimentalmente que apresenta forte dependência das concentrações dos reagentes.

Inicialmente, considera-se a reação química entre os compostos A e B , que resulta nos produtos C e D , como representado a seguir:



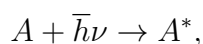
e a velocidade da reação segue a lei de Guldberg-Waage:

$$\left(\frac{\partial C_{AB}}{\partial t} \right)_R = -cte_1 (C_A)^\alpha (C_B)^\beta,$$

onde cte_1 é uma constante e C_A e C_B são, respectivamente, as concentrações dos compostos A e B .

Para determinar a ordem de uma reação utilizando a equação anterior, calcula-se a soma de $(\alpha + \beta)$, porém esta mesma reação terá ordem α ou β em relação aos respectivos reagentes. Desta maneira, a ordem de uma reação pode assumir valores fracionários ou mesmo zero, no caso em que a taxa não depende da concentração [Schwarzenbach et al., 2003].

Uma importante reação química que deve-se levar em conta nos modelos matemáticos de dispersão de poluentes é a reação provocada pela radiação solar, pois essa influencia os processos químicos na atmosfera quando interage com espécies químicas fotorreceptoras. Os resultados destas interações denominam-se reações fotoquímicas e esse tipo de reação, além de tornar o problema mais realista, é imprescindível para o caso de poluentes que se formam através dessa reação (chamados de poluentes secundários). Segundo [Schwarzenbach et al., 2003], a reação fotoquímica divide-se em fotólise direta e indireta. A fotólise direta acontece quando ocorre a transformação de um composto devido à absorção de luz, já a fotólise indireta é a transformação de um composto devido a influência de uma molécula excitada (absorção da radiação solar). Seja o início da reação:



a fotólise indireta pode ser classificada da seguinte maneira:

- Fragmentação: $A^* \rightarrow B_1 + B_2 + \dots$;
- Rearranjo intramolecular: $A^* + B \rightarrow C_1 + C_2 + \dots$;
- Fluorescência: $A^* \rightarrow A + h\nu$;
- Desativação por Cessão: $A^* + M \rightarrow A + M$.

Nesse estudo, considera-se que o poluente sofra alguma dessas reações de fotólises. A seguir, apresentam-se as características e as reações fotoquímicas das substâncias de interesse neste trabalho:

Óxidos de nitrogênio - NO_x

O termo NO_x representa a combinação de monóxido e dióxido de nitrogênio (NO e NO_2 , respectivamente). Os óxidos de nitrogênio participam de importantes processos troposféricos que envolvem inúmeras reações químicas [Pfister et al., 2000]. Nas áreas urbanas há um alto nível de concentração dos NO_x devido a queima de combustíveis fósseis, produzindo gases que constituem-se basicamente de NO , que representa grande parte do total de NO_x , devido as limitações cinéticas na oxidação de NO_2 . As emissões de NO são oxidadas na atmosfera e formam NO_2 , e portanto, a concentração de NO_2 em qualquer hora ou local é determinada pela emissão de NO_x ($NO + NO_2$), pelas reações de produção e perda, bem como transporte meteorológico e diluição. Cabe ressaltar, que os óxidos de nitrogênio são considerados poluentes primários.

Ozônio - O_3

O ozônio O_3 desempenha um papel fundamental na química estratosférica, reagindo com a radiação ultravioleta e comportando-se como um escudo protetor contra os efeitos nocivos dessa radiação. Porém, o ozônio é uma espécie altamente reativa e tóxica, e quando presente na troposfera, tem efeitos prejudiciais para vários seres vivos.

[Finlayson-Pitts e Pitts, 1997] afirma que a reação mais importante na produção do ozônio na atmosfera é entre o oxigênio atômico e o molecular:



onde M é um catalisador que atua para diminuir a energia de ativação e estabilizar o O_3 . Em altas altitudes, acima de 20 km , os átomos de oxigênio são produzidos pela fotodissociação do oxigênio molecular por absorção da radiação ultravioleta profunda. Em altitudes mais baixas, onde há apenas radiação com comprimentos de onda maiores que 290 nm , a única fonte de oxigênio atômico é a fotodissociação do dióxido de nitrogênio:



onde o fóton tem comprimento de onda entre 290 e 430 nm . Um processo de remoção do ozônio é a sua reação com o óxido nítrico:

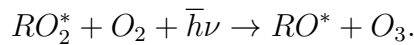


As três reações (2.2), (2.1) e (2.3) ocorrem rapidamente, estabelecendo uma concentração estável do ozônio. Entretanto, apenas estas reações não justificam o nível de ozônio encontrado em atmosferas urbanas poluídas. Nessa última reação, uma molécula de ozônio é necessária para a geração de NO_2 , consumindo uma molécula de NO .

Uma reação que converta o NO para o NO_2 sem consumir a molécula de O_3 pode fazer com que o ozônio se acumule. Tal reação acontece na presença de hidrocarbonetos. Em particular, radicais peróxi (RO_2^* , onde R é um grupo alquil) produzidos na oxidação de moléculas de hidrocarbonetos reagem com o NO para formar o NO_2 , permitindo uma maior produção do ozônio:



Assim, o processo líquido das reações (2.2), (2.1) e (2.4) é:

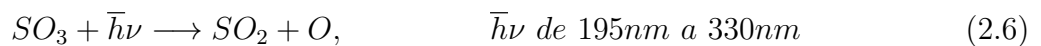
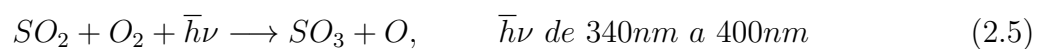


Óxidos de enxofre - SO_x

Entre as principais espécies sulfuradas presentes na atmosfera, pode-se citar CO_S , CS_2 , SO_2 , SO_4^{-2} , $(CH_3)_2S$ e H_2S . Essas espécies sulfuradas podem ser originadas de fontes naturais ou antropogênicas, sendo que uma variedade de compostos de enxofre são emitidos na atmosfera na forma de óxidos de enxofre (SO_x) e gás sulfídrico (H_2S).

Entre os compostos de espécies sulfuradas, o dióxido de enxofre (SO_2) é o composto mais abundante na atmosfera [Schirmer e Lisboa, 2008], e é reconhecido como o principal poluente atmosférico primário da família dos óxidos de enxofre. Grande parte do SO_2 é produzido pela queima de combustíveis fósseis (carvão) e atividades industriais.

O dióxido de enxofre pode ser oxidado a ácido sulfúrico e sais de sulfato. A conversão de SO_2 a SO_3 (óxido sulfúrico) ou anidro sulfúrico ($SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$) acontece através de uma oxidação fotoquímica. Neste trabalho, analisa-se a influência da radiação solar no poluente SO_2 . Sendo assim, considera-se as reações fotoquímicas de produção e perda do dióxido de enxofre, dadas respectivamente por:



As reações fotoquímicas acontecem devido a interação da radiação solar com espécies químicas fotorreceptoras. Portanto, apresentam-se alguns conceitos importantes e mostra-se um maneira de calcular a radiação que atinge a CLP sem precisar resolver a equação de transferência radiativa.

Radiação Solar

O Sol é composto por plasma, na qual contém aproximadamente 71% de hidrogênio (H) e 26% de hélio (He). A temperatura média na superfície do Sol é de aproximadamente 5700 K , sendo que no seu núcleo pode chegar a 15 milhões Kelvin. Em razão das altas temperaturas atingidas no núcleo do Sol acarretam o desencadeamento de reações nucleares, transformando o H em He , por meio da fusão de núcleos de H em núcleos de He com perda de massa, que é compensada por emissão de energia. A radiação é um produto da reação nuclear: $H + H \rightarrow He + 2e^+ + 2\nu + energia$ (ν : neutrino) [Moreira, 2003]. A estrutura física do Sol é complexa, e para o propósito de considerar suas características como fonte de luz, pode-se dividi-lo em quatro regiões: núcleo, fotosfera, cromosfera e coroa [McEwan e Phillips, 1975].

Basicamente toda a energia que atinge a superfície e a atmosfera da Terra vem do Sol [Baird, 2002]. A energia radiante, disposta em ordem de seus comprimentos de onda, é chamada de espectro de radiação. De acordo com [Iqbal, 1983], classifica-se os tipos de radiação de acordo com o comprimento de onda (λ) em: raio-X ($\lambda < 0,01$), ultravioleta ($0,01 < \lambda < 0,4\mu m$), visível ($0,4\mu m < \lambda < 0,7\mu m$), infravermelha ($0,7\mu m < \lambda < 100\mu m$) e micro-ondas ($1mm < \lambda < 1m$). Apenas as radiações no espectro visível são detectadas pelo olho humano. Segundo [Baird, 2002], a quantidade máxima de energia proveniente do Sol situa-se na região da luz visível.

O fluxo total de energia solar no topo da atmosfera é de aproximadamente $1365\text{ W}/m^2$. Medições feitas em grandes altitudes por aeronaves (apresentadas na Tabela 2.1) [Thekaekara, 1973] resultaram no estabelecimento de valores-padrão de energia solar constante, energia solar terrestre e irradiância espectral. Essas medições tem sido adotadas como padrão pela Associação Americana de Testes e Materiais (ASTM) e como valores de design para o critério de projetos de veículos espaciais - NASA. Na Tabela 2.1, λ representa o comprimento de onda (μm) e E_λ é a média de irradiância espectral solar na largura de banda mais estreita centrada em λ ($\text{W}/m^2\mu m$).

Tabela 2.1: Irradiância espectral solar [Thekaekara, 1973].

λ (μm)	E_λ ($W/m^2\mu m$)	λ (μm)	E_λ ($W/m^2\mu m$)	λ (μm)	E_λ ($W/m^2\mu m$)	λ (μm)	E_λ ($W/m^2\mu m$)	λ (μm)	E_λ ($W/m^2\mu m$)
0,115	0,007	0,370	1181,000	0,580	1715,000	0,970	803,000	3,9	10,3
0,120	0,900	0,375	1157,000	0,585	1712,000	0,980	785,000	4	9,5
0,125	0,007	0,380	1120,000	0,590	1700,000	0,990	767,000	4,1	8,7
0,130	0,007	0,385	1098,000	0,595	1682,000	1,000	748,000	4,2	7,8
0,140	0,030	0,390	1098,000	0,600	1666,000	1,050	668,000	4,3	7,1
0,150	0,070	0,395	1189,000	0,605	1647,000	1,100	593,000	4,4	6,5
0,160	0,230	0,400	1429,000	0,610	1635,000	1,150	535,000	4,5	5,92
0,170	0,630	0,405	1644,000	0,620	1602,000	1,200	485,000	4,6	5,35
0,180	1,250	0,410	1751,000	0,630	1570,000	1,250	438,000	4,7	4,86
0,190	2,710	0,415	1774,000	0,640	1544,000	1,300	397,000	4,8	4,47
0,200	10,700	0,420	1747,000	0,650	1511,000	1,350	358,000	4,9	4,11
0,210	22,900	0,425	1693,000	0,660	1486,000	1,400	337,000	5	3,79
0,220	57,500	0,430	1639,000	0,670	1456,000	1,450	312,000	6	1,82
0,225	64,900	0,435	1663,000	0,680	1427,000	1,500	288,000	7	0,99
0,230	66,700	0,440	1810,000	0,690	1402,000	1,550	267,000	8	0,585
0,235	59,300	0,445	1922,000	0,700	1369,000	1,600	245,000	9	0,367
0,240	63,000	0,450	2006,000	0,710	1344,000	1,650	223,000	10	0,241
0,245	72,300	0,455	2057,000	0,720	1314,000	1,700	202,000	11	0,165
0,250	70,400	0,460	2066,000	0,730	1290,000	1,750	180,000	12	0,117
0,255	104,000	0,465	2048,000	0,740	1260,000	1,800	159,000	13	0,0851
0,260	130,000	0,470	2033,000	0,750	1235,000	1,850	142,000	14	0,0634
0,265	185,000	0,475	2044,000	0,760	1211,000	1,900	126,000	15	0,0481
0,270	232,000	0,480	2074,000	0,770	1185,000	1,950	114,000	16	0,0371
0,275	204,000	0,485	1976,000	0,780	1159,000	2,000	103,000	17	0,0291
0,280	222,000	0,490	1950,000	0,790	1134,000	2,100	90,000	18	0,0231
0,285	315,000	0,495	1960,000	0,800	1109,000	2,200	79,000	19	0,0186
0,290	482,000	0,500	1942,000	0,810	1085,000	2,300	69,000	20	0,0152
0,295	584,000	0,505	1920,000	0,820	1060,000	2,400	62,000	25	0,00617
0,300	514,000	0,510	1882,000	0,830	1036,000	2,500	55,000	30	0,00297
0,305	603,000	0,515	1833,000	0,840	1013,000	2,600	48,000	35	0,0016
0,310	689,000	0,520	1833,000	0,850	990,000	2,700	43,000	40	0,000942
0,315	764,000	0,525	1852,000	0,860	968,000	2,800	39,000	50	0,000391
0,320	830,000	0,530	1842,000	0,870	947,000	2,900	35,000	60	0,00019
0,325	975,000	0,535	1818,000	0,880	926,000	3	31,000	80	0,0000616
0,330	1059,000	0,540	1783,000	0,890	908,000	3,1	26,000	100	0,0000257
0,335	1081,000	0,545	1754,000	0,900	891,000	3,2	22,600	120	0,0000126
0,340	1074,000	0,550	1725,000	0,910	880,000	3,3	19,200	150	0,00000523
0,345	1069,000	0,555	1720,000	0,920	869,000	3,4	16,600	200	0,00000169
0,350	1093,000	0,560	1695,000	0,930	858,000	3,5	14,600	250	0,0000007
0,355	1083,000	0,565	1705,000	0,940	847,000	3,6	13,500	300	0,00000034
0,360	1068,000	0,570	1712,000	0,950	837,000	3,7	12,300	400	0,00000011
0,365	1132,000	0,575	1719,000	0,960	820,000	3,8	11,100	1000	0

Para determinar uma função que represente a irradiância espectral solar dependendo do comprimento de onda, utiliza-se a equação de distribuição espectral estabelecida por Planck:

$$E_\lambda = \frac{2\pi c_v^2 \bar{h} \lambda^{-5}}{e^{\frac{\bar{h}c_v}{\lambda k_B T}} - 1}, \quad (2.7)$$

onde $c_v = 3,00 \times 10^8 m/s$ é velocidade da luz, $\bar{h} = 6,62 \times 10^{-34} Js$ é constante de Planck, $k_B = 1,381 \times 10^{-23} J/K$ é constante de Boltzmann e $T = 5700K$. A partir da equação (2.7),

realiza-se um ajuste de curva pelo método dos mínimos quadrados, obtendo-se a curva:

$$E_\lambda = \frac{9703,4909}{(e^{\frac{2,5884}{\lambda}} - 1)\lambda^5}, \quad (2.8)$$

apresentada na Figura 2.3:

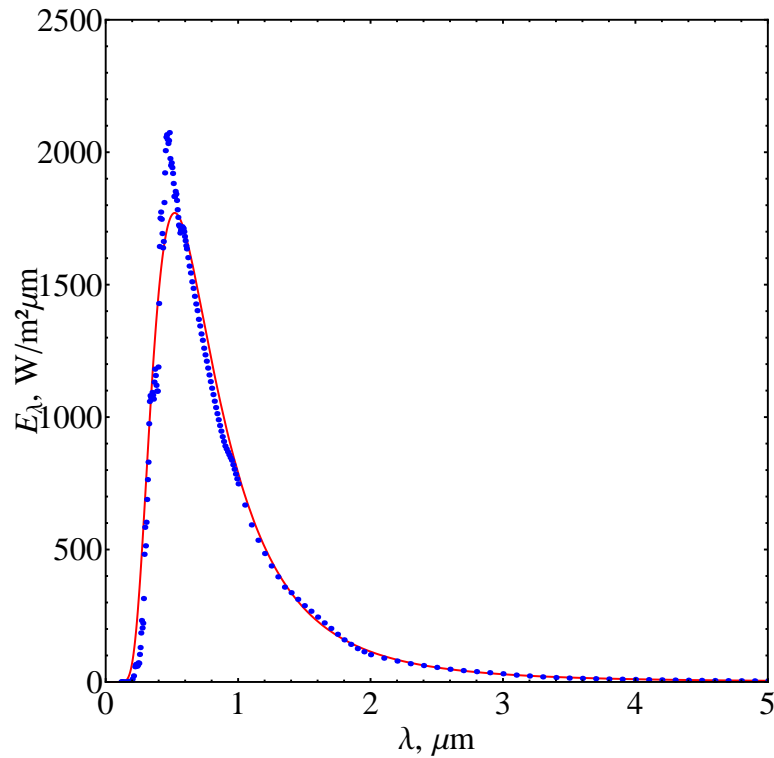


Figura 2.3: Função de irradiância espectral solar a partir dos dados [Thekaekara, 1973].

Observa-se na Figura 2.3 que há pontos onde a curva ajustada está acima dos dados observados (E_λ), o que não deve acontecer, pois assim tem-se uma geração de energia. Para corrigir esse erro, utiliza-se uma aproximação de Padè 4 – 5. Na Figura 2.4, apresenta-se o gráfico da função ajustada de irradiância espectral solar:

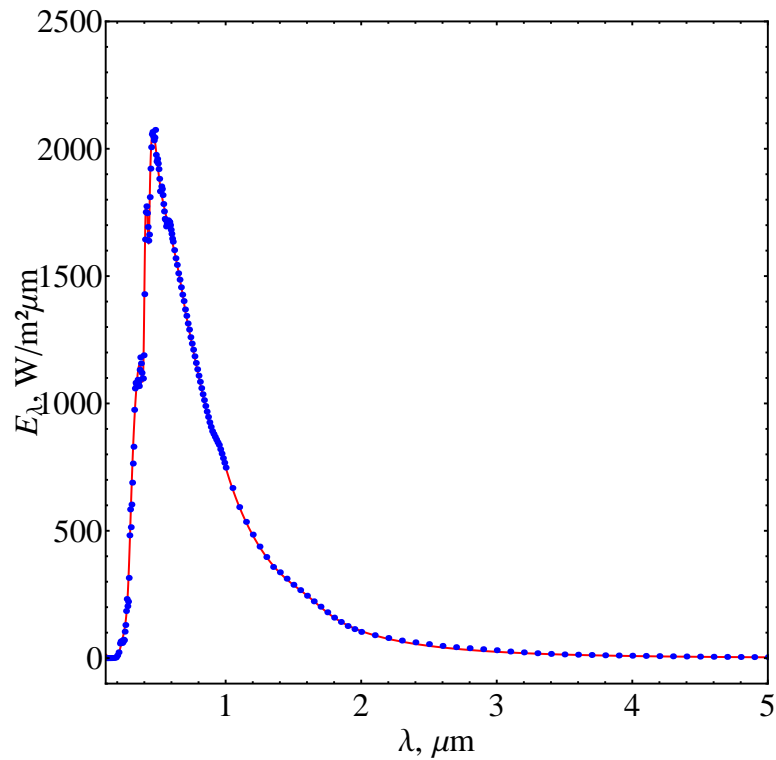


Figura 2.4: Função ajustada de irradiância espectral solar.

Por definição, a irradiância espectral é a componente vertical da radiância espectral I_λ (unidades $W/m^2\mu m sr$), e para uma emissão isotrópica tem-se:

$$E_\lambda = \pi I_\lambda. \quad (2.9)$$

Segundo [Jacobson, 2005], o fluxo actínico espectral (F_λ) é a integral da radiância espectral (I_λ) sobre todos os ângulos sólidos de uma esfera. Utiliza-se F_λ para calcular as taxas de fotólises dos gases na atmosfera. O incremento do fluxo actínico é definido por:

$$dF_\lambda = I_\lambda d\Omega_a, \quad (2.10)$$

onde F_λ tem unidades ($W/m^2\mu m$) e é facilmente convertido para $1/cm^2 s\mu m$ para os cálculos de fotólises.

Integra-se a equação (2.10) sobre uma esfera:

$$F_\lambda = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi I_\lambda \sin(\theta) d\theta d\phi. \quad (2.11)$$

Considerando que a radiação se propaga com intensidade igual em todas as direções (I_λ independente da direção), obtém-se:

$$F_\lambda = 4\pi I_\lambda. \quad (2.12)$$

Pelas equações (2.9) e (2.12) segue que:

$$F_\lambda = 4E_\lambda. \quad (2.13)$$

A radiação que passa através da atmosfera sofre perdas, ou seja, a radiância espectral é reduzida pela presença dos gases e aerossóis presentes na atmosfera, devido a absorção e espalhamento desses. A radiação ao longo da atmosfera pode ser expressa pela lei de Beer-Lambert [Finlayson-Pitts e Pitts, 2000], dada por:

$$dI_\lambda = -k_\lambda I_\lambda ds, \quad (2.14)$$

no qual I_λ é a radiância espectral ao longo de um caminho na direção s e k_λ é chamado de coeficiente de extinção. O coeficiente de extinção é representado como:

$$k_\lambda = \sigma_{ext}(\lambda)\rho(s), \quad (2.15)$$

onde $\rho(s)$ é a densidade dos gases radiativamente ativos (que podem variar ao longo do caminho s) e σ_{ext} é a seção de choque de extinção no comprimento de onda λ . A extinção é o somatório das seções de choque de absorção e espalhamento ($\sigma_{ext} = \sigma_a(\lambda) + \sigma_e(\lambda)$). Neste estudo, considera-se apenas a absorção dos gases, logo $\sigma_{ext}(\lambda) = \sigma_a(\lambda)$ e, portanto:

$$k_\lambda = \sum_{i=1}^N \sigma_{a,i}(\lambda)\rho_i(s), \quad (2.16)$$

nos quais $\sigma_{a,i}$ e $\rho_i(s)$ são a seção de choque de absorção e a densidade na altura s do gás i , respectivamente (N representa o número de gases que compõem a atmosfera).

A atmosfera é composta na sua maior parte pelos gases nitrogênio (78%) e oxigênio (21%). Também encontram-se em pequenas proporções argônio, dióxido de carbono, água e ozônio. Outros gases estão presentes na composição da atmosfera, porém em pequeníssimas proporções.

Pode-se observar na Figura 2.5, que na região de espectro de $0,2\mu m$ a $0,7\mu m$, a maior parte da radiação solar é absorvida pelos gases O_2 e O_3 .

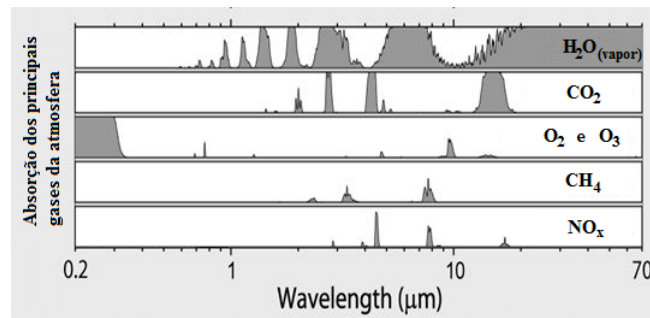


Figura 2.5: Absorção da radiação solar de alguns gases da atmosfera [Mélières e Maréchal, 2010].

Portanto, para o cálculo da radiação solar que atinge a CLP, consideram-se apenas as absorções do oxigênio e ozônio:

$$k_\lambda \approx \sigma_{a,O_2}(\lambda)\rho_{O_2}(s) + \sigma_{a,O_3}(\lambda)\rho_{O_3}(s).$$

Nas Figuras 2.6 e 2.7, são apresentadas as seções de choque de absorção do oxigênio e ozônio, utilizando-se os dados de [Rudek et al., 2013] e [Finlayson-Pitts e Pitts, 2000] e um ajuste de curvas com o método dos mínimos quadrados para obter a seção de choque de absorção dessas moléculas dependendo apenas do comprimento de onda. Para a seção de choque de absorção do oxigênio, utilizou-se para o ajuste de curva uma equação de primeiro grau $\sigma_{a,O_2}(\lambda) = c_1\lambda + c_2$ e uma aproximação de Padè 4 – 6, já para a seção de choque de absorção do ozônio, utilizou-se uma equação de distribuição gaussiana: $\sigma_{a,O_3}(\lambda) = c_1e^{-((\lambda-c_2)/(2c_3)^2)}$ e uma aproximação Padè 4 – 6.

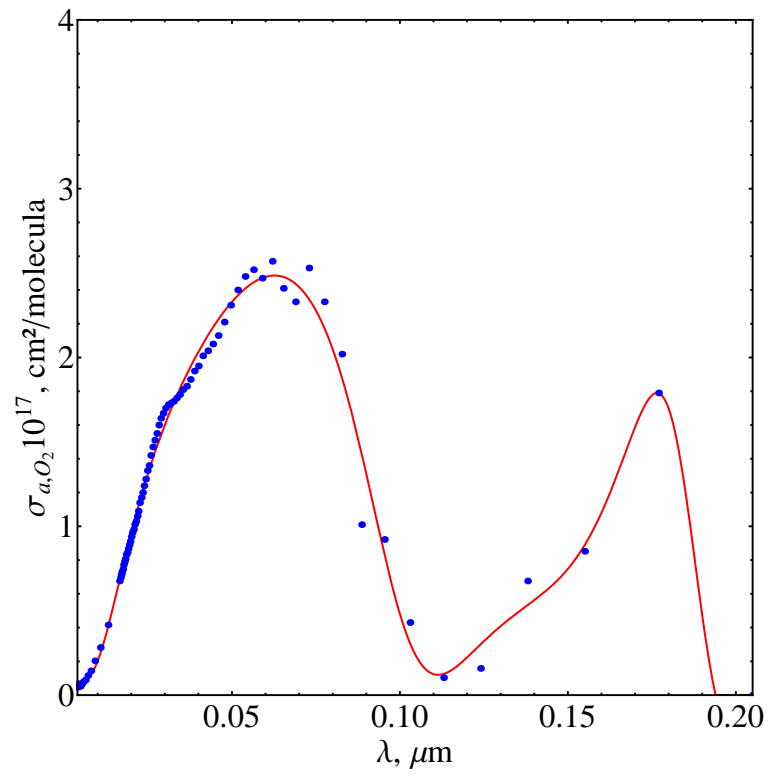


Figura 2.6: Seção de choque de absorção do oxigênio.

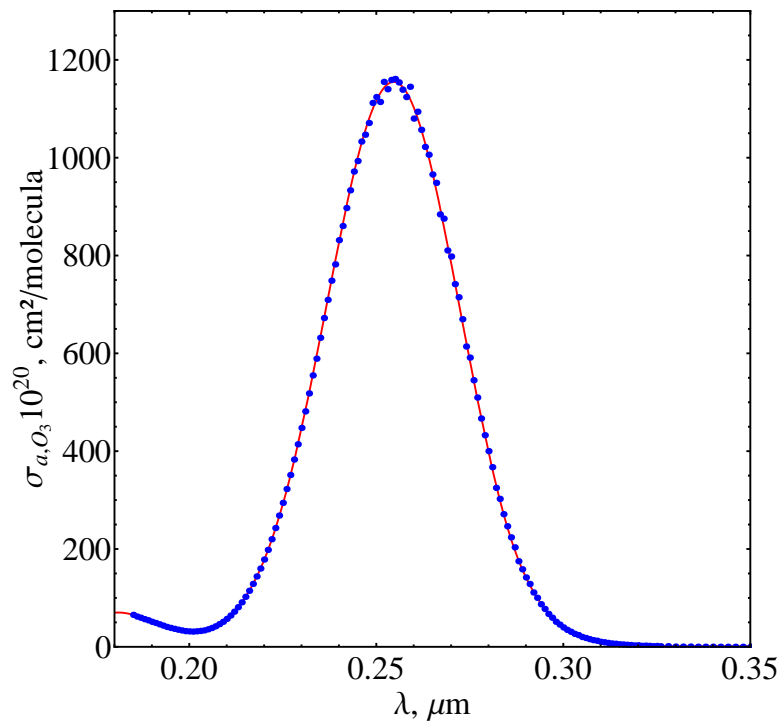


Figura 2.7: Seção de choque de absorção do ozônio.

Utiliza-se os dados disponíveis em [Schlatter, 2009] para determinar função densidade de gases na atmosfera em função da altitude, que é representada na Figura 2.8. Fez-se um ajuste de curvas através do método dos mínimos quadrados, usou-se a equação $\rho_{gases}(z) = c_1 e^{-c_2 z}$ para este ajuste.

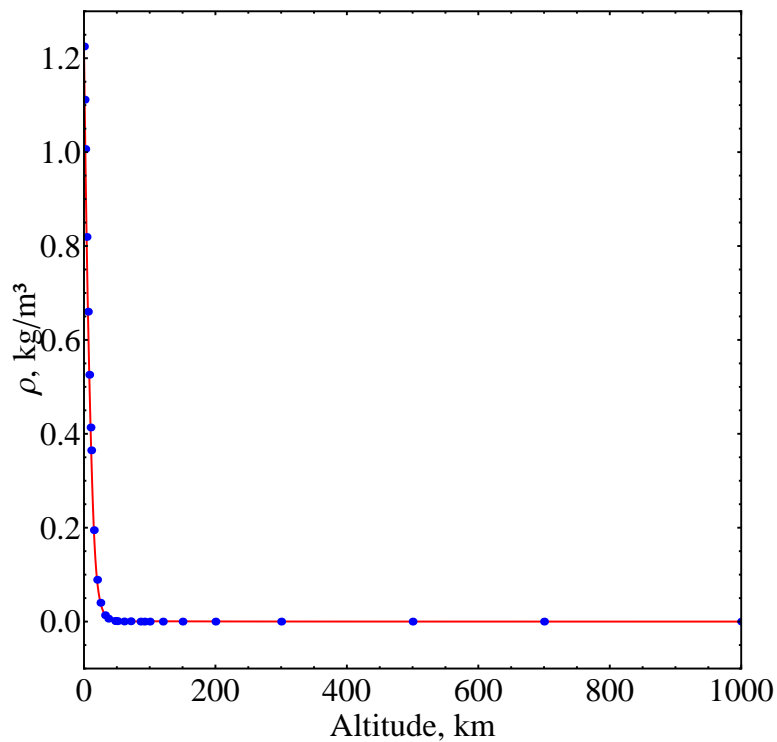


Figura 2.8: Função densidade de gases presentes na atmosfera.

Supõe-se uma distribuição uniforme desses gases ao longo da atmosfera. Assim, a solução para a equação de Beer-Lambert (2.14) é:

$$I_\lambda = I_0(\lambda) e^{-\int_0^z [\sigma_{a,O_2}(\lambda)\rho_{O_2}(s) + \sigma_{a,O_3}(\lambda)\rho_{O_3}(s)] ds}. \quad (2.17)$$

Utilizando a curva em vermelha apresentada na Figura 2.4 como a radiação que atinge o topo da atmosfera, determina-se a radiação solar que atinge a camada limite atmosférica, representada na Figura 2.9.

A atmosfera, embora possa parecer transparente para radiação, desempenha um papel de extrema importância no balanço energético da Terra, pois ela controla a quantidade de radiação solar que realmente atinge a superfície terrestre, e também controla a quantidade

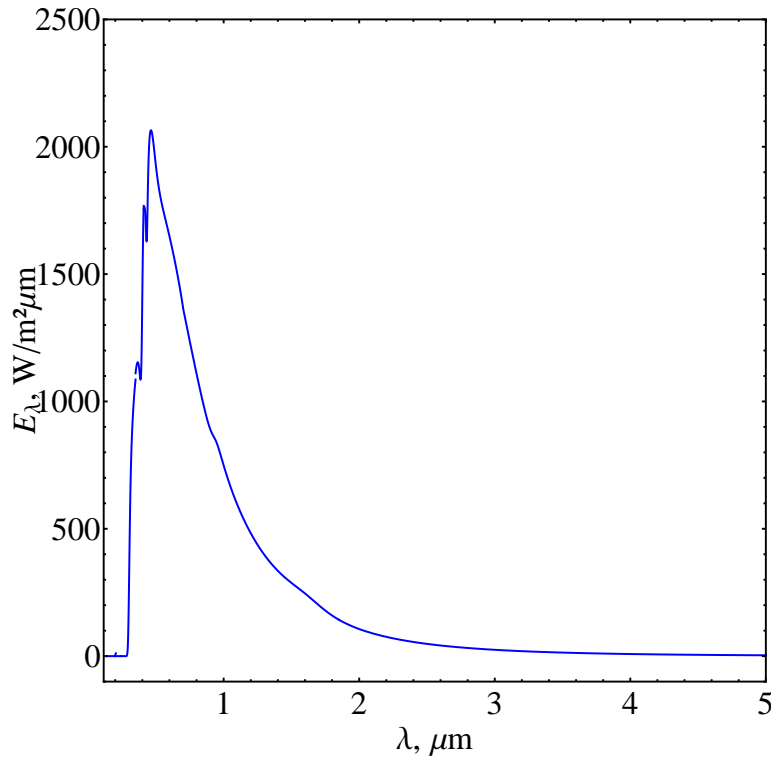


Figura 2.9: Radiação solar que atinge a CLA.

de radiação terrestre que escapa para o espaço. Além disso, influência nos processos químicos.

Segundo [Shetter, 2003], as taxas (ou frequência) de fotólise atmosférica (J_{subst}) são de fundamental interesse no estudo de processos químicos atmosféricos. Os estudos de química atmosférica atuais necessitam de determinações precisas das taxas de fotólise, a fim de que compreenda-se os ciclos de NO_x e SO_x .

A fotodissociação de uma substância fotorreceptora, descreve-se como um processo de primeira ordem [Finlayson-Pitts e Pitts, 2000], representado por:

$$\frac{d[C_{subst}]}{dt} = -J_{subst}[C_{subst}], \quad (2.18)$$

onde o fóton tem comprimento de onda no intervalo em que sofre reação fotoquímica, a frequência de fotólise da substância (*subst*) é representada pelo coeficiente J_{subst} e calcula-se da seguinte maneira [Jacobson, 2005]:

$$J_{subst} = \int F_{\lambda}(\lambda)\sigma_{a,subst}(\lambda, T, P)\Phi_{subst}(\lambda, T, P)d\lambda, \quad (2.19)$$

onde F_λ (*foton/cm²sμm*) representa o fluxo actínio do local, ou seja, é a quantidade de luz disponível na atmosfera, $\sigma_{a,subst}$ (*cm²/molecula*) é a seção de choque de absorção da molécula, ou melhor, é a intensidade de luz disponível num dado comprimento de onda que a molécula pode absorver e Φ_{subst} (*molecula/foton*) é o rendimento quântico, que representa a probabilidade com que um composto absorve luz de um determinado comprimento de onda.

Caso 1 - Formação do ozônio por reação fotoquímica

Pelas reações (2.2), (2.3) e (2.4), segue que a formação do ozônio na baixa atmosfera acontece devido a fotólise do NO_2 . De acordo com a equação (2.18), a fotodissociação do dióxido de nitrogênio (reação (2.2)) é:

$$\frac{dC_{NO_2}}{dt} = -J_{NO_2}C_{NO_2}, \quad (2.20)$$

onde o fóton deve ter comprimento entre $290nm < \lambda < 430nm$, e a frequência de fotólise de NO_2 representada pelo coeficiente J_{NO_2} pode ser calculada [Jacobson, 2005] da seguinte maneira:

$$J_{NO_2} \approx \int F_\lambda \sigma_{a,NO_2}(\lambda) \Phi_{NO_2}(\lambda) d\lambda, \quad (2.21)$$

onde F (*foton/cm²sμm*) representa o fluxo actínio do local, σ_{a,NO_2} (*cm²/molecula*) é a seção de choque de absorção de NO_2 e Φ_{NO_2} (*molecula/foton*) é o rendimento quântico de NO_2 .

Considera-se que a seção de choque de absorção e o rendimento quântico de NO_2 depende apenas do comprimento de onda (λ), e com os dados das Tabelas 2.2 e 2.3 pode-se obter σ_{a,NO_2} e Φ_{NO_2} .

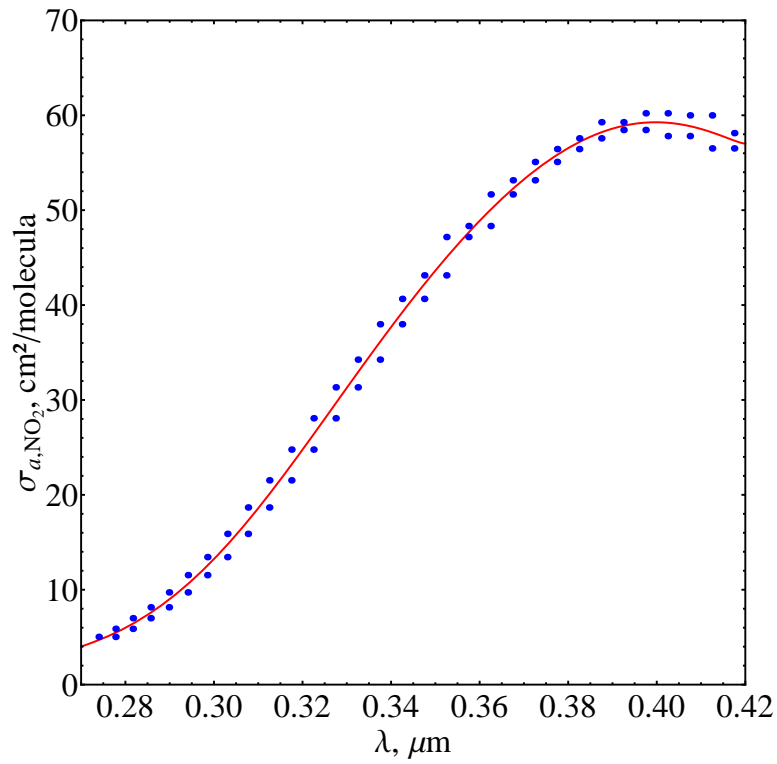
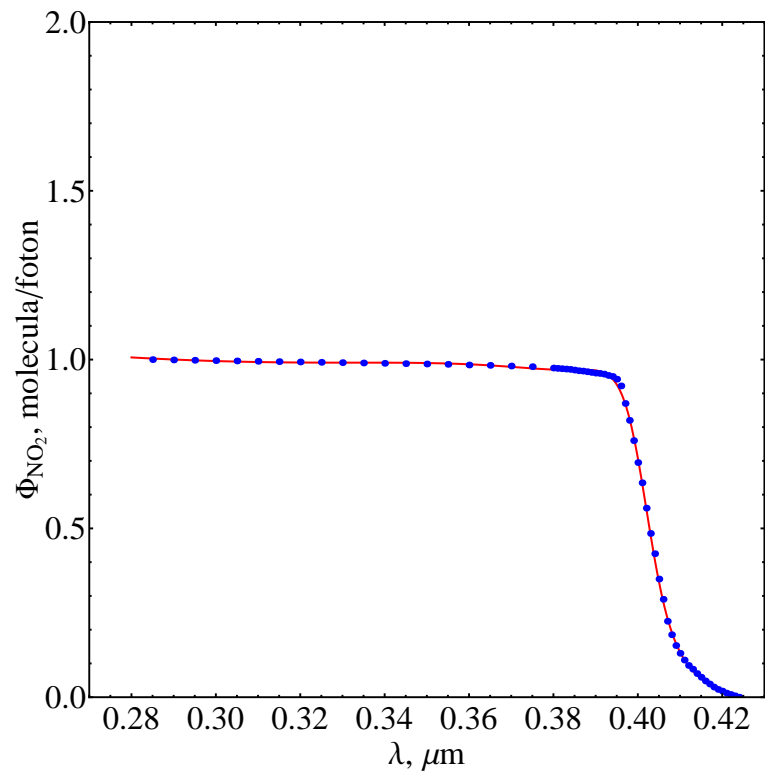
Tabela 2.2: Seção de choque de absorção média de NO_2 [Finlayson-Pitts e Pitts, 2000].

λ (nm)	$10^{20}\sigma_{a,NO_2}$ ($cm^2molecula^{-1}$)	λ (nm)	$10^{20}\sigma_{a,NO_2}$ ($cm^2molecula^{-1}$)
273,97-277,78	5,03	347,5-352,5	43,13
277,78-281,69	5,88	352,5-357,5	47,17
281,69-285,71	7	357,5-362,5	48,33
285,71-289,85	8,15	362,5-367,5	51,66
289,85-294,12	9,72	367,5-372,5	53,15
294,12-298,51	11,54	372,5-377,5	55,08
298,51-303,03	13,44	377,5-382,5	56,44
303,03-307,69	15,89	382,5-387,5	57,57
307,69-312,50	18,67	387,5-392,5	59,27
312,5-317,5	21,53	392,5-397,5	58,45
317,5-322,5	24,77	397,5-402,5	60,21
322,5-327,5	28,07	402,5-407,5	57,81
327,5-332,5	31,33	407,5-412,5	59,99
332,5-337,5	34,25	412,5-417,5	56,51
337,5-342,5	37,98	417,5-422,5	58,12
342,5-347,5	40,65	-	-

Tabela 2.3: Rendimento quântico para fotólise de NO_2 [Finlayson-Pitts e Pitts, 2000].

λ (nm)	Φ_{NO_2} (molecula/foton)	λ (nm)	Φ_{NO_2} (molecula/foton)	λ (nm)	Φ_{NO_2} (molecula/foton)	λ (nm)	Φ_{NO_2} (molecula/foton)
285	1	370	0,981	394	0,95	410	0,13
290	0,999	375	0,979	395	0,942	411	0,11
295	0,998	380	0,975	396	0,922	412	0,094
300	0,997	381	0,974	397	0,87	413	0,083
305	0,996	382	0,973	398	0,82	414	0,07
310	0,995	383	0,972	399	0,76	415	0,059
315	0,994	384	0,971	400	0,695	416	0,048
320	0,993	385	0,969	401	0,635	417	0,039
325	0,992	386	0,967	402	0,56	418	0,3
330	0,991	387	0,966	403	0,485	419	0,023
335	0,99	388	0,964	404	0,425	420	0,018
340	0,989	389	0,962	405	0,35	421	0,012
345	0,988	390	0,96	406	0,29	422	0,008
350	0,987	391	0,959	407	0,225	423	0,004
355	0,986	392	0,957	408	0,185	424	0
360	0,984	393	0,953	409	0,153	-	-

Nas Figuras 2.10 e 2.11 mostram-se, respectivamente, a seção de choque de absorção média e o rendimento quântico para o NO_2 em função do comprimento de onda. Utiliza-se a aproximação de Padè 5 – 7 e o método dos mínimos quadrados para encontrar as funções.

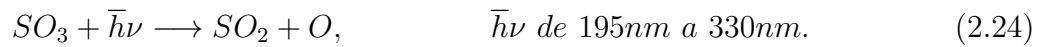
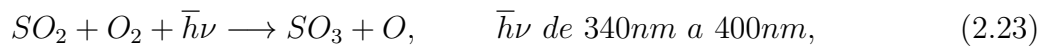
Figura 2.10: Função seção de choque de absorção NO_2 .Figura 2.11: Função rendimento quântico NO_2 .

Assim, para o cálculo da taxa de fotólise do dióxido de nitrogênio, realiza-se a integração dentro do intervalo de espectro em que acontece a reação fotoquímica, ou seja:

$$J_{NO_2} \approx \int_{290\text{ nm}}^{430\text{ nm}} F(\lambda)\sigma_{a,NO_2}(\lambda)\Phi_{NO_2}(\lambda)d\lambda. \quad (2.22)$$

Caso 2 - Produção e perda por reações fotoquímicas do dióxido de enxofre

Pretende-se, no segundo caso, investigar a importância da produção e perda do poluente SO_2 através de reações fotoquímicas ocorridas na CLP. Sendo assim, consideram-se as seguintes reações fotoquímicas que produzem e removem o dióxido de enxofre na atmosfera, respectivamente:



Representam-se as fotodissociações do dióxido e trióxido de enxofre, reações (2.23) e (2.24), por:

$$\frac{d\bar{c}_{SO_2}}{dt} = -J_{SO_2}\bar{c}_{SO_2}, \quad \frac{d\bar{c}_{SO_3}}{dt} = J_{SO_3}\bar{c}_{SO_3}, \quad (2.25)$$

sendo \bar{c}_{SO_2} \bar{c}_{SO_3} as concentrações médias do dióxido e trióxido de enxofre, respectivamente, J_{SO_2} e J_{SO_3} são as frequências de fotólises de SO_2 e SO_3 nesta ordem. Segundo [Jacobson, 2005], pode-se calcular essas taxas da seguinte maneira:

$$J_{SO_2} \approx \int_0^{\infty} F_{\lambda}\sigma_{a,SO_2}(\lambda)\Phi_{SO_2}(\lambda)d\lambda, \quad (2.26)$$

$$J_{SO_3} \approx \int_0^{\infty} F_{\lambda}\sigma_{a,SO_3}(\lambda)\Phi_{SO_3}(\lambda)d\lambda, \quad (2.27)$$

onde F_λ é o fluxo actínio integrado esfericamente, σ_{a,SO_2} e σ_{a,SO_3} são as seções de choque de absorção e Φ_{SO_2} e Φ_{SO_3} são os rendimentos quânticos dos gases dióxido e trióxido de enxofre, respectivamente.

Utiliza-se o mesmo procedimento realizado nas seções de choque de absorção do oxigênio e ozônio para obter as seções de choque de absorção de SO_2 e SO_3 [Rudek et al., 2013]. Nas Figuras 2.12 e 2.13 mostram-se, respectivamente, as seções de choque de absorção média de SO_2 e SO_3 em função do comprimento de onda. Para encontrar a seção de choque de absorção do dióxido de enxofre (SO_2), utiliza-se o método dos mínimos quadrados na função $\sigma_{a,SO_2}(\lambda) = c_0 e^{c_1(\lambda+c_2)}$. E a seção de choque do trióxido de enxofre (SO_3), usa-se uma aproximação de Padè 5 – 7.

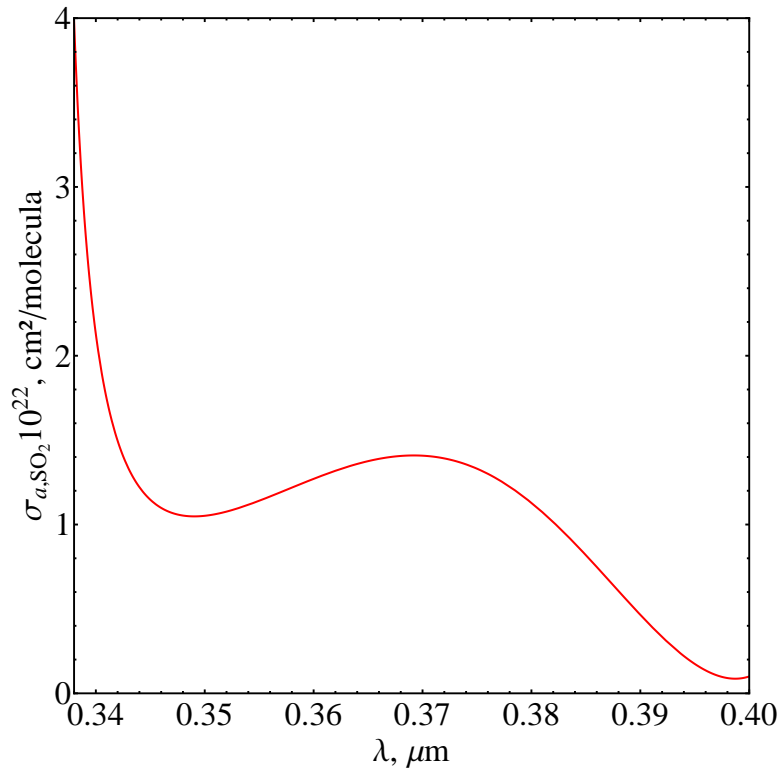


Figura 2.12: Função seção de choque de absorção SO_2 .

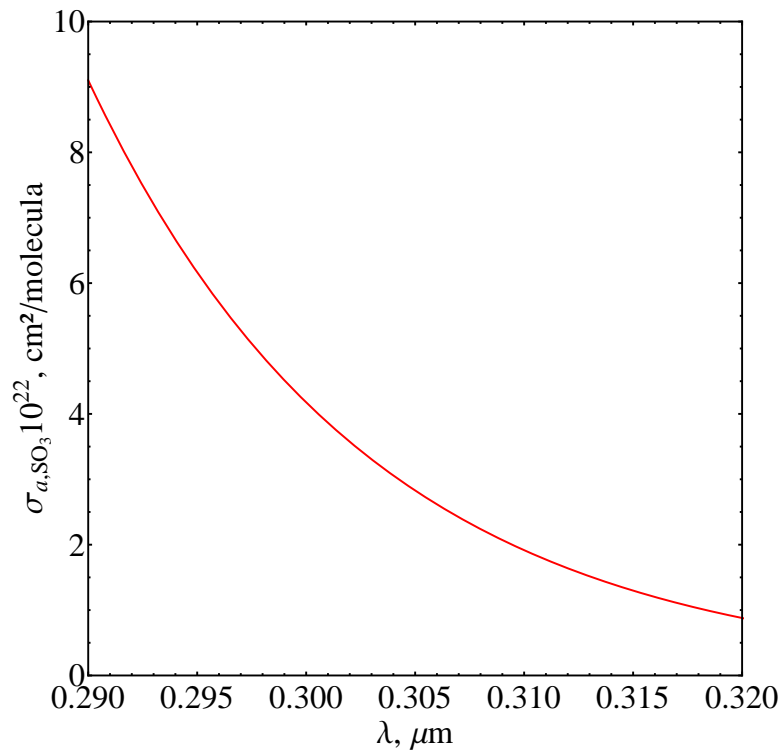


Figura 2.13: Função seção de choque de absorção SO_3 .

Para os rendimentos quânticos desses elementos, utiliza-se os valores presentes em [Sethi, 1971]. Realizando o cálculo de integração das equações (2.26) e (2.27), tem-se os valores de J_{SO_2} e J_{SO_3} .

3 SOLUÇÃO DA EQUAÇÃO DE ADVECÇÃO-DIFUSÃO

Esta seção trata da formulação matemática de um modelo de dispersão para poluentes e a sua solução, estuda o equacionamento matemático clássico dado pela equação de advecção-difusão [Pasquill e Smith, 1983].

3.1 Modelo Físico-Matemático

O equacionamento da difusão atmosférica pode ser obtido pela aplicação da equação de conservação de massa (equação da continuidade). Considerando uma espécie genérica c que se conserve na atmosfera, tem-se:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial(uc)}{\partial x} + \frac{\partial(vc)}{\partial y} + \frac{\partial(wc)}{\partial z} + \left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_{RQ} = 0, \quad (3.1)$$

considerando $\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_{RQ}$ o termo associado as reações químicas do poluente e u , v e w as componentes das velocidades instantâneas do vento (m/s) nas direções x , y e z respectivamente. Assume-se que na equação (3.1) o campo da velocidade apresenta a componente u dependendo unicamente da altura (z) e as componentes v e w são nulas, o que permite escrever:

$$u \frac{\partial c}{\partial x} + v \frac{\partial c}{\partial y} + w \frac{\partial c}{\partial z} = \frac{\partial(cu)}{\partial x} + \frac{\partial(cv)}{\partial y} + \frac{\partial(cw)}{\partial z}.$$

Sabendo que fluxos turbulentos são altamente irregulares, aleatórios e imprevisíveis de detalhes. Assim, a turbulência é manifestada de forma irregular, aleatória como as flutuações na velocidade, temperatura e concentrações escalares em torno de seus valores principais.

Nos modelos matemáticos de difusão e turbulência, todas as variáveis de interesse são geralmente expressadas como a soma das suas médias (denotado aqui por uma barra superior) e flutuações (denotadas pelas linhas) com o objetivo de definir equações para a

evolução média das variáveis:

$$u = \bar{u} + u', \quad (3.1a)$$

$$v = \bar{v} + v', \quad (3.1b)$$

$$w = \bar{w} + w', \quad (3.1c)$$

$$c = \bar{c} + c'. \quad (3.1d)$$

As equações (3.1a), (3.1b), (3.1c) e (3.1d) expressam a regra de decomposição de Reynolds [Stull, 1988].

Substituindo as equações (3.1a), (3.1b), (3.1c) e (3.1d) na equação (3.1) e utilizando as condições de médias de Reynolds [Arya, 2003], a equação de advecção-difusão transiente, que descreve as concentrações a partir de uma fonte contínua, pode ser escrita como [Stull, 1988]:

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial t} + \bar{u} \frac{\partial \bar{c}}{\partial x} + \bar{v} \frac{\partial \bar{c}}{\partial y} + \bar{w} \frac{\partial \bar{c}}{\partial z} + \frac{\partial \overline{u'c'}}{\partial x} + \frac{\partial \overline{v'c'}}{\partial y} + \frac{\partial \overline{w'c'}}{\partial z} + \left(\frac{\partial c}{\partial t} \right)_{RQ} = 0, \quad (3.2)$$

assim, \bar{c} denota a concentração média do contaminante passivo (g/m^3) e \bar{u} , \bar{v} e \bar{w} são respectivamente as componentes cartesianas do vento médio (m/s) orientado nas direções x ($-\infty < x < \infty$), y ($-\infty < y < \infty$) e z ($0 < z < h$), em que h é a altura da CLP. Os termos $\overline{u'c'}$, $\overline{v'c'}$ e $\overline{w'c'}$ representam, na mesma ordem, o fluxo turbulento do contaminante (g/sm^2) nas direções longitudinal, latitudinal e vertical. Não é considerado o termo referente à difusão molecular na equação (3.2), pois este pode ser negligenciado devido a turbulência dominar os processos de transporte e dispersão.

Observa-se que a equação (3.2) apresenta quatro variáveis desconhecidas (os fluxos turbulentos $\overline{u'c'}$, $\overline{v'c'}$ e $\overline{w'c'}$ e a concentração média \bar{c}). Desta maneira, não pode ser resolvida

diretamente levando ao chamado problema de fechamento da turbulência [Stull, 1988].

Uma das maneiras mais utilizadas para solucionar o problema de fechamento da equação de advecção-difusão (3.2) é baseada na hipótese de transporte por gradiente (ou teoria K) que, em analogia com a lei de Fick da difusão molecular, assume que o fluxo turbulento de concentração é proporcional à magnitude do gradiente de concentração média [Seinfeld e Pandis, 1997]. Considera-se também nessa hipótese, que o tensor de difusividade turbulenta é descrito na forma ortotrópica. Assim:

$$\overline{u'c'} = -K_x \frac{\partial \bar{c}}{\partial x}, \quad (3.3)$$

$$\overline{v'c'} = -K_y \frac{\partial \bar{c}}{\partial y}, \quad (3.4)$$

$$\overline{w'c'} = -K_z \frac{\partial \bar{c}}{\partial z}, \quad (3.5)$$

em que K_x , K_y e K_z são os coeficientes de difusão turbulenta (m^2/s) nas direções x , y e z respectivamente. No fechamento de primeira ordem, toda a informação da complexidade da turbulência está contida nesses coeficientes de difusão.

As equações (3.3), (3.4) e (3.5), combinadas com a equação da continuidade de massa (3.2), levam à equação de advecção-difusão. Assim, para um sistema de coordenadas cartesianas a equação pode ser escrita [Blackadar, 1997]:

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial t} + \bar{u} \frac{\partial \bar{c}}{\partial x} + \bar{v} \frac{\partial \bar{c}}{\partial y} + \bar{w} \frac{\partial \bar{c}}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial x} \left(K_x \frac{\partial \bar{c}}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(K_y \frac{\partial \bar{c}}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(K_z \frac{\partial \bar{c}}{\partial z} \right) + \left(\frac{\partial c}{\partial t} \right)_{RQ}. \quad (3.6)$$

Do lado esquerdo da equação (3.6), o primeiro é o termo dependente do tempo contabilizando situações não estacionárias e os três termos restantes descrevem o transporte devido à advecção. Já no lado direito, os três primeiros termos representam a difusão turbulenta e o termo $\left(\frac{\partial c}{\partial t} \right)_{RQ}$ representa uma reação fotoquímica que o poluente sofre. A equação de advecção-difusão (3.6) forma a base da maioria dos modelos de dispersão de poluentes na atmosfera e permite coordenadas temporal e espacial para a difusão anisotrópica e para

a variação dos coeficientes de difusão como uma função da concentração. A justificativa da equação (3.6) para concentrações médias é dada em [Seinfeld e Pandis, 1997] e [Arya, 1999].

Embora a simplicidade do fechamento K de difusão turbulenta tenha conduzido ao uso difundido desta teoria como base matemática para simular a dispersão de poluentes, esta tem seus próprios limites [Arya, 1999]. A teoria K funciona bem quando a difusão do material dispersado é muito maior do que o tamanho dos turbilhões envolvidos no processo difusivo, ou seja, para grandes tempos de viagem [Mangia et al., 2002].

3.1.1 Solução da equação de advecção-difusão

Consideremos um experimento de dispersão de poluentes na atmosfera, no qual uma fonte aérea libera material mais leve do que o ar. Esse é abandonado sem empuxo a partir de uma torre com altura H_s , que emite poluente primário (\bar{c}_p) com intensidade Q a uma taxa constante, considerando o fechamento Fickiano para a turbulência. Supondo que o poluente primário sofra uma reação fotoquímica, transformando-se em um poluente secundário aqui \bar{c}_s representa a concentração média do contaminante secundário (em unidades de g/m^3), $\vec{v} = (\bar{u}, \bar{v}, \bar{w})$ é a velocidade média do vento (em m/s), e o domínio de interesse é um cubo com $\vec{0} \leq \vec{r} \leq \vec{L}$, em que a notação significa $\vec{0} = (0, 0, 0)$, $\vec{r} = (x, y, z)$ e $\vec{L} = (L_x, L_y, h)$, na qual h (unidade m) é altura da CLP. A fonte de emissão é aproximada por uma fonte pontual com taxa de emissão constante Q (em g/s) na posição $\vec{r}_s = (0, y_0, H_s)$.

As equações de advecção-difusão escritas de uma forma geral para os poluentes primário e secundário, são dadas a seguir:

$$\frac{\partial \bar{c}_p}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla \bar{c}_p = \nabla \cdot (\mathbb{K} \cdot \nabla) \bar{c}_p + S_1(\bar{c}_p, \bar{c}_s), \quad (3.7)$$

$$\frac{\partial \bar{c}_s}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla \bar{c}_s = \nabla \cdot (\mathbb{K} \cdot \nabla) \bar{c}_s + S_2(\bar{c}_p, \bar{c}_s), \quad (3.8)$$

sendo \mathbb{K} a matriz dos coeficientes de difusão, $\mathbb{K} = \text{diag}(K_x, K_y, K_z)$. Em que $S_1(\bar{c}_p, \bar{c}_s)$ e $S_2(\bar{c}_p, \bar{c}_s)$ representam os processos de reações fotoquímicas.



Figura 3.1: Esquema ilustrativo representando a dispersão de contaminantes para o caso bidimensional (X-Z).

As equações (3.7) e (3.8) estão sujeitas às condições de contorno de Von Neumann de fluxo zero nas faces do cubo:

$$\mathbb{K} \cdot \nabla \bar{c}_i = 0, \quad i = p, s. \quad (3.9)$$

a condição inicial de concentração é nula:

$$\bar{c}_i = 0 \quad em \ t = 0, \ \forall \vec{r} = (x, y, z) \neq \vec{r}_s, \quad i = p, s. \quad (3.10)$$

Já para a fonte, impõe-se as seguintes condições:

- Poluente primário (\bar{c}_p)

$$\overline{uc}_p(0, y, z, t) = Q\delta(y - y_0)\delta(z - H_s), \quad (3.11)$$

onde δ é função Delta de Dirac.

- Poluente secundário (\bar{c}_s)

$$\bar{c}_s = 0. \quad (3.12)$$

Reescrevendo as equações (3.7) e (3.8), tem-se as equações de advecção-difusão tridimensional transiente que determinam as concentrações de um poluente primário e secundário, dadas por:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{c}_p(x, y, z, t)}{\partial t} + \bar{u} \frac{\partial \bar{c}_p(x, y, z, t)}{\partial x} + \bar{v} \frac{\partial \bar{c}_p(x, y, z, t)}{\partial y} + \bar{w} \frac{\partial \bar{c}_p(x, y, z, t)}{\partial z} &= \frac{\partial}{\partial x} \left(K_x \frac{\partial \bar{c}_p(x, y, z, t)}{\partial x} \right) + \\ &+ \frac{\partial}{\partial y} \left(K_y \frac{\partial \bar{c}_p(x, y, z, t)}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(K_z \frac{\partial \bar{c}_p(x, y, z, t)}{\partial z} \right) + S_1(\bar{c}_p, \bar{c}_s), \end{aligned} \quad (3.13)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{c}_s(x, y, z, t)}{\partial t} + \bar{u} \frac{\partial \bar{c}_s(x, y, z, t)}{\partial x} + \bar{v} \frac{\partial \bar{c}_s(x, y, z, t)}{\partial y} + \bar{w} \frac{\partial \bar{c}_s(x, y, z, t)}{\partial z} &= \frac{\partial}{\partial x} \left(K_x \frac{\partial \bar{c}_s(x, y, z, t)}{\partial x} \right) + \\ &+ \frac{\partial}{\partial y} \left(K_y \frac{\partial \bar{c}_s(x, y, z, t)}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(K_z \frac{\partial \bar{c}_s(x, y, z, t)}{\partial z} \right) + S_2(\bar{c}_p, \bar{c}_s). \end{aligned} \quad (3.14)$$

As equações (3.13) e (3.14) são resolvidas combinando os métodos da GILTT e da Decomposição de Adomian. Aplica-se inicialmente o método da Decomposição de Adomian, expande-se a concentração média dos poluentes primário e secundário em séries como:

$$\bar{c}_p = \sum_{r_1=0}^{\infty} \bar{c}_{p,r_1}, \quad (3.15)$$

$$\bar{c}_s = \sum_{r_2=0}^{\infty} \bar{c}_{s,r_2}. \quad (3.16)$$

Em seguida, substitui-se as expansões (3.15) e (3.16) nas equações (3.13) e (3.14)

e trunca-se as séries (3.15) e (3.16) nos valores R_1 e R_2 de forma que as expansões (3.15) e (3.16) convirjam. Dessa forma constrói-se um sistema recursivo para $\overline{c_p}$ e $\overline{c_s}$, a fim de determinar os primeiros termos das expansões em séries e sujeitas as condições de contorno e inicial do problema (equações (3.9), (3.11), (3.12) e (3.10), respectivamente), resolve-se as seguintes equações:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \overline{c_{p,0}}(x, y, z, t)}{\partial t} + \overline{u} \frac{\partial \overline{c_{p,0}}(x, y, z, t)}{\partial x} + \overline{v} \frac{\partial \overline{c_{p,0}}(x, y, z, t)}{\partial y} + \overline{w} \frac{\partial \overline{c_{p,0}}(x, y, z, t)}{\partial z} = \\ & \frac{\partial}{\partial x} \left(K_x \frac{\partial \overline{c_{p,0}}(x, y, z, t)}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(K_y \frac{\partial \overline{c_{p,0}}(x, y, z, t)}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(K_z \frac{\partial \overline{c_{p,0}}(x, y, z, t)}{\partial z} \right), \end{aligned} \quad (3.17)$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \overline{c_{s,0}}(x, y, z, t)}{\partial t} + \overline{u} \frac{\partial \overline{c_{s,0}}(x, y, z, t)}{\partial x} + \overline{v} \frac{\partial \overline{c_{s,0}}(x, y, z, t)}{\partial y} + \overline{w} \frac{\partial \overline{c_{s,0}}(x, y, z, t)}{\partial z} = \\ & \frac{\partial}{\partial x} \left(K_x \frac{\partial \overline{c_{s,0}}(x, y, z, t)}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(K_y \frac{\partial \overline{c_{s,0}}(x, y, z, t)}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(K_z \frac{\partial \overline{c_{s,0}}(x, y, z, t)}{\partial z} \right). \end{aligned} \quad (3.18)$$

Para os termos genéricos das expansões das soluções em séries com $r_1 = 1 : R_1$ e $r_2 = 1 : R_2$ tem-se:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \overline{c_{p,r_1}}(x, y, z, t)}{\partial t} + \overline{u} \frac{\partial \overline{c_{p,r_1}}(x, y, z, t)}{\partial x} + \overline{v} \frac{\partial \overline{c_{p,r_1}}(x, y, z, t)}{\partial y} + \overline{w} \frac{\partial \overline{c_{p,r_1}}(x, y, z, t)}{\partial z} = \\ & \frac{\partial}{\partial x} \left(K_x \frac{\partial \overline{c_{p,r_1}}(x, y, z, t)}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(K_y \frac{\partial \overline{c_{p,r_1}}(x, y, z, t)}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(K_z \frac{\partial \overline{c_{p,r_1}}(x, y, z, t)}{\partial z} \right) + \\ & + S_1(\overline{c_{p,r_1-1}}, \overline{c_{s,r_2-1}}), \end{aligned} \quad (3.19)$$

$$\frac{\partial \overline{c_{s,r_2}}(x, y, z, t)}{\partial t} + \overline{u} \frac{\partial \overline{c_{s,r_2}}(x, y, z, t)}{\partial x} + \overline{v} \frac{\partial \overline{c_{s,r_2}}(x, y, z, t)}{\partial y} + \overline{w} \frac{\partial \overline{c_{s,r_2}}(x, y, z, t)}{\partial z} =$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial x} \left(K_x \frac{\partial \overline{c_{s,r_2}}(x, y, z, t)}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(K_y \frac{\partial \overline{c_{s,r_2}}(x, y, z, t)}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(K_z \frac{\partial \overline{c_{s,r_2}}(x, y, z, t)}{\partial z} \right) + \\ & + S_2(\overline{c_{p,r_1-1}}, \overline{c_{s,r_2-1}}), \end{aligned} \quad (3.20)$$

sendo que as condições de contorno e iniciais são nulas.

Assim, para resolver a equação (3.17) aplica-se o método 3D-GILTT, para isso primeiramente utiliza-se o método espectral na variável y . Para tanto, é feita a escolha de um problema auxiliar de Sturm-Liouville, representado por:

$$\begin{aligned} Y_m''(y) + \beta_m^2 Y_m(y) &= 0, & \text{em } 0 \leq y \leq L_y, \\ Y_m'(y) &= 0, & \text{em } y = 0 \text{ e } y = L_y. \end{aligned}$$

A solução deste problema de Sturm-Liouville são autofunções ortogonais, dadas por $Y_m(y) = \cos(\beta_m y)$ e $\beta_m = \frac{m\pi}{L_y}$ (com $m = 0, 1, 2, 3, \dots$), que são os autovalores associados [Özisik, 1974].

Expandindo a concentração de poluente em série em termos das autofunções, tem-se:

$$\overline{c_{p,0}}(x, y, z, t) = \sum_{m=0}^{\infty} \overline{c_{p,0,m}}(x, z, t) Y_m(y). \quad (3.21)$$

Substituindo a expansão (3.21) na equação (3.17) e aplicando o operador integral, $\int_0^{L_y} (\) Y_n(y) dy$, obtém-se:

$$\begin{aligned} & \sum_{m=0}^{\infty} \left[\frac{\partial \overline{c_{p,0,m}}(x, z, t)}{\partial t} \int_0^{L_y} Y_m(y) Y_n(y) dy + \bar{u} \frac{\partial \overline{c_{p,0,m}}(x, z, t)}{\partial x} \int_0^{L_y} Y_m(y) Y_n(y) dy + \right. \\ & \left. + \bar{v} \overline{c_{p,0,m}}(x, z, t) \int_0^{L_y} Y_m'(y) Y_n(y) dy + \bar{w} \frac{\partial \overline{c_{p,0,m}}(x, z, t)}{\partial z} \int_0^{L_y} Y_m(y) Y_n(y) dy + \right. \\ & \left. - \frac{\partial}{\partial x} \left(K_x \frac{\partial \overline{c_{p,0,m}}(x, z, t)}{\partial x} \right) \int_0^{L_y} Y_m(y) Y_n(y) dy - \overline{c_{p,0,m}}(x, z, t) \int_0^{L_y} K_y' Y_m'(y) Y_n(y) dy + \right. \end{aligned}$$

$$+\beta_m^2 \overline{c_{p,0,m}}(x, z, t) \int_0^{L_y} K_y Y_m(y) Y_n(y) dy - \frac{\partial}{\partial z} \left(K_z \frac{\partial \overline{c_{p,0,m}}(x, z, t)}{\partial z} \right) \int_0^{L_y} Y_m(y) Y_n(y) dy \Big] = 0. \quad (3.22)$$

Reescreve-se as integrais que aparecem na equação anterior da seguinte forma:

$$\int_0^{L_y} Y_m(y) Y_n(y) dy = \zeta_{n,n},$$

$$\int_0^{L_y} Y'_m(y) Y_n(y) dy = \theta_{n,n},$$

$$\int_0^{L_y} K_y Y_m(y) Y_n(y) dy = \gamma_{m,n},$$

$$\int_0^{L_y} K'_y Y'_m(y) Y_n(y) dy = \eta_{m,n}.$$

Assim obtém-se:

$$\begin{aligned} \sum_{m=0}^{\infty} \left[\zeta_{n,n} \frac{\partial \overline{c_{p,0,m}}(x, z, t)}{\partial t} + \zeta_{n,n} \bar{u} \frac{\partial \overline{c_{p,0,m}}(x, z, t)}{\partial x} + \theta_{n,n} \bar{v} \overline{c_{p,0,m}}(x, z, t) + \zeta_{n,n} \bar{w} \frac{\partial \overline{c_{p,0,m}}(x, z, t)}{\partial z} + \right. \\ \left. - \zeta_{n,n} \frac{\partial}{\partial x} \left(K_x \frac{\partial \overline{c_{p,0,m}}(x, z, t)}{\partial x} \right) - \eta_{m,n} \overline{c_{p,0,m}}(x, z, t) + \gamma_{m,n} \beta_m^2 \overline{c_{p,0,m}}(x, z, t) + \right. \\ \left. - \zeta_{n,n} \frac{\partial}{\partial z} \left(K_z \frac{\partial \overline{c_{p,0,m}}(x, z, t)}{\partial z} \right) \right] = 0. \quad (3.23) \end{aligned}$$

Cabe destacar as seguinte hipóteses simplificadoras que posteriormente são impostas:

- A advecção é dominante na direção do eixo- x , portanto o termo difusivo na mesma variável é negligenciado $\left[\bar{u} \frac{\partial \bar{c}}{\partial x} \gg \frac{\partial}{\partial x} \left(K_x \frac{\partial \bar{c}}{\partial x} \right) \right]$;
- A direção do vento é orientada no eixo- x , portanto as demais componentes são nulas

$$[\vec{v} = (\bar{u}, 0, 0)];$$

- O coeficiente de difusividade turbulenta lateral, K_y , é função somente da variável z .

Dividindo a equação (3.23) por $\int_0^{L_y} Y_m^2(y)dy$ [Özisik, 1974] e aplicando as hipóteses simplificativas (que resultam em: $\eta_{m,n} = 0$ e $\gamma_{m,n} = K_y \zeta_{n,n}$), tem-se:

$$\sum_{m=0}^{\infty} \left[\zeta_{n,n} \frac{\partial \overline{c_{p,0,m}}(x, z, t)}{\partial t} + \zeta_{n,n} \bar{u} \frac{\partial \overline{c_{p,0,m}}(x, z, t)}{\partial x} + \zeta_{n,n} K_y \beta_m^2 \overline{c_{p,0,m}}(x, z, t) + \right. \\ \left. - \zeta_{n,n} \frac{\partial}{\partial z} \left(K_z \frac{\partial \overline{c_{p,0,m}}(x, z, t)}{\partial z} \right) \right] = 0, \quad (3.24)$$

Truncando a série (3.24) em um valor conveniente M, obtém-se $\overline{c_{p,0,m}} = (\overline{c_{p,0,0}}, \overline{c_{p,0,1}}, \dots, \overline{c_{p,0,M}})$, ou seja, representando matricialmente:

$$I \begin{bmatrix} \frac{\partial \overline{c_{p,0,0}}}{\partial t} \\ \frac{\partial \overline{c_{p,0,1}}}{\partial t} \\ \vdots \\ \frac{\partial \overline{c_{p,0,M}}}{\partial t} \end{bmatrix} + \bar{u} I \begin{bmatrix} \frac{\partial \overline{c_{p,0,0}}}{\partial x} \\ \frac{\partial \overline{c_{p,0,1}}}{\partial x} \\ \vdots \\ \frac{\partial \overline{c_{p,0,M}}}{\partial x} \end{bmatrix} - K_z I \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 \overline{c_{p,0,0}}}{\partial z^2} \\ \frac{\partial^2 \overline{c_{p,0,1}}}{\partial z^2} \\ \vdots \\ \frac{\partial^2 \overline{c_{p,0,M}}}{\partial z^2} \end{bmatrix} - K'_z I \begin{bmatrix} \frac{\partial \overline{c_{p,0,0}}}{\partial z} \\ \frac{\partial \overline{c_{p,0,1}}}{\partial z} \\ \vdots \\ \frac{\partial \overline{c_{p,0,M}}}{\partial z} \end{bmatrix} + (\beta_m^2 K_y) I \begin{bmatrix} \overline{c_{p,0,0}} \\ \overline{c_{p,0,1}} \\ \vdots \\ \overline{c_{p,0,M}} \end{bmatrix} = 0.$$

onde I é a matriz identidade de ordem M .

Portanto, chega-se a um conjunto de $M + 1$ equações advectiva-difusivas bidimensionais:

$$\frac{\partial \overline{c_{p,0,m}}(x, z, t)}{\partial t} + \bar{u} \frac{\partial \overline{c_{p,0,m}}(x, z, t)}{\partial x} = K_z \frac{\partial^2 \overline{c_{p,0,m}}(x, z, t)}{\partial z^2} + K'_z \frac{\partial \overline{c_{p,0,m}}(x, z, t)}{\partial z} - \beta_m^2 K_y \overline{c_{p,0,m}}(x, z, t). \quad (3.25)$$

com $m = 0, 1, \dots, M$.

A solução da equação bidimensional transiente de advecção-difusão é resolvida utilizando a GILTT. Para resolver a equação (3.25), primeiramente é aplicada a transformada de Laplace na variável temporal, t , e usando a condição inicial (3.10), tem-se:

$$\bar{u} \frac{\partial \overline{C_{p,0,m}}(x, z, r)}{\partial x} = K_z \frac{\partial^2 \overline{C_{p,0,m}}(x, z, r)}{\partial z^2} + K'_z \frac{\partial \overline{C_{p,0,m}}(x, z, r)}{\partial z} - \lambda_m^* \overline{C_{p,0,m}}(x, z, r), \quad (3.26)$$

onde $\lambda_m^* = \beta_m^2 K_y + r$, e $\overline{C_{p,0,m}}$ denota a transformada de Laplace na variável t ($\overline{C_{p,0,m}}(x, z, r) = \mathfrak{L}\{\overline{c_{p,0,m}}(x, z, t); t \rightarrow r\}$), e r é complexo.

O problema estacionário (3.26) tem solução bem conhecida utilizando o método GILTT [Wortmann et al., 2005], [Buske, 2008] e [Moreira et al., 2009b]. Seguindo o procedimento adotado nas referências [Wortmann et al., 2005], [Buske, 2008] e [Moreira et al., 2009b], expande-se a concentração em termos das autofunções de um problema de Sturm-Liouville:

$$\overline{c_{p,0,m}}(x, z, r) = \sum_{l=0}^L \overline{c_{p,0,m,l}}(x, r) \psi_l(z), \quad (3.27)$$

cuja solução é $\psi_l(z) = \cos(\alpha_l z)$, onde $\alpha_l = \frac{l\pi}{h}$ (com $l = 0, 1, 2, 3, \dots$) [Özsisik, 1974] representa as autofunções e os respectivos autovalores do problema de Sturm-Liouville associado:

$$\begin{aligned} \psi_l''(z) + \alpha_l^2 \psi_l(z) &= 0, & \text{em } 0 < z < h, \\ \psi_l'(z) &= 0, & z = 0 \text{ e } z = h. \end{aligned}$$

Substituindo a equação (3.27) na (3.26), e recordando que do problema de Sturm-Liouville obtemos $\psi_l''(z) + \alpha_l^2 \psi_l(z) = 0$, ou seja, $\psi_l''(z) = -\alpha_l^2 \psi_l(z)$, tem-se:

$$\begin{aligned} \bar{u} \sum_{l=0}^L \frac{\partial \overline{c_{p,0,m,l}}(x, r)}{\partial x} \psi_l(z) + K_z \sum_{l=0}^L \overline{c_{p,0,m,l}}(x, r) \alpha_l^2 \psi_l(z) - K'_z \sum_{l=0}^L \overline{c_{p,0,m,l}}(x, r) \psi_l'(z) + \\ + \lambda_m^* \sum_{l=0}^L \overline{c_{p,0,m,l}}(x, r) \psi_l(z) = 0. \end{aligned}$$

Aplicando o operador integral $\int_0^h () \psi_j(z) dz$ na equação acima, obtém-se:

$$\sum_{l=0}^L \frac{\partial \overline{c_{p,0,m,l}}(x, r)}{\partial x} \int_0^h \bar{u} \psi_l(z) \psi_j(z) dz + \sum_{l=0}^L \overline{c_{p,0,m,l}}(x, r) \alpha_l^2 \int_0^h K_z \psi_l(z) \psi_j(z) dz +$$

$$-\sum_{l=0}^L \overline{c_{p,0,m,l}}(x,r) \int_0^h K'_z \psi'_l(z) \psi_j(z) dz + \lambda_m^* \sum_{l=0}^L \overline{c_{p,0,m,l}}(x,r) \int_0^h \psi_l(z) \psi_j(z) dz = 0. \quad (3.28)$$

Escrevendo a equação (3.28) em forma matricial, tem-se:

$$BZ'(x,r) + E_m Z(x,r) = 0. \quad (3.29)$$

Onde $Z(x,r)$ é o vetor das componentes $\overline{c_{p,0,m,l}}(x,r)$, e $B = (b_{l,j})$ e $E_m = (e_{l,j})$ as matrizes cujas entradas, respectivamente, são:

$$b_{l,j} = \int_0^h \overline{u} \psi_l(z) \psi_j(z) dz,$$

$$e_{l,j} = \alpha_l^2 \int_0^h K_z \psi_l(z) \psi_j(z) dz - \int_0^h K'_z \psi'_l(z) \psi_j(z) dz + \lambda_m^* \int_0^h \psi_l(z) \psi_j(z) dz.$$

Cabe ressaltar que a equação (3.29) forma um conjunto de $M+1$ ($m = 0, 1, \dots, M$) equações diferenciais ordinárias (EDO's) homogêneas. Para resolver a EDO (3.29) de uma maneira semi-espectral, utiliza-se uma troca de variável em conjunto com o método da Decomposição de Adomian modificado. Inicialmente, reescreve-se a equação (3.29) da seguinte maneira:

$$\frac{d[BZ(x,r)]}{dx} + E_m Z(x,r) + BZ(x,r) - BZ(x,r) = 0, \quad (3.30)$$

e organizando os termos da equação (3.30), tem-se:

$$\frac{d[BZ(x,r)]}{dx} + BZ(x,r) + (E_m - B)Z(x,r) = 0. \quad (3.31)$$

Realiza-se a seguinte troca de variável $W(x,r) = BZ(x,r)$ na equação (3.30), resultando em:

$$\frac{dW}{dx} + W = (B - E_m)Z. \quad (3.32)$$

Para resolver a EDO (3.32), utiliza-se o método da Decomposição de Adomian modificado, expandindo a variável $W(x, r)$ em uma série truncada:

$$W(x, r) = \sum_{p=0}^P W_p(x, r). \quad (3.33)$$

Substitui-se a série (3.33) na equação (3.32) resultando num sistema recursivo de equações diferenciais de primeira ordem com coeficientes constantes, da seguinte forma:

$$\frac{dW_0}{dx} + W_0 = 0, \quad (3.34)$$

para o primeiro termo da expansão em série e:

$$\frac{dW_p}{dx} + W_p = (B - E_m)Z_{p-1}, \quad (3.35)$$

para o termo genérico da expansão (3.33), com $p = 1 : P$. A solução para o primeiro termo é facilmente obtida por separação de variáveis, utilizando-se a condição de fonte para a condição inicial da EDO (3.34). Realiza-se o mesmo procedimento anterior (método 3D-GILLT) na equação (3.11) obtendo $Z(0, r)$:

$$Z(0, r) = \overline{C_{p,0,m,l}}(0, r) = B^{-1} \frac{Q}{r} \psi_j(H_s) Z_m(y_0),$$

e pela troca de variável, segue que $W_0(0, r) = BZ(0, r)$. Portanto, a solução para a equação (3.34) é:

$$W_0(x, r) = W_0(0, r) \exp(-Ix), \quad (3.36)$$

onde I é a matriz identidade de ordem L .

Para obter a solução das equações matriciais (3.35) com $p = 1 : P$, utiliza-se fator

integrante e a condição inicial nula, determinando $W_p(x, r)$:

$$W(x, r) = \sum_{p=0}^P W_p(x, r). \quad (3.37)$$

Assim $W(x, r)$ é conhecido e para determinar $Z(x, r)$, utiliza-se decomposição LU na troca de variável:

$$W(x, r) = BZ(x, r). \quad (3.38)$$

Visto que o vetor $Z(x, r)$ é obtido, a solução para a concentração do poluente dada pela equação (3.38) está bem determinada. Nenhuma aproximação numérica é feita durante a derivação da solução e, assim, a equação (3.27) é exata exceto pelo erro de truncamento. Cabe lembrar que esta solução é válida para qualquer perfil de u , w , K_x e K_z sejam eles constantes ou funções dependentes da altura [Buske, 2004], [Moreira et al., 2005c], [Wortmann et al., 2005].

Uma vez que os coeficientes da solução em série (3.27) estão determinados, há condições de inverter a solução pela transformada de Laplace. Esse procedimento resulta:

$$\overline{c_{p,0,m}}(x, z, t) = \frac{1}{2\pi i} \sum_{l=0}^L \int_0^h \overline{C_{p,0,m,l}}(x, r) \psi_l(z) e^{rt} dr. \quad (3.39)$$

Devido à impossibilidade de determinar as singularidades do integrando que aparece no lado direito da equação acima, não se pode aplicar o Teorema dos Resíduos para avaliar analiticamente a integral. Assim, na sequência será apresentada uma solução aproximada da integral presente na Equação (3.39) usando inversão numérica.

Uma solução aproximada da integral, que aparece na Equação (3.39), pode ser obtida invertendo numericamente a concentração transformada $\overline{C_{p,0,m}}(x, z, r)$ pelo método da quadratura de Gauss-Legendre [Stroud e Secrest, 1966], descrita por:

$$\overline{c_{p,0,m}}(x, z, t) = \sum_{k=0}^K \frac{p_k}{t} a_k \sum_{l=0}^L \overline{C_{p,0,m,l}}\left(x, \frac{p_k}{t}\right) \psi_l(z), \quad (3.40)$$

onde a_k e p_k são os pesos e as raízes da quadratura gaussiana (tabulados em [Stroud e Secrest, 1966]) e K é o número considerado de pontos da quadratura gaussiana.

Uma vez que $\overline{c_{p,0,m}}(x, z, t)$ é conhecida, pode-se escrever a solução ($\overline{c_{p,0}}(x, y, z, t)$) dada pela equação (3.13):

$$\overline{c_{p,0}}(x, y, z, t) = \sum_{m=0}^M \overline{c_{p,0,m}}(x, z, t) Y_m(y). \quad (3.41)$$

As equações (3.18), (3.19) e (3.20) são resolvidas de forma análoga a equação (3.17), para as equações (3.19) e (3.20) há uma pequena alteração na EDO (3.29), pois quando utiliza-se o método 3D-GILTT nessas equações, obtém-se EDO's não homogêneas e com condições de fonte nula. A resolução dessas EDO's são obtidas utilizando a mesma técnica empregada na equação (3.29), portanto, estão bem determinadas as soluções finais para as equações (3.18), (3.19) e (3.20). Logo, os campos de concentrações médias dos poluentes primário e secundário estão bem determinados, uma vez que foram obtidos $\overline{c_p}(x, y, z, t)$ e $\overline{c_s}(x, y, z, t)$.

4 DADOS PARA A APLICAÇÃO E VALIDAÇÃO DO MODELO

Para uma utilização correta dos modelos de transporte e difusão na atmosfera, não se pode prescindir de um estudo sobre suas capacidades de representarem corretamente situações reais. Quando possível, recomenda-se verificar a confiabilidade do modelo utilizado com os dados e os cenários topográficos e meteorológicos típicos da área a ser analisada [Tirabassi, 2005].

Assim, neste capítulo, apresentam-se as parametrizações físicas da camada limite atmosférica encontradas na literatura, índices estatísticos, os dados observados utilizados neste trabalho e os resultados numéricos obtidos com o modelo. Encontra-se neste mesmo capítulo uma análise do comportamento da solução de um modelo tridimensional para diferentes cenários, justificando as escolhas das parametrizações utilizadas para a simulação dos resultados numéricos.

4.1 Parametrizações Físicas da Camada Limite Atmosférica

Para o modelo proposto na seção (3.1), a escolha de uma parametrização da turbulência representa uma decisão fundamental para a modelagem de dispersão de poluentes. Fisicamente, uma parametrização da turbulência é uma aproximação da natureza, no sentido que os modelos matemáticos recebem uma relação aproximada que substitui um termo desconhecido. A confiabilidade dos modelos dependem fortemente da maneira com que esses parâmetros são calculados e relacionados com o entendimento da CLP [Mangia et al., 2002].

Na literatura, encontram-se diversas e variadas formulações para o coeficiente de difusão turbulento vertical [Seinfeld e Pandis, 1997]. A seguir são apresentados os coeficientes de difusão utilizados nas simulações.

- Para a simulação dos resultados numéricos obtidos com o modelo proposto, utilizaram-se as seguintes parametrizações para os coeficientes de difusão turbulentos:

[Degrazia et al., 1997] propuseram as seguintes parametrizações de difusão turbulentas,

derivadas de [Batchelor, 1949], para condições convectivas:

$$K_z = 0,22w_*h \left(\frac{z}{h}\right)^{\frac{1}{3}} \left(1 - \frac{z}{h}\right)^{\frac{1}{3}} \left[1 - e^{-\frac{4z}{h}} - 0,0003e^{\frac{8z}{h}}\right], \quad (4.1)$$

$$K_y = \frac{\sqrt{\pi}\sigma_v}{16(f_m)_v q_v}, \quad (4.2)$$

em que σ_v é o desvio padrão euleriano da velocidade turbulenta longitudinal dado por,

$$\sigma_v^2 = \frac{0,98c_v}{(f_m)_v^{\frac{2}{3}}} \left(\frac{\psi_\epsilon}{q_v}\right)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{z}{h}\right)^{\frac{2}{3}} w_*^2, \quad (4.3)$$

onde $c_v = \alpha_v \alpha_u (2\pi\kappa)^{-2/3}$ com $\alpha_u = 0,5 \pm 0,05$ e $\alpha_v = 4/3$, $(f_m)_v = 0,16$ é a componente vertical da frequência normalizada do pico espectral, $q_v = 4,16\frac{z}{h}$ é a função estabilidade, ψ_ϵ é a função taxa de dissipação molecular expressa por [Hojstrup, 1982] [Caughey, 1982]:

$$\psi_\epsilon^{1/3} = \left[\left(1 - \frac{z}{h}\right)^2 \left(\frac{z}{-L}\right)^{-2/3} + 0,75 \right]^{1/2}. \quad (4.4)$$

- E, para a análise do comportamento da solução de um modelo tridimensional, usou-se as seguintes parametrizações para a simulação dos resultados numéricos:

[Pleim e Chang, 1992] apresentaram os seguintes perfis para o coeficiente de difusão vertical:

Condições convectivas ($h/L \leq -10$), a relação utilizada é:

$$K_z = \kappa w_* z \left(1 - \frac{z}{h}\right). \quad (4.5)$$

Em condições estáveis e neutras ($h/L \geq -10$), a parametrização é dada pela equação:

$$K_z = \frac{\kappa u_* z \left(1 - \frac{z}{h}\right)^2}{\phi_h}, \quad (4.6)$$

onde $\phi_h = 1 + 5(z/L)$ para condições estáveis e $\phi_h = 1$ para condições neutras.

Para a difusividade turbulenta na direção y numa camada limite estável, utilizou-se a seguinte expressão [Degrazia et al., 1996]:

$$K_y = \frac{0,4u_*z}{\phi(z/L)}, \quad (4.7)$$

onde $\phi(z/L) = 0,74(1 - \frac{9z}{L})^{-1/2}$, sendo L o comprimento de Monin-Obukhov e u_* a velocidade de fricção.

E o campo de vento utilizado para todas as simulações, é descrito por uma lei de potência expressa pela seguinte equação [Panofsky e Dutton, 1984]:

$$\frac{\bar{u}}{\bar{u}_1} = \left(\frac{z}{z_1}\right)^\alpha, \quad (4.8)$$

no qual \bar{u} e \bar{u}_1 são as velocidades médias horizontais do vento nas alturas z e z_1 , respectivamente e α é um expoente que está relacionado com a intensidade da turbulência [Irwin, 1979].

4.2 Índices Estatísticos

Para a comparação entre os dados de concentração simulados nos modelos com os dados observados nos dois casos foram utilizados índices estatísticos da literatura. Para a elaboração desta análise estatística, emprega-se um programa desenvolvido por Hanna em 1989 [Hanna, 1989]. Estes índices estatísticos são recomendados para validação e comparação de modelos pela Agência de Proteção Ambiental Americana (USEPA), pela Força Aérea Americana (US Air Force), pelo Instituto Americano do 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.

As notações utilizadas para os índices o e p indicam, respectivamente, as quantidades observadas e previstas, \bar{C} é a concentração de poluentes e σ é o desvio padrão.

Os índices estatísticos aplicados são definidos do seguinte modo:

1. Erro quadrático médio normalizado: $NMSE = \frac{\overline{(C_o - C_p)^2}}{C_o C_p}$

informa sobre todos os desvios entre as concentrações dos modelos e as concentrações

observadas. É uma estatística adimensional e seu valor deve ser o menor possível para um bom modelo.

2. Coeficiente de correlação:
$$\text{COR} = \frac{(\overline{C_o - C_o})(\overline{C_p - C_p})}{\sigma_o \sigma_p}$$

descreve o grau de associação ou concordância entre as variáveis. Para um boa performance o seu valor deve ser 1.

3. Fração de Inclinação:
$$\text{FB} = \frac{\overline{C_o - C_p}}{0,5(\overline{C_o + C_p})}$$

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

4. Desvio fracional padrão:
$$\text{FS} = 2 \frac{\sigma_o - \sigma_p}{\sigma_o + \sigma_p}$$

O valor ótimo é zero.

4.3 Análise do Comportamento da Solução para Diferentes Cenários

Nesta seção, devido a complexidade da solução, ilustra-se o comportamento da solução discutida para a dispersão em diferentes cenários da CLP. Foram utilizados para estas simulações iniciais os coeficientes de difusão desenvolvidos por [Pleim e Chang, 1992] apresentados na seção (4.1) e para o perfil de vento a equação (4.8). Considera-se para tanto a equação de advecção-difusão:

$$\bar{u} \frac{\partial \bar{c}}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial y} \left(K_y \frac{\partial \bar{c}}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(K_z \frac{\partial \bar{c}}{\partial z} \right). \quad (4.9)$$

A solução para a equação (4.9) é obtida através da técnica 3D-GILTT, como proposta no trabalho [Buske et al., 2011d]. A fim de ilustrar o comportamento da solução apresentada em [Buske et al., 2011d], simula-se a dispersão de um poluente na CLA para diferentes cenários e, também, apresentam-se gráficos das concentrações geradas pelo modelo ao nível do solo. Utilizam-se dados do experimento de Copenhagen para a descrição (a saber, $h = 810m$, $w_* = 2,2m/s$, $u_* = 0,7m/s$, $u_{10} = 4,2m/s$ e $z_0 = 0,6m$), bem como dados para representar as diferentes condições de estabilidade conforme disposto na Tabela 4.1

Na Figura 4.1, são apresentados os gráficos das concentrações previstas ao nível do solo para diferentes alturas de fontes e simulou-se as concentrações sob uma condição de es-

tabilidade convectiva ($1/L = -0,01m^{-1}$). Pode-se observar através dos gráficos que, quanto menor for a altura da fonte mais próximo da fonte se encontrará o pico de concentração ao nível do solo, por exemplo, para uma fonte de altura $H_s = 0,1h$ o poluente atinge sua máxima concentração ao nível do solo na distância de $X^* \approx 0,1$, já para uma fonte com altura de $H_s = 0,25h$ a concentração máxima é atingida a uma distância (X^*) de 0,25 aproximadamente. Além disso, percebe-se que em locais mais afastados da fonte a concentração tende a se homogeneizar em toda a camada limite planetária.

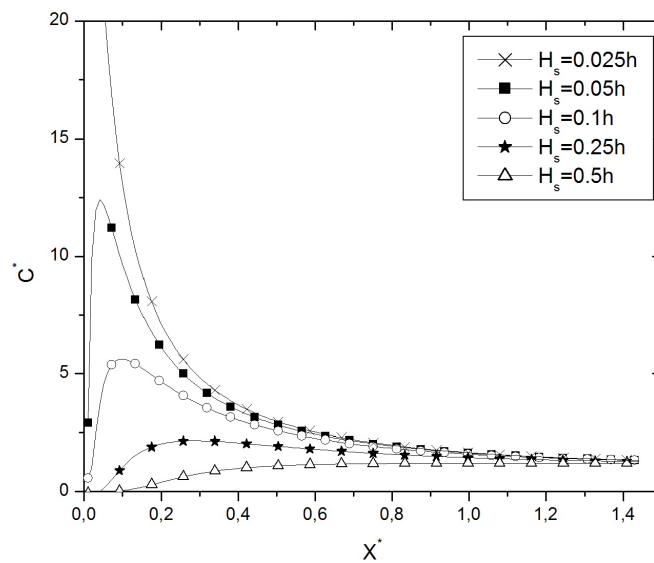


Figura 4.1: Concentração predita ao nível do solo pela solução tridimensional para diferentes alturas de fontes em condições convectivas ($1/L = -0,01m^{-1}$).

Já na Figura 4.2, apresenta-se a influência da turbulência atmosférica nas concentrações geradas pelo modelo. Os gráficos da Figura 4.2 representam a concentração adimensional em função da distância adimensional para uma fonte com altura $H_s = 0,1h$, para cinco cenários meteorológicos diferentes (os valores do expoente do perfil de potência do vento α e o comprimento de *Monin-Obukhov* inverso ($1/L$) para os diferentes cenários meteorológicos são expostos na Tabela 4.1). Os graficos mostram que para cenários instáveis os picos de concentrações são atingidos próximos a fonte e a medida que afasta-se a concentração do poluente diminui devido a presença de turbilhões (condição instável) que fazem com que o poluente se disperse mais rapidamente. Já para cenários estáveis os picos de concentrações

são atingidos a distâncias mais afastadas da fonte e percebe-se uma demora na dispersão do poluente na CLA.

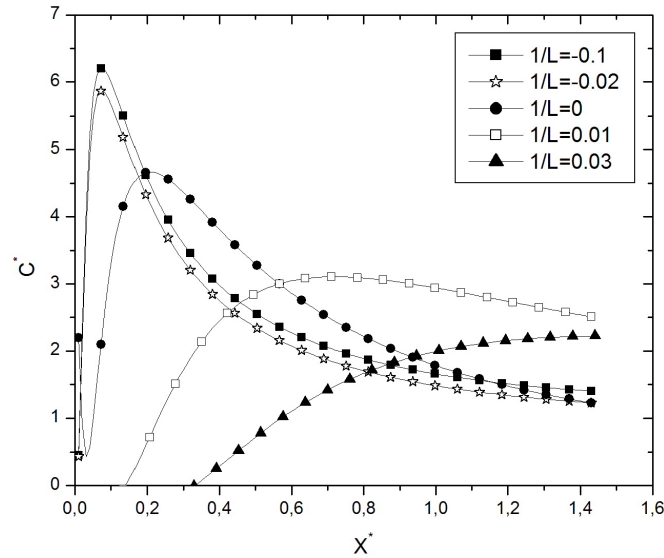


Figura 4.2: Concentração adimensional ($C^* = cuh^2/Q$) em função da distância adimensional ($X^* = xu_*/uh$) da fonte ($H_s = 0, 1h$) para cinco cenários meteorológicos diferentes.

Tabela 4.1: Valores do expoente do perfil de potência do vento (α) e o comprimento de *Monin-Obukhov* inverso ($1/L$) para diferentes cenários meteorológicos.

Cenário	α	$1/L(m^{-1})$
Instável	0,07	-0,10
Instável	0,1	-0,02
Neutro	0,15	0
Estável	0,35	0,01
Estável	0,55	0,03

A seguir, na Figura 4.3, verifica-se o comportamento da concentração adimensional em função da altura adimensional para as seguintes distâncias da fonte $X^* = 0,07$, $X^* = 0,15$ e $X^* = 0,25$, esta análise foi feita para quatro alturas de fontes ($H_s = 0,05h$; $0,1h$; $0,25h$ e $0,5h$). Os resultados foram gerados sob condição de estabilidade convectiva ($1/L = -0,01m^{-1}$). Observa-se através dos gráficos na Figura 4.3 que as distribuições das concentrações na camada limite planetária seguem uma distribuição semelhante à distribuição gaussiana e que os picos dessas distribuições encontram-se nas alturas das fontes.

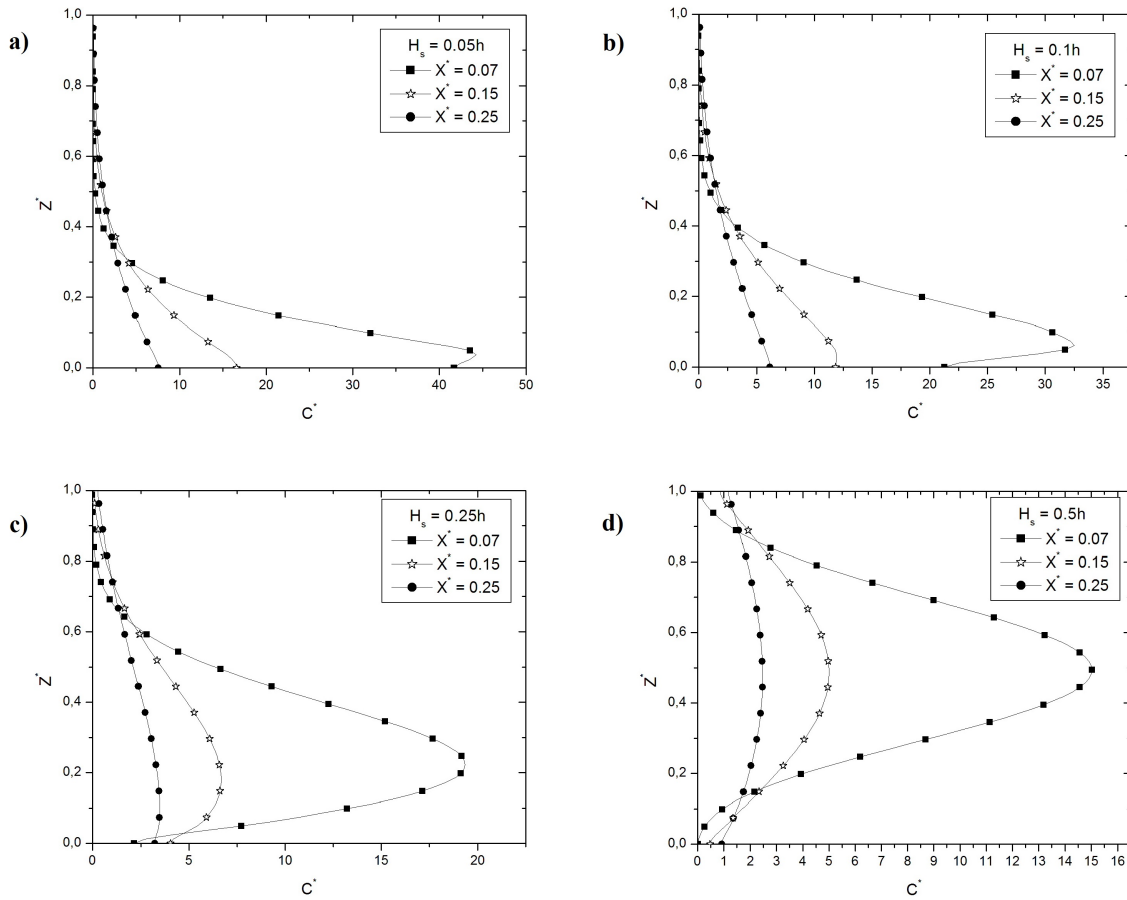


Figura 4.3: Altura adimensional ($Z^* = z/h$) versus Concentração adimensional tridimensional ($C^* = cuh^2/Q$) em condições convectivas ($1/L = -0,01m^{-1}$) para três distâncias adimensionais ($X^* = xw_*/uh$) e quatro alturas de fontes ($H_s = 0,05h$; $0,1h$; $0,25h$ e $0,5h$).

Nas Figuras 4.4a e 4.5, mostram-se os níveis de concentração do poluente no plano XY ao nível do solo, percebe-se que o valor máximo de concentração fica próximo de $X^* = 0,2$ e $Y^* = 0$. E pela Figura 4.4b observa-se que para o experimento considerado a turbulência em y é homogênea, pois os resultados aqui obtidos são similares aos obtidos via GILTTG [Buske et al., 2011a].

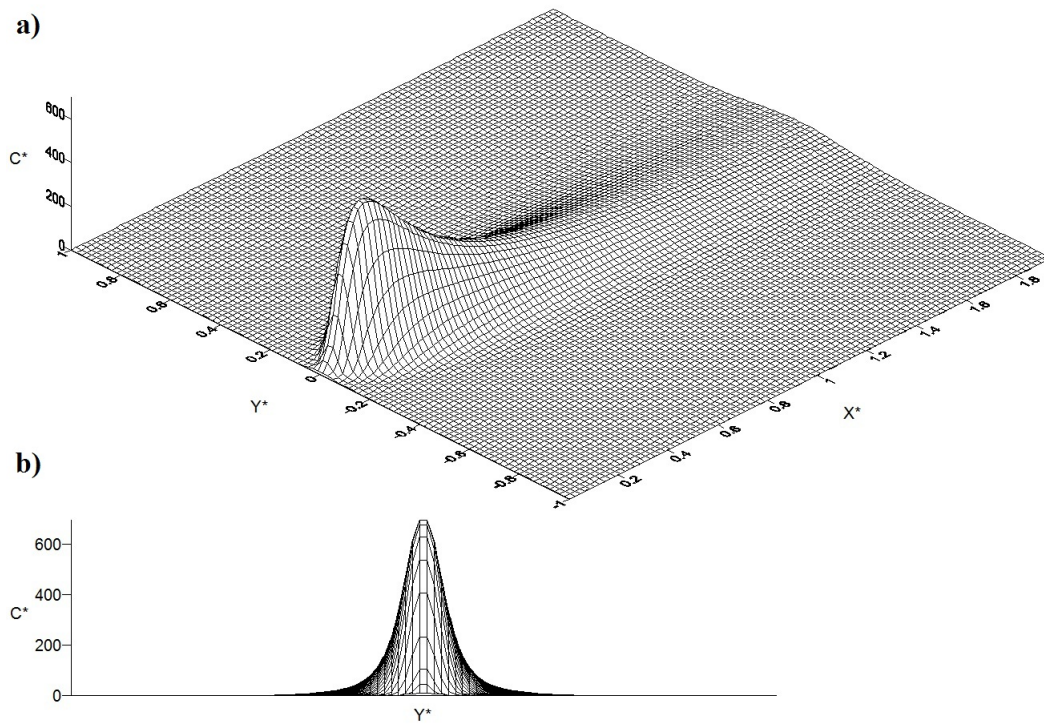


Figura 4.4: a) Concentração no plano horizontal XY ao nível solo no formato 3D. b) Concentração (C^*) em função da distância Y^* .

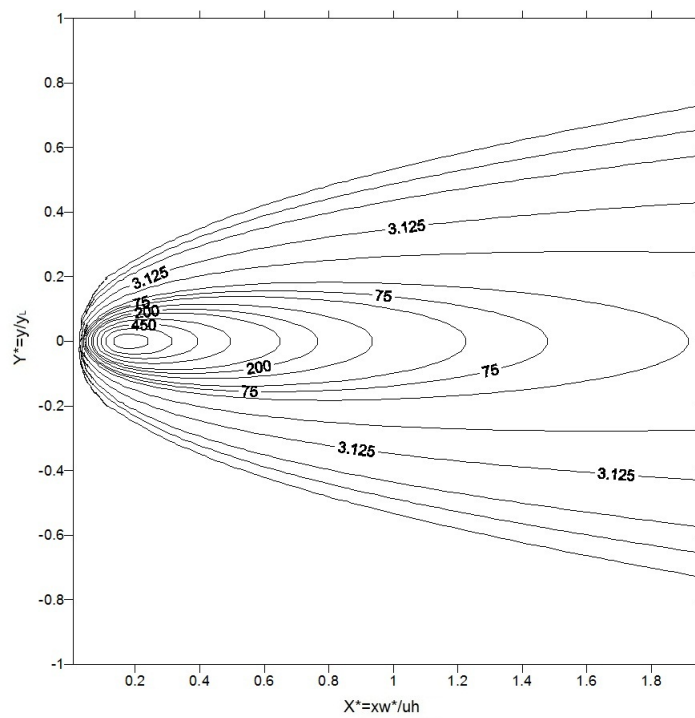


Figura 4.5: Concentração predita no plano horizontal XY ao nível solo (ng/m^3).

Pelos resultados apresentados nessa seção, pode-se observar que o modelo apresenta os resultados esperados para descrever a dispersão de poluentes na atmosfera.

Nas próximas seções, apresentam-se as descrições dos dados observados e os resultados numéricos e estatísticos obtidos com o modelo utilizando a abordagem analítica proposta neste trabalho, para dois casos. O código computacional para obtenção dos resultados foi desenvolvido em linguagem de programação Fortran 90.

4.4 Dados Observados Caso 1: Ozônio na Região Metropolitana de Porto Alegre (RMPA)

A Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler (FEPAM) é uma instituição em que uma das principais funções é avaliar, monitorar e divulgar informações sobre a qualidade ambiental e ela possui uma Estação na RMPA. Em janeiro do ano de 2009, realizou-se um monitoramento da qualidade do ar na RMPA, e essas medições resultaram nas médias das concentrações do Ozônio e Dióxido de Nitrogênio. A localização da Estação de monitoramento de Esteio é representada pelo ponto vermelho na Figura 4.6.



Figura 4.6: Localização da estação de monitoramento em Esteio (FEPAM).

As condições meteorológicas no período de 05 a 09 de janeiro de 2009 esteve sob condições de céu claro e ventos fracos na superfície. A Tabela 4.2 mostra os dados meteorológicos dos dias 05, 06 e 07 de janeiro utilizados no modelo, para obter os resultados

numéricos. Na Tabela 4.2, \bar{u}_r é a velocidade de referência (m/s), u_* representa a velocidade de fricção (m/s), L é o comprimento de *Monin-Obukhov* (m), w_* é a escala de velocidade convectiva vertical (m/s) e h é a altura da CLP (m).

Tabela 4.2: Parâmetros meteorológicos dos dias 05, 06 e 07 de janeiro de 2009 - Estação Esteio [Cuchiara, 2011].

Dia	Hora (h)	\bar{u}_r (ms^{-1})	u_* (ms^{-1})	w_* (ms^{-1})	L (m)	h (m)
5 de janeiro	10	2,00	0,27	0,50	-305	801
	11	2,60	0,35	0,65	-397	1041
	12	1,60	0,21	0,40	-244	641
	13	2,30	0,31	0,58	-351	921
	14	3,20	0,43	0,80	-488	1282
	15	3,40	0,45	0,85	-519	1362
	16	4,20	0,56	1,05	-641	1682
	17	4,60	0,61	1,15	-702	1843
	18	5,70	0,76	1,43	-870	2283
	19	6,00	0,80	1,50	915	2403
	20	4,50	0,60	1,13	687	1803
	21	4,50	0,60	1,13	687	1803
	22	2,80	0,37	0,70	427	1122
23	2,30	0,31	0,58	351	921	
6 de janeiro	0	1,60	0,21	0,40	244	641
	1	0,40	0,05	0,10	61	160
	2	0,30	0,04	0,08	46	120
	3	1,60	0,21	0,40	244	641
	4	1,70	0,23	0,43	259	681
	5	0,30	0,04	0,08	46	120
	6	0,90	0,12	0,23	137	361
	7	0,90	0,12	0,23	137	361
	8	0,20	0,03	0,05	-31	80
	9	2,20	0,29	0,55	-336	881
	10	1,90	0,25	0,48	-290	761
	11	1,50	0,20	0,38	-229	601
	12	2,20	0,29	0,55	-336	881
	13	2,70	0,36	0,68	-412	1082
	14	1,90	0,25	0,48	-290	761
	15	1,10	0,15	0,28	-168	441
	16	1,10	0,15	0,28	-168	441
	17	2,50	0,33	0,63	-381	1001
	18	4,70	0,63	1,18	-717	1883
	19	5,70	0,76	1,43	870	2283
	20	3,10	0,41	0,78	473	1242
	21	3,10	0,41	0,78	473	1242
	22	2,00	0,27	0,50	305	801
23	2,20	0,29	0,55	336	881	
7 de janeiro	0	1,40	0,19	0,35	214	561
	1	0,40	0,05	0,10	61	160
	2	1,50	0,20	0,38	229	601
	3	0,10	0,01	0,03	15	40
	4	0,70	0,09	0,18	107	280
	5	0,40	0,05	0,10	61	160
	6	0,50	0,07	0,13	76	200
7	0,40	0,05	0,10	61	160	

Os dados meteorológicos apresentados na Tabela 4.2 são calculados por equações obtidas na literatura. O comprimento de Monin-Obukhov pode ser escrito como [Zannetti,

1990]:

$$L = -\frac{h}{\kappa} \left(\frac{u_*}{w_*} \right)^3, \quad (4.10)$$

onde κ é a constante de Von-Kármán ($\kappa \approx 0,4$) e $w_* \approx 0,25\bar{u}$ [Briggs, 1992]. A velocidade de fricção u_* é obtida pela expressão $u_* = \frac{k\bar{u}}{\ln(\frac{z_r}{z_0})}$, onde $z_r = 10\text{ m}$ (altura de referência) e \bar{u} é a velocidade do vento. A altura da CLP h é obtida da relação $h = 0,3\frac{u_*}{f_c}$ [Zilitinkevich, 1972] [Zilitinkevich et al., 1999], na qual $f_c = 10^{-4}$ (força de Coriolis).

4.4.1 *Resultados Numéricos*

Para a obtenção das concentrações do poluente, utilizou-se os coeficientes de difusão vertical e lateral (para condições convectivas) descritos pelas equações (4.1) e (4.2), respectivamente. Para o perfil de vento, usou-se o perfil de potência descrito pela equação (4.8). Para as simulações considerou-se uma fonte pontual com uma taxa de emissão de $q = 27979\text{ ton/ano}$ (o cálculo da taxa de emissão é apresentado no trabalho [Cuchiara, 2011]).

Na Tabela 4.3 são apresentados as concentrações simuladas num período de 46 horas. Pode-se observar na Tabela 4.3 e na Figura 4.7, que o modelo conseguiu representar o pico de concentração de ozônio nas primeiras horas de simulação do dia 05 de janeiro, porém o modelo não reproduz tão bem a destruição do ozônio no restante do dia. O modelo mostra que há uma destruição de ozônio, contudo não representa de forma satisfatória. No dia 06 de janeiro, pode-se observar na Figura 4.8 que o modelo consegue representar a evolução da concentração nas primeiras horas do dia, no entanto a partir das 8 horas o modelo não expõe tão bem a evolução da concentração do poluente. E no dia 07 de janeiro, observa-se pelo gráfico de espalhamento da Figura 4.9 uma boa concordância dos resultados obtidos com o modelo apresentado nessa tese e os observados pela FEPAM.

Tabela 4.3: Concentração gerada pelo modelo (\bar{c}_p), concentração observada na estação de Esteio (\bar{c}_o) nos dias 05, 06 e 07 janeiro de 2009.

Dia	Hora (h)	\bar{c}_o ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	\bar{c}_p ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
5 de janeiro	10	45,19	46,17
	11	55,34	56,00
	12	62,24	63,17
	13	67,71	66,10
	14	70,92	67,47
	15	69,88	68,37
	16	59,32	68,91
	17	55,28	69,29
	18	40,56	67,15
	19	33,38	65,51
	20	30,39	63,58
	21	31,98	61,95
	22	28,84	59,69
	23	23,75	57,30
6 de janeiro	0	21,79	54,28
	1	18,11	43,76
	2	12,81	31,44
	3	5,254	29,34
	4	5,375	27,57
	5	1,976	18,53
	6	0,98	15,75
	7	4,325	16,04
	8	16,31	17,08
	9	25,59	17,17
	10	62,02	17,27
	11	51,07	17,38
	12	78,09	17,45
	13	88,09	17,51
	14	82,54	17,58
	15	73,8	17,69
	16	63,67	17,80
	17	59,6	17,85
	18	53,57	17,65
	19	35,41	17,50
	20	33,51	17,21
	21	29,29	16,95
	22	30,34	16,55
23	25,59	16,20	
7 de janeiro	0	17,48	15,68
	1	17,09	13,91
	2	12,7	13,47
	3	6,586	7,25
	4	4,19	6,38
	5	0,98	4,91
	6	0,98	3,79
	7	0,98	2,45

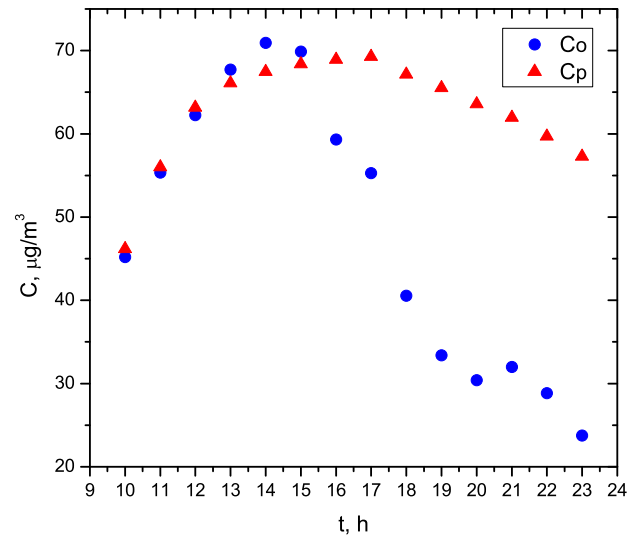


Figura 4.7: Comparação entre as médias das concentrações horárias simuladas e observadas na estação de Esteio (FEPAM), durante o dia 05 do mês de janeiro de 2009.

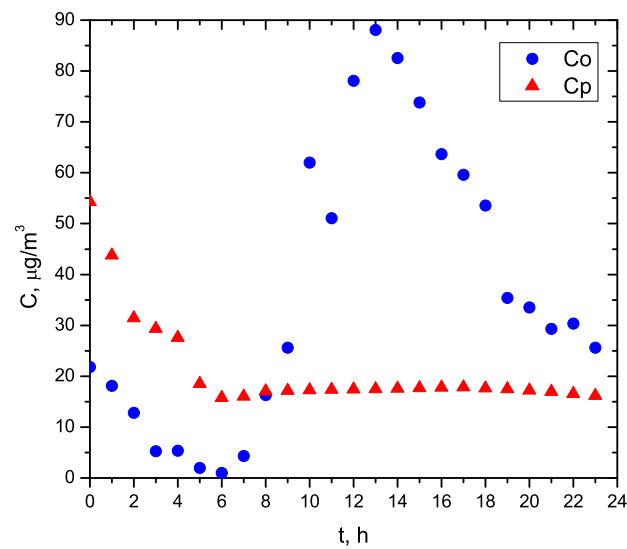


Figura 4.8: Comparação entre as médias das concentrações horárias simuladas e observadas na estação de Esteio (FEPAM), durante o dia 06 do mês de janeiro de 2009.

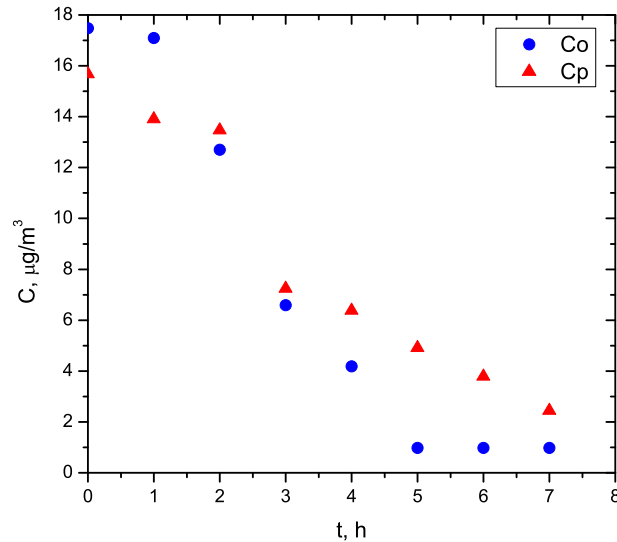


Figura 4.9: Comparação entre as médias das concentrações horárias simuladas e observadas na estação de Esteio (FEPAM), durante o dia 07 do mês de janeiro de 2009.

É importante ressaltar que os resultados encontrados podem ser considerados razoáveis levando em consideração as aproximações feitas para o campo de vento e para a produção e perda do ozônio. O campo de vento utilizado não é uma aproximação satisfatória para a topografia da RMPA. Para um trabalho futuro, pretende-se melhorar estes resultados considerando os valores encontrados para o perfil de vento por códigos de mesoescala, os quais se espera que incorpore as informações da topografia do terreno. Também, pretende-se melhorar a forma de representar a produção e perda do poluente ozônio, visto que a sua formação não se dá apenas por fotólise do NO_2 .

4.5 Dados Observados Caso 2: Dióxido de Enxofre na Região da Usina Termelétrica Presidente Médici

A Usina Termelétrica Presidente Médici é uma importante fonte de energia elétrica da região e utiliza a queima do carvão mineral para geração de energia elétrica. Sua construção aconteceu em duas etapas: na primeira fase da usina construiu-se duas unidades de 63 MW cada e foi inaugurada em 1964 e a segunda etapa começou a ser construída em 1986 com duas unidades de 160 MW cada, totalizando 446 MW. A Figura 4.10 apresenta a imagem da Usina e pode-se observar a torre que emite dióxido de enxofre (SO_2), que resulta

da queima do carvão mineral.



Figura 4.10: Imagem da Usina Termelétrica Presidente Médici [Jalowitzki, 2012].

Esta usina é uma importante fonte de liberação de SO_2 no local. A fonte é contínua e emite poluentes a uma taxa de aproximadamente 0.7 kg/s . O poluente é emitido de uma chaminé de altura 150 m . Os dados meteorológicos foram coletados durante um experimento de campo realizado no inverno de 23 de agosto à 01 de setembro de 1999, em um ponto localizado a 5 km na direção leste da fonte. Os dados obtidos são médias horárias de temperatura, velocidade e direção do vento, valor líquido do fluxo de radiação e umidade relativa. Esses dados podem ser encontrados em [Arbage et al., 2006]. Para a simulação utilizou-se os dados meteorológicos e micrometeorológicos dias 28, 29 e 30 de agosto, presentes na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Médias horárias das variáveis micrometeorológicas dos dias 28, 29 e 30 de agosto de 1999.

Dia	Hora (h)	$u \text{ (m/s)}$	$v \text{ (m/s)}$	$u_* \text{ (m/s)}$	$w_* \text{ (m/s)}$	$h \text{ (m)}$	$L \text{ (m/s)}$
28	8	-0,03	3,11	3,11	0,33	200	-34,86
	9	-0,21	3,81	3,81	0,40	300	-34,83
29	8	-0,02	3,12	3,12	0,43	200	-23,21
	9	1,64	0,69	1,77	0,50	300	-26,05
30	8	1,45	1,34	1,97	0,48	200	-23,96

4.5.1 Resultados Numéricos

Utilizou-se as mesmas parametrizações físicas da camada limite atmosférica do caso 1. Apresentam-se inicialmente, os resultados numéricos que mostram o número de termos

adequados da solução em série (3.15), para alcançar os resultados com uma precisão de 10^{-4} . Para isso, é apresentado a Tabela 4.5 considerando-se, sucessivamente, um, dois, três, quatro e cinco termos na solução em série. Observa-se que a precisão desejada, para o problema resolvido, é atingida com 3 termos da solução em série, para as concentrações geradas com o experimento de Candiota.

Tabela 4.5: Convergência numérica do modelo apresentado nessa tese.

Observação	Número de termos do Método da Decomposição (série (3.15))	$\bar{c}(x, y, z, t)[\mu g/m^3]$
1	μ_1	56,56927
	$\mu_1 + \mu_2$	56,48536
	$\mu_1 + \mu_2 + \mu_3$	56,48529
	$\mu_1 + \mu_2 + \mu_3 + \mu_4$	56,48529
	$\mu_1 + \mu_2 + \mu_3 + \mu_4 + \mu_5$	56,48529
2	μ_1	7,12038
	$\mu_1 + \mu_2$	7,12890
	$\mu_1 + \mu_2 + \mu_3$	7,12890
	$\mu_1 + \mu_2 + \mu_3 + \mu_4$	7,12890
	$\mu_1 + \mu_2 + \mu_3 + \mu_4 + \mu_5$	7,12890
3	μ_1	107,56257
	$\mu_1 + \mu_2$	107,43300
	$\mu_1 + \mu_2 + \mu_3$	107,43290
	$\mu_1 + \mu_2 + \mu_3 + \mu_4$	107,43290
	$\mu_1 + \mu_2 + \mu_3 + \mu_4 + \mu_5$	107,43290
4	μ_1	7,85755
	$\mu_1 + \mu_2$	7,85756
	$\mu_1 + \mu_2 + \mu_3$	7,85756
	$\mu_1 + \mu_2 + \mu_3 + \mu_4$	7,85756
	$\mu_1 + \mu_2 + \mu_3 + \mu_4 + \mu_5$	7,85756
5	μ_1	112,09137
	$\mu_1 + \mu_2$	111,93925
	$\mu_1 + \mu_2 + \mu_3$	111,93911
	$\mu_1 + \mu_2 + \mu_3 + \mu_4$	111,93911
	$\mu_1 + \mu_2 + \mu_3 + \mu_4 + \mu_5$	111,93911

Na Figura 4.11, $C_{p,1}$ e $C_{p,2}$ representam as concentrações médias geradas pelo modelo com e sem reação fotoquímica do poluente, respectivamente e (C_o) é a concentração observada. Na análise do gráfico de espalhamento Figura 4.11, quanto mais próximos estiverem os pontos da reta central, melhores os resultados. Percebe-se uma melhora, embora pequena, nos resultados do modelo com reação fotoquímica em relação aos encontrados na literatura [Arbage et al., 2006].

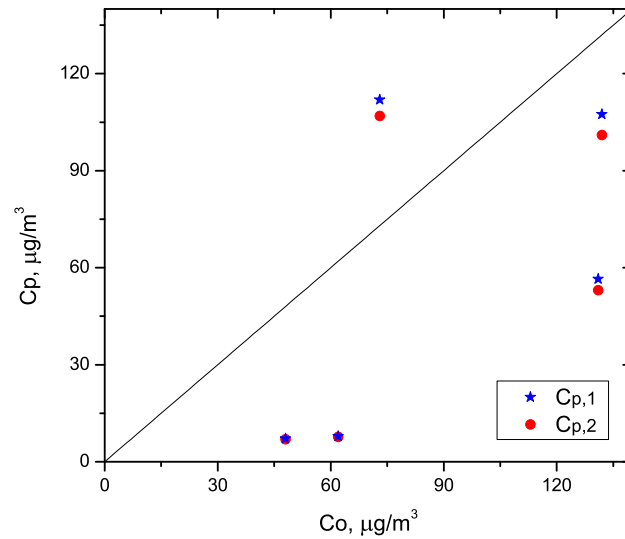


Figura 4.11: Gráfico de espalhamento dos modelos com reação fotoquímica ($C_{p,1}$) e sem reação fotoquímica ($C_{p,2}$).

A Tabela 4.6 apresenta os resultados dos índices estatísticos, pode-se observar que as concentrações preditas pelo modelo que considera a reação fotoquímica do poluente tiveram uma pequena melhora nos índices estatísticos, pois se aproximaram um pouco mais dos valores ideais.

Tabela 4.6: Avaliação estatística dos modelos.

Modelo	NMSE	COR	FB	FS
Com reação fotoquímica	0,47	0,572	0,421	-0,254
Sem reação fotoquímica	0,52	0,563	0,472	-0,199

Em ambas as aplicações, deve-se salientar que os resultados encontrados podem ser considerados aceitáveis, levando em consideração a aproximação feita para o cálculo da taxa de fotólise das reações fotoquímicas. Pretende-se, para trabalhos futuros, melhorar os cálculos das frequências de fotólises e a intensidade de radiação que atinge a CLP através da equação de transferência radiativa. Também, deseja-se buscar experimentos mais adequados, para melhor validar este modelo.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

O modelo apresentado neste trabalho utilizou a abordagem euleriana para determinar os campos de concentração do poluente fotoquímico na CLP. Para o problema de fechamento da equação de advecção-difusão utilizou-se a teoria de que o fluxo turbulento de concentração seja proporcional à magnitude do gradiente de concentração média (teoria K). Ainda que a teoria K tenha seus limites intrínsecos, comparações de dados experimentais com previsões obtidas por esta abordagem têm demonstrado que existem cenários nos quais esses limites não se manifestam significativamente. Utiliza-se essa argumentação, juntamente com a sua simplicidade computacional, para realizar as simulações com base nessa teoria.

Visto que a teoria K depende fortemente da parametrização do coeficiente de difusão, considerando a estrutura turbulenta da CLP nos seus respectivos regimes, foram escolhidas parametrizações para o coeficiente de difusão com base na análise do comportamento da solução apresentada na seção (4.3) e nos parâmetros micrometeorológicos que foram extraídos dos dados experimentais. A aproximação proposta aqui para a determinação do coeficiente de difusão é baseada na teoria de difusão estatística de Taylor e em propriedades espectrais da turbulência. A hipótese de um espectro de turbulência contínuo e variâncias permite que a parametrização seja contínua em todas as elevações.

Neste trabalho, é apresentada uma representação analítica para a equação de advecção-difusão-reação utilizando uma ideia modificada do método clássico da Decomposição desenvolvido por Adomian e o método 3D-GILTT. O caráter da solução fornece uma dependência explícita dos parâmetros físicos do problema e permite fazer uma melhor avaliação da validade do modelo físico. A solução apresentada é analítica exceto pelo truncamento dos somatórios, a inversa de Laplace no tempo e a discretização dos coeficientes turbulentos. Para o conhecimento dos autores esta é a primeira vez que uma solução deste tipo é apresentada na literatura.

No modelo proposto, consideraram-se reações fotoquímicas de poluentes na atmosfera com o objetivo de melhorar a previsão e o entendimento da dispersão destes na camada limite planetária. Os resultados obtidos mostraram-se satisfatórios, reforçando a necessidade dos modelos de dispersão incluírem informações das interações dos poluentes com o

meio onde se difunde, uma vez que os modelos analíticos da literatura não consideram as reações sofridas ao serem lançados na atmosfera.

A presente tese também mostra que o modelo apresentado é capaz de simular não somente o transporte e dispersão de poluentes, mas também a função de compostos secundários por reações fotoquímicas. A aplicação do modelo em poluentes que se formam na atmosfera por meio de reações fotoquímicas, mostrou uma boa concordância entre as concentrações observadas e aquelas calculadas pelo método proposto.

Para trabalhos futuros, sugere-se melhorias do modelo procurando outras condições de estabilidade e parametrizações da turbulência. Em relação aos valores das frequências de fotólises e da intensidade de radiação que atinge a CLP, propõe-se utilizar a equação de transferência radiativa com a finalidade de obter uma maior precisão desses cálculos. Deve-se seguir com este trabalho inserindo a análise para outros poluentes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Adomian, G. A Review of the Decomposition Method in Applied Mathematics, **Journal of Mathematical Analysis and Applications**, vol. 135, pp. 501–544, 1988.

Adomian, G. **Solving frontier problem of physics: the decomposition method**. Kluwer, 1994.

Adomian, G. Solution of coupled nonlinear partial differential equations by decomposition, **Computers and Mathematics with Applications**, vol. 31, pp. 117–120, 1996.

Afonssi, D., **Dispersão lagrangeana na camada limite planetária**. Tópicos em turbulência e modelagem da dispersão de poluentes na camada limite planetária, Organizadores: D. M. Moreira; J. C. Carvalho e M. T. Vilhena, Porto Alegre, 2005.

Ahmed, S. G. A Numerical Algorithm for Solving Advection–Diffusion Equation with Constant and Variable Coefficients, **The Open Numerical Methods Journal**, vol. 4, pp. 1–7, 2012.

Alves, L. S., Cotta, R. M., e Pontes, J. Stability analysis of natural convection in porous cavities through integral transforms, **International Journal of Heat and Mass Transfer**, vol. 45, pp. 1185–1195, 2002.

Arbage, M. C. A., Degrazia, G. A., e Moraes, O. L. L. Simulação euleriana da dispersão local da pluma de poluente atmosférico de Candiota–RS, **Revista Brasileira de Meteorologia**, vol. 21, pp. 153–160, 2006.

Arya, P. A review of the theoretical bases of short–range atmospheric dispersion and air quality models, **Proc. Indian Natn Sci. Acad.**, vol. 69A, pp. 709–724, 2003.

Arya, S. P. **Air pollution meteorology and dispersion**. Oxford University Press, New York, 1999.

Baird, C. **Química ambiental**. Bookman, Porto Alegre, 2 edition, 2002.

Barad, M. Project Prairie Grass, A Field Program In Diffusion, **Geophysical Research**, vol. I (59), pp. 299, 1958a.

Barad, M. Project Prairie Grass, A Field Program In Diffusion, **Geophysical Research**, vol. II (59), pp. 218, 1958b.

Baraldi, A., Campos, H., Quadros, R. S., e Buske, D. Simulação da dispersão de poluentes com reações químicas na atmosfera pela técnica da transformada integral, **Revista Ciência e Natura**, vol. 1, pp. 45–48, 2009.

Batchelor, G. K., **Diffusion in a field of homogeneous turbulence, Eulerian analysis**, pages 437–450. Australian Journal of Scientific Research 2, 1949.

Bencovitz, C. M., Schwartz, S. E., Jensen, M. P., e Miller, M. A. Attribution of modeled atmospheric sulfate and SO₂ in the Northern hemisphere for June–July 1997, **Atmospheric Chemistry Physics**, vol. 6, pp. 4723–4738, 2006.

Berlyand, M. **Contemporary problems of atmospheric diffusion and pollution of the atmosphere**. Translated version by NERC, USEPA, Raleigh, NC, USA, 1975.

Blackadar, A. K. **Turbulence and diffusion in the atmosphere: lectures in Environmental Sciences**. Springer–Verlag, 1997.

Briggs, G. A. Plume dispersion in the convective boundary layer. Part II: analyses of CONDORS field experimental data, **Journal of Applied Meteorology**, vol. 32, pp. 1388–1425, 1992.

Brown, M. J., Arya, S. P., e Snyder, W. Plume descriptors from a non–Gaussian concentration model, **Atmospheric Environment**, vol. 31, pp. 183–189, 1997.

Buligon, L., Moreira, D. M., e Vilhena, M. T. Uma solução semi–analítica da dispersão de poluentes com a equação do telégrafo e fluxo contra–gradiente, **Revista Brasileira de Meteorologia**, vol. 21, pp. 77–85, 2006.

Buske, D. **Solução analítica da equação de difusão–advecção pelo método GILTT aplicada à dispersão de poluentes atmosféricos**, Dissertação de mestrado, Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, UFRGS, Porto Alegre, 2004.

Buske, D. **Solução GILTT bidimensional em geometria cartesiana: Simulação da dispersão de poluentes na atmosfera**, Tese de doutorado, Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, UFRGS, Porto Alegre, 2008.

Buske, D., Moreira, D., e Vilhena, M. Three–dimensional simulation of radioactive pollutant in the atmosphere from nuclear power plant, **Brazilian Congress of Thermal Engineering and Sciences**, 2008a.

Buske, D., Quadros, R., Vilhena, M., Bodmann, B., e Tirabassi, T. A solution for pollutant dispersion in atmosphere considering nonlocal closure of the turbulent diffusion, **International Conference on Integral Methods in Science and Engineering**, 2014.

Buske, D., Quadros, R., Vilhena, M., e Moreira, D. Simulação analítica da dispersão analítica de poluentes atmosféricos tridimensional, **Revista Ciência e Natura**, pages 29–32, 2009a.

Buske, D., Vilhena, M., Bodmann, B., Segatto, C. F., e Tirabassi, T. A general advection–diffusion model for radioactive substance dispersion released from nuclear power plants, **International Conference on Mathematics and Computational Methods Applied to Nuclear Science and Engineering**, 2011a.

Buske, D., Vilhena, M., e Moreira, D. A 3D analytical solution of the advection–diffusion equation applied to pollutant dispersion in atmosphere, **Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica**, 2009b.

Buske, D., Vilhena, M. T., Bodmann, B., e Tirabassi, T., **Analytical Model for Air Pollution in the Atmospheric Boundary Layer**, volume 1, pages 39–58. Air Pollution–Book 1, Organized by: M. Khare, 2012a.

Buske, D., Vilhena, M. T., Moreira, D. M., e Bodmann, B., **An analytical solution for the steady–state two–dimensional diffusion–advection–deposition model by the GILTT approach**, pages 27–36. Integral Methods in Science and Engineering: Techniques and Applications, Organized by: C. Constanda; S. Potapenko, Birkhauser, Boston, 2008b.

Buske, D., Vilhena, M. T., Moreira, D. M., e Brauer, C. R. The GILTT solution for the Tritium dispersion simulation in the PBL from the ANGRA I nuclear power plant, **Proceedings of the International Youth Nuclear Congress, Stockholm, Sweden and Olkiluoto, Finland**, 2006.

Buske, D., Vilhena, M. T., Moreira, D. M., e Tirabassi, T. An analytical solution of the advection–diffusion equation considering non–local turbulence closure, **Environmental Fluid Mechanics**, vol. 7, pp. 43–54, 2007a.

Buske, D., Vilhena, M. T., Moreira, D. M., e Tirabassi, T. Simulation of pollutant dispersion for low wind conditions in stable and convective planetary boundary layer, **Atmospheric Environment**, vol. 41, pp. 5496–5501, 2007b.

Buske, D., Vilhena, M. T., Moreira, D. M., e 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**, volume 2, pages 33–40. Integral Methods in Science and Engineering: Techniques and Applications, Organized by: C. Constanda; M. E. Pèrez, Birkhauser, Boston, 2010.

Buske, D., Vilhena, M. T., Segatto, C. F., e Quadros, R. S., **A General Analytical Solution of the Advection–Diffusion Equation for Fickian Closure**, volume 1, pages 25–34. Integral Methods in Science and Engineering: Techniques and Applications, Organized by: C. Constanda; P. Harris, Birkhauser, Boston, 2011b.

Buske, D., Vilhena, M. T., Tirabassi, T., e Bodmann, B. Air pollution steady–state advection–diffusion equation: the general three–dimensional solution, **Journal of Environmental Protection**, vol. 4, pp. 1–10, 2012b.

Buske, D., Vilhena, M. T., Tirabassi, T., Quadros, R., e Segatto, C. F. Modelo analítico tridimensional de dispersão de poluentes na camada limite atmosférica, **Revista Ciência e Natura**, vol. 1, pp. 115–118, 2011c.

Buske, D., Vilhena, M. T., Tirabassi, T., Quadros, R., e Segatto, C. F. Modelo analítico tridimensional de dispersão de poluentes na camada limite atmosférica, **Revista Ciência e Natura**, vol. 1, 2011d.

Caliari, M., Vianello, M., e Bergamaschi, L. The LEM exponential integrator for advection–diffusion–reaction equations, **Journal of Computational and Applied Mathematics**, vol. 210, pp. 56–63, 2007.

Carvalho, D. L. **Um estudo numérico da dispersão de poluentes na camada limite convectiva**, Dissertação de mestrado, Mestrado em Meteorologia, USP, 1996.

Carvalho, J. C., Degrazia, G., Anfossi, D., e Castelli, S. T. Simulação da dispersão de poluentes na camada limite planetária utilizando um sistema de modelos, **Revista Ciência e Natura**, vol. 1, pp. 9–43, 2000.

Catalano, G. D. An analytical solution to the turbulent diffusion equation with mean vertical wind, **Southeastern Sem. Thermal**, pages 143–151, 1982.

Cataldi, M., Margalho, M., Velloso, M., e Pimentel, L. Estudo do transporte de poluentes na região da camada de superfície sob diversas condições de estabilidade atmosférica, **Proceedings do XI Congresso Brasileiro de Meteorologia**, vol. 1, pp. 2890–2899, 2000.

Caughey, S. J., **Diffusion in the convective boundary layer**. Atmospheric Turbulence and Air Pollution Modelling, Edited by F.T.M. Nieuwstadt and H. Van Dop, Reidel, Boston, 1982.

Cheroto, S., Mikhailov, M. D., Kakaç, S., e Cotta, R. M. Periodic laminar forced convection: solution via symbolic computation and integral transforms, **International Journal of Thermal Sciences**, vol. 38, pp. 613–621, 1999.

Codina, R. Comparison of some finite element methods for solving the diffusion–reaction equation, **Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering**, pages 185–210, 1998.

Costa, C., Vilhena, M. T., Moreira, D. M., e Tirabassi, T. Semi–analytical solution of the steady three–dimensional advection–diffusion equation in the planetary boundary layer, **Atmospheric Environment**, vol. 40(29), pp. 5659–5669, 2006.

Costa, C. P., Tirabassi, T., e Vilhena, M. T., **A Closed–Form Formulation for Pollutant Dispersion in the Atmosphere**, volume 2, pages 141–150. Integral Methods in Science and Engineering: Computational Methods, Organized by: C. Constanda; M. E. Pèrez, Birkhauser, Boston, 2010.

Costa, C. P., Tirabassi, T., Vilhena, M. T., e Moreira, D. M. A general formulation for pollutant dispersion in the atmosphere, **Journal of Engineering Mathematics**, vol. 74, pp. 159–173, 2012.

Cotta, R. e Mikhaylov, M. **Heat Conduction Lumped Analysis, Integral Transforms, Symbolic Computation**. John Wiley & Sons, Baffins Lane, Chichester, England, 1997.

Cotta, R. M. **Integral transforms in computational heat and fluid flow**. CRC Press, Boca Raton, Florida, 1993.

Cotta, R. M. e Barros, F. P. J. Integral transforms for three–dimensional steady turbulent dispersion in rivers and channels, **Applied Mathematical Modelling**, vol. 31, pp. 2719–2732, 2007.

Courant, R. e Hilbert, D. **Methods of Mathematical Physics**. John Wiley & Sons, 1989.

Cuchiara, G. C. **Modelagem da Poluição do Ar por Reações Fotoquímicas Associada à Fontes Veiculares na Região Metropolitana de Porto Alegre**, Dissertação de mestrado, Programa de Pós Graduação em Meteorologia – UFPel, Pelotas, 2011.

Dang, Q. A. e Ehrhardt, M. Adequate numerical solution of air pollution problems by positive difference schemes on unbounded domains, **Mathematical and Computer Modelling**, vol. 44, pp. 834 – 856, 2006.

Degrazia, G. A., Moreira, D. M., e Vilhena, M. T. Derivation of an eddy diffusivity depending on source distance for vertically inhomogeneous turbulence in a convective boundary layer, **Journal of Applied Meteorology**, pages 1233–1240, 2001.

Degrazia, G. A., Velho, H. F. C., e Carvalho, J. C. Nonlocal exchange coefficients for the convective boundary layer derived from spectral properties, **Contributions to Atmospheric Physics**, pages 57–64, 1997.

Degrazia, G. A., Vilhena, M. T., e Moraes, O. L. L. An Algebraic Expression for the Eddy Diffusivities in the Stable Boundary Layer: A Description of Near–Source Diffusion, **Il Nuovo Cimento**, vol. 19C, 1996.

Demuth, C. A. Contribution to the analytical steady solution of the diffusion equation for line sources, **Atmospheric Environment**, vol. 12, pp. 1255–1258, 1978.

Doran, J. C. e Horst, T. W. An evaluation of Gaussian plume depletion models with dual–tracer field measurements, **Atmospheric Environment**, vol. 19, pp. 939–951, 1985.

Eugene, Y. Application of the decomposition to the solution of the reaction connection diffusion equation, **Applied Mathematics and Computation**, vol. 56, pp. 1–27, 1993.

Fernando, H. J. **Procedimentos numéricos para a solução das equações da advecção, difusão e advecção–difusão pelo método das diferenças finitas**, Tese de doutorado, Programas de Pós Graduação de Engenharia, UFRJ, 2004.

Finlayson-Pitts, B. J. e Pitts, J. N. Tropospheric air pollution ozone, airborne toxics, polycyclic aromatic hydrocarbons and particles, **Science**, vol. 276, pp. 1045–1052, 1997.

Finlayson-Pitts, B. J. e Pitts, J. N. **Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications**. Academic Press, 2000.

Fisher, B. A. The long range transport of sulphur dioxide, **Atmospheric Environment**, vol. 9, pp. 1063–1070, 1975.

Giavati, R., Flocchini, R. G., e Cahill, T. A. Modeling Sulfur Dioxide concentrations in MT. Rainer area during prevent, **Atmospheric Environment**, vol. 30, pp. 255–267, 1996.

Gonçalves, G. A., Quadros, R. S., e Buske, D. An analytical formulation for pollutant dispersion simulation in the atmospheric boundary layer, **Journal of Environmental Protection**, vol. 4, pp. 57–64, 2013.

Gryning, S., Holtslag, A., Irwing, J., e Silversten, B. Applied dispersion modelling based on meteorological scaling parameters, **Atmospheric Environment**, vol. 21(1), pp. 79–89, 1987.

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

Guerrero, J. S. P., Pimentel, L. C. G., Oliveira-Júnior, J. F., Heilbron Filho, P. F. L., e Ulke, A. G. A unified analytical solution of the steady-state atmospheric diffusion equation, **Atmospheric Environment**, vol. 55, pp. 201–212, 2012.

Hanna, S. e Paine, R. J. Hibrid plume dispersion model (HPDM) development and evaluation, **Journal of Applied Meteorology**, vol. 28, pp. 206–224, 1989.

Hanna, S. R. Confidence limit for air quality models as estimated by bootstrap and jackknife resampling methods, **Atmospheric Environment**, vol. 23, pp. 1385–1395, 1989.

Hauke, G. A simple subgrid scale stabilized method for the advection–diffusion–reaction equation, **Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering**, pages 2925–2947, 2002.

Hauke, G. e Olivares, A. G. Variational subgrid scale formulations for the advection–diffusion–reaction equation, **Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering**, pages 6847–6865, 2001.

Hojstrup, J. Velocity spectra in the unstable boundary layer, **Journal of Atmospheric Sciences**, vol. 39, pp. 2239–2248, 1982.

Houston, P., Schwab, C., e Süli, E. Discontinuous hp–Finite Element Methods for Advection–Diffusion–Reaction Problems, **Society for Industrial and Applied Mathematics Journal**, vol. 39, pp. 2133–2163, 2002.

Hundsdoerfer, W. **Numerical Solution of advection–diffusion–reaction equations**, Dissertação de mestrado, Thomas Stieltjes Institute, Amsterdam, 2000.

Iqbal, M. **An Introduction to Solar Radiation**. AP, Vancouver, 1983.

Irwin, J. S. A theoretical variation of the wind profile power–low exponent as a function of surface roughness and stability, **Atmospheric Environment**, vol. 13, pp. 191–194, 1979.

Jacobson, M. Z. **Fundamentals of Atmospheric Modeling**. Cambridge University Press, 2 edition, 2005.

Jalowitzki, M., **Compromisso Consciente**, <http://compromissoconsciente.blogspot.com.br/2012/07/quem-vai-parar-as-usinas-de-carvao-de.html>, 2012. Acessado em: 02/02/2016.

Kennedy, C. A. e Carpenter, M. Additive Runge–Kutta schemes for convection–diffusion–reaction equations, **Applied Numerical Mathematics**, pages 139–181, 2003.

Lakshminarayananachari, K., Sudheer Pai, K. L., Siddalinga Prasad, M., e Pandurangappa, C. Advection–Diffusion numerical model of air pollutants emitted from an urban area source with removal mechanisms by considering point source on the boundary, **IJAIEEM**, vol. 2, pp. 251–268, 2013.

Lamb, R. G. A numerical study of dispersion from a elevated point source in the convective planetary boundary layer, **Atmospheric Environment**, vol. 12, pp. 1297–1304, 1978.

Lin, J. S. e Hildeman, L. M. A. A generalized mathematical scheme to analitically solve the atmospheric diffusion equation with dry deposition, **Atmospheric Environment**, vol. 31, pp. 59–71, 1997.

Liu, C., Szecsody, J., Zachara, J., e Ball, W. Use of the generalized integral transform method for solving equations of solute transport in porous media, **Advances in Water Resources**, vol. 23, pp. 483–492, 2000.

Lohmann, U., Salzen, K., McFarlane, N., Leighton, H., e Feitchter, J. Tropospheric sulfur cycle in the Canadian general circulation model, **Journal of Geophysical Research**, vol. 104, pp. 26833–26859, 1999.

Magno, R. N., Macêdo, E. N., e Quaresma, J. N. Solutions for the internal boundary layer equations in simultaneously developing flow os power–law fluids within parallel plates channels, **Chemical Engineering Journal**, vol. 87, pp. 339–350, 2002.

Mangia, C., Moreira, D. M., Schipa, I., Degrazia, G. A., Tirabassi, T., e Rizza, U. Evaluation of a new eddy diffusivity parametrisation from turbulent eulerian spectra in different stability conditions, **Atmospheric Environment**, vol. 36, pp. 67–76, 2002.

McEwan, M. J. e Phillips, L. F. **Chemistry of the Atmosphere**. Edward Arnold, New Zealand, 1975.

Mélières, M. A. e Maréchal, C. **Climate Change: Past, Present and Future**. CRDP de l’Académie de Grenoble, Grenoble, 2010.

Mikhaylov, M. e Özisik. **Ünified Analysis and Solutions of Heat and Mass Diffusion**. John Wiley & Sons, New York, 1984.

Moreira, D., Vilhena, M. T., Soares, P. M. M., e Dorado, R. M. Tritium dispersion simulation in the atmosphere by the integral transform technique using micrometeorological parameters generated by large eddy simulation, **International Journal of Nuclear Energy Science and Technology**, vol. 5, pp. 11–24, 2010a.

Moreira, D. M., Carvalho, J. C., e Tirabassi, T. Plume dispersion simulation in low wind conditions in stable and convective boundary layers, **Atmospheric Environment**, vol. 39(20), pp. 3643–3650, 2005a.

Moreira, D. M., Ferreira Neto, P. V., e Carvalho, J. C. Analytical solution of the Eulerian dispersion equation for nonstationary conditions: development and evaluation, **Environmental Modelling and Software**, vol. 20, pp. 1159–1165, 2005b.

Moreira, D. M., Vilhena, M. T., e Buske, D., **On the GILTT Formulation for Pollutant Dispersion Simulation in the Atmospheric Boundary Layer**, volume 1, pages 179–202. Air Pollution and Turbulence: Modeling and Applications, Organized by: D. Moreira; M. Vilhena, CRC Press, Boca Raton – Flórida, 2009a.

Moreira, D. M., Vilhena, M. T., Buske, D., e Tirabassi, T. The GILTT solution of the advection–diffusion equation for an inhomogeneous and nonstationary PBL, **Atmospheric Environment**, vol. 40, pp. 3186–3194, 2006a.

Moreira, D. M., Vilhena, M. T., Buske, D., e Tirabassi, T. The state-of-art of the GILTT method to simulate pollutant dispersion in the atmosphere, **Atmospheric Research**, vol. 92, pp. 1–17, 2009b.

Moreira, D. M., Vilhena, M. T., e Carvalho, C. Tritium dispersion simulation in the atmosphere from ANGRA I Nuclear Power Plant, **International Journal of Nuclear Energy Science and Technology**, vol. 3, pp. 118–130, 2007.

Moreira, D. M., Vilhena, M. T., Carvalho, C., e Degrazia, G. A. Analytical solution of the advection–diffusion equation with nonlocal closure of the turbulent diffusion, **Environmental Modelling and Software**, vol. 20(10), pp. 1347–1351, 2004.

Moreira, D. M., Vilhena, M. T., Tirabassi, T., Buske, D., e Costa, C. P. Comparison between analytical models to simulate pollutant dispersion in the atmosphere, **International Journal of Environment and Waste Management**, vol. 6, pp. 327–344, 2010b.

Moreira, D. M., Vilhena, M. T., Tirabassi, T., Buske, D., e Cotta, R. M. Near source atmospheric pollutant dispersion using the new GILTT method, **Atmospheric Environment**, vol. 39, pp. 6289–6294, 2005c.

Moreira, D. M., Vilhena, M. T., Tirabassi, T., e Carvalho, C. A semi-analytical model for the Tritium dispersion simulation in the PBL from the ANGRA I nuclear power plant, **Ecological Modelling**, vol. 189(3–4), pp. 413–424, 2005d.

Moreira, D. M., Vilhena, M. T., Tirabassi, T., Costa, C., e Bodmann, B. Simulation of pollutant dispersion in atmosphere by the Laplace transform: the ADMM approach, **Water, Air and Soil Pollution**, vol. 177, pp. 411–439, 2006b.

Moreira, M. A. **Fundamentos do Sensoriamento Remoto e metodologias de aplicação**. UFV, Viçosa, 2 edition, 2003.

Nieuwstadt, F. T. M. An analytical solution of the time–dependent, one–dimensional diffusion equation in the atmospheric boundary layer, **Atmospheric Environment**, vol. 14, pp. 1361–1364, 1980.

Nieuwstadt, F. T. M. e Haan, B. J. An analytical solution of the one-dimensional diffusion equation in a non-stationary boundary layer with an application to inversion rise fumigation, **Atmospheric Environment**, vol. 15, pp. 845–851, 1981.

Nieuwstadt, F. T. M. e Van Ulden, A. P. A numerical study on the vertical dispersion of passive contaminants from a continuous source in the atmospheric surface layer, **Atmospheric Environment**, vol. 12, pp. 2119–2124, 1978.

Oliveira, R. E. **Análise da dispersão de contaminantes em rios e canais pela técnica da transformada integral**, Dissertação de mestrado, Programa de Pós Graduação em Modelagem Matemática – UFPel, Pelotas, 2015.

Özisik, M. **Heat Conduction**. John Wiley & Sons, New York, 2 edition, 1974.

Panofsky, H. A. e Dutton, J. A. **Atmospheric Turbulence**. John Wiley & Sons, New York, 1984.

Pasquill, F. e Smith, F. B. **Atmospheric Diffusion**. Halsted Press, New York, 3 edition, 1983.

Pereira, L. M., Guerrero, J. S., Brazão, N., e Cotta, R. M. Compressible flow and heat transfer in ultracentrifuges hybrid analysis via integral transforms, **International Journal of Heat and Mass Transfer**, vol. 45, pp. 99–112, 2002.

Petersen, C., Villhena, M., Moreira, D., e Carvalho, J. C. Simulação da dispersão de tritium em Angra I utilizando o modelo ADMM e o MM5, **International Nuclear Atlantic Conference**, 2005.

Pfister, G., Baumgartner, D., Maderbacher, R., e Putz, E. Aircraft measurements of photolysis rate coefficients for ozone and nitrogen dioxide under cloudy conditions, **Atmospheric Environment**, vol. 34, pp. 4019–4029, 2000.

Pleim, J. E. e Chang, J. S. A Non-Local Closure Model for Vertical Mixing in the Convective Boundary Layer, **Atmospheric Environment**, vol. 26A, pp. 965–981, 1992.

Ponalagusamy, R. e 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**, vol. 1, pp. 339–349, 1993.

Ribeiro, M., Cataldi, M., Guerrero, J., e Pimentel, L. Estudo da dispersão de poluentes na atmosfera via transformação integral, **Proceedings do XI Congresso Brasileiro de Meteorologia**, vol. 1, pp. 2969–2975, 2000.

Ribeiro, M., Ferreira, M., Guerrero, J., e Pimentel, L. Efeito do mecanismo de reação química sobre o transporte de contaminantes na região da camada limite atmosférica, **Proceedings do XII Congresso Brasileiro de Meteorologia**, 2002a.

Ribeiro, N. F. P., Machado, N. T., Macêdo, E. N., e Quaresma, J. N. N. Integral transform approach in chemically reacting non-Newtonian flows, **International Communications in Heat and Mass Transfer**, vol. 29, pp. 601–610, 2002b.

Rizza, U., Buske, D., Bodmann, B., e Vilhena, M. T. An advection–diffusion model for radioactive substance dispersion released from the Fukushima–Daiichi nuclear power plant, **Revista Ciência e Natura**, vol. 1, pp. 91–94, 2011.

Roberts, O. F. T. The teorical scattering of smoke in a turbulent atmosphere, **Proceedings of the Royal Society of London**, vol. 104, pp. 640–648, 1923.

Rounds, W. Solutions of the two–dimensional diffusion equation, **American Geophysical Union**, vol. 36, pp. 395–405, 1955.

Rudek, H. K., Moortgat, G. K., Sander, R., e Sorensen, R. The MPI–Mainz UV/VIS Spectral Atlas of Gaseous Molecules of Atmospheric Interest, **Earth System Science Data**, pages 365–373, 2013.

Sagendorf, J. F. e Dickson, C. R., 1974, Diffusion under low wind–speed, inversion conditions. Technical Memorandum ERL ARL–52, U. S. National Oceanics and Atmospheric Administration.

Savović, S. e Djordjevich, A. Finite difference solution of the one–dimensional advection–diffusion equation with variable coefficients in semi–infinite media, **International Journal of Heat and Mass Transfer**, vol. 55, pp. 4291–4294, 2012.

Schirmer, W. N. e Lisboa, H. M. Química da atmosfera: Constituintes naturais, poluentes e suas reações, **Tecno–lógica**, vol. 12, pp. 37–46, 2008.

Schlatter, T. W. Atmospheric Composition and Vertical Structure, **Environmental Impact and Manufacturing**, pages 1–53, 2009.

Schuch, D., Weymar, G. J., Furtado, I., Quadros, R. S., e Buske, D. Simulação da dispersão de poluentes na camada limite atmosférica incluindo o efeito da deposição seca no solo, **Revista Ciência e Natura**, vol. 1, pp. 127–130, 2011.

Schuch, D. A. **Simulação de dispersão de poluentes na atmosfera pela técnica de transformada integral para uma fonte arbitrária**, Dissertação de mestrado, Programa de Pós Graduação em Meteorologia – UFPel, Pelotas, 2011.

Schwarzenbach, R. P., Gschwend, P. M., e Imboden, D. M. **Environmental Organic Chemistry**. John Wiley & Sons, New Jersey, 2003.

Scriven, R. A. e Fisher, B. A. The long range transport of airborne material and its removal by deposition and washout – II – The efect of turbulent diffusion, **Atmospheric Environment**, vol. 9, pp. 59–69, 1975.

Seinfeld, J. H. e Pandis, S. N. **Atmospheric chemistry and physics of air pollution**. John Wiley & Sons, New York, 1997.

Sethi, D. S. Photo–Oxidation of Sulfur Dioxide, **Air Pollution Control Association**, pages 418–420, 1971.

Sharan, M., Singh, M. P., e Yadav, A. K. A mathematical model for the dispersion in low winds with eddy diffusivities as linear functions of downwind distance, **Atmospheric Environment**, vol. 30, pp. 1137–1145, 1996a.

Sharan, M., Singh, M. P., Yadav, A. K., Agarwal, P., e Nigam, S. A mathematical model for dispersion of air pollutants in low winds conditions, **Atmospheric Environment**, vol. 30, pp. 1209–1220, 1996b.

Sharan, M., Yadav, A. K., e Modani, M. Simulation of short-range diffusion experiment in low wind convective conditions, **Atmospheric Environment**, vol. 36, pp. 1901–1906, 2002.

Shetter, R. E. e. a. Photolysis frequency of NO₂: Measurement and modeling during the International Photolysis Frequency Measurement and Modeling Intercomparison (IP-MMI), **Geophysical Research**, 2003.

Siversten, B. e Böhler, T., 1985, Verification of dispersion estimates using tracer data. NILU Report TR 19/85, The Norwegian Institute for Air Research, Lilleström, Norway.

Smith, F. B., 1957a, Convection–diffusion processes below a stable layer. Technical Report 1048, Meteorological Research Committee, London.

Smith, F. B. The diffusion of smoke from a continuous elevated point source into a turbulent atmosphere, **Journal of Fluid Mechanics**, vol. 2, pp. 49–76, 1957b.

Storch, R. e Pimentel, L. Desenvolvimento de um modelo euleriano de dispersão de poluentes atmosféricos via GITT e modelos algébricos para os fluxos turbulentos, **Revista Ciência e Natura**, pages 103–106, 2003.

Storch, R. e Pimentel, L. Atmospheric dispersion simulation via generalized integral transform technique and sign–count method, **Revista Ciência e Natura**, pages 277–280, 2005.

Stroud, A. H. e Secrest, D. **Gaussian quadrature formulas**. Englewood Cliffs, N. J., Prentice Hall Inc., 1966.

Stull, R. B. **An Introduction to Boundary Layer Meteorology**. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holanda, 1988.

Thekaekara, M. P. Solar Energy Monitor in Space, **Symposium Solar Radiation Measurements and Instrumentation**, 1973.

Thongmoon, M. e McKibbin, R. A Comparison of Some Numerical Methods for the Advection–Diffusion Equation, **Res. Lett. Inf. Math. Sci.**, vol. 10, pp. 49–62, 2006.

Tirabassi, T., **Dispersão euleriana na camada limite planetária**. Tópicos em turbulência e modelagem da dispersão de poluentes na camada limite planetária, Organizadores: D. M. Moreira; J. C. Carvalho e M. T. Vilhena, Porto Alegre, 2005.

Tirabassi, T., Buske, D., Moreira, D. M., e Vilhena, M. T. A two–dimensional solution of the advection–diffusion equation with dry deposition to the ground, **Journal of Applied Meteorology and Climatology**, vol. 47, pp. 2096–2104, 2008.

Tirabassi, T. e Rizza, U. An analytical model for a screen evaluation of the environmental impact from a single point source, **II Nuovo Cimento**, vol. 15c, pp. 181–190, 1992.

Tirabassi, T. e Rizza, U. An air pollution model for complex terrain, **Proceeding of Air Pollution conference, Monterrey, México**, pages 149–156, 1993.

Tirabassi, T. e Rizza, U. A practical model for the dispersion of skewed puffs, **Journal of Applied Meteorology**, vol. 34, pp. 989–993, 1995.

Tirabassi, T., Tagliazucca, M., e Paggi, P. A climatological model of dispersion in an inhomogeneous boundary layer, **Atmospheric Environment**, vol. 23, pp. 857–862, 1989.

Tirabassi, T., Tagliazucca, M., e Zannetti, P. A non-Gaussian plume dispersion model: description and evaluation against tracer measurements, **JAPCA**, vol. 36, pp. 592–596, 1986.

Tirabassi, T., Tiesi, A., Buske, D., Vilhena, M. T., e 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**, vol. 43, pp. 2221–2227, 2009.

Van Ulden, A. P. Simple estimates for vertical diffusion from sources near ground, **Atmospheric Environment**, vol. 12, pp. 2125–2129, 1978.

Velloso, M., Barbarioli, A., Guerrero, J., e Pimentel, L. Desenvolvimento de um modelo computacional para estudo do efeito do mecanismo de deposição sobre a dispersão de poluentes atmosféricos, **Revista Ciência e Natura**, pages 25–28, 2003.

Velloso, M. F., Storch, R. B., Perez Guerrero, J. S., e Pimentel, L. C. Estudo do transporte de poluentes na camada limite atmosférica a partir de dois modelos algébricos para o coeficiente de difusão turbulenta e transformação integral, **Proceedings do XIII Congresso Brasileiro de Meteorologia**, 2004.

Venzke, C., Costa, C. P., e Pergher, R. Resolução analítica da equação de difusão–advecção considerando o termo de contragradiente aplicado à dispersão de poluentes na atmosfera, **Revista Ciência e Natura**, vol. 1, pp. 115–118, 2013.

Vilhena, M., Rizza, U., Degrazia, G., Mangia, C., Moreira, D., e Tirabassi, T. An analytical air pollution model: Development and evaluation, **Contributions to Atmospheric Physics**, vol. 71, pp. 315–320, 1998.

Vilhena, M. T., Bodmann, B., Rizza, U., e Buske, D., **On an analytical model for the radioactive contaminant release in the atmosphere from nuclear power plants**, volume 1, pages 1–20. Nuclear Power, Organized by: W. Ahmed, 2012a.

Vilhena, M. T., Buske, D., Degrazia, G. A., e Quadros, R. S. An analytical model with temporal variable eddy diffusivity applied to contaminant dispersion in the atmospheric boundary layer, **Physica A: Statistical Mechanics and its Applications**, vol. 391, pp. 2576–2584, 2012b.

Vilhena, M. T., Costa, C. P., Moreira, D. M., e Tirabassi, T. A semi-analytical solution for the three-dimensional advection–diffusion equation considering non-local turbulence closure, **Atmospheric Research**, vol. 1, pp. 63–69, 2008.

Web, **Wikipédia, Lista de Modelos Atmosféricos de Dispersão**, http://en.wikipedia.org/wiki/List_of_atmospheric_dispersion_models, 2015. Acessado em: 21/04/2016.

Weymar, G., Furtado, I., Buske, D., e Quadros, R. Solução de um modelo bidimensional para dispersão de contaminantes em rios e canais, **Proceedings of the IX ERMAC**, 2010.

Weymar, G. J. **Simulação analítica da dispersão de substâncias radioativas liberadas na atmosfera por usinas nucleares pelo método GILTT**, Dissertação de mestrado, Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica – UFRGS, Porto Alegre, 2012.

Weymar, G. J., Bodmann, B., Buske, D., Carvalho, J. C., e Vilhena, M. Solução analítica para um modelo de dispersão de poluentes com reação fotoquímica na camada limite atmosférica, **IX Workshop Brasileiro de Micrometeorologia**, 2015.

Wortmann, S., Vilhena, M. T., Moreira, D., e Buske, D. A new analytical approach to simulate the pollutant dispersion in the PBL, **Atmospheric Environment**, vol. 39, pp. 2171–2178, 2005.

Yeh, G. e Huang, C. Three-dimensional air pollutant modelling in the lower atmosphere, **Boundary-Layer Meteorology**, vol. 9, pp. 381–390, 1975.

Yoo, K. Y. e Raichura, R. C. A model for dispersion and deposition of radioisotopes on the convective planetary layer, **Progress in Nuclear Energy**, vol. 31, pp. 253–272, 1997.

Zannetti, P. **Air Pollution Modelling**. Computational Mechanics Publications, Southampton, 1990.

Zhang, M. Transport and transformation of sulfur compounds over east Asia during the TRACE-P and ACE-Asia campaigns, **Atmospheric Environment**, vol. 38, pp. 6947–6959, 2004.

Zilitinkevich, S. S. On the determination of the height of the Ekman boundary layer, **Boundary-Layer Meteorology**, vol. 3, pp. 141–145, 1972.

Zilitinkevich, S. S., Gryanik, V. M., Lykossov, V. N., e Mironov, D. V. Third-order transport and nonlocal turbulence closures for convective boundary layers, **Journal of Atmospheric Sciences**, vol. 56, pp. 3463–3477, 1999.

APÊNDICE A

MÉTODO CLÁSSICO DA DECOMPOSIÇÃO DE ADOMIAN

O método da Decomposição de Adomian é de grande interesse, pois tem sido aplicado em diferentes tipos de problemas para obter soluções. O método pode ser aplicado, por exemplo, a problemas de valor de contorno, a equações algébricas e equações diferenciais parciais. Tem-se interesse nesse método, pois fornece a solução numa série que converge rapidamente e com componentes que são facilmente calculadas.

A grande vantagem do método é que ele pode ser aplicado em todos tipos de equações diferenciais e integrais, lineares ou não-lineares, homogêneas ou não-homogêneas e com coeficientes constantes ou variáveis. Outra grande utilidade do método é sua capacidade de reduzir significativamente a dificuldade dos cálculos, mantendo a alta precisão da solução numérica.

A seguir, apresenta-se uma aplicação do método da Decomposição de Adomian num sistema de equações diferenciais:

Considerando o sistema de equações diferenciais ordinárias:

$$\begin{aligned}
 y_1' &= f_1(y_1, y_2, \dots, y_m) + g_1 \\
 y_2' &= f_2(y_1, y_2, \dots, y_m) + g_2, \\
 &\vdots \\
 y_m' &= f_m(y_1, y_2, \dots, y_m) + g_m
 \end{aligned}
 \tag{A.1}$$

que pode ser escrito na forma compacta:

$$y_k' = f_k(y_1, y_2, \dots, y_m) + g_k \tag{A.2}$$

para $k = 1 : m$, onde f_k são funções não-lineares e g_k são funções conhecidas. Procuram-se soluções y_1, y_2, \dots, y_m que satisfaçam o sistema de equações (A.2).

Assumindo que para qualquer g_k o sistema (A.2) possua somente uma solução, aplica-se o método da Decomposição de Adomian Adomian [1994], Adomian [1988] no sis-

tema (A.2), ficando com:

$$Ly_k = N_k(y_1, y_2, \dots, y_m) + g_k \quad (\text{A.3})$$

para $k = 1 : m$, onde $L = \frac{d}{dt}$ é um operador linear e $N_k(y_1, y_2, \dots, y_m) = f_k(y_1, y_2, \dots, y_m)$ são operadores não lineares. Aplicando em ambos os lados de (A.3) o operador inverso de L , que nesse caso é dado por $L^{-1}[\cdot] = \int_0^t [\cdot] dt$, tem-se:

$$y_k = y_k(0) + L^{-1}N_k(y_1, y_2, \dots, y_m) + L^{-1}g_k \quad (\text{A.4})$$

para $k = 1 : m$, na qual $y_k(0)$ é a condição inicial da equação (A.1). O método clássico da decomposição de Adomian consiste em aproximar a solução (A.4) por uma série infinita da forma:

$$y_k = \sum_{j=0}^{\infty} y_{k,j} \quad (\text{A.5})$$

para $k = 1 : m$, decompor o operador não linear N_k como:

$$N_k(y_1, y_2, \dots, y_m) = \sum_{j=0}^{\infty} A_{k,j} \quad (\text{A.6})$$

para $k = 1 : m$, na qual $A_{k,j}$ são polinômios de y_1, y_2, \dots, y_m (A.7), chamados de Polinômios de Adomian Adomian [1988].

$$A_{k,j} = \frac{1}{j!} \left[\frac{d^j}{d\lambda^j} N_k \left(\sum_{k=0}^j y_k \lambda^k \right) \right] \Big|_{\lambda=0} \quad (\text{A.7})$$

Substituindo (A.5) e (A.6) em (A.4) obtém-se:

$$\sum_{j=0}^{\infty} y_{k,j} = y_k(0) + L^{-1} \sum_{j=0}^{\infty} A_{k,j} + L^{-1}g_k \quad (\text{A.8})$$

para $k = 1 : m$. Então, escolhendo o primeiro sistema, conforme Adomian Adomian [1994]

como:

$$y_{k0} = y_k(0) + L^{-1}g_k \quad (\text{A.9})$$

para $k = 1 : m$ e para os demais sistemas recursivos até uma ordem de truncamento como:

$$y_{k(j+1)} = L^{-1}A_{kj} \quad (\text{A.10})$$

para $k = 1 : m$. Tem-se assim definido um procedimento iterativo, conhecido como método clássico da Decomposição de Adomian.

ANEXO A

Validating a Closed Form Advection-Diffusion Solution by Experiments: Tritium Dispersion after Emission from the Brazilian Angra Dos Reis Nuclear Power Plant

Artigo publicado no Integral Methods in Science and Engineering: Progress in Numerical and Analytic Techniques, como capítulo de livro (páginas 385-397) no ano de 2013.

Chapter 26

Validating a Closed Form Advection–Diffusion Solution by Experiments: Tritium Dispersion after Emission from the Brazilian Angra Dos Reis Nuclear Power Plant

G.J. Weymar, D. Buske, M.T. Vilhena, and B.E.J. Bodmann

26.1 Introduction

As one of the consequences of the last two nuclear accidents (Chernobyl in 1986 and Fukushima in 2011), nuclear safety regulations have progressively improved. One crucial issue for safety control, emergency plans and related actions is the knowledge of dispersion of radioactive substances in the planetary boundary layer. While monitoring procedures are a standard routine by the controlled release of Tritium, predicting dispersion of this substance is still a challenge, especially if a rugged orography is present, such as the environment around the Brazilian nuclear power plant Angra dos Reis. Although, there are available program platforms, that allow to simulate dispersion processes, their underlying models are frequently too simple, frequently based on simple Gaussian models, so that distributions for specific scenarios may only be attained by tuning the simulations according to certain experimental findings instead of predicting them.

The present work is one contribution in a larger program, that has the intention to determine general closed form solutions that allow to match a variety of meteorological conditions based on phenomenological approaches for turbulence. A generally accepted deterministic model makes use of Fickian closure and leads thus to an advection-diffusion model for dispersion processes. A well established

G.J. Weymar
Federal University of Rio Grande do Sul, RS, Brazil,
e-mail: guicefetrs@gmail.com

D. Buske
Federal University of Pelotas, RS, Brazil,
e-mail: daniela.buske@ufpel.edu.br M.T. Vilhena
Federal University of Rio Grande do Sul, RS, Brazil,
e-mail: vilhena@math.ufrgs.br

B.E.J. Bodmann
Federal University of Rio Grande do Sul, RS, Brazil,
e-mail: bardo.bodmann@ufrgs.br

method that solves the equation in closed form is based on spectral theory and integral transform, also known as GILTT (see [BuEtA111, BuEtA112, MoEtA109, MoViBu09, ViEtA112]). The equation has to be complemented by a known wind profile, which is usually determined using experimental meteorological data and the micro-meteorological parameters are calculated from empirical equations established in the literature.

The closed form solution is then applied to the complete set of experiments of the Angra campaign using the associated meteorological conditions. From the comparison of expectation values and measured values the solution is validated and checked for adequacy. Also some comparisons to other approaches are presented.

26.2 The Advection–Diffusion Approach

Upon developing a mathematical dispersion model one typically faces various problems. First one has to identify a differential equation that shall represent the model or the underlying physical law. Once the law/model is accepted as the fundamental equation one challenges the task of solving the equation in many cases approximately and analyze the error of approximation and numerical errors in order to validate its prediction against experimental data. Experimental data of a stochastic process typically spread around average values, i.e. are distributed according to probability distributions. Hence, the model shall within certain limits reproduce the experimental findings. However, the fundamental equation is already a simplification so that deviations may occur which in general have their origin in a model error superimposed by numerical or approximation based errors. In case of a genuine convergence criterion one may pin down the error analysis essentially to a model validation. Since in general convergence is handled by heuristic convergence criteria, a model validation is not obvious.

For a time dependent regime considered in the present work, we assume that the associated advection–diffusion equation adequately describes such a dispersion process, which we test by comparison to other methods in order to pin down computational errors and finally analyze for model adequacy. In this line we show with the present discussion, that our analytical approach does not only yield a solution for the three-dimensional advection–diffusion equation but predicts tracer concentrations closer to observed values compared to other approaches from the literature, which is also manifest in better statistical coefficients.

Approaches to the advection–diffusion problem are not new in the literature; they are either based on numerical schemes, stochastic simulations or (semi-)analytical methods, as shown in a selection of articles (see [ScFi75], [De78], [NiDe81], [Ti89], [ShSiYa96], [LiHi97]). Note that in these works all solutions are valid for scenarios with strong restrictions with respect to their specific wind and vertical eddy diffusivity profiles. A more general approach, the ADMM (Advection Diffusion Multi-layer Method) approach solves the two-dimensional advection–diffusion equation with variable wind profile and eddy diffusivity coefficient [MoEtA106]. The main

idea here relies on the discretization of the atmospheric boundary layer in a multi-layer domain, assuming in each layer that the eddy diffusivity and wind profile take averaged values. The resulting advection–diffusion equation in each layer is then solved by the Laplace Transform technique. The GIADMT method (Generalized Integral Advection–Diffusion Multilayer Technique) [CoEtAl06] is a dimensional extension to the previous work, but again assuming the stepwise approximation for the eddy diffusivity coefficient and wind profile. In this work we improve the solutions of the afore mentioned articles and report on a general analytical solution for the advection–diffusion problem, assuming that eddy diffusivity and wind profiles are arbitrary functions having a continuous dependence on the vertical and longitudinal spatial variables.

Our starting equation is the advection-diffusion equation for the simulation of contaminant or tracer release in the atmospheric boundary layer assuming a Fickian closure for the turbulence. Here, \bar{c} represents the mean concentration of a contaminant (in units of g/m^3) and $\bar{\mathbf{V}} = (\bar{u}, \bar{v}, \bar{w})$ is the mean wind velocity (in m/s) and the domain of interest is a cuboid with $\mathbf{0} \leq \mathbf{r} \leq \mathbf{L}$. Here, the shorthand notation signifies $\mathbf{0} = (0, 0, 0)$ and $\mathbf{L} = (L_x, L_y, h)$, with h is the height of the atmospheric boundary layer in units of m . The emission source is approximated by a point source (hot spot) with constant emission rate Q (in g/s) at position $\mathbf{r}_s = (0, y_0, H_s)$.

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial t} + \bar{\mathbf{V}} \cdot \nabla \bar{c} = \nabla \cdot (\mathbb{K} \cdot \nabla) \bar{c} + S \quad (26.1)$$

In the most general case the diffusion term contains a local and anisotropic (3×3) diffusion coefficient matrix \mathbb{K} , which in the present case we assume to be diagonal $\mathbb{K} = \text{diag}(K_x, K_y, K_z)$. The problem is subject to zero flux Neumann-type boundary conditions on the cuboid bounding surface Γ

$$\mathbb{K} \cdot \nabla \bar{c}|_{\mathbf{r} \in \Gamma} = \mathbf{0}$$

and initial condition (at $t = 0$)

$$\bar{c} = 0 \quad \forall \mathbf{r} = (x, y, z) \neq \mathbf{r}_s.$$

Instead of including an explicit source term into the advection–diffusion equation, a further constant source flux ($\forall t$) constraint is added to the boundary conditions,

$$(\bar{\mathbf{V}} \cdot \hat{\mathbf{x}})|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}_0} \hat{\mathbf{x}} = Q \delta(y - y_0) \delta(z - H_s) \hat{\mathbf{x}},$$

with the unit vector $\hat{\mathbf{x}} = (1, 0, 0)$ and $\mathbf{r}_0 = (0, y, z)$.

26.3 A Closed Form Solution

In this section we first introduce the general formalism to solve a general problem and subsequently reduce the problem to a more specific one, that is solved and compared to experimental findings.

26.3.1 General Procedure

In order to solve the problem (26.1) we reduce the dimensionality by one and thus cast the problem into a form already solved in reference [MoEtAl09]. To this end we apply the integral transform technique in the y variable, and expand the pollutant concentration as

$$\bar{c}(x, y, z, t) = \mathbf{R}^T(x, z, t)\mathbf{Y}(y), \quad (26.2)$$

where $\mathbf{R} = (R_1, R_2, \dots)^T$ and $\mathbf{Y} = (Y_1, Y_2, \dots)^T$ is a vector in the space of orthogonal eigenfunctions, given by $Y_m(y) = \cos(\lambda_m y)$ with eigenvalues $\lambda_m = m\frac{\pi}{L_y}$ for $m = 0, 1, 2, \dots$. For convenience we introduce some shorthand notations, $\bar{\nabla}_2 = (\partial_x, 0, \partial_y)^T$ and $\hat{\partial}_y = (0, \partial_y, 0)^T$, so that equation (26.1) now reads

$$\begin{aligned} & (\partial_t \mathbf{R}^T)\mathbf{Y} + \bar{\mathbf{U}} \left(\bar{\nabla}_2 \mathbf{R}^T \mathbf{Y} + \mathbf{R}^T \hat{\partial}_y \mathbf{Y} \right) \\ &= (\nabla^T \mathbf{K} + (\mathbf{K} \nabla)^T) \left(\bar{\nabla}_2 \mathbf{R}^T \mathbf{Y} + \mathbf{R}^T \hat{\partial}_y \mathbf{Y} \right) \\ &= (\bar{\nabla}_2^T \mathbf{K} + (\mathbf{K} \bar{\nabla}_2)^T) (\bar{\nabla}_2 \mathbf{R}^T \mathbf{Y}) + \left(\hat{\partial}_y^T \mathbf{K} + (\mathbf{K} \hat{\partial}_y)^T \right) (\mathbf{R}^T \hat{\partial}_y \mathbf{Y}). \end{aligned}$$

Applying the integral operator

$$\int_0^{L_y} dy \mathbf{Y}[\mathbf{F}] = \int_0^{L_y} \mathbf{F}^T \wedge \mathbf{Y} dy, \quad (26.3)$$

where \mathbf{F} is an arbitrary function and \wedge signifies the dyadic product, and making use of orthogonality, we rewrite (26.1) as a matrix equation in which the integral terms are

$$\begin{aligned} \mathbf{B}_0 &= \int_0^{L_y} dy \mathbf{Y}[\mathbf{Y}] = \int_0^{L_y} \mathbf{Y}^T \wedge \mathbf{Y} dy, \\ \mathbf{Z} &= \int_0^{L_y} dy \mathbf{Y}[\hat{\partial}_y \mathbf{Y}] = \int_0^{L_y} \hat{\partial}_y \mathbf{Y}^T \wedge \mathbf{Y} dy, \\ \mathbf{W}_1 &= \int_0^{L_y} dy \mathbf{Y}[(\bar{\nabla}_2^T \mathbf{K})(\bar{\nabla}_2 \mathbf{R}^T \mathbf{Y})] = \int_0^{L_y} ((\bar{\nabla}_2^T \mathbf{K})(\bar{\nabla}_2 \mathbf{R}^T \mathbf{Y}))^T \wedge \mathbf{Y} dy, \\ \mathbf{W}_2 &= \int_0^{L_y} dy \mathbf{Y}[(\mathbf{K} \bar{\nabla}_2)^T (\bar{\nabla}_2 \mathbf{R}^T \mathbf{Y})] = \int_0^{L_y} ((\mathbf{K} \bar{\nabla}_2)^T (\bar{\nabla}_2 \mathbf{R}^T \mathbf{Y})) \wedge \mathbf{Y} dy, \\ \mathbf{T}_1 &= \int_0^{L_y} dy \mathbf{Y}[(\hat{\partial}_y^T \mathbf{K})(\hat{\partial}_y \mathbf{Y})] = \int_0^{L_y} ((\hat{\partial}_y^T \mathbf{K})(\hat{\partial}_y \mathbf{Y}))^T \wedge \mathbf{Y} dy, \\ \mathbf{T}_2 &= \int_0^{L_y} dy \mathbf{Y}[(\mathbf{K} \hat{\partial}_y)^T (\hat{\partial}_y \mathbf{Y})] = \int_0^{L_y} ((\mathbf{K} \hat{\partial}_y)^T (\hat{\partial}_y \mathbf{Y})) \wedge \mathbf{Y} dy. \end{aligned}$$

Here, $\mathbf{B}_0 = \frac{L_y}{2} \mathbf{I}$, where \mathbf{I} is the identity, the elements $(\mathbf{Z})_{mn} = \frac{2}{1-n^2/m^2} \delta_{1,j}$ with $\delta_{i,j}$ the Kronecker symbol and $j = (m+n) \bmod 2$ is the remainder of an integer division (i.e. is one for $m+n$ odd and zero else). Note that the integrals \mathbf{W}_i and \mathbf{T}_i depend on the specific form of the eddy diffusivity \mathbf{K} . The above integrals are general, but

for practical purposes and for application to a case study we truncate the eigenfunction space and consider M components in \mathbf{R} and \mathbf{Y} only, though continue using the general nomenclature that remains valid. The obtained matrix equation determines now together with initial and boundary condition uniquely the components R_i for $i = 1, \dots, M$ following the procedure introduced in reference [MoEtAl09]:

$$(\partial_t \mathbf{R}^T) \mathbf{B} + \bar{\mathbf{U}} (\nabla_2 \mathbf{R}^T \mathbf{B} + \mathbf{R}^T \mathbf{Z}) = \mathbf{W}_1(\mathbf{R}) + \mathbf{W}_2(\mathbf{R}) + \mathbf{R}^T (\mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2).$$

26.3.2 A Specific Case for Application

In order to discuss a specific case we introduce a convention and consider the average wind velocity $\bar{\mathbf{U}} = (\bar{u}, 0, 0)^T$ aligned with the x -axis. We superimpose the solution after rotation in the $x - y$ -plane in order to transform every instantaneous solution into the same coordinate frame, i.e. the coordinate frame for $t = 0$. By comparison of physically meaningful cases, one finds for the operator norm $\|\partial_x K_x \partial_x\| \ll |\bar{u}|$, which can be understood intuitively because eddy diffusion is observable predominantly perpendicular to the mean wind propagation. As a consequence we neglect the terms with K_x and $\partial_x K_x$.

The principal aspect of interest in pollution dispersion is the vertical concentration profile, that responds strongly to the atmospheric boundary layer stratification, so that the simplified eddy diffusivity depends in leading order approximation $\mathbf{K} \rightarrow \mathbf{K}_1 = \text{diag}(0, K_y, K_z)$, only on the vertical coordinate $\mathbf{K}_1 = \mathbf{K}_1(z)$. For this specific case the integrals \mathbf{W}_i reduce to

$$\begin{aligned} \mathbf{W}_1 &\rightarrow (\partial_z K_z) (\partial_z \mathbf{R}^T) \mathbf{B}, \\ \mathbf{W}_2 &\rightarrow K_z (\partial_z^2 \mathbf{R}^T) \mathbf{B}, \\ \mathbf{T}_1 &\rightarrow \mathbf{0}, \\ \mathbf{T}_2 &\rightarrow -K_y \Lambda \mathbf{B}, \end{aligned}$$

where $\Lambda = \text{diag}(\lambda_1^2, \lambda_2^2, \dots)$. Then the simplified equation system to be solved is

$$\partial_t \mathbf{R}^T \mathbf{B} + \bar{u} \partial_x \mathbf{R}^T \mathbf{B} = (\partial_z K_z) \partial_z \mathbf{R}^T \mathbf{B} + K_z \partial_z^2 \mathbf{R}^T \mathbf{B} - K_y \mathbf{R}^T \Lambda \mathbf{B},$$

which is equivalent to the problem

$$\partial_t \mathbf{R} + \bar{u} \partial_x \mathbf{R} = (\partial_z K_z) \partial_z \mathbf{R} + K_z \partial_z^2 \mathbf{R} - K_y \Lambda \mathbf{R}, \quad (26.4)$$

by virtue of \mathbf{B} being a diagonal matrix.

Once the problem (26.4) is solved by the GILTT method, the solution of problem (26.1) is well determined. In reference [MoEtAl09] a two dimensional problem with advection in the x direction in stationary regime was solved which has the same formal structure than (26.4) except for the time dependence. We apply the Laplace Transform in the t variable, ($t \rightarrow r$) obtaining the following pseudo-steady-state

problem:

$$r\tilde{\mathbf{R}}_0 + \bar{u}\partial_x\tilde{\mathbf{R}}_0 = \partial_z(K_z\partial_z\tilde{\mathbf{R}}_0) - \Lambda K_y\tilde{\mathbf{R}}_0. \quad (26.5)$$

The x and z dependence may be separated using the same reasoning as already introduced in (26.2). To this end we pose the solution of problem (26.5) in the form

$$\tilde{\mathbf{R}}_0 = \mathbf{P}\mathbf{C},$$

where $\mathbf{C} = (\zeta_1(z), \zeta_2(z), \dots)^T$ are a set of orthogonal eigenfunctions, given by $\zeta_i(z) = \cos(\gamma_i z)$, and $\gamma_i = i\pi/h$ (for $i = 0, 1, 2, \dots$) are the set of eigenvalues.

Replacing this in (26.5) and using (26.3) with respect to the z dependent degrees of freedom, that is,

$$\int_0^h dz \mathbf{C}[\mathbf{F}] = \int_0^h \mathbf{F}^T \wedge \mathbf{C} dz,$$

we arrive at the first-order differential equation system

$$\partial_x \mathbf{P} + \mathbf{H}\mathbf{P} = \mathbf{0}, \quad (26.6)$$

where $\mathbf{P} = \mathbf{P}(x, r)$ and $\mathbf{H} = \mathbf{B}_1^{-1}\mathbf{B}_2$. The entries of matrices \mathbf{B}_1 and \mathbf{B}_2 are

$$\begin{aligned} (\mathbf{B}_1)_{i,j} &= -\int_0^h \bar{u}\zeta_i(z)\zeta_j(z) dz \\ (\mathbf{B}_2)_{i,j} &= \int_0^h \partial_z K_z \partial_z \zeta_i(z)\zeta_j(z) dz - \gamma_i^2 \int_0^h K_z \zeta_i(z)\zeta_j(z) dz \\ &\quad - r \int_0^h \zeta_i(z)\zeta_j(z) dz - \lambda_i^2 K_y \int_0^h \zeta_i(z)\zeta_j(z) dz. \end{aligned}$$

Following the reasoning in [MoEtAl09], we solve (26.6) applying Laplace transform and diagonalization of the matrix $\mathbf{H} = \mathbf{X}\mathbf{D}\mathbf{X}^{-1}$, which results in

$$\tilde{\mathbf{P}}(s, r) = \mathbf{X}(s\mathbf{I} + \mathbf{D})^{-1}\mathbf{X}^{-1}\mathbf{P}(0, r), \quad (26.7)$$

where $\tilde{\mathbf{P}}(s, r)$ denotes the Laplace Transform of $\mathbf{P}(x, r)$. Here $\mathbf{X}^{(-1)}$ is the (inverse) matrix of the eigenvectors of matrix $\mathbf{B}_1^{-1}\mathbf{B}_2$ with diagonal eigenvalue matrix \mathbf{D} and the entries of matrix $(s\mathbf{I} + \mathbf{D})_{ii} = s + d_i$. After performing the Laplace transform inversion of equation (26.7), we get

$$\mathbf{P}(x, r) = \mathbf{X}\mathbf{G}(x, r)\mathbf{X}^{-1}\xi,$$

where $\mathbf{G}(x, r)$ is the diagonal matrix with components $(\mathbf{G})_{ii} = e^{-d_i x}$. In addition, the still unknown arbitrary constant matrix is given by $\xi = \mathbf{X}^{-1}\mathbf{P}(0, r)$.

The time dependence is obtained upon applying the inverse Laplace transform definition

$$\mathbf{R}_0(x, z, t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} \mathbf{P}(x, r)\mathbf{C}(z)e^{rt} dr.$$

To overcome the drawback of evaluating a line integral, we perform the calculation of this integral by the Gaussian quadrature scheme, which is exact if the integrand

is a polynomial of degree $2M - 1$ in the $\frac{1}{t}$ variable

$$\mathbf{R}_0(x, z, t) = \frac{1}{t} \mathbf{a}^T \left(\mathbf{p} \mathbf{R}_0(x, z, \frac{\mathbf{p}}{t}) \right), \quad (26.8)$$

where \mathbf{a} and \mathbf{p} are respectively vectors with the weights and roots of the Gaussian quadrature scheme ([StSe66]).

26.4 Experimental Data and Turbulent Parametrization

For model validation we chose a controlled release of radioactive material performed in 1985 at the Itaorna Beach, close to the nuclear reactor site Angra dos Reis in the Rio de Janeiro state, Brazil. Details of the dispersion experiment is described elsewhere ([BiEtA185]). The experiment consisted in the controlled releases of radioactive tritium loaded water vapor from the meteorological tower at 100 m height during five days (November 28 to December 4, 1984). During the whole experiment, four meteorological towers collected the relevant meteorological data. Wind speed and direction were measured at three levels (10 m, 60 m, and 100 m) together with the temperature gradients between 10 m and 100 m. Some additional data of relative humidity were available in some of the sampling sites, and were used to calculate the concentration of radioactive tritium loaded water in the air (after measuring the radioactivity of the collected samples). All relevant details, as well as the synoptic meteorological conditions during the dispersion campaign are described in [BiEtA185]. The data from the 5 experiments were used to obtain the numerical results and are presented in Table 26.1.

Table 26.1 Micro-meteorological parameters and emission rate for the Angra dos Reis experiments.

Experiment	Period	$\bar{u}(10)$ (m s ⁻¹)	u_* (m s ⁻¹)	w_* (m s ⁻¹)	L (m)	h (m)	Q (MBq s ⁻¹)
1	1	1,83	0,32	0,46	-809,51	965,09	20,46
	2	2,43	0,42	0,60	-1056,86	1259,98	20,46
	3	2,76	0,48	0,69	-1214,26	1447,64	20,46
2	1	2,59	0,44	0,63	-1108,58	1321,64	25,34
	2	2,21	0,38	0,55	-966,91	1152,75	25,34
	3	2,18	0,38	0,54	-951,17	1133,98	25,34
3	1	2,21	0,38	0,55	-966,91	1152,75	20,46
	2	1,97	0,34	0,49	-861,23	1026,75	20,46
	3	2,61	0,46	0,66	-1146,81	1367,21	20,46
4	1	1,23	0,21	0,31	-539,67	643,40	24,34
	2	1,01	0,18	0,25	-440,73	525,44	24,34
	3	1,05	0,18	0,26	-456,47	544,21	24,34
5	1	1,95	0,34	0,49	-854,48	1018,71	31,32
	2	1,54	0,27	0,39	-674,59	804,24	31,32
	3	2,61	0,45	0,65	-1137,81	1356,49	31,32

The micro-meteorological parameters shown in Table 26.1 are calculated from equations obtained in the literature. The roughness length utilized was 1m and the Monin–Obukhov length for convective conditions can be written as [Za90]

$$L = -h/k(u_*/w_*)^3,$$

where k is the von Karman constant ($k = 0.4$), w_* is the convective velocity scale with wind speed U , $u_* = kU/\ln(z_r/z_0)$ is the friction velocity, where U is the wind velocity at the reference height $z_r = 10$ m, and $h = 0.3u_*/f_c$ is the height of the boundary layer with the Coriolis coefficient $f_c = 10^{-4}$.

In the atmospheric diffusion problems the choice of a turbulent parametrization represents a fundamental aspect for contaminant dispersion modeling. From the physical point of view a turbulence parametrization is an approximation for the natural phenomenon, where details are hidden in the parameters that are being used and have to be adjusted in order to reproduce experimental findings. The reliability of each model strongly depends on the way the turbulent parameters are calculated and related to the current understanding of the planetary boundary layer. In terms of the convective scaling parameters the vertical and lateral eddy diffusivity can be formulated as in ([DeVCa97]), namely

$$K_z = 0.22w_*h\left(\frac{z}{h}\right)^{\frac{1}{3}}\left(1-\frac{z}{h}\right)^{\frac{1}{3}}\left(1-e^{\frac{4z}{h}}-0.0003e^{\frac{8z}{h}}\right), \quad (26.9)$$

$$K_y = \frac{\sqrt{\pi}\sigma_v}{16(f_m)_v q_v}, \quad (26.10)$$

where

$$\sigma_v^2 = \frac{0.98c_v}{(f_m)_v^{\frac{2}{3}}}\left(\frac{\psi_\epsilon}{q_v}\right)^{\frac{2}{3}}\left(\frac{z}{h}\right)^{\frac{2}{3}}w_*^2,$$

$$q_v = 4.16\frac{z}{h}, \quad \psi_\epsilon^{\frac{1}{3}} = \left(\left(1-\frac{z}{h}\right)^2\left(-\frac{z}{L}\right)^{-\frac{2}{3}}+0.75\right)^{\frac{1}{2}}, \quad (f_m)_v = 0.16,$$

σ_v is the standard deviation of the longitudinal turbulent velocity component, q_v is the stability function, ψ_ϵ is the dimensionless molecular dissipation rate, and $(f_m)_v$ is the transverse wave peak.

The wind speed profile can be described by a power law $u_z/u_1 = (z/z_1)^n$ ([PaDu88]), where u_z and u_1 are the horizontal mean wind speeds at heights z and z_1 , and n is an exponent related to the intensity of turbulence ([Ir79]).

26.5 Numerical Results

In this study we introduce the vertical and lateral eddy diffusivities (eq. (26.9) and eq. (26.10)) and the power law wind profile in the 3D-GILTT model to calculate the ground-level concentration of emissions released from an elevated continuous source point in an unstable/neutral atmospheric boundary layer.

The validation of the 3D-GILTT model predictions against experimental data from the Angra site together with a two dimensional model (GILTTG) are shown in Figure 26.1. While the present approach (3D-GILTT) is based on a genuine three dimensional description an earlier analytical approach (GILTTG) uses a Gaussian assumption for the horizontal transverse direction ([MoEtAl09]). The 3D-GILTT approach reproduces acceptably the observed concentrations, although this simulation did not make use of the terrain’s realistic complexity.

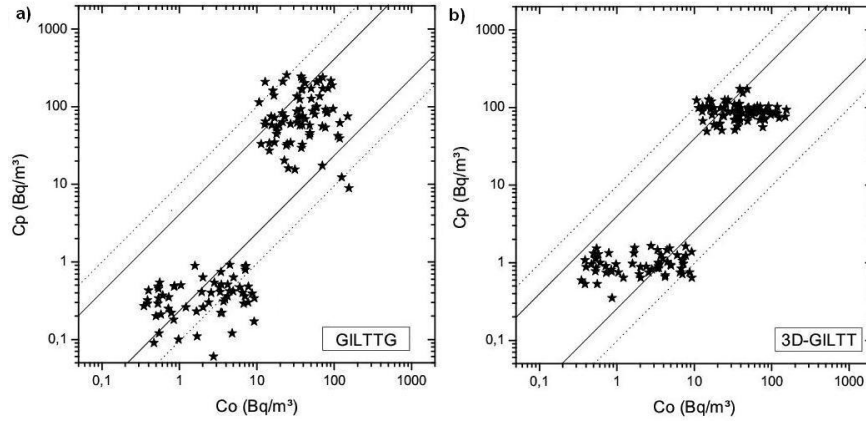


Fig. 26.1 Scatter diagram of the observed versus predicted maximum ground level concentrations. Data between lines correspond to a factor of two and five.

In the further we use the standard statistical indices in order to compare the quality of the two approaches. Note, that we present the two analytical model approaches, since the earlier one was found to be acceptable in comparison to other approaches found in the literature and both give a solution in closed form. The standard statistical indices are NMSE, the normalized mean square error; COR, the correlation coefficient; FA2 and FA5, the fraction of data (in %) in the cones determined by a factor of two and five, respectively; FB, the fractional bias and FS, the fractional standard deviation. The subscripts o and p refer to observed and predicted quantities, respectively, and \bar{C} indicates the averaged values. Table 26.2 presents the results of the statistical indices used to evaluate the model performance ([Ha89]) and further compare our model to the GILTTG approach. The statistical index FB indicates whether the predicted quantities (C_p) under- or overestimates the observed ones (C_o). The statistical index NMSE represents the quadratic error of the predicted quantities in relation to the observed ones. Best results are indicated by values compatible with zero for NMSE, FB and FS, and compatible with unity for COR, FA2 and FA5. The statistical indices point out that a reasonable agreement is obtained between experimental data and the 3D-GILTT model.

Table 26.2 Statistical comparisons between GILTTG and 3D-GILTT results.

Statistical Indices	GILTTG	3D-GILTT
$NMSE = (C_o - C_p)^2 / \bar{C}_p \bar{C}_o$	2.82	1.44
$COR = (C_o - \bar{C}_o)(C_p - \bar{C}_p) / \sigma_o \sigma_p$	0.46	0.59
$FA2 = 0.5 \leq (C_p / C_o) \leq 2$	0.32	0.38
$FA5 = 0.2 \leq (C_p / C_o) \leq 5$	0.67	0.80
$FB = \bar{C}_o - \bar{C}_p / 0.5(\bar{C}_o + \bar{C}_p)$	-0.62	-0.59
$FS = (\sigma_o - \sigma_p) / 0.5(\sigma_o + \sigma_p)$	-0.69	-0.37

In order to validate the two models we fit the predicted versus observed values by a linear regression, where the closer their intersect to the origin and the closer the slope is to unity the better is the approach. The GILTTG approach results in $\bar{C}_p = 0.95\bar{C}_o + 26.53$ with $R^2 = 0.46$ and $\kappa = 0.95$, whereas the 3D-GILTT obeys the result $\bar{C}_p = 0.86\bar{C}_o + 27.61$ with $R^2 = 0.59$ and $\kappa = 0.99$. In order to perform a model validation we introduced an index

$$\kappa = \sqrt{(a-1)^2 + (b/\bar{C}_o)^2},$$

where

$$\bar{C}_o = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n C_{oi},$$

which if identical zero indicates a perfect match between the model and the experimental findings. Here a is the slope, b the intersection, C_{oi} of the experimental data and \bar{C}_o its arithmetic mean. Since the experiment is of stochastic character whereas the stochastic properties are hidden in the model parameters, considerable fluctuations are present. Nevertheless, by comparison (see Figure 26.2) one observes that the present approach yields the better description of the data.

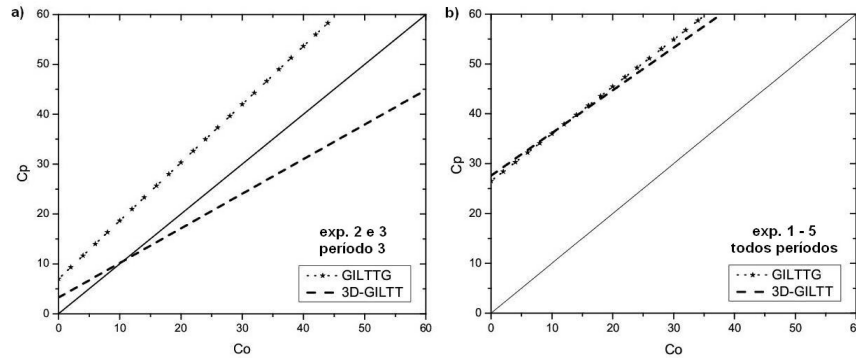


Fig. 26.2 Linear regression for the GILTTG and 3D-GILTT. The bisector was added as an eye guide.

26.6 Conclusions

The present work was based on an Eulerian approach to determine dispersion of radioactive contaminants in the planetary boundary layer. To this end the diffusion equation for the cross-wind integrated concentrations was closed by the relation of the turbulent fluxes to the gradient of the mean concentration by means of eddy diffusivity (K-theory). We are completely aware of the fact that K-closure has its intrinsic limits so that one would like to remove these inconsistencies. However, comparisons of predictions by this approach to experimental data have shown that there are scenarios where this lack is not significantly manifest, which we use as a justification together with its computational simplicity to perform our simulations based on this approach. Moreover, the present work may be understood as one tile in a larger program development that simulates radioactive material dispersion using analytical resources. In a longer term we intend to build a library that allows to predict radioactive material transport in the planetary boundary layer that extends from the micro- to the meso-scale. In this sense this contribution is a step into this direction.

In the present discussion we restricted our comparison to the two dimensional and GILTT approach only, since its usefulness was already proven [BuEtA110] and the specification of diffusion and wind profile are identical. Other approaches like ADMM among others make use of step-wise approximations for \mathbb{K} and \mathbf{V} or determine the velocity field from large eddy simulations, in other words they are not self-contained. Although the measurements were at ground level one could think that a two dimensional approach would suffice, the present comparison clearly shows the influence of the additional dimension. While in the two dimensional approach the tendency of the predicted concentrations is to overestimate the observed values in the experiments 2 and 3, this is not the case for the results of the three dimensional

description, mainly because it does not assume turbulence to be homogeneous. In the remainder of the runs (1, 4 and 5) considerably larger variations of the mean wind velocity as well as lower wind velocities among others are not compatible with some of the simplifications that were made in order to obtain the solution for the studied case (compare the model validation in Figure 26.2, left and right). However, the solution method of the advection diffusion equation discussed here is more general than shown in the present context, so that in principle a wider range of applications is possible. Especially, other assumptions for the velocity field and the diffusion matrix are possible and also necessary. In a future work we will focus on a variety of applications and introduce a rigorous proof of convergence of the method from a mathematical point of view.

References

- [BiEtAl85] Biagio, R., Godoy, G., Nicoli, I., Nicolli, D., Thomas, P.: First atmospheric diffusion experiment campaign at the Angra site. KfK 3936, Karlsruhe, and CNEN 1201, Rio de Janeiro (1985).
- [BuEtAl10] Buske, D., Vilhena, M.T., Moreira, D.M., Tirabassi, T.: An analytical solution for the transient two-dimensional advection–diffusion equation with non-Fickian closure in Cartesian geometry by integral transform technique. In: *Integral Methods in Science and Engineering. Computational Methods*, Birkhäuser, Boston, 33–40 (2010).
- [BuEtAl11] Buske, D., Vilhena, M.T., Segatto, C.F., Quadros, R.S.: A general analytical solution of the advection–diffusion equation for Fickian closure. In: *Integral Methods in Science and Engineering. Computational and Analytic Aspects*, Birkhäuser, Boston, 25–34 (2011).
- [BuEtAl12] Buske, D., Vilhena, M.T., Bodmann, B., Tirabassi, T.: Analytical model for air pollution in the atmospheric boundary layer. *Air Pollution*, InTech, 39–58 (2012).
- [CoEtAl06] Costa, C.P., Vilhena, M.T., Moreira, D.M., Tirabassi, T.: Semi-analytical solution of the steady three-dimensional advection–diffusion equation in the planetary boundary layer. *Atmos. Environ.*, **40**, 5659–5669 (2006).
- [DeVCa97] Degrazia, G.A., Campos Velho, H.F., Carvalho, J.C.: Nonlocal exchange coefficients for the convective boundary layer derived from spectral properties. *Contrib. Atmospheric Phys.*, 57–64 (1997).
- [De78] Demuth, C.: A contribution to the analytical steady solution of the diffusion equation for line sources. *Atmos. Environ.*, **12**, 1255–1258 (1978).
- [Ha89] Hanna, S.R.: Confidence limit for air quality models as estimated by bootstrap and jackknife resampling methods. *Atmos. Environ.*, **23**, 1385–1395 (1989).
- [Ir79] Irwin, J.S.: A theoretical variation of the wind profile power-law exponent as a function of surface roughness and stability. *Atmos. Environ.*, **13**, 191–194 (1979).
- [LiHi97] Lin, J.S., Hildemann, L.M.: A generalised mathematical scheme to analytically solve the atmospheric diffusion equation with dry deposition. *Atmos. Environ.*, **31**, 59–71 (1997).
- [MoEtAl06] Moreira, D.M., Vilhena, M.T., Tirabassi, T., Costa, C., Bodmann, B.: Simulation of pollutant dispersion in atmosphere by the Laplace transform: the ADMM approach. *Water, Air and Soil Pollution*, **177**, 411–439 (2006).
- [MoEtAl09] Moreira, D.M., Vilhena, M.T., Buske, D., Tirabassi, T.: The state-of-art of the GILTT method to simulate pollutant dispersion in the atmosphere. *Atmos. Research*, **92**, 1–17 (2009).
- [MoViBu09] Moreira, D.M., Vilhena, M.T., Buske, D.: On the GILTT Formulation for Pollutant Dispersion Simulation in the Atmospheric Boundary Layer. In: *Air Pollution and*

- Turbulence: Modeling and Applications*, CRC Press, Boca Raton, FL, 179–202 (2009).
- [NiDe81] Nieuwstadt, F.T.M., de Haan, B.J.: An analytical solution of one-dimensional diffusion equation in a non-stationary boundary layer with an application to inversion rise fumigation. *Atmos. Environ.*, **15**, 845–851 (1981).
- [PaDu88] Panofsky, A.H., Dutton, J.A.: *Atmospheric Turbulence*. Wiley, New York (1988).
- [ScFi75] Scriven, R.A., Fisher, B.A.: The long range transport of airborne material and its removal by deposition and washout. II. The effect of turbulent diffusion. *Atmos. Environ.*, **9**, 59–69 (1975).
- [Ro55] Rounds, W.: Solutions of the two-dimensional diffusion equation. *Trans. Amer. Geophys. Union*, **36**, 395–405 (1955).
- [ShSiYa96] Sharan, M., Singh, M.P., Yadav, A.K.: A mathematical model for the atmospheric dispersion in low winds with eddy diffusivities as linear functions of downwind distance. *Atmos. Environ.*, **30**, 1137–1145 (1996).
- [Sm57] Smith, F.B.: The diffusion of smoke from a continuous elevated point source into a turbulent atmosphere. *J. Fluid Mech.*, **2**, 49–76 (1957).
- [StSe66] Stroud, A.H., Secrest, D.: *Gaussian Quadrature Formulas*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J. (1966).
- [Ti89] Tirabassi, T.: Analytical air pollution and diffusion models. *Water, Air and Soil Pollution*, **47**, 19–24 (1989).
- [ViEtAl12] Vilhena, M.T., Buske, D., Degrazia, G.A., Quadros, R.S.: An analytical model with temporal variable eddy diffusivity applied to contaminant dispersion in the atmospheric boundary layer. *Physica A*, **391**, 2576–2584 (2012).
- [Za90] Zanetti, P.: *Air Pollution Modeling*. Computational Mechanics Publications, Southampton (1990).

ANEXO B

An analytical model for radioactive pollutant release simulation in the atmospheric boundary layer

Artigo apresentado e publicado nos anais do International Nuclear Atlantic Conference (INAC 2013) que se realizou na cidade de Recife no Brasil no período de 24 a 29 de novembro de 2013.

An analytical model for radioactive pollutant release simulation in the atmospheric boundary layer

Guilherme J. Weymar¹, Daniela Buske², Marco T. Vilhena³,
Bardo E. J. Bodmann⁴ and Régis Quadros⁵

^{1,3,4}Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica
Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Rua Sarmento Leite, 425
90050-170 Porto Alegre, RS

guicefetr@gmail.com, mtmbvilhena@gmail.com, bejbodmann@gmail.com

^{2,5}Programa de Pós-Graduação em Modelagem Matemática
Universidade Federal de Pelotas
Campus Universitário
96010-900 Capão do Leão, RS
danielabuske@gmail.com, quadros99@gmail.com

ABSTRACT

Simulations of emission of radioactive substances in the atmosphere from the Brazilian nuclear power plant Angra I are a necessary tool for control and elaboration of emergency plans as a preventive action for possible accidents. In the present work we present an analytical solution for radioactive pollutant dispersion in the atmosphere, solving the time-dependent three-dimensional advection-diffusion equation. The experiment here used as a reference in the simulations consisted of the controlled releases of radioactive tritiated water vapor from the meteorological tower close to the power plant at Itaorna Beach. The wind profile was determined using experimental meteorological data and the micrometeorological parameters were calculated from empirical equations obtained in the literature.

We report on a novel analytical formulation for the concentration of products of a radioactive chain released in the atmospheric boundary layer and solve the set of coupled equations for each chain radionuclide by the GILTT solution, assuming the decay of all progenitors radionuclide for each equation as source term. Further we report on numerical simulations, as an explicit but fictitious example and consider three radionuclides in the radioactive chain of Uranium 235.

1. INTRODUCTION

As one of the consequences of the last two nuclear accidents (Chernobyl in 1986 and Fukushima in 2011), nuclear safety regulations have progressively improved. One crucial issue for safety control, emergency plans and related actions is the knowledge of dispersion of radioactive substances in the Planetary Boundary Layer (PBL). While monitoring procedures are a standard routine by the controlled release of Tritium, predicting dispersion of this substance is still a challenge, especially if a rugged orography is present, such as the environment around the Brazilian Nuclear Power Plant, Angra dos Reis. Although, there are available program platforms, that allow to simulate dispersion processes, their underlying models are frequently too simple, while based on Gaussian models so that distributions for specific scenarios may only be attained by tuning the simulations according to certain experimental findings instead of predicting them.

The present work is one contribution in a larger program, of determining general closed form solutions that allow to match a variety of meteorological conditions based on phenomenological approaches for turbulence. A generally accepted deterministic model makes use of Fickian closure and leads thus to an advection-diffusion model for the dispersion processes. A well established method that solves the equation in closed form is based on spectral theory and integral transform, known as GILTT (see [1], [2], [3], [4], [5]). The equation has to be complemented by a known wind profile, which is usually determined using experimental meteorological data and the micrometeorological parameters were calculated from empirical equations established in the literature. The closed form solution is then applied to the complete set of experiments of the Angra campaign using the associated meteorological conditions. From the comparison of expectation values and measured values the solution is validated and checked for consistency. Also some comparisons to other approaches are presented.

2. THE ADVECTION-DIFFUSION APPROACH

For a time dependent regime considered in the present work, we assume that the associated advection-diffusion equation adequately describes the dispersion process, which we test by comparison to other methods in order to pin down computational errors and finally analyze for model adequacy. In this line we show with the present discussion, that our analytical approach does not only yield a solution for the three dimensional advection-diffusion equation but predicts concentrations of radioactive substances closer to observed values compared to other approaches from the literature, which is also manifest in better stochastic validation in comparison to observed data. Furthermore, we validate our solution by an example with extreme conditions, i.e. large half lives and therefore extremely small concentrations and show that the present procedure supplies with consistent numerical results, where other approaches indicate values compatible with zero.

Our starting equation is the advection-diffusion equation for the simulation of contaminant or tracer release in the atmospheric boundary layer assuming a Fickian closure for the turbulence. Here, \bar{c} represents the mean concentration of a contaminant (in units of g/m^3) and $\bar{\mathbf{V}} = (\bar{u}, \bar{v}, \bar{w})$ is the mean wind velocity (in m/s) and the domain of interest is a cuboid with $\mathbf{0} \leq \mathbf{r} \leq \mathbf{L}$. Here, the shorthand notation signifies $\mathbf{0} = (0, 0, 0)$ and $\mathbf{L} = (L_x, L_y, h)$, with h is the height of the atmospheric boundary layer in units of m . The emission source is approximated by a point source (hot spot) with constant emission rate Q (in g/s) at position $\mathbf{r}_s = (0, y_0, H_s)$.

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial t} + \bar{\mathbf{V}} \cdot \nabla \bar{c} = \nabla \cdot (\mathbb{K} \cdot \nabla) \bar{c} + S \quad \text{with } S = -\lambda \bar{c} \quad (1)$$

In the most general case the diffusion term contains a local and anisotropic (3×3) diffusion coefficient matrix \mathbb{K} , which in the present case we assume to be diagonal $\mathbb{K} = \text{diag}(K_x, K_y, K_z)$. The problem is subject to zero flux von Neumann boundary conditions with Γ the cuboid bounding surface,

$$\mathbb{K} \cdot \nabla \bar{c}|_{\mathbf{r} \in \Gamma} = \mathbf{0} \quad (2)$$

and initial condition ($t = 0$) $\bar{c} = 0, \forall \mathbf{r} = (x, y, z) \neq \mathbf{r}_s$. Instead of including an explicit source term into the advection-diffusion equation, a further constant source flux ($\forall t$) constraint is added to the boundary conditions,

$$(\bar{\mathbf{V}} \cdot \hat{\mathbf{x}}) \bar{c} \Big|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}_0} \hat{\mathbf{x}} = Q\delta(y - y_0)\delta(z - H_s)\hat{\mathbf{x}}, \quad (3)$$

with the unit vector $\hat{\mathbf{x}} = (1, 0, 0)$ and $\mathbf{r}_0 = (0, y, z)$.

3. A CLOSED FORM SOLUTION

In this section we first introduce the general formalism to solve a general problem and subsequently reduce the problem to a more specific one, that is solved and compared to experimental findings.

3.1. The general procedure

In order to solve the problem (1) we reduce the dimensionality by one and thus cast the problem into a form already solved in reference [6].

To this end we apply the integral transform technique in the y variable, and expand the pollutant concentration as

$$\bar{c}(x, y, z, t) = \mathbf{R}^T(x, z, t)\mathbf{Y}(y), \quad (4)$$

where $\mathbf{R} = (R_1, R_2, \dots)^T$ and $\mathbf{Y} = (Y_1, Y_2, \dots)^T$ is a vector in the space of orthogonal eigenfunctions, given by $Y_m(y) = \cos(\lambda_m y)$ with eigenvalues $\lambda_m = m\frac{\pi}{L_y}$ for $m = 0, 1, 2, \dots$. For convenience we introduce some shorthand notations, $\nabla_2 = (\partial_x, 0, \partial_y)^T$ and $\hat{\partial}_y = (0, \partial_y, 0)^T$, so that equation (1) reads now,

$$\begin{aligned} (\partial_t \mathbf{R}^T)\mathbf{Y} + \bar{\mathbf{U}} \left(\nabla_2 \mathbf{R}^T \mathbf{Y} + \mathbf{R}^T \hat{\partial}_y \mathbf{Y} \right) &= (\nabla^T \mathbf{K} + (\mathbf{K} \nabla)^T) \left(\nabla_2 \mathbf{R}^T \mathbf{Y} + \mathbf{R}^T \hat{\partial}_y \mathbf{Y} \right) \\ &= (\nabla_2^T \mathbf{K} + (\mathbf{K} \nabla_2)^T) (\nabla_2 \mathbf{R}^T \mathbf{Y}) + \left(\hat{\partial}_y^T \mathbf{K} + (\mathbf{K} \hat{\partial}_y)^T \right) (\mathbf{R}^T \hat{\partial}_y \mathbf{Y}) - \lambda \mathbf{R}^T \mathbf{Y} \end{aligned} \quad (5)$$

Upon application of the integral operator

$$\int_0^{L_y} dy \mathbf{Y}[\mathbf{F}] = \int_0^{L_y} \mathbf{F}^T \wedge \mathbf{Y} dy \quad (6)$$

here \mathbf{F} is an arbitrary function and \wedge signifies the dyadic product operator, and making use of orthogonality renders equation (1) a matrix equation. The appearing integral terms

are

$$\begin{aligned}
\mathbf{B}_0 &= \int_0^{L_y} dy \mathbf{Y}[\mathbf{Y}] = \int_0^{L_y} \mathbf{Y}^T \wedge \mathbf{Y} dy , \\
\mathbf{Z} &= \int_0^{L_y} dy \mathbf{Y}[\hat{\partial}_y \mathbf{Y}] = \int_0^{L_y} \hat{\partial}_y \mathbf{Y}^T \wedge \mathbf{Y} dy , \\
\mathbf{\Omega}_1 &= \int_0^{L_y} dy \mathbf{Y}[(\nabla_2^T \mathbf{K})(\nabla_2 \mathbf{R}^T \mathbf{Y})] = \int_0^{L_y} ((\nabla_2^T \mathbf{K})(\nabla_2 \mathbf{R}^T \mathbf{Y}))^T \wedge \mathbf{Y} dy , \\
\mathbf{\Omega}_2 &= \int_0^{L_y} dy \mathbf{Y}[(\mathbf{K} \nabla_2)^T (\nabla_2 \mathbf{R}^T \mathbf{Y})] = \int_0^{L_y} ((\mathbf{K} \nabla_2)^T (\nabla_2 \mathbf{R}^T \mathbf{Y})) \wedge \mathbf{Y} dy , \\
\mathbf{T}_1 &= \int_0^{L_y} dy \mathbf{Y}[(\hat{\partial}_y^T \mathbf{K})(\hat{\partial}_y \mathbf{Y})] = \int_0^{L_y} ((\hat{\partial}_y^T \mathbf{K})(\hat{\partial}_y \mathbf{Y}))^T \wedge \mathbf{Y} dy , \\
\mathbf{T}_2 &= \int_0^{L_y} dy \mathbf{Y}[(\mathbf{K} \hat{\partial}_y)^T (\hat{\partial}_y \mathbf{Y})] = \int_0^{L_y} ((\mathbf{K} \hat{\partial}_y)^T (\hat{\partial}_y \mathbf{Y}))^T \wedge \mathbf{Y} dy .
\end{aligned} \tag{7}$$

Here, $\mathbf{B}_0 = \frac{L_y}{2} \mathbf{I}$, where \mathbf{I} is the identity, the elements $(\mathbf{Z})_{mn} = \frac{2}{1-n^2/m^2} \delta_{1,j}$ with $\delta_{i,j}$ the Kronecker symbol and $j = (m+n) \bmod 2$ is the remainder of an integer division (i.e. is one for $m+n$ odd and zero else). Note, that the integrals $\mathbf{\Omega}_i$ and \mathbf{T}_i depend on the specific form of the eddy diffusivity \mathbf{K} . The integrals (7) are general, but for practical purposes and for application to a case study we truncate the eigenfunction space and consider M components in \mathbf{R} and \mathbf{Y} only, though continue using the general nomenclature that remains valid. The obtained matrix equation determines now together with initial and boundary condition uniquely the components R_i for $i = 1, \dots, M$ following the procedure introduced in reference [6]:

$$(\partial_t \mathbf{R}^T) \mathbf{B} + \bar{\mathbf{U}} (\nabla_2 \mathbf{R}^T \mathbf{B} + \mathbf{R}^T \mathbf{Z}) = \mathbf{\Omega}_1(\mathbf{R}) + \mathbf{\Omega}_2(\mathbf{R}) + \mathbf{R}^T (\mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2) - \lambda \mathbf{R}^T \mathbf{B} \tag{8}$$

3.2. Extension for radioactive contaminants of the decay chain

Let C be a vector with as much components as there are substances (isotopes and ionizing particles such as leptons, gammas, neutrons and others). The governing equation for dispersion of the material is the coupled equation system.

$$\frac{dC}{dt} = \mathfrak{L}_{Diff}[C] + S[C] \tag{9}$$

Here $\mathfrak{L}_{Diff}[C] = \nabla^T \mathbf{K} \nabla$ where \mathbf{K} is a matrix where the diagonal elements are the diffusion coefficients, that may or not depend on the concentrations, represented as components in C .

If we ignore S then the resulting equation is the usual advection diffusion equation

$$\frac{dC}{dt} = \mathfrak{L}_{Diff}[C] \tag{10}$$

If we ignore diffusion then we get the usual equation for decay chains.

$$\frac{dC}{dt} = S_{Decay}[C] \tag{11}$$

The source term may contain various contributions, production by decay of a preceding isotope $S^{(+)}$, loss by decay $S^{(-)}$ and increase by release $S_{Rel.}$. The linear production term contains the matrix

$$\begin{bmatrix} 0 & \cdots & \cdots & 0 \\ \lambda_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \ddots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & \lambda_{n-1} & 0 \end{bmatrix} \quad (12)$$

the linear decay term contains the matrix

$$\begin{bmatrix} \lambda_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & \cdots & 0 & \lambda_n \end{bmatrix} \quad (13)$$

In the present case $n = 3$ according to the decay chain shown in Figure 1.

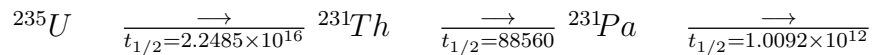


Figure 1: Actinium natural radioactive series

4. EXPERIMENTAL DATA AND TURBULENT PARAMETERISATION

For model validation we chose a controlled release of radioactive material performed in 1985 at the Itaorna Beach, close to the nuclear reactor site Angra dos Reis in the Rio de Janeiro state, Brazil. Details of the dispersion experiment is described elsewhere [7]. The experiment consisted in the controlled releases of radioactive tritiated water vapour from the meteorological tower at 100m height during five days (28 November to 4 December 1984). During the whole experiment, four meteorological towers collected the relevant meteorological data. Wind speed and direction were measured at three levels (10m, 60m and 100m) together with the temperature gradients between 10m and 100m. Some additional data of relative humidity were available in some of the sampling sites, and were used to calculate the concentration of radioactive tritiated water in the air (after measuring the radioactivity of the collected samples). All relevant details, as well as the synoptic meteorological conditions during the dispersion campaign are described in ref. [7]. The data from the 5 experiments were used to obtain the numerical results and are presented in table 1.

Table 1: Micrometeorological parameters and emission rate for the Angra dos Reis experiments.

Experiment	Period	$\bar{u}(10)$ (ms^{-1})	u_* (ms^{-1})	w_* (ms^{-1})	L (m)	h (m)	Q ($MBqs^{-1}$)
1	1	1,83	0,32	0,46	-809,51	965,09	20,46
	2	2,43	0,42	0,60	-1056,86	1259,98	20,46
	3	2,76	0,48	0,69	-1214,26	1447,64	20,46
2	1	2,59	0,44	0,63	-1108,58	1321,64	25,34
	2	2,21	0,38	0,55	-966,91	1152,75	25,34
	3	2,18	0,38	0,54	-951,17	1133,98	25,34
3	1	2,21	0,38	0,55	-966,91	1152,75	20,46
	2	1,97	0,34	0,49	-861,23	1026,75	20,46
	3	2,61	0,46	0,66	-1146,81	1367,21	20,46
4	1	1,23	0,21	0,31	-539,67	643,40	24,34
	2	1,01	0,18	0,25	-440,73	525,44	24,34
	3	1,05	0,18	0,26	-456,47	544,21	24,34
5	1	1,95	0,34	0,49	-854,48	1018,71	31,32
	2	1,54	0,27	0,39	-674,59	804,24	31,32
	3	2,61	0,45	0,65	-1137,81	1356,49	31,32

The micrometeorological parameters shown in table 1 are calculated from equations obtained in the literature. The roughness length utilized was $1m$ and the Monin-Obukhov length for convective conditions can be written as $L = -h/k(u_*/w_*)^3$ [8], where k is the von Karman constant ($k = 0.4$), w_* is the convective velocity scale with wind speed U , $u_* = kU/\ln(z_r/z_0)$ is the friction velocity, where U is the wind velocity at the reference height $z_r = 10m$, and $h = 0.3u_*/f_c$ is the height of the boundary layer with the Coriolis coefficient $f_c = 10^{-4}$.

In the atmospheric diffusion problems the choice of a turbulent parameterisation represents a fundamental aspect for contaminant dispersion modelling. From the physical point of view a turbulence parameterisation is an approximation for the natural phenomenon, where details are hidden in the parameters used, that have to be adjusted in order to reproduce experimental findings. The reliability of each model strongly depends on the way the turbulent parameters are calculated and related to the current understanding of the planetary boundary layer. In terms of the convective scaling parameters the vertical and lateral eddy diffusivities can be formulated as follows [9]:

$$K_z = 0.22w_*h \left(\frac{z}{h}\right)^{\frac{1}{3}} \left(1 - \frac{z}{h}\right)^{\frac{1}{3}} \left(1 - e^{\frac{4z}{h}} - 0.0003e^{\frac{8z}{h}}\right) \quad (14)$$

$$K_y = \frac{\sqrt{\pi}\sigma_v}{16(f_m)_v q_v} \quad \text{with} \quad \sigma_v^2 = \frac{0.98c_v}{(f_m)_v^{\frac{2}{3}}} \left(\frac{\psi_\epsilon}{q_v}\right)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{z}{h}\right)^{\frac{2}{3}} w_*^2,$$

$$q_v = 4.16\frac{z}{h}, \quad \psi_\epsilon^{\frac{1}{3}} = \left(\left(1 - \frac{z}{h}\right)^2 \left(-\frac{z}{L}\right)^{-\frac{2}{3}} + 0.75\right)^{\frac{1}{2}}, \quad (f_m)_v = 0.16 \quad (15)$$

where σ_v is the standard deviation of the longitudinal turbulent velocity component, q_v is the stability function, ψ_ϵ is the dimensionless molecular dissipation rate and $(f_m)_v$ is the transverse wave peak.

The vertical wind speed profile can be described by a power law $u_z/u_1 = (z/z_1)^n$ [10],

where u_z and u_1 are the horizontal mean wind speeds at heights z and z_1 and n is an exponent that is related to the intensity of turbulence [11].

5. NUMERICAL RESULTS

In this study we introduce the vertical and lateral eddy diffusivities (eq. (14) and eq. (15)) and the power law wind profile in the 3D-GILTT model to calculate the ground-level concentration of emissions released from an elevated continuous source point in an unstable/neutral atmospheric boundary layer.

The validation of the 3D-GILTT model predictions against experimental data from the Angra site together with a two dimensional model (GILTTG) are shown in Figure 2. While the present approach (3D-GILTT) is based on a genuine three dimensional description an earlier analytical approach (GILTTG) uses a Gaussian assumption for the horizontal transverse direction [6]. The 3D-GILTT approach reproduces acceptably the observed concentrations, although this simulation did not make use of the terrain's realistic complexity.

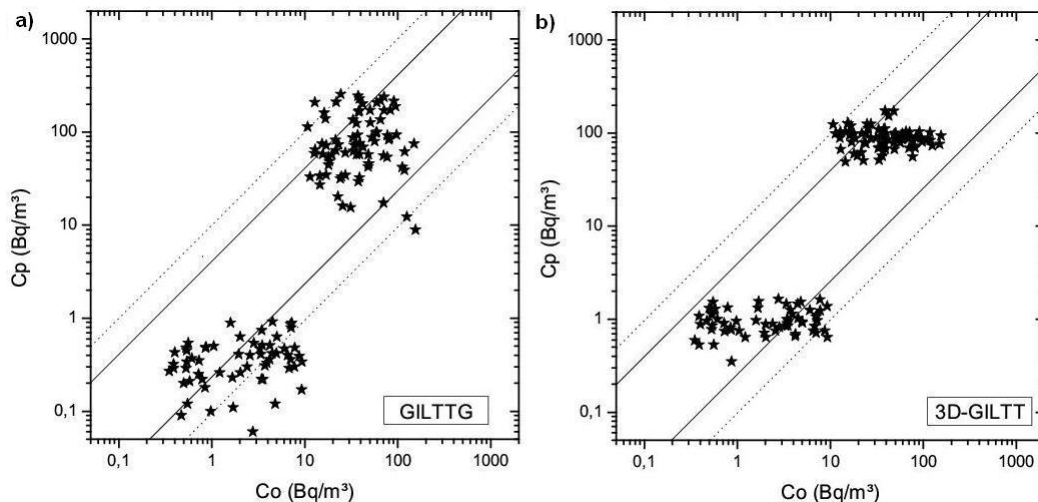


Figure 2: Scatter diagram of the observed vs predicted maximum ground level concentrations. Data between lines correspond to a factor of two and five.

In the further we use the standard statistical indices in order to compare the quality of the two approaches. Note, that we present the two analytical model approaches, since the earlier one was found to be acceptable in comparison to other approaches found in the literature and both give a solution in closed form. The standard statistical indices are NMSE, the normalized mean square error; COR, the correlation coefficient; FA2 and FA5, the fraction of data (in %) in the cones determined by a factor of two and five, respectively; FB, the fractional bias and FS, the fractional standard deviation. The subscripts o and p refer to observed and predicted quantities, respectively, and \bar{C} indicates the averaged values. Table 2 presents the results of the statistical indices used to evaluate the model

performance [12] and further compare our model to the GILTTG approach. The statistical index FB indicates whether the predicted quantities (C_p) under- or overestimates the observed ones (C_o). The statistical index NMSE represents the quadratic error of the predicted quantities in relation to the observed ones. Best results are indicated by values compatible with zero for NMSE, FB and FS, and compatible with unity for COR, FA2 and FA5. The statistical indices point out that a reasonable agreement is obtained between experimental data and the 3D-GILTT model.

Table 2: Statistical comparisons between GILTTG and 3D-GILTT results.

Statistical Indices	GILTTG	3D-GILTT
$NMSE = \overline{(C_o - C_p)^2 / C_p C_o}$	2.82	1.44
$COR = \overline{(C_o - \overline{C_o})(C_p - \overline{C_p})} / \sigma_o \sigma_p$	0.46	0.59
$FA2 = 0.5 \leq (C_p / C_o) \leq 2$	0.32	0.38
$FA5 = 0.2 \leq (C_p / C_o) \leq 5$	0.67	0.80
$FB = \overline{C_o - C_p} / 0.5(\overline{C_o} + \overline{C_p})$	-0.62	-0.59
$FS = (\sigma_o - \sigma_p) / 0.5(\sigma_o + \sigma_p)$	-0.69	-0.37

6. RESULTS FOR THE FIRST THREE NUCLIDES OF THE ACTINIUM DECAY CHAIN

The previous section proved consistencies of the implemented formalism and validated the chosen meteorological conditions against experimental data. In the further we simulate a fictitious scenario, where instead of tritium the $U - 235$ nuclide is emitted from a point source. We are completely aware of the fact that other examples are more relevant for evaluating accident scenarios, but the present example was chosen to show that the present approach works even with extreme values for half lifes. As the following example shows even for extreme half lifes the presented method is capable to determine the almost vanishing activities with non-zero numerical values. It is noteworthy, that numerical schemes are likely to produce values compatible with zero.

Experiments that measure isotopes typical for nuclear accidents are scarce and only available for the latest accidents and for the planetary scale. Further, here we are interested in testing the efficiency of the presented method so that we choose the first three nuclides from the actinium chain. The numerical values of the decay constants of the three first members of the actinium chain (Uranium-235, Thorium-231, Protactinium-231) are $\lambda_U = 3,0827 * 10^{-17} s^{-1}$, $\lambda_{Th} = 7,8269 * 10^{-6} s^{-1}$ and $\lambda_{Pa} = 6,8686 * 10^{-13} s^{-1}$ respectively. For the simulations we used the micrometeorological parameters of experiments 2 and 3, period 3 of the Angra dos Reis experiment (see Table 1). In table (3), we present the numerical findings for the concentration of the nuclides $U - 235$, $Th - 231$ and $Pa - 231$ as obtained by the 3D-GILTT method.

Table 3: Predicted concentration generated by the 3D-GILTT model.

Experiment	Period	Distance (m)	C_{U-235} (Bq/m ³)	C_{Th-231} (Bq/m ³)	C_{Pa-231} (Bq/m ³)
2	3	610	0,429	$0,234 * 10^{-46}$	$0,209 * 10^{-58}$
2	3	600	0,435	$0,232 * 10^{-46}$	$0,203 * 10^{-58}$
2	3	700	0,381	$0,247 * 10^{-46}$	$0,263 * 10^{-58}$
2	3	815	0,332	$0,261 * 10^{-46}$	$0,336 * 10^{-58}$
2	3	970	0,282	$0,274 * 10^{-46}$	$0,437 * 10^{-58}$
2	3	1070	0,256	$0,280 * 10^{-46}$	$0,502 * 10^{-58}$
2	3	750	0,358	$0,254 * 10^{-46}$	$0,295 * 10^{-58}$
2	3	935	0,292	$0,272 * 10^{-46}$	$0,414 * 10^{-58}$
3	3	705	25,581	$0,776 * 10^{-42}$	$0,386 * 10^{-51}$
3	3	700	25,748	$0,773 * 10^{-42}$	$0,380 * 10^{-51}$
3	3	815	22,312	$0,839 * 10^{-42}$	$0,518 * 10^{-51}$
3	3	970	18,814	$0,908 * 10^{-42}$	$0,719 * 10^{-51}$
3	3	1070	17,023	$0,941 * 10^{-42}$	$0,854 * 10^{-51}$
3	3	500	34,634	$0,614 * 10^{-42}$	$0,178 * 10^{-51}$
3	3	375	43,420	$0,475 * 10^{-42}$	$0,852 * 10^{-51}$
3	3	960	19,010	$0,904 * 10^{-42}$	$0,705 * 10^{-51}$
3	3	915	19,939	$0,886 * 10^{-42}$	$0,646 * 10^{-51}$

7. CONCLUSIONS

In the present contribution we developed a solution, that is capable to predict mean concentrations of dispersed radioactive substances and their subsequent decay products, released from a point source. Evidently the phenomenon to be described is of stochastic nature, so that measurements and prediction coincide according to the distributions that are characteristic for the dispersion process. A more complete model would need beside the average concentrations also constitutive equations for higher moments and their respective solutions.

Concerning the test case that we have chosen, e.g. the decay chain from U-235 to Pa-231, we are completely aware of the fact that this example is of no relevance for practical purposes, but from the computational point of view and thus for efficiency validation, the associated large values for the half lives are a challenge. Our numerical findings are considerably small values, that in purely numerical approaches would signify zero values, but the smooth variation of those values in space indicate that the method works even in this extreme case, so that it may be employed to simulate other decay chains that are significant for the evaluation of nuclear accidents, where typically the half lives of the dispersed radioactive isotopes are smaller by several orders in magnitude.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) for the partial financial support of this work.

REFERENCES

1. D. Buske, M. T. Vilhena, C. F. Segatto, R. S. Quadros, “A General Analytical Solution of the Advection-Diffusion Equation for Fickian Closure”, *Integral Methods in Science and Engineering: Computational and Analytical Aspects*, pp. 25–34, (2011).

2. D. Buske, M. T. Vilhena, B. Bodmann, T. Tirabassi, “Analytical Model for Air Pollution in the Atmospheric Boundary Layer”, *Air Pollution*, pp. 39–58, (2012).
3. D. M. Moreira, M. T. Vilhena, D. Buske and T. Tirabassi, “The state-of-art of the GILTT method to simulate pollutant dispersion in the atmosphere”, *Atmos. Research*, **vol. 92**, pp. 1–17, (2009a).
4. D. M. Moreira, M. T. Vilhena, D. Buske, “On the GILTT Formulation for Pollutant Dispersion Simulation in the Atmospheric Boundary Layer”, *Air Pollution and Turbulence: Modeling and Applications*, pp. 179–202, (2009b).
5. M. T. Vilhena, D. Buske, G. A. Degrazia, R. S. Quadros, “An analytical model with temporal variable eddy diffusivity applied to contaminant dispersion in the atmospheric boundary layer”, *Physica. A*, **vol. 391**, 2576–2584, (2012).
6. D. M. Moreira, M. T. Vilhena, D. Buske and T. Tirabassi, “The state-of-art of the GILTT method to simulate pollutant dispersion in the atmosphere”, *Atmospheric Research*, **vol. 92**, pp. 1–17, (2009).
7. R. Biagio, G. Godoy, I. Nicoli, D. Nicolli and P. Thomas. *First atmospheric diffusion experiment campaign at the Angra site*, KfK 3936, Karlsruhe, and CNEN 1201, Rio de Janeiro & Brazil (1985).
8. P. Zanetti. *Air Pollution Modeling*, Comp. Mech. Publications, Southampton & UK (1990).
9. G. A. Degrazia, H. F. Campos Velho and J. C. Carvalho, “Nonlocal exchange coefficients for the convective boundary layer derived from spectral properties”, *Contributions to Atmospheric Physics*, pp. 57–64, (1997).
10. H. A. Panofsky and J. A. Dutton. *Atmospheric Turbulence*, John Wiley & Sons, New York & USA (1984).
11. J. S. Irwin, “A theoretical variation of the wind profile power-law exponent as a function of surface roughness and stability”, *Atmospheric Environment*, **vol. 13**, pp. 191–194, (1979).
12. S. R. Hanna, “Confidence limit for air quality models as estimated by bootstrap and jackknife resampling methods”, *Atmos. Environ.*, **vol. 23**, pp. 1385–1395, (1989).

ANEXO C

Avaliação estocástica do modelo de advecção-difusão de substâncias radioativas liberadas na atmosfera por usinas nucleares

Artigo apresentado e publicado na Revista Ciência e Natura do VIII Workshop Brasileiro de Micrometeorologia que se realizou na cidade de Santa Maria - RS no período de 19 a 22 de novembro de 2013.

AVALIAÇÃO ESTOCÁSTICA DO MODELO DE ADVEÇÃO-DIFUSÃO DE SUBSTÂNCIAS RADIOATIVAS LIBERADAS NA ATMOSFERA POR USINAS NUCLEARES

Guilherme J. Weymar¹, Bardo E. J. Bodmann¹, Marco T. M. B. Vilhena¹, Daniela Buske²

RESUMO

Este artigo apresenta uma avaliação estocástica do modelo de advecção-difusão para a liberação de substâncias radioativas do experimento de Angra dos Reis. A função densidade probabilidade mostra a incompatibilidade da parametrização dos coeficientes turbulentos no problema.

ABSTRACT

In this article we present a stochastic evaluation of the advection-diffusion model for release of radioactive substances in the Angra dos Reis experiment. The probability density function indicates the incompatibility of the parameterization of turbulent coefficients in the problem.

1. INTRODUÇÃO

O uso apropriado dos modelos determinísticos de transporte e difusão na baixa atmosfera para simulação da concentração de poluentes deve ser baseado no estudo de sua capacidade de representar situações reais adequadamente, mesmo que a dispersão de poluentes seja um processo estocástico. Logo, este trabalho apresenta uma avaliação estocástica do modelo de dispersão de substâncias radioativas liberadas na atmosfera por usinas nucleares. Esta análise é conduzida com o modelo determinístico [1], para mostrar se está representando a essência do fenômeno da dispersão de substâncias radioativas que é de natureza estocástica. É apresentada a função densidade probabilidade com a finalidade de validar o modelo.

2. METODOLOGIA

Consideremos a equação de advecção-difusão tridimensional transiente que determina a concentração de um poluente radioativo:

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial t} + \bar{u} \frac{\partial \bar{C}}{\partial x} + \bar{v} \frac{\partial \bar{C}}{\partial y} + \bar{w} \frac{\partial \bar{C}}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial x} \left(K_x \frac{\partial \bar{C}}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(K_y \frac{\partial \bar{C}}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(K_z \frac{\partial \bar{C}}{\partial z} \right) - \lambda \bar{C} \quad (1)$$

onde \bar{C} é a concentração média do contaminante passivo (g/m^3), \bar{u} , \bar{v} e \bar{w} são os termos advectivos os ventos médios nas direções x , y e z . K_x , K_y e K_z são os coeficientes de difusão turbulento (m^2/s). A Eq. (1) está sujeita a condição inicial nula e as condições de contorno de fluxo zero nas fronteiras do domínio do problema, e a fonte é caracterizada por $\bar{u}C(0, y, z, t) = Q\delta(y - y_0)\delta(z - H_s)$ em $x = 0$. Q é a taxa de emissão do poluente, H_s é a altura da fonte, δ é a função delta de Dirac. Os detalhes da solução do modelo podem ser encontrado em [1].

O diagrama de espalhamento dos dados observados e preditos das concentrações ao nível do solo é mostrado na Fig. (1a). As concentrações preditas foram geradas pelo modelo 3D-GILTT [2] para os cinco experimentos de Angra dos Reis.

É criada uma distribuição, a partir das distâncias dos pontos do diagrama de espalhamento Fig. (1a) à reta bissetriz, decorrente da natureza estocástica. Com a distribuição de probabilidade, deduziu-se a função densidade probabilidade.

3. RESULTADOS E CONCLUSÕES

A Fig. (1b) mostra o gráfico da função densidade probabilidade, que apresenta uma distribuição estreita em torno das distâncias próximas de zero, superimposto por uma distribuição larga cujo máximo é deslocado. Observa-se que o modelo é compatível com uma parte do fenômeno, em torno de 30%, na qual representa o pico que está centrado no eixo vertical, o outro pico deslocado é onde o modelo diverge das concentrações observadas.

Esta incompatibilidade é provavelmente devido à parametrização dos coeficientes turbulentos não adequados para as condições meteorológicas do problema, que não levam em conta a rugosidade complexa e a peculiaridade do terreno, isto é, proximidade de terra-mar, visto que a orografia da região Angra dos Reis é altamente complexo e próximo ao mar.

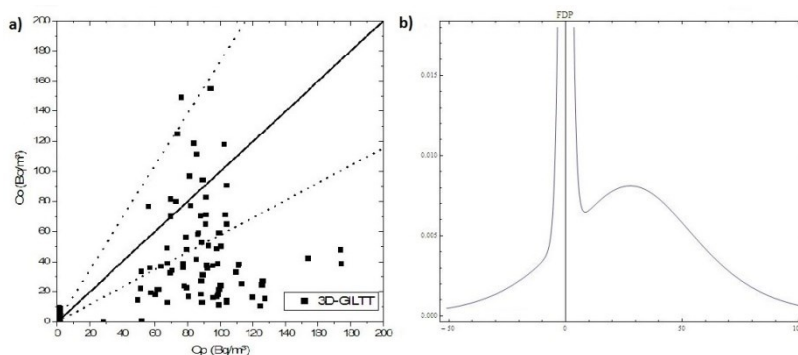


Figura 1: a) Diagrama de espalhamento dos dados preditos pela GILTT em comparação com os dados observados. b) Função Densidade Probabilidade.

Notou-se que em outros trabalhos o mesmo modelo determinístico se mostrou eficiente com a situação meteorológica adequadamente caracterizado pela parametrização, o que indica para o presente estudo que alterações nas parametrizações são necessárias para melhorar a acuidade do modelo. A Fig. (2) que mostra o nível em função do intervalo de confiança afirma este fato. Cumpre mencionar que o método exposto é eficiente para validar modelos.

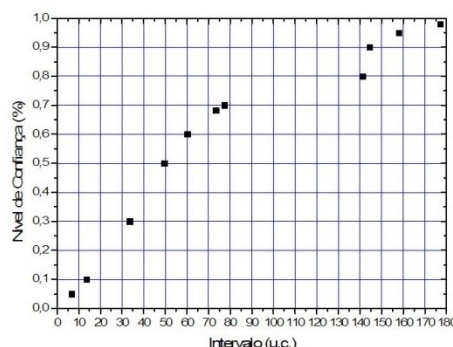


Figura 2: Nível de confiança versus intervalo de confiança.

AGRADECIMENTOS

À CAPES e CNPq pelo apoio financeiro.

BIBLIOGRAFIA

[1] Weymar, G. J., 2012. Simulação analítica da dispersão de substâncias radioativas liberadas na atmosfera por usinas nucleares pelo método GILTT. Dissertação de mestrado, Programa de pós-graduação em Engenharia Mecânica, UFRGS.

[2] Buske, D., Vilhena, M. T., Moreira, D. M., Tirabassi, T., 2010. An Analytical Solution for the Transient Two-dimensional Advective-Diffusion Equation with Non-Fickian Closure in Cartesian Geometry by the General Integral Transform Technique. Vol. 2, pag. 33-40. Integral Methods in Science and Engineering: Techniques and Applications.

ANEXO D

Uma nova abordagem analítica para o problema da dispersão de poluentes radioativos na atmosfera

Artigo apresentado e publicado nos anais XXXV Congresso Nacional de Matemática Aplicada e Computacional, que se realizou na cidade de Natal - RN no período de 08 a 12 de setembro de 2014.

Uma nova abordagem analítica para o problema da dispersão de poluentes radioativos na atmosfera

Guilherme J. Weymar*

Marco Tullio Vilhena

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, PROMEC, UFRGS,
90050-170, Porto Alegre, RS

E-mail: guicefetr@gmail.com, mtmbvilhena@gmail.com,

Daniela Buske

Universidade Federal de Pelotas - Departamento de Matemática e Estatística
96160-000, Campus Capão do Leão, Capão do Leão, RS

E-mail: danielabuske@gmail.com.

RESUMO

A simulação de emissões de substâncias radioativas na atmosfera é um assunto de grande importância para a prevenção de impactos ambientais, em caso de um acidente. A formulação de planos de emergência é baseada nos possíveis cenários de concentração no ar, e portanto, requer modelos matemáticos de dispersão de contaminantes na atmosfera capazes de relacionar as causas (fontes) com os relativos efeitos (concentração de poluente). O equacionamento matemático clássico para este tipo de problema é dado pela equação de advecção-difusão [5].

Poucas soluções analíticas da equação de advecção-difusão são encontradas na literatura, porém muitos avanços foram obtidos utilizando o método GILTT (*Generalized Integral Laplace Transform Technique*) [4]. Para a solução de problemas diferenciais parciais, esta técnica de transformação integral combina uma expansão em série com uma integração. Na expansão é usada uma base trigonométrica determinada com o auxílio de um problema auxiliar. 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 num sistema de equações diferenciais ordinárias, que, uma vez solucionado, é facilmente invertido para a obtenção do resultado da equação original. O problema transformado é resolvido analiticamente pela técnica da transformada de Laplace e diagonalização. A generalização da solução bidimensional, inicialmente foi realizada assumindo que a pluma do poluente possui uma distribuição Gaussiana na direção y (chamado GILTTG) [4]. Em 2009 surgiu o método GILTT tridimensional conhecido como 3D-GILTT [3]. Neste trabalho, com o objetivo de se obter uma solução sem a necessidade do cálculo de autovalores e autovetores, apresenta-se uma nova solução para a equação de advecção-difusão tridimensional transiente combinando os métodos da GILTT e da Decomposição de Adomian [1]. Para tanto considera-se o problema na forma geral:

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla \bar{c} = \nabla \cdot (\mathbb{K} \cdot \nabla) \bar{c} - \lambda \bar{c} \quad (1)$$

sendo \bar{c} a concentração média do contaminante, $\vec{v} = (\bar{u}, \bar{v}, \bar{w})$ a velocidade média do vento, \mathbb{K} a matriz dos coeficientes de difusão $\mathbb{K} = \text{diag}(K_x, K_y, K_z)$ e λ a constante de decaimento radioativo. O domínio de interesse é um cubo com dimensões L_x , L_y e h , na qual h é a altura da camada limite planetária e a fonte de emissão é aproximada por uma fonte pontual com taxa de emissão constante Q na posição $\vec{r}_s = (0, y_0, H_s)$. A equação (1) está sujeita as condições de contorno de fluxo nulo nas faces do cubo, concentração inicial nula (em $t = 0$) e condição de fonte $\bar{u} \bar{c}(0, y, z, t) = Q \delta(y - y_0) \delta(z - H_s)$.

*bolsista de doutorado CAPES

Para resolver o problema proposto, aplica-se o método espectral na variável y , transformando a equação (1) em um sistema de equações advectivas-difusivas bidimensionais transientes, que são resolvidas pela técnica GILTT. Para tanto, aplica-se a transformada de Laplace na variável temporal resultando num problema estacionário bidimensional. Aplicando novamente o método espectral, agora na variável z , obtém-se uma equação diferencial ordinária de primeira ordem, dada por $Y'(x, r) + FY(x, r) = 0$. Utiliza-se a ideia do método da Decomposição para expandir a concentração transformada em uma série truncada, $Y(x, r) = \sum_{p=0}^P Y_p(x, r)$, que substituída na equação de advecção-difusão transformada resulta num sistema recursivo de equações diferenciais de primeira ordem com coeficientes constantes

$$Y_0'(x, r) + DY_0(x, r) = 0 \quad e \quad Y_p'(x, r) + DY_p(x, r) = -RY_{p-1}(x, r) \quad (2)$$

onde Y_0 e Y_p são respectivamente o primeiro e o termo genérico ($p = 1 : P$) da expansão da solução em série, D é a matriz diagonal de F e R é a matriz dos termos restantes ($F = D + R$). A solução deste sistema recursivo é prontamente obtida utilizando-se soluções conhecidas para equações diferenciais matriciais de primeira ordem linear com entradas constantes.

Como um exemplo de aplicação, a solução proposta foi aplicada ao conjunto de dados do experimento de Angra dos Reis [2]. A Figura (1) apresenta o diagrama de espalhamento dos dados observados e preditos, das concentrações ao nível do solo, utilizando os modelos GILTTG e 3D-GILTT respectivamente, e a ideia aqui proposta. Um modelo ideal seria aquele cuja concentração gerada seja a mesma que a medida experimentalmente. Assim, os pontos desse gráfico estariam sobre a reta identidade. O gráfico confirma que o modelo 3D-GILTT reproduz melhor que o GILTTG as concentrações observadas.

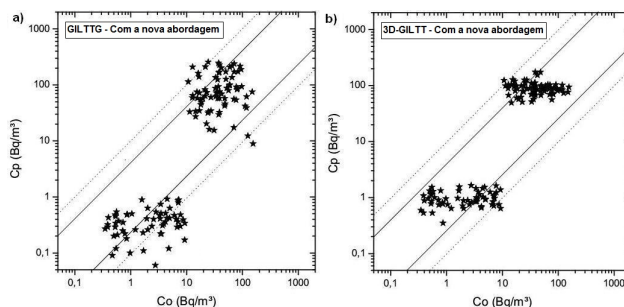


Figura 1: Gráfico de espalhamento dos dados observados experimentalmente de concentração (Co) em comparação com os resultados de concentração do modelo (Cp) para o experimento de Angra dos Reis; linhas sólidas indicam um FA2, linhas pontilhadas um FA5.

Palavras-chave: equação advecção-difusão, solução analítica, transformada de Laplace, método da Decomposição de Adomian

Referências

- [1] G. Adomian, "Solving frontier problem of physics: the decomposition method", Kluwer, 1994.
- [2] R. Biagio, G. Godoy, I. Nicoli, P. Thomas "First atmospheric diffusion experiment campaign at the Angra site", Tech. Report KfK 3936, Karlsruhe and CNEM 1201, Rio de Janeiro, 1985.
- [3] D. Buske, M. T. Vilhena, T. Tirabassi, B. Bodmann, Air pollution steady-state advection-diffusion equation: the general three-dimensional solution, *Journal of Envir. Protec.*,4 (2012) 1-10.
- [4] D. Moreira, M. T. Vilhena, D. Buske, T. Tirabassi, The state-of-art of the GILTT method to simulate pollutant dispersion in the atmosphere, *Atmospheric Research*,92 (2009) 1-17.
- [5] J. H. Seinfeld, S. N. Pandis "Atmospheric chemistry and physics of air pollution", John Wiley & Sons, New York 1997.

ANEXO E

Analytical solution for a pollutant dispersion model with photochemical reaction in the atmospheric boundary layer

Artigo apresentado e publicado na Revista Ciência e Natura do VIII Workshop Brasileiro de Micrometeorologia que se realizou na cidade de Santa Maria - RS no período de 11 a 13 de novembro de 2015.

Solução analítica para um modelo de dispersão de poluentes com reação fotoquímica na camada limite atmosférica

Analytical solution for a pollutant dispersion model with photochemical reaction in the atmospheric boundary layer

Guilherme Jahnecke Weymar¹, Bardo Ernst Josef Bodmann², Daniela Buske³, Jonas da Costa Carvalho⁴ e Marco Túllio Vilhena⁵

¹Doutorando, PROMEC, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil

²Doutor em Física, PROMEC, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil

³Doutora em Engenharia Mecânica, IFM, UFPel, Pelotas, RS, Brasil

⁴Doutor em Meteorologia, Faculdade de Meteorologia, UFPel, Pelotas, RS, Brasil

⁵Doutor em Engenharia Mecânica, PROMEC, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil

Resumo

Este trabalho apresenta uma solução analítica para a equação de advecção-difusão tridimensional aplicada à dispersão de poluentes reativos lançados na Camada Limite Atmosférica (CLA). Algumas substâncias quando emitidas na CLA sofrem reações fotoquímicas, sendo assim um termo fonte é incluído na equação de advecção-difusão para representar esta reação. Os campos de concentração do poluente obtidos pela solução proposta são comparados com dados de razão de mistura obtidos pelo monitoramento da qualidade do ar na Região Metropolitana de Porto Alegre. Com a análise dos resultados pode-se verificar que a inserção do termo proposto para representar uma reação fotoquímica de um poluente reativo consiste numa nova proposta para a previsão de concentração desse tipo de poluente na CLA.

Palavras-chave: equação advecção-difusão, reação fotoquímica, solução analítica, método GILTT.

Abstract

This paper presents an analytical solution for three-dimensional advection-diffusion equation applied to the dispersion of reactive pollutants emitted into the Atmospheric Boundary Layer (PBL). Some substances when emitted in PBL suffer photochemical reactions, so a source term is included in the advection-diffusion equation to represent this reaction, turning the model more realistic. The pollutant concentration fields obtained by the proposed solution are compared with the mixing ratio data obtained by monitoring the air quality in the metropolitan region of Porto Alegre. With the analysis of the results can be seen that the inclusion of the term proposed to represent a photochemical reaction of a reactive pollutant, is a new proposal for the prediction of pollutant concentration in PBL.

Keywords: advection-diffusion equation, photochemical reaction, analytical solution, GILTT method.

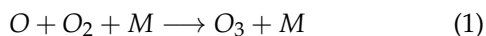
1 Introdução

O interesse em preservar a qualidade do ar vem crescendo consideravelmente nos últimos anos, devido ao aumento da emissão de poluentes na atmosfera provocado pelo crescimento do desenvolvimento industrial e a queima de combustíveis fósseis por veículos automotores. Assim, para o controle da qualidade do ar necessita-se de um instrumento interpretativo, como um modelo matemático capaz de ligar a causa (fonte de poluição) ao efeito (concentração do poluente). A utilização de determinados modelos matemáticos em adição às medidas produz um salto de qualidade na gestão da poluição atmosférica, pois os modelos permitem 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).

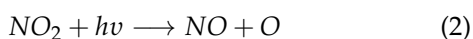
Nos dias de hoje, pode-se dizer que um dos maiores problemas causados pela poluição atmosférica em áreas urbanas são provocados pelos oxidantes fotoquímicos, esses são formados na atmosfera através da reação entre compostos orgânicos voláteis (COV's) e óxidos de nitrogênio (NO_x) em presença de luz solar, sendo o principal deles o ozônio (O_3). Portanto, o poluente em interesse neste trabalho é o ozônio, considerado um poluente secundário, é um gás azulado, reativo e cerca de 1,6 vezes mais pesado que o oxigênio. O caráter oxidante deste gás pode ocasionar diversos danos à fauna e a flora. Além disso, o O_3 contribui para o efeito estufa uma vez que o composto apresenta uma banda de absorção em $9,6\mu m$, na qual absorve radiação terrestre (Colbeck e Mackenzie, 1994).

Segundo (Athinson-Palombo et al., 2006) os automóveis são as principais fontes de emissão dos percursores de ozônio. Mesmo sabendo da complexidade da química atmosférica, quando a atmosfera tem predominância de compostos nitrogenados a formação do ozônio troposférico é bem conhecida. Contudo, quando há presença de radicais hidroxila (OH) e hidrocarbonetos estes causam um desequilíbrio atmosférico, resultando no aumento da formação de ozônio.

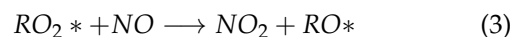
(Finlayson-Pitts e Pitts, 1997) afirma que a principal reação na produção do ozônio na atmosfera é entre o oxigênio atômico e o molecular:



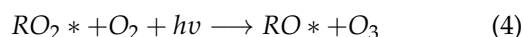
onde M é um terceiro elemento, tal como N_2 ou O_2 , que remove a energia da reação e estabiliza o O_3 . A altitudes mais baixas (troposfera) onde há apenas radiação com comprimentos de onda maiores que $280nm$, a única fonte de oxigênio atômico é a fotodissociação do dióxido de nitrogênio:



Onde o fóton hv tem comprimento de onda entre 290 e 430nm. Considerando a presença de radicais hidroxila (OH) e hidrocarbonetos, em particular, radicais peróxi (RO_2^* , onde R é um grupo alquil) produzidos na oxidação de moléculas de hidrocarbonetos e que reagem com o NO para formar o NO_2 , resultando no aumento da formação de ozônio, como a reação a seguir:



estabelecendo assim um ciclo onde o processo líquido das reações (2), (1) e (3) é:



Neste trabalho apresentamos uma solução analítica para a equação de advecção-difusão tridimensional aplicada à dispersão de poluentes formados a partir de uma reação fotoquímica na Camada Limite Atmosférica (CLA), a resolução do problema é feita com o uso das técnicas da Transformada de Laplace e GILTT (Generalized Integral Laplace Transform Technique) (Buske et al., 2012), para isso considera-se que o poluente seja volátil e que sua formação se dê através das reações (2), (3) e (1) respectivamente.

2 Metodologia

Inicialmente analisamos a produção de ozônio na troposfera através das reações (2), (3) e (1). A fotodissociação do dióxido de nitrogênio (reação 2), pode ser descrita (Finlayson-Pitts e Pitts, 2000) como um processo de primeira ordem, representado por:

$$\frac{d[C_{NO_2}]}{dt} = -J_{NO_2}[C_{NO_2}] \quad (5)$$

onde o fóton deve ter comprimento entre $290nm < \lambda < 430nm$, a frequência de fotólise de NO_2 representada pelo coeficiente J_{NO_2} pode ser calculada (Jacobson, 2005) da seguinte maneira:

$$J_{NO_2} = \int_0^\infty \phi(\lambda)\sigma(\lambda)F(\lambda)d\lambda \quad (6)$$

onde $F(\lambda)$ é o fluxo actínico integrado esfericamente, $\sigma(\lambda)$ seção de choque de absorção e $\phi(\lambda)$ rendimento quântico para a fotodissociação. Neste trabalho como um primeiro estudo, o coeficiente J_{NO_2} é considerado constante.

Para modelar o campo de concentração de ozônio será utilizada a equação de advecção-difusão tridimensional transiente acrescentada de um termo de reação fotoquímica (processo de primeira ordem), este termo representa a fotodissociação do elemento NO_2 em O_3 :

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla \bar{c} = \nabla \cdot (\mathbb{K} \cdot \nabla) \bar{c} + J_{NO_2} C_{NO_2} \quad (7)$$

sendo \bar{c} a concentração média do poluente (ozônio), $\vec{v} = (\bar{u}, \bar{v}, \bar{w})$ a velocidade média do vento, \mathbb{K} a matriz dos coeficientes de difusão $\mathbb{K} = \text{diag}(K_x, K_y, K_z)$. O domínio de interesse é um cubo com dimensões L_x , L_y e h , na qual h é a altura da camada limite planetária. A equação (7) está sujeita as condições de contorno de fluxo nulo nas faces do cubo, concentração inicial nula (em $t = 0$) e condição de fonte $\bar{c}(0, y, z, t) = 0$ observa-se que a produção do ozônio acontece apenas pela reação fotoquímica.

Para resolver o problema proposto, aplica-se o método espectral na variável y , ou seja, expande-se a concentração de poluente em uma série em termos das autofunções do problema de Sturm-Liouville associado e aplica-se o operador integral, $\int_0^{L_y} (\cdot) Y_n(y) dy$ transformando assim a equação (7) em um sistema de equações advectivas-difusivas bidimensionais transientes, e com as seguintes hipóteses simplificativas: A advecção é dominante na direção do eixo- x $\left[\bar{u} \frac{\partial \bar{c}}{\partial x} \gg \frac{\partial}{\partial x} \left(K_x \frac{\partial \bar{c}}{\partial x} \right) \right]$; a direção do vento é orientada no eixo- x $[\vec{v} = (\bar{u}, 0, 0)]$ e o coeficiente de difusividade turbulenta lateral, $K_y = K_y(z)$, obtém-se a seguinte equação:

$$\frac{\partial \bar{c}_m(x, z, t)}{\partial t} + \bar{u} \frac{\partial \bar{c}_m(x, z, t)}{\partial x} = K_z \frac{\partial^2 \bar{c}_m(x, z, t)}{\partial z^2} + K'_z \frac{\partial \bar{c}_m(x, z, t)}{\partial z} - \beta_m^2 K_y \bar{c}_m(x, z, t) + J_{NO_2} C_{NO_2} \int_0^{L_y} Y_n(y) dy \quad (8)$$

a equação (8) é resolvida pela técnica GILTT. Para tanto, aplica-se a transformada de Laplace na variável temporal resultando num problema estacionário bidimensional (Wortmann et al., 2005):

$$\bar{u} \frac{\partial \bar{C}_m(x, z, r)}{\partial x} = K_z \frac{\partial^2 \bar{C}_m(x, z, r)}{\partial z^2} + K'_z \frac{\partial \bar{C}_m(x, z, r)}{\partial z} - (K_y \beta_m^2 + r) \bar{C}_m(x, z, r) + J_{NO_2} \bar{C}_{NO_2} \int_0^{L_y} Y_n(y) dy \quad (9)$$

Aplicando novamente o método espectral, agora na variável z , obtém-se uma equação diferencial ordinária de primeira ordem:

$$BY'(x, r) + EY(x, r) = H(r) \quad (10)$$

onde $Y(x, r)$ é o vetor das componentes $\bar{C}_{m,l}(x, r)$, e $B = (b_{l,j})$, $E = (e_{l,j})$ e $H = (h_l)$ as matrizes cujas entradas, respectivamente, são:

$$b_{l,j} = \int_0^h \bar{u} \psi_l(z) \psi_j(z) dz$$

$$e_{l,j} = \alpha_l^2 \int_0^h K_z \psi_l(z) \psi_j(z) dz - \int_0^h K'_z \psi'_l(z) \psi_j(z) dz +$$

$$\int_0^h (K_y \beta_m^2 + r) \psi_l(z) \psi_j(z) dz$$

$$h_l = J_{NO_2} \bar{C}_{NO_2} \int_0^{L_y} Y_n(y) dy \int_0^h \psi_l(z) dz$$

Cabe salientar que quando aplicado os operadores integrais estes foram normalizados, deste modo a equação diferencial ordinária (10) é resolvida analiticamente pela técnica da transformada de Laplace e diagonalização, obtendo-se $Y(x, r) = \bar{C}_{m,l}(x, r)$ e que portanto $\bar{C}_m(x, z, r)$ está bem determinada. Para obter $\bar{c}_m(x, z, t)$ aplica-se a transformada inversa de Laplace em $\bar{C}_m(x, z, r)$, a inversão é feita numericamente. Uma vez que $\bar{c}_m(x, z, t)$ é conhecida, a solução final da equação de advecção-difusão (7) é dada pela equação:

$$\bar{c}(x, y, z, t) = \sum_{m=0}^M \bar{c}_m(x, z, t) Y_m(y) \quad (11)$$

3 Resultados e parametrizações

Para uma utilização correta dos modelos de transporte e difusão na atmosfera não pode prescindir de um estudo sobre suas capacidades de representarem corretamente situações reais. Quando possível, recomenda-se verificar a confiabilidade do modelo utilizado com os dados, com os cenários topográficos e meteorológicos típicos da área a ser analisada (Moreira et al., 2007).

Com o objetivo de investigar o comportamento das concentrações do ozônio (O_3), o modelo foi comparado com as médias das concentrações observadas durante os dias no mês de janeiro do ano de 2006 na estação de Esteio, os dados utilizados foram fornecidos pela estação da Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler (FEPAM). A localização da Estação de monitoramento em Esteio é apresentada na Figura (1).



Figura 1: Localização da estação de monitoramento em Esteio (FEPAM)

Neste trabalho foram escolhidas as seguintes parametrizações de turbulência, para calcular as concentrações no sistema tridimensional:

3.1 Parametrizações turbulentas e Perfil do Vento

Como um exemplo de aplicação para a solução proposta utilizou-se os seguintes coeficientes de difusão vertical e lateral sugeridos por Degrazia et al. (1997), derivados de Batchelor (1949), para condições convectivas:

$$K_z = 0,22w_*h \left(\frac{z}{h}\right)^{\frac{1}{3}} \left(1 - \frac{z}{h}\right)^{\frac{1}{3}} \left[1 - e^{-\frac{4z}{h}} - 0,0003e^{\frac{8z}{h}}\right] \quad (12)$$

$$K_y = \frac{\sqrt{\pi}\sigma_v}{16(f_m)_v q_v} \quad (13)$$

em que σ_v é o desvio padrão Euleriano da velocidade turbulenta longitudinal dado por:

$$\sigma_v^2 = \frac{0,98c_v}{(f_m)_v^{\frac{2}{3}}} \left(\frac{\psi_\epsilon}{q_v}\right)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{z}{h}\right)^{\frac{2}{3}} w_*^2 \quad (14)$$

onde $(f_m)_v = 0,16$ é a componente vertical da frequência normalizada do pico espectral, $q_v = 4,16\frac{z}{h}$ é a função estabilidade, ψ_ϵ é a função taxa de dissipação molecular expressada como (Hojstrup, 1982) (Caughey, 1982):

$$\psi_\epsilon^{1/3} = \left[\left(1 - \frac{z}{h}\right)^2 \left(\frac{z}{-L}\right)^{-2/3} + 0,75 \right]^{1/2} \quad (15)$$

Para descrever o campo de vento para a simulação da dispersão de poluentes, a equação utilizada para a parametrização do vento é descrita por uma lei de potência expressa pela seguinte equação (Panofsky e Dutton, 1984):

$$\frac{\bar{u}}{\bar{u}_1} = \left(\frac{z}{z_1}\right)^\alpha \quad (16)$$

na qual \bar{u} e \bar{u}_1 são as velocidades médias horizontais do vento nas alturas z e z_1 , e α é um expoente que está relacionado com a intensidade da turbulência (Irwin, 1979).

3.2 Resultados Numéricos

Pode-se observar na Figura (2) que as comparações entre as concentrações do O_3 simulado (C_p) e observado (C_o) revelaram que o modelo simulou bem a evolução dos valores observados no período das 11hs às 19hs para os dias do mês de janeiro de 2006, mesmo considerando o coeficiente J_{NO_2} como uma constante, não dependendo assim do fluxo actínico integrado esfericamente ($F(\lambda)$), da seção de choque de absorção ($\sigma(\lambda)$) e do rendimento quântico da fotodissociação ($\phi(\lambda)$).

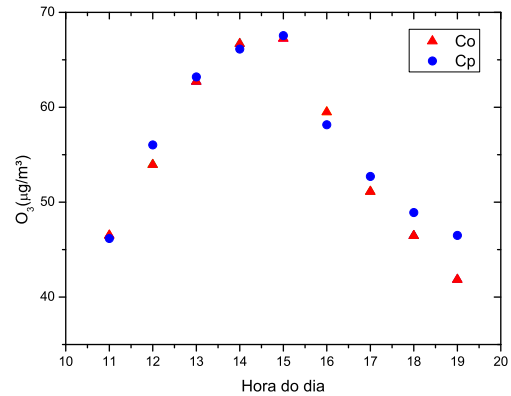


Figura 2: Comparação entre as médias das concentrações horárias durante os dias do mês de janeiro simuladas e observadas para estação de Esteio (FEPAM)

4 Conclusão

Neste trabalho apresentamos uma nova representação analítica para a solução da equação de advecção-difusão (com um pequeno erro na inversão numérica da transformada inversa de Laplace) para o problema de dispersão de um poluente, e que o modelo em questão considera a reação fotoquímica de um poluente primário lançado na atmosfera. As soluções analíticas são de fundamental importância para entender e descrever fenômenos físicos, pois elas levam em conta explicitamente todos os parâmetros envolvidos no problema, de modo que suas influências podem ser confiavelmente investigadas. Mesmo com as aproximações apresentadas neste trabalho, o modelo conseguiu reproduzir de modo aceitável o comportamento da concentração de ozônio durante o período das 11hs às 19hs.

Referências

- Athinson-Palombo, C., Miller, J. A., Balling, J., Robert, C. (2006). Quantifying the ozone "weeken effect" at various locations in phoenix, arizona. *Atmospheric Environment*, (40), 7644–7658.
- Batchelor, G. K. (1949). *Diffusion in a field of homogeneous turbulence, Eulerian analysis*, Australian Journal of Scientific Research 2, pp. 437–450.
- Buske, D., Vilhena, M. T., Tirabassi, T., Bodmann, B. (2012). Air pollution steady-state advection-diffusion equation: the general three-dimensional solution. *Journal of Envir Protec*, 4, 1–10.
- Caughey, S. J. (1982). *Diffusion in the convective boundary layer*, Atmospheric Turbulence and Air Pollution Mo-

- delling, Edited by F.T.M. Nieuwstadt and H. Van Dop, Reidel, Boston.
- Colbeck, I., Mackenzie, A. (1994). *Air pollution by photochemical oxidants*, vol 1. Elsevier Science.
- Degrazia, G. A., Velho, H. F. C., Carvalho, J. C. (1997). Nonlocal exchange coefficients for the convective boundary layer derived from spectral properties. *Contributions to Atmospheric Physics*, pp. 57–64.
- Finlayson-Pitts, B. J., Pitts, J. N. (1997). Tropospheric air pollution ozone, airborne toxics, polycyclic aromatic hydrocarbons and particles. *Science*, 276, 1045–1051.
- Finlayson-Pitts, B. J., Pitts, J. N. (2000). Spectroscopy and photochemistry fundamentals. *Science*, pp. 43–85.
- Højstrup, J. (1982). Velocity spectra in the unstable boundary layer. *Journal of Atmospheric Sciences*, 39, 2239–2248.
- Irwin, J. S. (1979). A theoretical variation of the wind profile power-law exponent as a function of surface roughness and stability. *Atmospheric Environment*, 13, 191–194.
- Jacobson, M. Z. (2005). *Fundamentals of Atmospheric Modeling*, 2^o edn. Cambridge University Press.
- Moreira, D., Tirabassi, T. (2004). Modelo matemático de dispersão de poluentes na atmosfera: um instrumento técnico para gestão ambiental. *Ambiente & Sociedade*, 7, 169–171.
- Moreira, D. M., Vilhena, M. T., Carvalho, C. (2007). Tritium dispersion simulation in the atmosphere from angra i nuclear power plant. *International Journal of Nuclear Energy Science and Technology*, 3, 118–130.
- Panofsky, H. A., Dutton, J. A. (1984). *Atmospheric Turbulence*. John Wiley & Sons, New York.
- Wortmann, S., Vilhena, M. T., Moreira, D., Buske, D. (2005). A new analytical approach to simulate the pollutant dispersion in the pl. *Atmospheric Environment*, 39, 2171–2178.

ANEXO F

Simulação analítica da dispersão de poluentes reativos na camada limite atmosférica

Artigo será apresentado e publicado nos anais XXXV Congresso Nacional de Matemática Aplicada e Computacional, que se realizará na cidade de Gramado - RS no período de 05 a 09 de setembro de 2016.

Simulação Analítica da Dispersão de Poluentes Reativos na Camada Limite Atmosférica

Guilherme Jahnecke Weymar¹

Bardo Ernst Josef Bodmann²

Marco Túllio Vilhena³

PPG em Engenharia Mecânica, PROMEC, UFRGS, Porto Alegre, RS

Daniela Buske⁴

Jonas da Costa Carvalho⁵

PPG em Modelagem Matemática, PPGMMat, UFPel, Pelotas, RS

Resumo. Este estudo apresenta um modelo de dispersão de poluente que sofre reações fotoquímicas, o modelo utiliza a equação de advecção-difusão tridimensional para representar a dispersão desses poluentes na Camada Limite Atmosférica (CLA), e para denotar as reações fotoquímicas que o poluente sofre é incluído um termo fonte na equação de advecção-difusão. O modelo foi aplicado para simular a dispersão e transporte do dióxido de enxofre (SO_2) emitido pela usina termelétrica Presidente Médici, localizada em Candiota/RS. Com a análise dos resultados pode-se verificar uma melhora nas concentrações geradas no modelo que inclui a reação fotoquímica mostrando a importância de se considerar a interação da radiação solar com o poluente reativo. Essa abordagem consiste numa nova proposta para a previsão de concentração desse tipo de poluente na CLA.

Palavras-chave. Reação Fotoquímica, Equação Advecção-Difusão, SO_2 , Solução Analítica, Método GILTT

1 Introdução

A poluição do ar gerada nas cidades de hoje são consequências da industrialização e do aumento da emissão de poluentes resultantes da queima de combustíveis fósseis por veículos automotores, com a elevação da poluição atmosférica os estudos sobre controle da qualidade do ar tornaram-se um assunto de grande interesse.

E uma ótima ferramenta para interpretar a qualidade do ar são os modelos matemáticos, pois são capazes de relacionar a causa (fonte de poluição) ao efeito (concentração do poluente) [1]. A representação matemática para dispersão de poluentes é dada pela equação de advecção-difusão.

¹guilhermejahnecke@gmail.com

²bejbodmann@gmail.com

³mtmbvilhena@gmail.com

⁴danielabuske@gmail.com

⁵jonas.carvalho@ufpel.edu.br

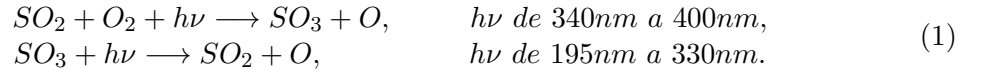
As soluções analíticas para os modelos de dispersão são escassas na literatura, porém são muito importantes porque elas levam em conta explicitamente todos os parâmetros do problema, de modo que suas influências podem ser confiavelmente investigadas.

Assim, neste trabalho apresenta-se uma solução analítica para a equação de advecção-difusão tridimensional aplicada à dispersão de poluentes que sofrem reações fotoquímicas na CLA, para resolver este problema utilizou-se as técnicas da Transformada de Laplace e GILTT (Generalized Integral Laplace Transform Technique) [2].

2 Descrição e Solução do Problema

A atmosfera é bombardeada por uma intensa radiação ultravioleta, que fornece a energia necessária para as reações químicas que acontecem na atmosfera, de acordo com [3] as principais espécies sulfuradas que sofrem reações químicas são: CO , CS_2 , SO_2 , $SO_4^{(-2)}$, $(CH_3)_2S$, H_2S . Muitos desses compostos entram na atmosfera como resultado da atividade humana, sendo SO_2 o mais abundante, decorrente da queima de combustíveis fósseis (carvão) e atividades industriais. O interesse neste trabalho é analisar a importância da colocação de um termo fonte que caracterize as reações fotoquímicas que o poluente (SO_2) sofre na troposfera. Sendo assim, considera-se as seguintes reações fotoquímicas que produzem e destroem dióxido de enxofre.

Produção e Remoção de SO_2 , respectivamente:



A fotodissociação do dióxido e trióxido de enxofre equação (1), podem ser descritas como processos de primeira ordem [4], representadas por:

$$\frac{d\bar{c}_{SO_2}}{dt} = -J_{SO_2}\bar{c}_{SO_2}, \quad \frac{d\bar{c}_{SO_3}}{dt} = J_{SO_3}\bar{c}_{SO_3}, \quad (2)$$

sendo \bar{c}_{SO_2} , \bar{c}_{SO_3} as concentrações médias do dióxido e trióxido de enxofre respectivamente, J_{SO_2} e J_{SO_3} são as frequências de fotólises de SO_2 e SO_3 nesta ordem, segundo [5] pode-se calcular essas taxas da seguinte maneira:

$$J_{SO_2} = \int_0^\infty \Phi_{SO_2}(\lambda)\sigma_{SO_2}(\lambda)F(\lambda)d\lambda, \quad J_{SO_3} = \int_0^\infty \Phi_{SO_3}(\lambda)\sigma_{SO_3}(\lambda)F(\lambda)d\lambda, \quad (3)$$

onde F é o fluxo actínico integrado esfericamente, σ_{SO_2} e σ_{SO_3} são as seções de choque de absorção e Φ_{SO_2} e Φ_{SO_3} são os rendimentos quânticos dos gases dióxido e trióxido de enxofre, respectivamente.

A radiação que passa através da atmosfera sofre perdas, ou seja, o fluxo actínico espectral é reduzido pela presença dos gases e aerossóis presentes na atmosfera, devido a absorção e espalhamento desses. Esta lei pode ser expressa pela lei de Beer-Lambert [6]: $dF_\lambda = -k_\lambda F_\lambda ds$, no qual F_λ é a radiância espectral ao longo de um caminho na direção s e k_λ é chamado de coeficiente de extinção. O coeficiente de extinção pode ser expresso como: $k_\lambda = \sigma(\lambda)\rho(s)$, onde $\rho(s)$ é a densidade dos gases radiativamente ativos (que podem variar

ao longo do caminho s) e σ é a seção de choque de extinção no comprimento de onda λ . A extinção é o somatório das seções de choque de absorção e espalhamento $\sigma = \sigma_a(\lambda) + \sigma_e(\lambda)$. Considera-se apenas a absorção dos gases, logo $\sigma(\lambda) = \sigma_a(\lambda)$, e, portanto:

$$k_\lambda = \sum_{i=1}^N \sigma_{a,i}(\lambda) \rho_i(s), \quad (4)$$

nos quais $\sigma_{a,i}$ e $\rho_i(s)$ são a seção de choque de absorção e a densidade na altura s do gás i , respectivamente (N representa o número de gases que compõem a atmosfera limpa).

A atmosfera é composta na sua maior parte pelos gases de nitrogênio (78%) e oxigênio (21%), também se encontram em pequenas proporções argônio, dióxido de carbono, água e ozônio, outros gases estão presentes na composição da atmosfera, porém em pequeníssimas proporções.

Na região de espectro de $0.2\mu m$ a $0.7\mu m$, segundo [7] a maior parte da radiação solar nessa região é absorvida pelos gases O_2 e O_3 . Então, para o cálculo de radiação solar que atinge a CLA, considera-se apenas a absorção do oxigênio e ozônio: $k_\lambda \approx \sigma_{a,O_2}(\lambda)n_{O_2}(s) + \sigma_{a,O_3}(\lambda)n_{O_3}(s)$.

Na Figura 1 são apresentadas as seções de choque de absorção do oxigênio e ozônio, utilizou-se os dados [8] e [4] e um ajuste de curvas com o método dos mínimos quadrados para obter-se as seções de choque de absorção dessas moléculas.

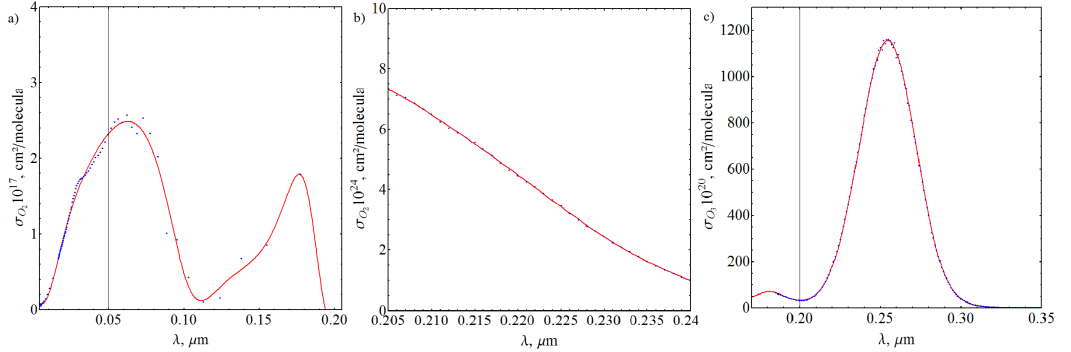


Figura 1: Seções de choque de absorção a) e b) oxigênio e c) ozônio.

Para determinar a densidade do oxigênio e ozônio usou-se os dados disponíveis em [9] e construiu-se a função densidade de gases na atmosfera em função da altitude. Assim, a solução para a equação de Beer-Lambert é:

$$F_\lambda = F_0(\lambda) e^{-\int_0^z [\sigma_{a,O_2}(\lambda) \rho_{O_2}(s) + \sigma_{a,O_3}(\lambda) \rho_{O_3}(s)] ds}. \quad (5)$$

Uma vez determinado o fluxo actínico que atinge a CLA, deve-se determinar as seções de choque de absorção e os rendimentos quânticos de SO_2 e SO_3 para o cálculo da taxa de fotólise desses gases. De maneira análoga são obtidas as seções de choque de absorção de SO_2 e SO_3 [8]. E para os rendimentos quânticos desses elementos utilizou-se os valores em [10].

A Figura 2 representa a radiação solar que atinge a CLA, utilizou-se os dados [11] para obter a radiação que atinge o topo da atmosfera ($F_0(\lambda)$).

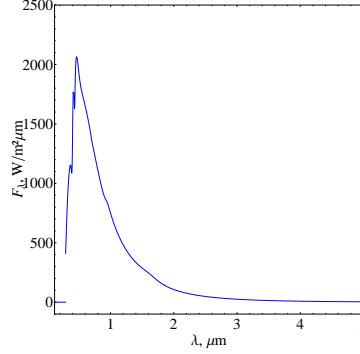


Figura 2: Radiação solar que atinge a CLA.

Para modelar o campo de concentração do dióxido de enxofre será utilizada a equação de advecção-difusão tridimensional transiente acrescentada de um termo de reação fotoquímica (processo de primeira ordem), este termo representará as fotodissociações dos elementos SO_2 e SO_3 :

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla \bar{c} = \nabla \cdot (\mathbb{K} \cdot \nabla) \bar{c} - J_{SO_2} \bar{c} + J_{SO_3} \bar{c}_{SO_3}, \quad (6)$$

sendo \bar{c} e \bar{c}_{SO_3} as concentrações médias dos poluentes dióxido e trióxido de enxofre respectivamente, $\vec{v} = (\bar{u}, \bar{v}, \bar{w})$ a velocidade média do vento, \mathbb{K} a matriz dos coeficientes de difusão $\mathbb{K} = \text{diag}(K_x, K_y, K_z)$. O domínio de interesse é um cubo com dimensões L_x , L_y e h , na qual h é a altura da camada limite planetária. A equação (6) está sujeita as condições de contorno de fluxo nulo nas faces do cubo, concentração inicial nula (em $t = 0$) e a fonte de emissão é aproximada por uma fonte pontual $\bar{u} \bar{c}(0, y, z, t) = Q \delta(y - y_0) \delta(z - H_s)$ sendo Q e $(0, y_0, H_s)$ a taxa de emissão e a posição da fonte, nessa ordem.

Para resolver o problema proposto, aplica-se o método espectral na variável y , ou seja, expande-se a concentração de poluente em uma série em termos das autofunções do problema de Sturm-Liouville associado e aplica-se o operador integral, $\int_0^{L_y} (\cdot) Y_n(y) dy$ transformando assim a equação (6) em um sistema de equações advectivas-difusivas bidimensionais transientes, e com as seguintes hipóteses simplificativas: A advecção é dominante na direção do eixo- x $\left[\bar{u} \frac{\partial \bar{c}}{\partial x} \gg \frac{\partial}{\partial x} \left(K_x \frac{\partial \bar{c}}{\partial x} \right) \right]$; a direção do vento é orientada no eixo- x $[\vec{v} = (\bar{u}, 0, 0)]$ e o coeficiente de difusividade turbulenta lateral, $K_y = K_y(z)$, obtém-se a seguinte equação:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{c}_m(x, z, t)}{\partial t} + \bar{u} \frac{\partial \bar{c}_m(x, z, t)}{\partial x} = K_z \frac{\partial^2 \bar{c}_m(x, z, t)}{\partial z^2} + K'_z \frac{\partial \bar{c}_m(x, z, t)}{\partial z} + \\ - \beta_m^2 K_y \bar{c}_m(x, z, t) - J_{SO_2} \bar{c}_m(x, z, t) \int_0^{L_y} Y_m(y) Y_n(y) dy + J_{SO_3} C_{SO_3} \int_0^{L_y} Y_n(y) dy, \quad (7) \end{aligned}$$

a equação (7) é resolvida pela técnica GILTT. Para tanto, aplica-se a transformada de Laplace na variável temporal resultando num problema estacionário bidimensional [12]:

$$\bar{u} \frac{\partial \bar{C}_m(x, z, r)}{\partial x} = K_z \frac{\partial^2 \bar{C}_m(x, z, r)}{\partial z^2} + K'_z \frac{\partial \bar{C}_m(x, z, r)}{\partial z} +$$

$$-(K_y\beta_m^2 + r + J_{SO_2})\bar{C}_m(x, z, r) + J_{SO_3}\bar{c}_{SO_3} \int_0^{L_y} Y_n(y)dy. \quad (8)$$

Aplicando novamente o método espectral, agora na variável z , obtém-se uma equação diferencial ordinária de primeira ordem:

$$BY'(x, r) + EY(x, r) = H(r), \quad (9)$$

onde $Y(x, r)$ é o vetor das componentes $\bar{C}_{m,l}(x, r)$, $B = (b_{l,j})$, $H = (h_l)$ e $E = (e_{l,j})$ as matrizes cujas entradas, respectivamente, são:

$$\begin{aligned} b_{l,j} &= \int_0^h \bar{u}\psi_l(z)\psi_j(z)dz, & h_l &= J_{SO_3}\bar{c}_{SO_3} \int_0^{L_y} Y_n(y)dy \int_0^h \psi_l(z)dz, \\ e_{l,j} &= \alpha_l^2 \int_0^h K_z\psi_l(z)\psi_j(z)dz - \int_0^h K'_z\psi'_l(z)\psi_j(z)dz + \int_0^h (K_y\beta_m^2 + r + J_{SO_2})\psi_l(z)\psi_j(z)dz. \end{aligned} \quad (10)$$

Cabe salientar que quando aplicado os operadores integrais estes foram normalizados, deste modo a equação diferencial ordinária (9) é resolvida analiticamente pela técnica da transformada de Laplace e diagonalização, obtendo-se $Y(x, r) = \bar{C}_{m,l}(x, r)$ e que portanto $\bar{C}_m(x, z, r)$ está bem determinada. Para obter $\bar{c}_m(x, z, t)$ aplica-se a transformada inversa de Laplace em $\bar{C}_m(x, z, r)$, a inversão é feita numericamente pelo método da quadratura de Gauss-Legendre. Uma vez que $\bar{c}_m(x, z, t)$ é conhecida, a solução final da equação de advecção-difusão (6) é: $\bar{c}(x, y, z, t) = \sum_{m=0}^M \bar{c}_m(x, z, t)Y_m(y)$.

3 Resultados Numéricos e Parametrizações

O uso apropriado dos modelos de transporte e difusão na atmosfera, deve-se fundamentar num estudo sobre suas capacidades de representarem corretamente situações reais. Quando possível, recomenda-se verificar a confiabilidade do modelo utilizado com os dados, com os cenários topográficos e meteorológicos típicos da área a ser analisada [1].

Com o objetivo de investigar o comportamento das concentrações do dióxido de enxofre, aplicou-se o modelo para simular as concentrações superficiais de SO_2 devido à emissão da usina termelétrica Presidente Médici. A usina é uma importante fonte de liberação de SO_2 na região. Esta é uma fonte pontual e contínua, emitindo poluentes a uma taxa de aproximadamente $0,7\text{kg s}^{-1}$.

Os dados meteorológicos de entrada do modelo foram coletados durante um experimento de campo realizado no inverno de 1999, em um ponto localizado a 5 km na direção leste da fonte. Esses dados são médias horárias de temperatura, velocidade e direção do vento, valor líquido do fluxo de radiação e umidade relativa [13].

Neste trabalho, simulou-se os dias, 28, 29 e 30 de agosto de 1999 e utilizou-se os mesmos coeficientes de difusão vertical, lateral e campo de vento descritos em [2] para calcular as concentrações.

3.1 Resultados Numéricos

Na Figura 3, $C_{p,1}$ e $C_{p,2}$ representam as concentrações médias geradas pelo modelo com e sem reação fotoquímica do poluente, respectivamente e (C_o) é a concentração observada.

Para a análise do gráfico de espalhamento Figura 3, quanto mais próximos estiverem os pontos da reta central, melhores os resultados. Percebe-se uma melhora, embora pequena, nos resultados do modelo com reação fotoquímica em relação aos encontrados na literatura [13].

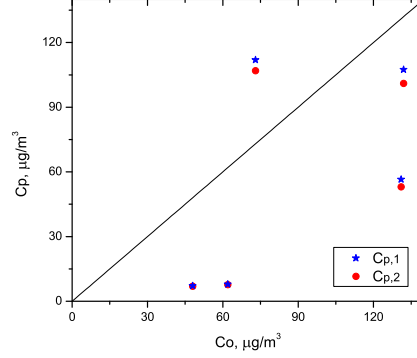


Figura 3: Gráfico de espalhamento dos modelos com reação fotoquímica ($C_{p,1}$) e sem reação fotoquímica ($C_{p,2}$).

Para realizar as comparações estatísticas entre o modelo apresentado e os dados observados, considera-se o conjunto de índices estatísticos descritos por [14], em que os melhores resultados são esperados ter valores próximos de zero para os índices NMSE (erro quadrático médio normalizado), FB (fração de inclinação) e FS (desvio fracional padrão), e próximo de 1 para o índice COR (coeficiente de correlação).

A Tabela 1 apresenta os resultados dos índices estatísticos. Percebe-se uma melhora dos índices para o modelo que considera a reação fotoquímica do poluente, mostrando a importância do modelo incorporar as reações fotoquímicas que o poluente sofre ao ser inserido na atmosfera.

Tabela 1: Avaliação estatística dos modelos.

Modelo	NMSE	COR	FB	FS
Com reação fotoquímica	0.47	0.572	0.421	-0.254
Sem reação fotoquímica	0.52	0.563	0.472	-0.199

4 Conclusões

Neste trabalho apresentou-se uma nova representação analítica para a solução da equação de advecção-difusão para o problema de dispersão de um poluente reativo, e também a importância de considerar as reações fotoquímicas que produzem e destroem um poluente lançado na atmosfera. Os índices estatísticos apontam que o modelo conseguiu resultados melhores da concentração do dióxido de enxofre quando a reação fotoquímica é inserida. O modelo subestimou os dados experimentalmente observados, espera-se melhorar esses resultados incluindo mais dados de concentrações observadas do local.

Referências

- [1] D. Moreira and T. Tirabassi. Modelo matemático de dispersão de poluentes na atmosfera: um instrumento técnico para gestão ambiental. *Ambiente & Sociedade*, 7:169–171, 2004.
- [2] D. Buske, M. T. Vilhena, T. Tirabassi, and B. Bodmann. Air pollution steady-state advection-diffusion equation: the general three-dimensional solution. *Journal of Environ. Protec.*, 4:1–10, 2012.
- [3] W. N. Schirmer and H. M. Lisboa. Química da atmosfera: Constituintes naturais, poluentes e suas reações. *Tecno-Lógica*, 12:37–46, 2008.
- [4] B. J. Finlayson-Pitts and J. N. Pitts. Photochemistry of important atmospheric species. In *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*, pages 86–129. Academic Press, 2000.
- [5] M. Z. Jacobson. *Fundamentals of Atmospheric Modeling*. Cambridge University Press, Cambridge, 2nd edition, 2005.
- [6] B. J. Finlayson-Pitts and J. N. Pitts. Spectroscopy and photochemistry fundamentals. In *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*, pages 43–85. Academic Press, 2000.
- [7] M. A. Mélières and C. Maréchal. *Climate Change: Past, Present and Future*. CRDP de l'Académie de Grenoble, Grenoble, 2010.
- [8] H. K. Rudek, G. K. Moortgat, R. Sander, and R. Sorensen. The mpi-mainz uv/vis spectral atlas of gaseous molecules of atmospheric interest. *Earth System Science Data*, pages 365–373, 2013.
- [9] T. W. Schlatter. Atmospheric composition and vertical structure. *Environ. Impact and Manufacturing*, pages 1–53, 2009.
- [10] D. S. Sethi. Photo-oxidation of sulfur dioxide. *Air Pollution Control Association*, pages 418–420, 1971.
- [11] M. P. Thekaekara. Solar energy motion in space (SEMIS). *Symp. Solar Radiation Meas. and Instrumentation*, pages 414–442, 1973.
- [12] S. Wortmann, M. T. Vilhena, D. Moreira, and D. Buske. A new analytical approach to simulate the pollutant dispersion in the PBL. *Atmos. Environ.*, 39:2171–2178, 2005.
- [13] M. C. A. Arbage, G. A. Degrazia, and O. L. L. Moraes. Simulação euleriana da dispersão local da pluma de poluente atmosférico de Candiota-RS. *Revista Brasileira de Meteorologia*, 21:153–160, 2006.
- [14] S. Hanna and R. J. Paine. Hibrid plume dispersion modelo (HPDM) development and evaluation. *Journal of Applied Meteorology*, 28:206–224, 1989.