

IDENTIFICAÇÃO DAS FONTES PRECURSORAS DE OZÔNIO NA TROPOSFERA DE SOROCABA (S.P.).

Maria Lúcia Pereira Antunes¹, Amanda Fiori Aguiar², Stefan Rodrigues Guedes de Camargo³

Resumo: A poluição do ar é um problema ambiental que afeta a humanidade desde seus primórdios e vem agravando-se com o desenvolvimento tecnológico e o surgimento dos grandes centros urbanos. Os poluentes podem causar danos à saúde humana, à vegetação além da degradação dos materiais. Eles podem ser encontrados no ar sob a forma de gases e vapores ou material particulado (MP). Entre os gases, um dos poluentes mais críticos no Estado de São Paulo é o ozônio, típico de cidades de clima seco, quente e ensolarado. Este trabalho realiza uma avaliação do ozônio troposférico na cidade de Sorocaba (S.P.) e identifica as possíveis fontes que contribuem para a formação desse poluente, utilizando-se de medidas de concentração de O₃, MP, NO₂ e registros relativos à direção dos ventos. Através da análise dos dados constatou-se que as principais fontes industriais da região não contribuem para os episódios críticos de ozônio na cidade e que se destacam duas fontes que contribuem para formação do ozônio: a combustão veicular local e queimadas provenientes de regiões localizadas no quadrante WSW-NNW.

Palavras-chave: Poluição atmosférica. Ozônio. Material Particulado.

1 Introdução

A poluição do ar é um problema ambiental que afeta a humanidade desde seus primórdios. Com o desenvolvimento tecnológico e o surgimento dos grandes centros urbanos, os problemas de poluição atmosférica foram se agravando mais e mais, culminando em desastres históricos que evidenciaram e permitiram sustentar a associação entre poluentes do ar e danos à saúde humana, à vegetação e à degradação dos materiais.

Os poluentes são encontrados no ar sob a forma de gases e vapores ou material particulado (aerossóis: partículas sólidas ou líquidas em suspensão na atmosfera), os quais são injetados na atmosfera tanto por fontes naturais quanto por fontes antropogênicas (SEINFELD; PANDIS, 1998).

Os aerossóis apresentam diferentes morfologias, composição química, origem e tamanho. Eles possuem tamanhos que variam de nanômetros a dezenas de micrometros de diâmetro e dividem-se em três intervalos de tamanho (WHITBY et al., 1976): fração grossa - partículas com diâmetro aerodinâmico superior a 2,5 µm; fração fina - partículas com diâmetro aerodinâmico entre 0,1 µm e 2,5µm; fração ultrafina - correspondente a partículas com

diâmetro inferior a 0,1 µm. O Particulado inalável (MP10) corresponde ao conjunto que engloba as partículas dessas três frações e apresentam diâmetro inferior a 10 µm.

Entre os gases, um dos poluentes mais críticos é o ozônio (O₃). Embora este poluente seja benéfico na estratosfera, onde forma uma camada protetora contra efeitos danosos da radiação ultravioleta, tem ele efeitos tóxicos na camada mais baixa da atmosfera (troposfera). O ozônio causa irritação passageira do sistema respiratório, produzindo tosse, irritação na garganta, nariz e olhos. A exposição repetida ao ozônio pode tornar as pessoas mais suscetíveis a infecções respiratórias e inflamações pulmonares.

O ozônio não é um poluente emitido diretamente pelas fontes, sendo formado através de reações que ocorrem na atmosfera. Essas reações ocorrem a partir de substâncias precursoras, emitidas na atmosfera, que absorvem fótons a partir da radiação solar (reações fotoquímicas). Os precursores característicos associados à formação do ozônio são óxidos de nitrogênio (NOx) e os compostos orgânicos voláteis (COV).

Em geral os óxidos de nitrogênio são lançados na atmosfera através de processos de combustão (veicular e industrial). Já os COV são emitidos através de processos evaporativos da

¹ Profa. Dra., UNESP/Sorocaba; E-mail: malu@sorocaba.unesp.br. Departamento de Engenharia Ambiental. UNESP/Campus Experimental de Sorocaba; Av. três de Março, 511. Sorocaba - S.P. Cep.: 18087-180.

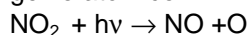
² Acadêmico do Curso de Engenharia Ambiental; UNESP/Sorocaba; Departamento de Engenharia Ambiental. E-mail: fiori_unesp@yahoo.com.br.

³ Acadêmico do Curso de Engenharia Ambiental; UNESP/Sorocaba; Departamento de Engenharia Ambiental. E-mail: stefancamargo@gmail.com

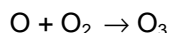
queima incompleta de combustível automotivo e de processos industriais.

As principais reações envolvidas na formação do ozônio na atmosfera são:

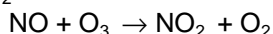
O NO_2 é dissociado pela incidência da luz solar e forma NO e oxigênio atômico.



O oxigênio atômico combina-se com oxigênio molecular formando ozônio.



O ozônio é decomposto pela reação com NO, formando NO_2 .



Na atmosfera estas reações estão em equilíbrio. Este ciclo, porém, se altera quando ocorre um aumento na concentração de COV, pois estes contribuem para alterar as concentrações de NO_x e, conseqüentemente, provocam um aumento do ozônio troposférico.

A complexidade do sistema de reações químicas, fatores meteorológicos e topográficos fazem com que os gases precursores emitidos sejam transportados a vários locais, às vezes distantes de suas fontes emissoras, resultando em altos níveis de ozônio em locais distintos da área onde ocorreram as emissões.

A fim de garantir uma qualidade melhor do ar, visando à saúde da população, bem como a preservação do meio ambiente, foram estabelecidos padrões para a concentração dos poluentes (PQAR - Resolução CONAMA nº3/90). Para o ozônio, o limite é de $160\mu\text{g}/\text{m}^3$ em um tempo de amostragem de 1 hora.

O ozônio é um poluente típico de cidades de clima seco, quente e ensolarado e já se observa que seu Padrão de Qualidade do Ar (PQAR) é ultrapassado, várias vezes ao ano, em algumas cidades do interior do Estado de São Paulo. Sorocaba é uma dessas cidades que sofre com os altos índices de ozônio.

Este trabalho apresenta uma avaliação das concentrações de ozônio (O_3) na troposfera de Sorocaba no biênio 2006-2007. Identifica as possíveis fontes que contribuem para a formação do ozônio através da análise dos parâmetros: concentração de dióxido de nitrogênio (NO_2), material particulado inalável (MP10), direção dos ventos e geografia da região.

2 Região de Estudo

O município de Sorocaba ($23^{\circ}30'S$ e $47^{\circ}27'W$) fica 90 quilômetros a oeste da capital do estado de São Paulo (Figura 1). Possui uma população com mais de 600 mil habitantes, uma grande frota de veículos automotores e conta,

atualmente, com cerca de 1.800 indústrias de médio e grande porte.

Sorocaba encontra-se em processo de conurbação com o município de Votorantim ($23^{\circ}32'S$ e $47^{\circ}26'W$) que se localiza a cinco quilômetros de distância, e encontra-se também próximo ao Município de Salto de Pirapora ($23^{\circ}38'S$ e $47^{\circ}34'W$), o qual fica a 22Km de distância. A preocupação com esses dois municípios é grande, pois neles encontram-se grandes indústrias que têm em seu processo de produção a emissão de óxidos de nitrogênio, precursor do poluente ozônio.

O Município de Sorocaba situa-se em uma região cujo relevo possui altitude média de 600 metros, sendo que seu ponto mais alto chega a 1.028 metros. Seu clima, segundo classificação de Koeppen, é do tipo "Cfa" (subtropical quente), apresentando, a cidade, uma temperatura média anual de $21,4^{\circ}\text{C}$, máxima de verão de $30,1^{\circ}\text{C}$ e mínima de inverno de $12,2^{\circ}\text{C}$. A precipitação média anual é de 1.350mm e cerca de 80% ocorre no período de outubro a março (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA, 2007). Salienta-se que a umidade relativa do ar, no período seco, chega a atingir valores de 15%, principalmente no mês de setembro. Os ventos predominantes são do quadrante este a sul.

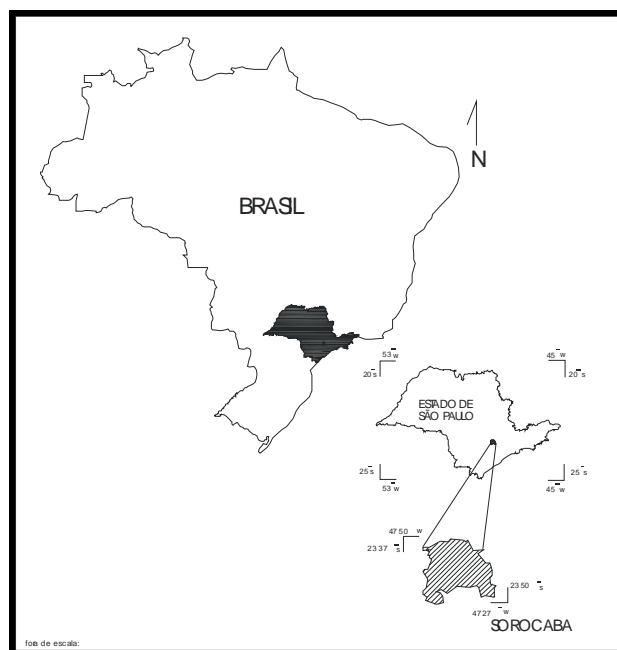


Figura 1 – Localização do Município de Sorocaba no Estado de São Paulo (Brasil)

3 Materiais e Métodos

Foram utilizadas, neste trabalho, medidas de concentração de O_3 , NO_2 e material particulado (MP10) obtidos hora a hora pelo

monitoramento da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental - CETESB (COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL, 2007), realizado na estação de monitoramento de Sorocaba (localizada na rua Nhonhô Pires, 260 – Bairro Santa Terezinha) nos anos de 2006 e 2007. Esta estação de monitoramento localiza-se na região central da cidade, numa área onde não há indústrias. Apenas comércio e o tráfego de veículos estão presentes.

As concentrações de ozônio foram obtidas pelo método de absorção molecular ultravioleta (SKOOG et al., 2002), que se baseia na propriedade de absorção da radiação ultravioleta (UV) por esse gás. A concentração é obtida através da relação entre concentração do gás e quantidade de radiação UV absorvida pela amostra de ar. O medidor é calibrado sempre por volta das 10:00h da manhã e registra informações da concentração de ozônio na atmosfera de hora em hora.

Para a determinação da concentração de óxidos de nitrogênio utilizou-se o método de quimiluminescência (BAIRD, 2002). Em tal método, um sensor mede a intensidade da radiação infravermelha emitida pela reação desses óxidos com outro reagente, neste caso ozônio injetado controladamente, permitindo identificar a concentração de NO_2 .

O MP_{10} foi determinado através do método de radiação beta (UNEP/WHO, 1994). Através de um coletor com formato específico, o material particulado é coletado. O formato deste coletor permite selecionar apenas as partículas com diâmetro aerodinâmico inferior a $10\mu\text{m}$. Esse material é depositado sobre um filtro de papel em forma de fita, sendo em seguida bombardeado por uma fonte de radiação beta. A atenuação da radiação beta devido à massa de particulado presente no filtro é utilizada para medir a concentração de massa do MP_{10} coletado. Foram utilizados intervalos de uma em uma hora para que a fita fosse deslocada e nova medida fosse realizada. Desta forma é possível determinar a concentração de MP_{10} hora a hora ao longo do dia.

A estação de monitoramento da CETESB conta, ainda, com a presença de um anemógrafo, que fornece os parâmetros meteorológicos de vento (velocidade e direção), coletados de hora em hora, diariamente, possibilitando que estas informações também sejam analisadas neste trabalho.

Em regiões urbanas, as principais fontes geradoras de ozônio são o tráfego de veículos e

as fontes industriais (COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL, 2007). Neste trabalho, a influência do tráfego de veículos será estudada através da comparação das concentrações de ozônio, MP e NO_2 , medidas ao longo do dia. A influência das fontes industriais na formação de ozônio será analisada a partir de um estudo da direção dos ventos medidos no local de coleta das amostras.

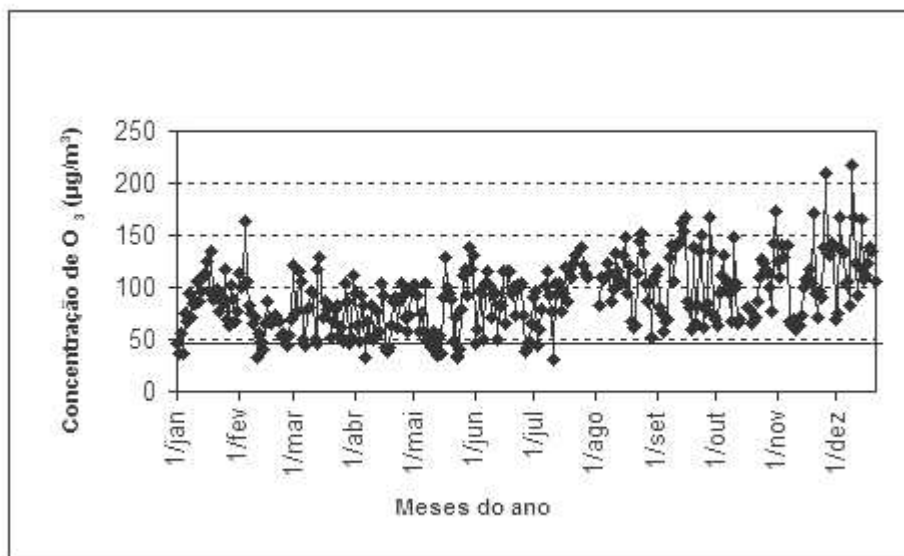
4 Resultados e Discussões

As Figuras 2a e 2b apresentam medidas de concentrações máximas de ozônio monitoradas até as 16:00h para o ano de 2006 e 2007. Observa-se que ao longo do ano de 2006 o padrão de qualidade do ar de ozônio (PQAR - para o ozônio o limite é de $160\mu\text{g}/\text{m}^3$ em amostragem de 1 hora) foi ultrapassado onze vezes, enquanto no ano de 2007 houve uma redução, observando-se apenas cinco dias em que ocorreram ultrapassagens.

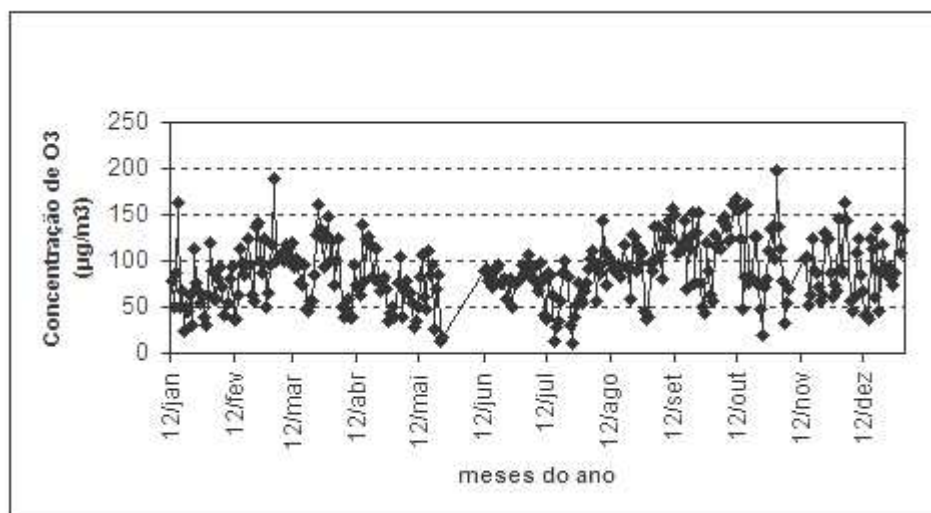
No ano de 2006, as ultrapassagens do PQAR ocorreram no verão (fevereiro), e na primavera (setembro a dezembro). As ultrapassagens no ano de 2007 também ocorreram no mesmo período: verão (janeiro) e na primavera (outubro a dezembro). Isso ocorre, por serem a primavera e o verão os períodos de maior incidência da luz solar na região. Observam-se menos dias de ultrapassagem do PQAR no período de verão, uma vez que fenômenos associados ao aumento de nebulosidade que ocorrem nos meses mais quentes reduzem a quantidade de radiação solar que incide na região, conseqüentemente reduzindo também a formação de ozônio.

A Figura 3 apresenta medidas típicas da concentração de ozônio, NO_2 e material particulado em função das horas do dia, obtida em um dia em que o padrão de qualidade do ar para ozônio foi ultrapassado.

Observa-se um pico na concentração de NO_2 no período da manhã. Após esse horário, conforme aumenta a incidência da luz solar, a concentração de NO_2 decai, e a concentração de ozônio aumenta, isso por ser o NO_2 o precursor de ozônio. No período das 15:00h às 17:00h ocorrem as maiores concentrações de O_3 . Após as 17:00h, a formação do ozônio começa a diminuir em função da baixa intensidade luminosa, reduzindo assim as reações fotoquímicas e, conseqüentemente, a formação de ozônio.



(a)



(b)

Figura 2 – Concentrações máximas de ozônio na troposfera de Sorocaba (a) no ano de 2006 e (b) no ano de 2007.

As medidas utilizadas de material particulado, neste trabalho, são de material particulado inalável (MP10), ou seja, é determinada a concentração de todos os aerossóis menores que 10 micrometros de diâmetro. A concentração de MP10 tem predominância de partículas da fração grossa. Portanto essas partículas estão relacionadas com a ressuspensão de poeira do solo e tráfego de veículos (CASTANHO; ARTAXO, 2001).

Estudos anteriores sobre o material particulado de Sorocaba (ANTUNES et al., 2006a e ANTUNES et al., 2006b) permitiram determinar a composição química desse material e, através de modelos receptores, foi possível identificar também o tráfego de veículos na região como principal fonte geradora do material particulado de

Sorocaba. Desta maneira um estudo comparativo da concentração de material particulado e NO_2 permite que se estude a influência do trânsito local na produção de ozônio na atmosfera de Sorocaba.

Observa-se na Figura 3, assim como nas demais amostras, que o mesmo comportamento apresentado pela curva de concentração de MP10 é apresentado pela curva de concentração de NO_2 , no período da manhã e final da tarde. Como o local de coleta das amostras encontra-se na região central de Sorocaba, onde não há indústrias, existindo apenas área de comércio, serviço e o tráfego de veículos, esse comportamento sugere que tanto a concentração de MP10 quanto a concentração de NO_2 têm a mesma origem. Sendo assim, o tráfego de

veículos pode ser considerado como uma das fontes geradoras dos gases precursores de ozônio.

Ainda na Figura 3, nota-se que o comportamento da concentração de MP10 é acompanhado pela variação de ozônio ao longo do dia, o que reforça a idéia de que o ozônio na cidade de Sorocaba tem como precursores gases provenientes da combustão veicular.

Quanto às fontes industriais, é preciso destacar que Sorocaba encontra-se muito perto de duas grandes fontes industriais de NO₂, que estão nas cidades de Votorantim e Salto de Pirapora. Para verificar a influência dessas indústrias na formação do ozônio de Sorocaba foi feito um estudo detalhado, verificando a direção do vento nos dias em que ocorreu ultrapassagem do PQAR de ozônio.

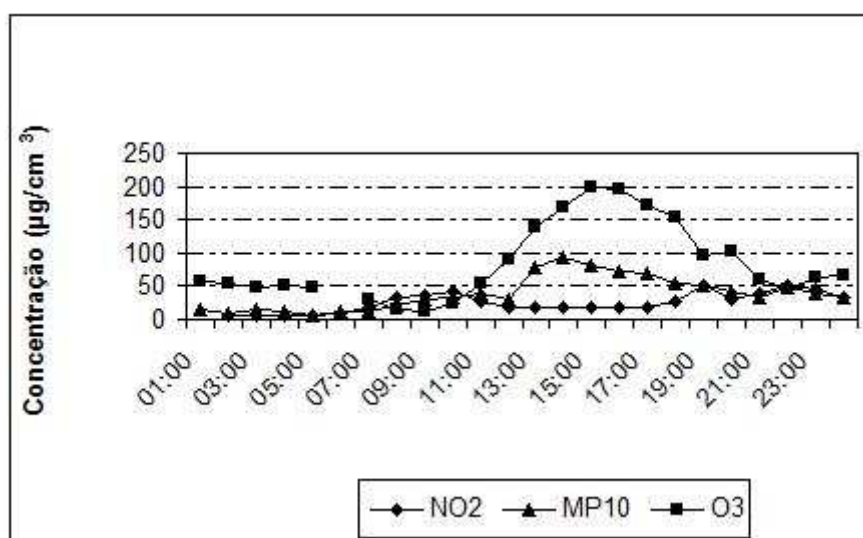


Figura 3 – Concentração de NO₂, O₃, e MP10 medido na cidade de Sorocaba no dia 31/10/2007

Para tal estudo, foi feito um gráfico da concentração média de ozônio em função da direção dos ventos nos dias em que ocorreram ultrapassagens do PQAR de ozônio (Figura 4). Neste, foi calculada a média de todas as concentrações obtidas nesses dias, para cada direção de vento. Como os valores de ultrapassagem ocorreram apenas uma ou duas vezes ao longo do dia, nota-se que a média das concentrações de ozônio encontra-se sempre inferior ao limite do PQAR para o ozônio.

Observa-se que as maiores concentrações ocorrem quando os ventos são provenientes da direção do quadrante WSW-NNW e da direção NE. A localização das fontes de Votorantim e Salto de Pirapora encontram-se mais ao sul (direção SSW a ESE) de Sorocaba, indicando que estas fontes não têm grande influência nos dias de grande concentração de ozônio em Sorocaba.

Quanto às concentrações de ozônio oriundas da direção NE, estas podem estar relacionadas à contribuição de plumas de

poluição provenientes de cidades localizadas nessa direção, como Jundiá e Campinas, porém não há dados de concentração de ozônio e óxidos de nitrogênio dessas cidades para que se faça um estudo mais detalhado.

Analisando a Figura 4, haveria, ainda, fontes no quadrante WSW-NNW, influenciando na formação de ozônio de Sorocaba. A literatura (LARA et al., 2001, LARA, et al., 2005 e GODOI et al., 2004) descreve as queimadas utilizadas na agricultura como sendo uma fonte de óxidos de nitrogênio e, portanto, de ozônio. Associando-se a essas observações os dados de focos de queimadas disponibilizados pelo Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CENTRO DE PREVISÃO DE TEMPO E ESTUDOS CLIMÁTICOS, 2007), é possível observar que existem ao longo do ano focos de queimadas no quadrante WSW-NNW de Sorocaba, indicando que uma das fontes precursoras de ozônio podem ser as queimadas oriundas de municípios da região oeste.

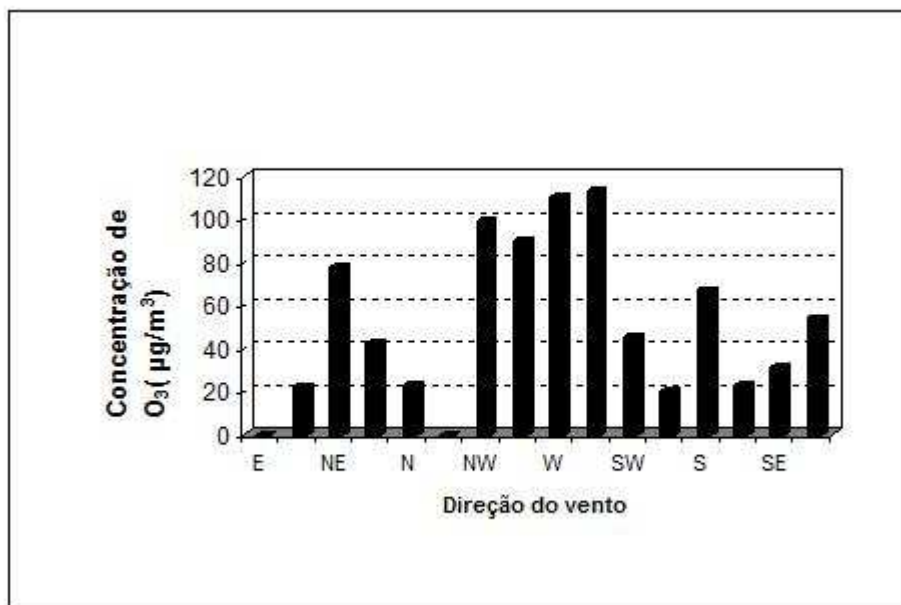


Figura 4 – Concentração média de ozônio em função da direção dos ventos.

5 Conclusões

Os eventos de ultrapassagem do PQAR de ozônio na cidade de Sorocaba ocorrem sempre nos meses de primavera e verão, meses de grande incidência da luz solar.

A análise dos dados de ozônio, NO₂ e material particulado permitem identificar que a principal fonte local que contribui para a formação do ozônio na troposfera da cidade de Sorocaba é a combustão veicular da região.

As grandes fontes geradoras de NO₂ localizadas nos municípios de Votorantim e Salto

de Pirapora não contribuem para os episódios mais críticos de ozônio na cidade de Sorocaba.

As maiores concentrações de ozônio, em dias de ultrapassagem do padrão de qualidade do ar, ocorrem quando os ventos vêm da direção NE ou do quadrante WSW-NNW. As fontes da direção nordeste podem estar associadas a plumas de poluição provenientes de cidades como Jundiá e Campinas. Já as fortes concentrações do quadrante WSW-NNW devem estar relacionadas a fontes de queimadas causadas pela agricultura nos municípios dessa região.

6 Identification of precursor sources of ozone in the troposphere of Sorocaba (S.P.)

Abstract: Air Pollution is an environmental problem that has affected humans since their early days and is associated with technological development and enlargement of urban centers. The excess of pollutants in the atmosphere damages human health and vegetation and produces material degradation. Pollutants can be found in the troposphere as gases or particulate matter (aerosols: solid or liquid particles in suspension). One of the most critical pollutants in the troposphere of São Paulo State is ozone. This gas is common in hot and dry locations. This paper evaluated tropospheric ozone in Sorocaba (a city in Sao Paulo State) and identified the possible ozone formation sources in that region. By means of data analysis: (i) factories cannot be taken as sources for the critical ozone episodes in the referred to city and (ii) two main sources have created the ozone: (a) vehicle combustion and (b) burning biomass coming from regions located in quadrant WSW-NNW of Sorocaba.

Key-words: Air Pollution. Ozone. Particulate matter.

7 Referências

ANTUNES, M.L.P.; REIS, A.J.; ARTAXO,P. Estudo Comparativo do Material Particulado da Atmosfera das Cidades de Sorocaba e São Paulo. In:

ENVIRONMENTAL AND HEALTH WORLD CONGRESS, 2006,. Santos, Brasil, *Anais...*2006a.

ANTUNES, M.L.P.; ARTAXO,P; DURRANT, S. Characterization of aerosol in Sorocaba – S.P., Brazil. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON SOUTHERN HEMISPHERE METEOROLOGY AND

OCEANOGRAPHY, 8, 2006, Foz do Iguaçu, Brasil. **Anais...** 2006b.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. Porto Alegre: Bookman, 2002.

CASTANHO, A.D.A.; ARTAXO, P. Winter and summertime São Paulo aerosol source apportionment. **Atmospheric Environment**, v.35, p. 4889-4902, 2001.

CENTRO DE PREVISÃO DE TEMPO E ESTUDOS CLIMATICOS. Disponível em: <<http://www.cptec.inpe.br>>. Acesso em: 2007.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em: 2007.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUARIA. Banco de dados climáticos do Brasil. Campinas: 2000 – disponível em <<http://www.bdclima.cnpm.embrapa.br>>. Acesso em: dez.2007.

GODOI, R.H.M.; GODOI, A.F.L.; WOROBIEC, A.; ANDRADE, S.J.; HOOG, J.; SANTIAGO-SILVA, M.R.; GRIEKEN, R. V. Characterisation of sugar cane combustion particles in the Araraquara Region, Southeast Brazil. **Microchimica Acta**, v. 145, 53-56, 2004.

LARA, L.B.L.S.; ARTAXO, P.; MARTINELLI, L.A.; VICTORIA, R.L.; CAMARGO, P.B.; KRUSCHE, A.;

AYERS, G.P.; FERRAZ, E.S.B.; BALLESTER, M.V. Chemical composition of rainwater and anthropogenic influences in the Piracicaba River Basin, Southeast Brazil. **Atmospheric Environment**, v.35, p. 4937-4945, 2001.

LARA, L.B.L.S.; ARTAXO, P.; MARTINELLI, L.A.; CAMARGO, P.B.; VICTORIA, R.L.; FERRAZ, E.S.B. Properties of aerosols from sugar-cane burning emissions in Southeastern Brazil. **Atmospheric Environment**, v.39, p. 4627-4637, 2005.

SEINFELD, J.H.; PANDIS, S.N. **Atmospheric Chemistry and Physics from Air Pollution to Climate Change**. New York: Wiley, 1998.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. **Princípios de Análise Instrumental**. Porto Alegre: Bookman, 2002.

UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME/ WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Gem/Air Methodology Review Handbook Series: Measurement of suspended particulate matter in ambient air**. Nairobi: UNEP/WHO, 1994.

WHITBY, K.T.; KITTELSON, D.B.; CANTRELL, B.K.; BARSIC, N.J.; DOLAN, D.F.; TARVESTAD, L.D.; NIEKEN, D.J.; WOLF, J.L.; WOOD, J.R., Aerosol size distributions and concentrations measured during GM proving ground sulfate study. **Abstracts of papers of the American Chemical**, v.172, p.32, 1976.