

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: PROCESSOS QUÍMICOS**

**QUALIDADE DO AR NA ÁREA DE INFLUÊNCIA DO PÓLO
INDUSTRIAL DE PAULÍNIA-SP: 2000-2002**

**Ana Claudia Camargo de Lima Tresmondi
Autora**

**Prof. Dr. Edson Tomaz
Orientador**

Tese de doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

**Campinas – SP
Julho de 2003**

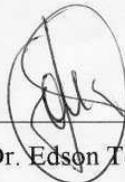
FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

T725q Tresmondi, Ana Cláudia Camargo de Lima
Qualidade do ar na área de influência do pólo industrial
de Paulínia-SP:2000-2002 / Ana Cláudia Camargo de
Lima Tresmondi. --Campinas, SP: [s.n.], 2003.

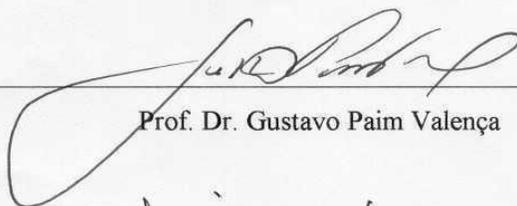
Orientador: Edson Tomaz.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Monitoramento ambiental. 2. Ar - Qualidade. 3.
Paulínia (SP). 4. Ar - Poluição. 5. Ozônio. I. Tomaz,
Edson. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade
de Engenharia Química. III. Título.

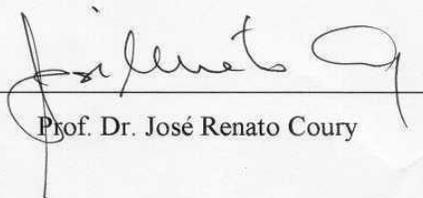
Tese de Doutorado defendida por Ana Claudia Camargo de Lima Tresmondi e aprovada em 10 de julho de 2003 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dr. Edson Tomaz



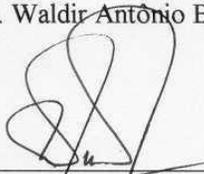
Prof. Dr. Gustavo Paim Valença



Prof. Dr. José Renato Coury

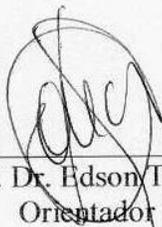


Prof. Dr. Waldir Antonio Bizzo



Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia Química defendida por Ana Cláudia Camargo de Lima Tresmondi e aprovada pela banca examinadora em 10 de julho de 2003.



Prof. Dr. Edson Tomaz
Orientador

*Ao Alexandre, por ser exatamente assim,
com amor.*

*Ao meu sobrinho Guilherme (in memoriam),
pela alegria que nos trouxe,
com saudades.*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Edson Tomaz, por ter me proporcionado a oportunidade de desenvolver um trabalho tão desafiador. Por participar, ativamente, em cada etapa do mesmo, incluindo o transporte e a montagem do trailer, tarefas bastante trabalhosas. Pelo incentivo ao aprendizado constante, compartilhando suas experiências. Pela orientação ao longo da tese acompanhada da liberdade para que eu a desenvolvesse da maneira mais adequada.

Ao Alexandre, por me apoiar em todas as decisões. Pelo companheirismo, pelas sugestões e por sua compreensão.

Aos meus pais, pelo apoio e incentivo durante toda a minha caminhada aqui em Campinas.

Aos amigos do LPDTA: Daniela, Jorge, Kelly, Luci, Wanda, Carlos, Édler e Luiz Renato, pela convivência, troca de experiências e sugestões ao longo do trabalho. Pelas “visitas” ao trailer, quando eu não estava aqui. Por todos os momentos nestes 4 anos.

À Promotoria de Meio Ambiente de Paulínia.

Ao Ex-Promotor de Meio Ambiente de Paulínia, Luiz Fernando Rossetto.

Ao Dr. Alex Vladimir Krusche do CENA - Centro de Energia Nuclear aplicada à Agricultura - USP – Piracicaba, pela realização das análises de amostras de água de chuva em cromatografia iônica e pela discussão dos resultados. À Dr^a Luciene Lara, do CENA, pela orientação na análise dos resultados sobre chuva ácida.

Aos funcionários da Faculdade de Engenharia Química, em especial ao Alexandre Pinto da Silva, pelas instalações elétricas nos locais de monitoramento (em geral sob um calor enorme e com muito sol). Ao Edgar, Sr. Valdemir, Sr. Pazin e Eduardo, pelos serviços prestados ao longo da tese.

À CETESB, em especial à Divisão de Qualidade do Ar, em particular a Jesuíno Romano, Maria Helena Martins, Maria Lúcia Guardani, Ricardo Anazi, Aluisio e Adriano, pela experiência transmitida.

Aos funcionários do Instituto de Geociências, Dailto Silva e Lúcia Helena Santos Carvalho, pela realização das análises de material particulado.

À Prefeitura Municipal de Paulínia

Ao Prefeito Edson Moura e ao Secretário de Meio Ambiente Washington Carlos Ribeiro Soares, pelo apoio logístico durante o monitoramento no município.

À Prefeitura Municipal de Cosmópolis

Ao Prefeito Celso Pivatto e ao Secretário de Planejamento Mauro Pereira, pelo apoio logístico durante o monitoramento no município.

Ao Francisco Batista Neves, Laércio Pascoal de Lima e Brito, pelo suporte durante os 11 meses de monitoramento na área do Ginásio Poliesportivo Augustinho Fávoro (Bairro João Aranha).

Ao Prof. Dr. João Alexandre Ferreira da Rocha Pereira, diretor do CPQBA, por possibilitar a instalação do trailer no local. A Maurício Antônio Ferraz, Celso da Silva Valério, Rita de Cássia V. P. Biancalana e Lídia Carmem Perez Dias pelo suporte durante os 5 meses de monitoramento.

Ao João Paulo Dias e Ermelindo da Silva, pelo suporte durante os 2 meses de monitoramento no Parque Brasil 500.

Ao Caio e Celso do Departamento de Água de Cosmópolis e aos zeladores da Estação Elevatória de Água Tratada Santo Rizzo, pelo suporte durante os 5 meses de monitoramento no local.

À Prof^a. Dr^a Lynn M. Russell, do Atmospheric Aerosol Laboratory, Princeton University, EUA pela oportunidade proporcionada para a realização de meu estágio, na área de aerossol, em seu laboratório. Pela orientação do mesmo, ao longo de 6 meses.

Ao Prof. Dr. Milton Mori, coordenador do curso de Especialização em Engenharia Ambiental, pela oportunidade para o realizar o curso, fundamental para minha formação na área.

À Cuca, Carla e Inês, pela leitura de partes deste trabalho e sugestões para melhoria da estrutura do mesmo.

À Ana Claudia, Titina, Aaron e Monica, pela consultoria nos textos em inglês.

Às muitas amigadas ao longo do doutorado, em especial à Anna Ritta, Karla, Rose e Celina.

Ao Antonio Carlos Netto e ao André Fabrício Paranhos Torres, da Rhodia Brasil S.A. por viabilizarem o acesso aos dados meteorológicos e, principalmente, pela disposição em cooperar sempre.

À CAPES, pela bolsa de estudos.

À FAPESP, pelo projeto de pesquisa nº 99/03053-9.

À Rhodia Brasil S.A.

À Petrobrás Petróleo Brasileiro S.A. - REPLAN

*“Se não você, então quem?
Se não agora, então quando?”*

Gary Herbert

RESUMO

Paulínia, um município com 51.000 habitantes localizado no estado de São Paulo, apresenta grande número de indústrias em seu território, entre as quais inclui-se a maior refinaria do Brasil (REPLAN). Sua característica industrial implica em elevadas emissões de poluentes para a atmosfera. O objetivo deste trabalho consistiu na avaliação da qualidade do ar em Paulínia e região, para verificar o nível de poluição em diferentes locais sob a influência do pólo industrial. Para isto, foi utilizado um laboratório móvel de monitoramento de qualidade do ar, com monitores contínuos de SO₂, NO, NO₂, CO, O₃, MP₁₀ e H₂S, e que possui uma estação meteorológica acoplada a ele. No período de março de 2000 a julho de 2002 o laboratório foi instalado em 5 locais: UNICAMP – Campinas (8 meses), Bairro João Aranha – Paulínia (11 meses), CPQBA – Paulínia (5 meses), Parque Brasil 500 – Paulínia (2 meses) e Cosmópolis (3 meses), perfazendo um total de 29 meses de monitoramento. Os resultados das concentrações dos poluentes, quando comparados com os padrões da legislação nacional, permitem concluir que ozônio é um problema de qualidade do ar na região e partículas inaláveis apresentam potencial de ultrapassagem de padrão anual. Dióxido de enxofre é um poluente que merece atenção em alguns dos locais, em função das elevadas concentrações horárias observadas. Resultados do monitoramento de pH das águas de chuva, nos 4 primeiros locais, demonstram que há a ocorrência de chuva ácida na região, com pH médio igual a 4,8. Cada local monitorado no presente trabalho foi comparado, por meio de três diferentes índices de qualidade do ar, com a região central de Paulínia (monitoramento realizado pela CETESB). Os resultados indicam que a qualidade do ar na região central é inferior a dos locais monitorados neste trabalho, independentemente do período, e que este fato se deve principalmente às concentrações de ozônio. Índices de exposição acumulada a ozônio (AOT40), calculados para todos os locais, indicaram que, em uma ocasião, o valor obtido na região central foi mais que duas vezes o recomendado pela Organização Mundial de Saúde. As principais fontes de poluição, identificadas por análise de componentes principais, foram veículos, queima de combustível fóssil, transporte de pluma de região industrializada para o local e fontes pontuais de emissão de SO₂. O problema de ozônio em Paulínia precisa ser melhor avaliado. Sabe-se, porém, que m+p xileno são, entre os compostos orgânicos voláteis presentes na atmosfera da região, os que mais contribuem para a sua formação. **Palavras-chave:** monitoramento, qualidade do ar, Paulínia, poluição do ar, ozônio troposférico

ABSTRACT

Paulínia, a town located in the state of São Paulo, has 51,000 inhabitants. It has a large number of industries, including Brazil's largest refinery. Its industries result in high pollutant emissions in the atmosphere. The objective of this work was the evaluation of air quality in Paulínia and surroundings in order to verify the pollution level in different places which are influenced by the industrial complex. A mobile laboratory with a meteorological station and continuous measurements of SO₂, NO, NO₂, CO, O₃, PM₁₀, H₂S and total hydrocarbon was used for air quality monitoring. From March 2000 to July 2002 the laboratory was stationed in 5 different places: UNICAMP – Campinas (8 months), Bairro João Aranha – Paulínia (11 months), CPQBA – Paulínia (5 months), Parque Brasil 500 – Paulínia (2 months), and Cosmópolis (3 months). The concentrations of pollutants were compared to the national legislation of air quality. The main conclusions were that ozone is an air quality problem in Paulínia and surroundings and inhalable particles present a potential for exceeding the annual standard. Sulfur dioxide is a pollutant that deserves attention in some monitoring sites due to the high hourly concentrations observed. Results from rain water pH monitoring, in the four first sites indicate the presence of acid rain with an average pH of 4.8. Each one of the monitored sites was compared, by means of three different air quality indexes, to downtown Paulínia (monitoring performed by CETESB). The results show that air quality at downtown is worse than the other sites, independently of the period, and is due to the high levels of ozone concentration. Accumulated exposure over a threshold limit of 40 ppb index for ozone (AOT40), calculated for all the places, shows that at downtown, the value obtained was more than twice that recommended by the World Health Organization. The main pollutant sources, identified by principal component analysis, were: vehicles, fossil fuel combustion, plume transportation from industrialized region to the monitoring place, and point sources of SO₂. The ozone problem in Paulínia must be evaluated better, but it is known that m+p xylene are, among the volatile organic compounds present in the region, the ones that contribute more to its formation.

Key-words: monitoring, air quality, Paulínia, air pollution, tropospheric ozone

NOMENCLATURA

Abreviações e siglas

ACP – Análise de Componentes Principais
 AMD – Análise Multivariada de Dados
 BA – Bahia
 BI – Balanço Iônico
 C14 – carbono 14
 CEPAGRI – Centro de Pesquisa e Ensino em Agricultura
 CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
 CMV – concentração média volumétrica
 COHb - carboxiemoglobina
 COV – Compostos Orgânicos Voláteis
 CP – Componente Principal
 CPQBA – Centro de Pluridisciplinar de Pesquisas Químicas, Biológicas e Agrícolas
 DIC – Detecção de ionização em chama
 E – leste
 EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
 GM - Geiger-Müller
 HCNM – hidrocarboneto não-metano
 HCT – hidrocarbonetos totais
 LPDTA – Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Ambientais
 N – norte
 NADP – Rede Nacional de Deposição Atmosférica dos Estados Unidos (*National Atmospheric Deposition Network*)
 NE – nordeste
 NW – noroeste
 OMS – Organização Mundial de Saúde
 RI – reatividade incremental
 RMC – Região Metropolitana de Campinas
 RMSP – Região Metropolitana de São Paulo
 RS – Rio Grande do Sul
 S – sul
 SE – sudeste
 SW – sudoeste
 U.S. EPA – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*United States Environmental Protection Agency*)
 UV – ultravioleta
 W – oeste

Unidades de medida

l/min – litros por minuto
 μCi – microcurie (unidade de radiatividade)
 $\mu\text{eq/l}$ – microequivalentes por litro
 μm - micrômetro
 $\mu\text{S/cm}$ – microsiemens/cm (unidade de condutividade)
 μg – micrograma
 m^3/h – metros cúbicos por hora

mA – microampère
mV – milivolt
mM – milimol
nm – nanômetro
ppm – partes por milhão
ppb – partes por bilhão
t – tonelada

Termos em inglês

Downwind – na posição posterior em relação à direção do vento (à jusante de um ponto de referência)

Upwind – na posição anterior em relação à direção do vento (à montante de um ponto de referência)

SUMÁRIO

Folha de aprovação.....	iii
Folha de versão final	v
Dedicatória	vii
Agradecimentos.....	ix
Epígrafe	xi
Resumo	xiii
Abstract	xv
Nomenclatura	xvii
1. Introdução.....	1
1.1 Caracterização da região	2
1.2 Objetivo	3
1.3 Organização da tese	4
2 Poluição do Ar.....	7
2.1 Fatores que afetam a dispersão dos poluentes	9
2.2 Poluentes do ar.....	10
2.2.1 Monóxido de carbono	11
2.2.2 Dióxido de enxofre	12
2.2.3 Óxidos de nitrogênio.....	13
2.2.4 Hidrocarbonetos.....	15
2.2.5 Ozônio troposférico	16
2.2.5.1 Características importantes da formação de ozônio.....	17
2.2.5.2 Efeitos do ozônio à saúde humana e à vegetação	20
2.2.5.3 Ozônio em regiões rurais e em regiões urbanas.....	20
2.2.5.4 Variação espacial de ozônio	24
2.2.6 Partículas inaláveis	25
2.2.6.1 Emissão de partículas devido às fontes naturais	26
2.2.6.2 Emissão de partículas devido à atividade urbana	27
2.2.6.3 Material particulado MP _{2,5} – padrões de qualidade e formação de ozônio...	30
3 Monitoramento da qualidade do ar em Paulínia e região.....	33
3.1 Introdução	33
3.2 Qualidade do Ar.....	33
3.2.1 Tipos de amostradores de qualidade do ar.....	34
3.2.2 Modelo de dispersão de poluentes atmosféricos.....	35
3.3 Material e métodos.....	36
3.3.1 Planejamento do monitoramento	36
3.3.2 Descrição do laboratório móvel.....	38
3.3.2.1 Sistemas auxiliares e princípio de funcionamento dos monitores de poluentes do ar	40
3.3.2.2 Descrição dos monitores meteorológicos	51
3.3.2.3 Descrição do coletor / monitor de água de chuva	52
3.3.3 Monitoramento.....	54
3.3.3.1 Locais de Monitoramento	55
3.4 Sistemática de interpretação de dados	61

3.4.1	Box-plot	61
3.4.2	Rosa dos ventos	63
3.4.3	Rosa das poluições	65
3.5	Resultados e discussão	66
3.5.1	Monitoramento na Unicamp - Campinas	66
3.5.1.1	Concentrações dos poluentes na Unicamp	67
3.5.2	Monitoramento no Bairro João Aranha - Paulínia	77
3.5.2.1	Concentração dos poluentes no Bairro João Aranha	78
3.5.3	Monitoramento no CPQBA - Paulínia	89
3.5.3.1	Concentração dos poluentes no CPQBA	90
3.5.4	Monitoramento no Parque Brasil 500 - Paulínia	104
3.5.4.1	Concentrações de poluentes no Parque Brasil 500	105
3.5.5	Monitoramento em Cosmópolis	117
3.5.5.1	Concentração de poluentes em Cosmópolis	118
3.5.6	Variação espacial dos poluentes em Paulínia e região	127
3.5.6.1	Paulínia – Centro x Bairro João Aranha	131
3.5.6.2	Paulínia – Centro x CPQBA	131
3.5.6.3	Paulínia – Centro x Parque Brasil 500	132
3.5.6.4	Paulínia – Centro x Cosmópolis	132
3.6	Conclusões	134
4	Chuva ácida	137
4.1	Introdução	137
4.2	Revisão da Literatura sobre Chuva Ácida	137
4.2.1	Deposição Ácida	137
4.2.2	Precipitação ácida no Brasil	138
4.2.3	Precipitação em diferentes locais do mundo	140
4.2.4	Concentrações de íons em amostras de chuva	142
4.3	Coleta e análise das amostras de água de chuva	144
4.3.1	Procedimento de coleta	144
4.3.2	Procedimento de análise	145
4.4	Resultados e discussão	147
4.4.1	Valores de pH da precipitação nos locais monitorados	148
4.4.1.1	Unicamp	148
4.4.1.2	João Aranha	150
4.4.1.3	CPQBA	151
4.4.1.4	Parque Brasil 500	153
4.4.2	Análise das amostras de água de chuva	154
4.5	Conclusões	156
5	Índices de qualidade do ar	159
5.1	Introdução	159
5.2	Revisão da Literatura	159
5.2.1	Índices de Qualidade do Ar com Estrutura Linear	160
5.2.1.1	Índices CETESB	161
5.2.1.2	Índices U.S.EPA	165
5.2.2	Índices HUNOVA	167
5.2.3	Índices de exposição acumulada sobre um limite (AOT)	168
5.2.4	Índice BEZUGLAYA	169

5.3	Resultados e discussão.....	172
5.3.1	Classificação segundo Índice CETESB.....	172
5.3.1.1	Unicamp.....	172
5.3.1.2	Bairro João Aranha x Paulínia – Centro.....	175
5.3.1.3	CPQBA x Paulínia-Centro.....	178
5.3.1.4	Parque Brasil 500 x Paulínia Centro.....	181
5.3.1.5	Cosmópolis x Paulínia-Centro.....	184
5.3.2	Classificação segundo Índice AOT.....	188
5.3.2.1	Unicamp x Paulínia-Centro.....	188
5.3.2.2	Bairro João Aranha x Paulínia-Centro.....	190
5.3.2.3	CPQBA x Paulínia-Centro.....	193
5.3.2.4	Parque Brasil 500 x Paulínia-Centro.....	195
5.3.2.5	Cosmópolis x Paulínia - Centro.....	197
5.3.3	Classificação segundo Índice Bezuglaya modificado.....	200
5.3.3.1	Unicamp.....	201
5.3.3.2	Bairro João Aranha x Paulínia – Centro.....	202
5.3.3.3	CPQBA x Paulínia - Centro.....	203
5.3.3.4	Parque Brasil 500 x Paulínia - Centro.....	204
5.3.3.5	Cosmópolis x Paulínia - Centro.....	205
5.4	Conclusões.....	206
6	Identificação das Fontes de Poluição - Análise de Componentes Principais.....	217
6.1	Introdução.....	217
6.2	Revisão da literatura.....	217
6.2.1	Análise Multivariada de Dados.....	217
6.2.1.1	Análise de Componentes Principais.....	218
6.2.1.2	Utilização de Análise de Componentes Principais em análise de dados de qualidade do ar.....	222
6.3	Utilização de Análise de Componentes Principais nos locais monitorados neste trabalho.....	223
6.4	Resultados e discussão.....	224
6.4.1	Unicamp – Campinas.....	225
6.4.1.1	Poluição do Ar.....	226
6.4.1.2	Efeitos fotoquímicos.....	228
6.4.2	Bairro João Aranha – Paulínia.....	231
6.4.2.1	Poluição do ar.....	231
6.4.2.2	Efeitos fotoquímicos.....	234
6.4.3	CPQBA.....	237
6.4.3.1	Poluição do ar.....	237
6.4.3.2	Efeitos fotoquímicos.....	238
6.4.4	Parque Brasil 500.....	240
6.4.4.1	Poluição do ar.....	240
6.4.4.2	Efeitos fotoquímicos.....	241
6.4.5	Cosmópolis.....	243
6.4.5.1	Poluição do ar.....	243
6.4.5.2	Efeitos fotoquímicos.....	244
6.5	Conclusões.....	246

7	Ozônio em Paulínia	251
7.1	Introdução	251
7.2	Análise do problema de O ₃ em Paulínia	252
7.2.1	Precursores de Ozônio	252
7.2.1.1	Compostos orgânicos voláteis em Paulínia	252
7.2.1.2	Óxidos de nitrogênio em Paulínia	256
7.2.2	Influência da poluição do ar de Campinas em Paulínia	256
7.2.3	Relações entre O ₃ , NO _x e COV	258
7.2.3.1	Definição de regime NO _x -sensível ou COV-sensível	258
7.2.4	Máximas e mínimas concentrações de O ₃ em Paulínia	263
7.2.5	Tempo de vida de O ₃	265
7.3	Conclusões	266
7.3.1.1	Sugestões para uma análise mais detalhada de O ₃ em Paulínia	267
8.	Conclusões	269
8.1	Monitoramento	269
8.2	Chuva ácida	271
8.3	Índices de qualidade do ar	272
8.4	Análise de Componentes Principais – Identificação das fontes de poluição	276
8.5	Ozônio em Paulínia	277
9	Sugestões para trabalhos futuros	281
9.1	Em relação ao estudo de ozônio na região de Paulínia	281
9.2	Em relação às partículas inaláveis	282
9.3	Em relação ao monitoramento de poluentes em Paulínia	283
9.4	Em relação aos índices de poluição do ar	283
10	Referências Bibliográficas	285
	Anexo A	297
	Anexo B	301

1. Introdução

A atmosfera é um meio em constante transformação. Uma vez que mudanças em sua composição têm uma profunda relação com as alterações no clima do planeta, ela tem recebido grande atenção por parte de pesquisadores e governantes em diversas nações, preocupados com gases de efeito estufa, aerossóis e poluentes gasosos, os quais impactam em sua composição química original e, muitas vezes, são resultados de atividades humanas.

O conhecimento dos níveis dos poluentes na atmosfera de uma região é fundamental para o entendimento de seus efeitos sobre o meio ambiente. O controle das emissões, as autorizações para implantação de novas fontes poluidoras e o gerenciamento urbano se baseiam, na maioria das vezes, em informações sobre a qualidade do ar.

Este trabalho teve como finalidade principal a avaliação da qualidade do ar em Paulínia e região. A motivação para o desenvolvimento do mesmo se deve à importância de Paulínia no estado de São Paulo e no Brasil. Com a maior refinaria do Brasil, um grande número de indústrias e a presença do gasoduto Bolívia-Brasil, a região é provavelmente uma das que mais se desenvolverão no estado de São Paulo nos próximos anos. Somado a isto, tem-se a proximidade de Paulínia à Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), o que se apresenta como um grande motivador para o acompanhamento dos problemas típicos da região.

Paulínia, quando comparada a outras cidades industrializadas no mundo, apresenta ao menos uma vantagem: suas indústrias utilizam combustível fóssil com baixo teor de enxofre, o que reduz a geração de emissões de dióxido de enxofre. Porém está a uma distância de 110 km de São Paulo, capital do estado, e a 20 km de Campinas, ambos municípios no centro de regiões metropolitanas (RMSP – Região Metropolitana de São Paulo e RMC – Região Metropolitana de Campinas), que possuem um número elevado de veículos em circulação. Além da distância, a posição de Paulínia, à noroeste de São Paulo e Campinas, é outro fator agravante, uma vez que os ventos sopram predominantemente com direção sudeste, isto é, destes municípios para Paulínia.

1.1 Caracterização da região

Paulínia é um município com 51.000 habitantes (IBGE (2000)), localizado no estado de São Paulo, Brasil, e possui apenas 39 anos de emancipação política. Em 1972 foi instalada no município a Refinaria de Paulínia – (REPLAN), inicialmente chamada de Refinaria do Planalto Paulista, a qual impulsionou o desenvolvimento industrial da região. Atualmente a REPLAN processa 20% de toda a produção nacional de petróleo (cerca de 1,5 milhão de barris/dia), o que resulta em um total de 340 mil barris processados diariamente.

Há ainda, no território de Paulínia, um grande número de indústrias químicas e petroquímicas, entre as quais merecem destaque a Rhodia e a DuPont, em função da importância de sua produção para o cenário nacional. Há ainda a KRATON (polímeros), ORSA (papel e papelão), Galvani e Nutriplant (fertilizantes), Bann Química (anilina) entre outras, as quais resultavam em um total de 107 indústrias no ano de 2000 (CLEMENTE (2000)). Outro número que merece destaque diz respeito às 70 bases distribuidoras de combustível localizadas no município, as quais em fevereiro de 2003 correspondiam a 58% do total de 120 existentes no Brasil. A maior parte desta produção industrial é transportada por meio rodoviário, o que implica ainda em um elevado tráfego de caminhões nas rodovias de acesso ao município.

Com base nestas informações, nota-se que a qualidade do ar no município de Paulínia é influenciada pelas emissões industriais em maior grau do que pelas veiculares (referentes aos veículos de seus habitantes), porém não se pode desconsiderar o efeito das emissões dos veículos de transporte de carga.

A figura 1.1 apresenta o mapa do estado de São Paulo, com destaque para a Região Metropolitana de Campinas, na qual está localizada Paulínia.



Figura 1.1 – Mapa do Estado de São Paulo e Região Metropolitana de Campinas

1.2 Objetivo

Este trabalho teve por objetivo a avaliação da qualidade do ar na região de Paulínia, a partir dos resultados de monitoramento de poluentes gasosos dióxido de enxofre (SO_2), monóxido de carbono (CO), monóxido de nitrogênio (NO), dióxido de nitrogênio (NO_2), ozônio (O_3) e sulfeto de hidrogênio (H_2S); partículas inaláveis (MP10) e pH de água de chuva. Os dados foram obtidos durante 5 campanhas, em um total de 29 meses. Cada campanha foi realizada em um local, por um determinado período, não simultaneamente.

A avaliação da qualidade do ar foi feita a partir das seguintes etapas:

- Comparação das concentrações de poluentes com os padrões de qualidade do ar, estabelecidos na legislação brasileira para a maior parte dos poluentes monitorados.
- Análise dos valores de pH médio volumétrico e das concentrações médias volumétricas de íons presentes na água de chuva (as últimas obtidas em duas campanhas).
- Análise da variação espacial das concentrações de poluentes do ar na região, por meio da comparação entre as concentrações obtidas em cada local monitorado com as obtidas na região central de Paulínia (monitorada pela CETESB no mesmo período), utilizando-se 3 diferentes índices de qualidade do ar.

- Identificação das principais fontes de poluição do ar que impactam os locais monitorados, por meio de Análise de Componentes Principais dos dados de concentrações de poluentes.
- Análise do problema de ozônio em Paulínia e região.

1.3 Organização da tese

Esta tese foi organizada de maneira que cada uma das etapas acima fosse desenvolvida em um capítulo. Esta divisão visa o melhor entendimento de cada etapa, uma vez que a revisão da literatura, os resultados obtidos, as discussões e as conclusões são apresentadas no mesmo capítulo.

No capítulo 2, Poluição do Ar, são apresentadas informações sobre os poluentes estudados, como origem e destino na atmosfera, assim como potenciais danos causados pelos mesmos, de forma a justificar a razão para o monitoramento dos mesmos.

No capítulo 3, Monitoramento da Qualidade do Ar em Paulínia e Região, são descritos os equipamentos utilizados no trabalho, o planejamento do monitoramento e os resultados das concentrações de poluentes, obtidos em cada um dos 5 locais.

No capítulo 4, Chuva Ácida, são apresentados os resultados do monitoramento de pH e os dados de concentração iônica de água de chuva.

No capítulo 5, Índices de Poluição do Ar, os índices utilizados são descritos; são também apresentados os resultados das avaliações de cada um dos 5 locais e as comparações entre o local e a região central de Paulínia, no mesmo período.

No capítulo 6, Identificação das Fontes de Poluição – Análise de Componentes Principais, são apresentadas as principais fontes identificadas em cada local. Uma análise também é feita visando a identificação das principais fontes de emissão responsáveis pelos fenômenos de formação e consumo de poluentes fotoquímicos.

No capítulo 7, Ozônio em Paulínia, é apresentada uma análise do fenômeno de elevadas concentrações de O₃, baseada na avaliação das concentrações de seus precursores e nos regimes de formação de ozônio.

O capítulo 8 apresenta as Conclusões, acompanhadas de um resumo das conclusões de cada capítulo, de forma a permitir a integralização das mesmas. As

Sugestões para Trabalhos Futuros são apresentadas no capítulo 9, e as Referências Bibliográficas no capítulo 10.

2 Poluição do Ar

No passado aceitou-se que o perigo à saúde humana era a única razão para o controle da poluição. Mais recentemente, especialmente em relação à poluição do ar, controles foram impostos para proteger também a vegetação e os ecossistemas. Isto se deve ao fato da maioria dos poluentes do ar (exceto CO e alguns hidrocarbonetos) ser, muitas vezes, mais prejudicial às plantas do que ao homem.

Os controles, em geral, são impostos de forma a atender aos padrões de emissão (estabelecidos para alguns casos apenas) ou padrões de qualidade do ar em um local, sendo que estes padrões são determinados pelo município, estado ou país. Padrões de emissão são os limites legais de emissão para cada poluente, através de chaminés ou dutos, apresentados em termos de concentração e vazão. Os padrões de qualidade do ar são os limites legais de concentração de poluentes no ar ambiente e, para cada poluente, são associados aos períodos de amostragem.

Padrões de qualidade do ar não são baseados em tecnologia e sim nos efeitos da poluição do ar. “Os padrões de qualidade do ar são as concentrações dos poluentes atmosféricos que, ultrapassadas, poderão afetar a saúde, a segurança e o bem-estar da população, bem como ocasionar danos à flora e à fauna, aos materiais e ao meio ambiente em geral” (BRASIL (1990)). Os padrões de qualidade do ar serão o objetivo a ser atingido mediante à estratégia de controle fixada pelos padrões de emissão e deverão orientar a elaboração de Planos Regionais de Controle de Poluição do Ar.

Padrões primários para a qualidade do ar são requeridos para proteger a saúde pública com uma margem adequada de segurança e são definidos como as concentrações de poluentes que, ultrapassadas, poderão afetar a saúde da população. Padrões secundários para a qualidade do ar especificam um nível de concentração de poluentes necessário para proteger o bem estar público de quaisquer efeitos adversos associados à presença dos poluentes no ar. São definidos como “as concentrações de poluentes abaixo das quais se prevê o mínimo efeito adverso sobre o bem estar da população, assim como o mínimo dano à fauna, à flora, aos materiais e ao meio ambiente em geral” (BRASIL (1990)).

A tabela 2.1 apresenta os padrões de qualidade do ar e os seus respectivos períodos de amostragem e métodos de medição, estabelecidos na legislação federal.

Tabela 2.1– Padrões de qualidade do ar (BRASIL (1990))

POLUENTE	TEMPO DE AMOSTRAGEM	PADRÃO PRIMÁRIO $\mu\text{g}/\text{m}^3$	PADRÃO SECUNDÁRIO $\mu\text{g}/\text{m}^3$	MÉTODO DE MEDIÇÃO
Partículas totais em suspensão	24 h (1) MGA (2)	240 80	150 60	Amostrador de grandes volumes
Dióxido de Enxofre	24 h (1) MAA (3)	365 80	100 40	Pararosanilina
Monóxido de Carbono	1 h (1) 8h (1)	40.000 (35 ppm) 10.000 (9 ppm)	40.000 (35 ppm) 10.000 (9 ppm)	Infravermelho não dispersivo
Ozônio	1 h (1)	160	160	Quimiluminescência
Fumaça	24 h (1) MAA (3)	150 60	100 40	Refletância
Partículas inaláveis	24 h (1) MAA (3)	150 50	150 50	Separação inercial/filtração
Dióxido de Nitrogênio	1 h (1) MAA (3)	320 100	190 100	Quimiluminescência

(1) Não deve ser excedido mais que uma vez ao ano.

(2) Média Geométrica Anual.

(3) Média Aritmética Anual.

Na tabela 2.2 são apresentados os critérios para classificação de um episódio agudo de poluição do ar.

Tabela 2.2– Critérios para episódios agudos de poluição do ar (BRASIL (1990))

Parâmetros	Níveis		
	Atenção	Alerta	Emergência
Dióxido de Enxofre ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) – 24 h	800	1.600	2.100
Partículas Totais em Suspensão (PTS) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) – 24 h	375	625	875
SO ₂ x PTS ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) x ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) – 24 h	65.000	261.000	393.000
Monóxido de Carbono (ppm) – 8h	15	30	40
Ozônio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) – 1 h	400*	800	1.000
Partículas Inaláveis ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) – 24 h	250	420	500
Fumaça ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) – 24 h	250	420	500
Dióxido de Nitrogênio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) – 1 h	1.130	2.260	3.000

* Para a CETESB o valor para o nível de atenção é 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Legislação Estadual)

2.1 Fatores que afetam a dispersão dos poluentes

Depois de emitidos os poluentes se dispersam na atmosfera e o maior ou menor grau de dispersão é função dos seguintes fatores (DAVIS E CORNWELL (1991)):

- Características do ponto de emissão – As emissões são, em geral, descarregadas para a atmosfera por meio de chaminés ou dutos. A altura da pluma é influenciada pela inércia vertical da corrente de gás que deixa a chaminé e pela velocidade desta corrente, enquanto a altura efetiva da pluma é determinada pela altura da pluma mais a altura da chaminé. Quanto maior a distância entre fonte e receptor, na direção dos ventos, maior é o volume de ar disponível para a diluição dos contaminantes antes de atingirem o receptor.

- Condições meteorológicas – A direção do vento determina a direção na qual os poluentes irão se mover na atmosfera, e a velocidade do vento afeta a altura da pluma e a taxa de mistura ou diluição dos poluentes assim que deixam o ponto de emissão. Quanto mais instável a atmosfera, maior a capacidade de diluição dos poluentes; a presença de inversões térmicas acima do ponto de descarga restringe a diluição na direção vertical.
- Efeitos do terreno – A proximidade a montanhas ou obstáculos dificulta a dispersão dos poluentes, mantendo-os confinados em determinadas regiões.
- Característica do material emitido – Partículas maiores depositam-se nas proximidades do ponto de emissão, enquanto partículas menores deslocam-se até distâncias maiores. Certos poluentes gasosos reagem na atmosfera com outros poluentes, dando origem a poluentes secundários; os poluentes gasosos depositam-se na superfície das plantas (deposição seca), e alguns geram radicais que iniciam outras reações.

Com relação às condições meteorológicas, a estabilidade é definida como a tendência da atmosfera em resistir ou propagar movimentos verticais e está relacionada com a velocidade do vento e com as mudanças de temperatura na direção vertical. Quando a estrutura térmica inibe a turbulência mecânica tem-se uma atmosfera estável; o fenômeno de inversão térmica é um caso de atmosfera estável e causa episódios de poluição do ar.

A superfície da terra encontra-se quente e à medida que a altura aumenta, a temperatura da atmosfera torna-se mais baixa. O deslocamento vertical de massas de ar deve-se ao resfriamento progressivo da atmosfera com a altitude. Assim, existem os ventos verticais, que facilitam a dispersão dos poluentes. Quando uma massa de ar quente interrompe este esfriamento gradual, ocorre uma inversão térmica, a qual inibe o deslocamento vertical das massas de ar. Quanto mais próximo da superfície ocorrer a inversão térmica, maior será a concentração de poluentes sobre a região.

2.2 Poluentes do ar

Nem todas as substâncias adicionadas ao meio ambiente podem ser consideradas poluentes. WILLIAMSON (1973) define um contaminante como “qualquer substância adicionada ao meio ambiente que cause um desvio em sua composição geoquímica média”. Um poluente pode ser considerado um contaminante responsável por causar um efeito adverso ao ambiente. Esta distinção é baseada na capacidade de compreender efeitos

adversos de curto e longo prazo, para cada componente químico. Ocorrem, ainda, reações químicas que podem transformar um contaminante em poluente. Uma melhor definição seria que um contaminante é um potencial poluente.

No ar, a presença de poluentes, como os que apresentam padrão na legislação nacional, gera efeitos indesejados (ZANNETTI (1993)) como:

- Odor: compostos sulfúricos são facilmente identificados e causam desconforto à população;
- Problemas na saúde humana: respiratórios, mutagênicos e cancerígenos;
- Alterações nos materiais: abrasão, deposição, ataque químico, corrosão eletroquímica etc;
- Prejuízo ecológico: danos aos animais e à vegetação;
- Alterações meteorológicas;
- Efeitos decorrentes da deposição ácida;
- Efeitos decorrentes do aumento de CO₂.

A seguir são apresentados as principais fontes, o destino e os danos causados pelos poluentes abordados neste trabalho.

2.2.1 Monóxido de carbono

Monóxido de carbono, CO, é um gás incolor e inodoro que se forma quando o carbono presente no combustível não se queima totalmente. O sistema de exaustão de veículos é responsável por aproximadamente 60% de todas as emissões de monóxido de carbono nos Estados Unidos e por até 95% das emissões nas cidades (U.S.EPA (2000)). Outras fontes de emissão de CO são combustão em processos industriais e queimadas em regiões urbanas ou florestas.

As maiores concentrações de monóxido de carbono são encontradas, em geral, em períodos mais frios do ano, devido às baixas temperaturas causarem combustão incompleta e também devido à ocorrência de inversão térmica nestes períodos.

As fontes naturais, como oxidação de CH_4 por OH na troposfera, produzem 4×10^9 t de CO anualmente (WILLIAMSON (1973)). DAVIS E CORNWELL (1991) constataram que no período de 1971 a 1991 não houve um aumento significativo no nível de CO na atmosfera global apesar de, no mesmo período, ter havido um aumento de 100% no número de fontes de combustão. SEINFELD (1975) cita as reações com radicais hidroxila para a formação de CO_2 e a remoção por microrganismos do solo como sumidouros de CO, impedindo assim seu acúmulo na atmosfera.

A CETESB (2002) estima que 282.500 t/ano de CO sejam emitidas na Região Metropolitana de Campinas, RMC, a qual inclui 19 municípios. Num total de 30 empresas inventariadas em Campinas, Paulínia, Cosmópolis, Americana e Limeira, apenas 498 t/ano de CO foram atribuídas às emissões industriais, enquanto o restante deveu-se às emissões veiculares.

Monóxido de carbono reage com a hemoglobina (substância que leva o oxigênio às células) no sangue, formando carboxiemoglobina (COHb). Hemoglobina tem maior afinidade por CO do que por O_2 (aproximadamente 210 vezes maior). A presença de carboxiemoglobina diminui a capacidade do sangue carregar oxigênio para as células. Sintomas de envenenamento por CO dependem da quantidade de hemoglobina combinada com CO. A formação de COHb é um processo reversível, com uma meia-vida para dissociação, após exposição, de 2 a 4 h, para baixas concentrações (SEINFELD (1986)). Alguns efeitos neurológicos e comportamentais foram observados em jovens adultos com níveis de COHb próximos a 5%, tais como: deficiências nas coordenações motora e visual e no estado de vigiância e sensibilidade no sistema visual.

As populações mais sensíveis a CO são aquelas com problemas cardíacos, e circulatórios e doenças crônicas pulmonares, isto é em condições que reduzem o fornecimento de oxigênio para o cérebro, potencializando os efeitos da COHb. Pessoas em estado febril também são vulneráveis, uma vez que nestas condições aumenta a demanda por O_2 .

2.2.2 Dióxido de enxofre

Dióxido de enxofre é um gás incolor, produzido durante a queima de combustíveis que contêm enxofre, como carvão e petróleo, emitido durante o processo de fundição de

metais e em outros processos industriais. As maiores fontes de emissão de enxofre são sistemas de geração de energia a óleo e processos de refino de petróleo.

A combustão de combustíveis fósseis que contêm enxofre produz dióxido de enxofre na proporção direta ao teor de enxofre do combustível:



Além de dióxido de enxofre, as fontes descritas acima e os oceanos e vulcões podem emitir outros componentes de enxofre, como SO_3 (trióxido de enxofre) e SO_4^- (sulfato), diretamente na forma de poluentes primários.

Processos de decomposição biológica e algumas fontes industriais emitem H_2S , que é oxidado e forma SO_2 como poluente secundário:



O último destino do SO_2 na atmosfera é a conversão a sais de sulfato, que são removidos por sedimentação ou lavagem com precipitação. A reação destes com água de chuva contribui para a chuva ácida, pela formação de H_2SO_4 .

A CETESB (2002) estima que um total de 31.690 t/ano de SO_x (óxidos de enxofre) foram emitidas na Região Metropolitana de Campinas em 2001, sendo que 28.200 t/ano foram provenientes de processos industriais. A maior parte de SO_x na atmosfera (95%) está presente na forma de SO_2 .

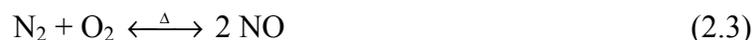
Dióxido de enxofre é altamente solúvel: sua solubilidade a 20°C é 11,3 g / 100 ml, enquanto a solubilidade de CO é 0,003 g / 100 ml e a de NO é 0,006 g / 100 ml. Por consequência, é absorvido nas vias úmidas do sistema respiratório superior (SEINFELD (1986)). Pacientes com bronquite crônica apresentam um aumento nos problemas respiratórios quando o nível de SO_2 excede 0,095 ppm; as concentrações de SO_2 entre 0,25 e 0,50 ppm causam broncoconstrição em asmáticos e exposição em níveis próximos a 1 ppm levam à constrição das vias aéreas respiratórias (DAVIS E CORNWELL (1991)).

2.2.3 Óxidos de nitrogênio

A denominação óxidos de nitrogênio, NO_x , aplica-se a monóxido de nitrogênio, NO, e a dióxido de nitrogênio, NO_2 . As maiores fontes de emissão de óxidos de nitrogênio

são a queima de combustíveis fósseis, emissões do solo (naturais e antrópicas) e queima de biomassa (SEINFELD E PANDIS (1998)). A denominação NO_y diz respeito a estes óxidos, óxido nitroso (N_2O) e outros, resultantes da oxidação de NO na atmosfera, como N_2O_3 , N_2O_4 ou N_2O_5 .

NO (óxido nítrico) é formado pela oxidação de nitrogênio presente no combustível fóssil (NO do combustível). Pode também ser formado a altas temperaturas e altas pressões, pela reação de nitrogênio e oxigênio, em sistemas de combustão (NO térmico):



O óxido nítrico combina-se na atmosfera com o oxigênio ou ozônio, formando o dióxido de nitrogênio. Algumas vezes NO_2 também é formado nos processos de combustão.

Na atmosfera NO_2 é convertido a NO_2^- ou NO_3^- na forma particulada e estas partículas podem ser lavadas da atmosfera por precipitação. A dissolução do nitrato em uma gota de água possibilita a formação do ácido nítrico, HNO_3 , um dos responsáveis pela chuva ácida.

As estimativas apresentadas pela CETESB (2002) indicam uma quantidade de 84.400 t/ano de emissões de NO_x na Região Metropolitana de Campinas, das quais 66.600 t/ano são provenientes de emissões veiculares e 17.800 t/ano resultantes de emissões de processos industriais. Convém ressaltar que o número de empresas inventariadas é pequeno, em relação ao total da região, porém a maior parte das fontes com as emissões mais elevadas foi contemplada.

Estudos indicam que NO_2 aumenta a susceptibilidade à infecção pulmonar bacteriana e causa enfisema em várias espécies animais, após exposição a longo prazo, em concentrações da ordem de 1 ppm. Irritante para os alvéolos, a exposição contínua a este poluente pode causar um acúmulo anormal de fluido nos pulmões (edema pulmonar). A exposição a NO_2 em concentrações acima de 5 ppm por 15 minutos resulta em tosse e irritação do sistema respiratório (DAVIS E CORNWELL (1991)).

2.2.4 Hidrocarbonetos

A maior fonte de contaminação do ar por hidrocarbonetos são os produtos de petróleo utilizados em veículos de transporte. Os hidrocarbonetos primários são constituídos de hidrogênio e carbono (aromáticos, olefinas e parafinas) enquanto os secundários (aldeídos, cetonas e ácidos orgânicos) resultam da substituição do hidrogênio por oxigênio, halogênio ou outros. Uma grande parte das emissões de hidrocarbonetos deve-se às emissões fugitivas, principalmente devido à estocagem de produtos orgânicos voláteis. Contribuem também para o aumento das concentrações de hidrocarbonetos na atmosfera as emissões devido à evaporação da gasolina, perdas em refinaria e evaporação de solventes.

Hidrocarbonetos são também emitidos por fontes naturais. Como exemplo tem-se o metano, resultante da decomposição da matéria orgânica e emitido também por animais ruminantes. Vários são os hidrocarbonetos que têm origem biogênica, e o tipo e a quantidade emitida dependem do local avaliado. Um exemplo de hidrocarboneto de origem biogênica é o terpeno, liberado por plantas vivas e responsável pelo cheiro característico do limão e pinho; isopreno também é um hidrocarboneto de origem biogênica, com grande taxa de emissão na região de florestas.

Os compostos orgânicos voláteis, COV, são hidrocarbonetos presentes na atmosfera como gases e geralmente são encontrados na atmosfera de centro urbanos e industriais.

A U.S.EPA define os COV como “quaisquer compostos que contenham carbono que participam de reações fotoquímicas na atmosfera, excluindo monóxido de carbono, dióxido de carbono, ácido carbônico, carbeto ou carbonatos metálicos e carbonato de amônio” (SOUSA (2002)).

A classe de COV engloba compostos aromáticos e não aromáticos e uma outra definição está relacionada à pressão de vapor; COV são definidos como quaisquer compostos com pressão de vapor $\geq 0,02$ psi (LIOY E DAISY (1987)), à temperatura ambiente. COV apresentam impacto sobre a saúde humana, através de mecanismos diretos (pois muitos deles são carcinogênicos) e indiretos (como a formação de ozônio).

2.2.5 Ozônio troposférico

O ozônio é um poluente secundário, isto é, não é emitido diretamente pelas fontes de poluição, mas é produzido fotoquimicamente na troposfera, a partir de reações de óxidos de nitrogênio e alguns hidrocarbonetos, na presença de luz solar.

Uma pequena parcela do ozônio existente na troposfera deve-se ao transporte vertical de ozônio da estratosfera. Estima-se que cerca de 475 Tg de O₃/ano sejam transportados da estratosfera para a troposfera (IPCC (2001)). Eventos resultantes de intrusões da alta troposfera ou baixa estratosfera produzem picos de ozônio em regiões de montanhas (250 ppb) e no nível do mar (100 ppb) e algumas vezes são decorrentes de efeitos meteorológicos, como frentes frias (DAVIES E SCHUEPBACH (1994)), não estando, portanto, associados ao transporte de massas de ar poluídas, com a presença de seus precursores. Para sua produção na troposfera é fundamental a presença de seus precursores (hidrocarbonetos e óxidos de nitrogênio) e luz solar. Porém ao mesmo tempo em que estes elementos atuam como precursores, outros atuam como sorvedouros de ozônio. As reações com peróxi-radicaís (HO₂ RO₂) e com oxigênio atômico (O), e a deposição seca ou a adsorção de ozônio na vegetação. Estima-se que a quantidade depositada ou adsorvida na vegetação seja da mesma ordem de magnitude da quantidade que é transportada da estratosfera (IPCC (2001)); ainda, segundo FOLLOWS E AUSTIN (1992), o ozônio medido próximo da superfície tem menos de 5% de origem na estratosfera. O ozônio pode também ser retirado da atmosfera por meio de chuva e pode ser transformado em fase aquosa, por meio de reação com outros constituintes atmosféricos, como peróxido de hidrogênio. Devido a estes aspectos, o acúmulo na troposfera não é tão grande.

Dados de monitoramento na Europa demonstraram um aumento da quantidade de ozônio troposférico no último século (WMO (1990)). Por ser um gás de efeito estufa seu aumento tem implicações diretas no aquecimento global, além dos potenciais danos à vegetação e à vida humana e animal.

2.2.5.1 Características importantes da formação de ozônio

A compreensão da química de formação de ozônio, das condições favoráveis à sua formação e sua variação espacial em uma região é fundamental para o estabelecimento de ações que visem a redução de seus precursores, para seu controle.

2.2.5.1.1 Química de formação de ozônio

A base para a formação do ozônio é a fotólise do dióxido de nitrogênio (NO_2), pelas seguintes reações (SEINFELD (1986)):



$h\nu$ = energia fotoquímica da radiação ultravioleta (ou um fóton)

k_1 = constante da taxa para a reação da equação 2.4

k_2 = constante da taxa para a reação da equação 2.5

$\text{M} = \text{N}_2$ ou O_2 ou outra molécula que absorva a energia vibracional em excesso da reação.

Uma vez formado, ozônio é rapidamente dissociado pela reação com NO :



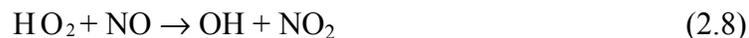
k_3 = constante da taxa para a reação da equação 2.6

A molécula de NO_2 é regenerada e, na ausência de outras espécies, um estado estacionário é atingido pelas reações (2.4) a (2.6), nas quais a concentração de ozônio pode ser estimada pela relação:

$$[\text{O}_3] = \frac{k_1[\text{NO}_2]}{k_3[\text{NO}]} \quad (2.7)$$

Na troposfera limpa, ozônio é formado basicamente devido à relação (2.7), que associa a concentração de NO_2 e a concentração de NO e suas respectivas constantes de reação nas equações (2.4) e (2.6). Nestas condições existe um fotoequilíbrio entre NO , NO_2 e O_3 , sem formação ou consumo significativos de ozônio.

Na troposfera mais poluída a oxidação dos COV por radicais livres tem efeitos na formação de ozônio, uma vez que leva à formação dos radicais intermediários (peróxido radicais) $\text{R}\dot{\text{O}}_2$ e HO_2 , os quais convertem NO a NO_2 (ATKINSON (2000)):



Assim, a produção contínua de O_3 é favorecida, uma vez que há a formação de NO_2 por outro caminho, com sua subsequente fotólise, o que aumenta a disponibilidade de oxigênio atômico. Desta maneira a formação de NO_2 não se dá via oxidação de NO por O_3 , o que permite o acúmulo de O_3 .

Emissões de COV são as principais responsáveis pela ocorrência de valores de ozônio acima do valor considerado *background* de uma região, o qual pode estar na faixa de 15 a 45 ppb. A concentração considerada *background* é considerada aquela decorrente apenas da presença de NO e NO_2 na atmosfera (U.S.EPA. (1998(a))), típica de uma região.

CARTER E ATKINSON (1987) quantificaram o potencial de formação de O_3 por um COV e determinaram assim sua reatividade em termos do número de moléculas de O_3 que são produzidas pela oxidação do COV. Foi definida assim a reatividade incremental (RI):

$$RI = \frac{\Delta[\text{O}_3]}{\Delta[\text{COV}]} \quad (2.10)$$

RI é a relação entre a variação da concentração de ozônio e a variação da concentração de um determinado COV em uma massa de ar.

CARTER (1995) determinou a Reatividade Incremental Máxima dos compostos orgânicos voláteis, quando manipulou as razões NO_x / COV , maximizando a formação de O_3 . De modo geral, os compostos de olefinas e xilenos são os mais reativos, enquanto parafinas são os menos reativos. Em uma classificação que envolveu 59 hidrocarbonetos e

compostos carbonilados, os 5 mais reativos foram 1,3,5 trimetilbenzeno, 2-t-buteno, 2-c-buteno, propeno e isopreno.

Alguns fatores que influenciam a eficácia de um COV na formação de NO₂ são:

- Sua reatividade cinética, isto é a reatividade com o radical OH, que por sua vez determinará a formação dos radicais;
- A rapidez com a qual o composto converterá NO a NO₂ e formará O₃ e outros produtos (reatividade mecanística).

Também a estrutura química do COV tem grande importância: aldeídos e aromáticos quando reagem com OH formam um grande número de radicais, que por sua vez aumentam a quantidade de O₃ formado.

2.2.5.1.2 Condições meteorológicas favoráveis à formação de ozônio

Entre as condições favoráveis para a formação de O₃ pode-se citar:

- radiação solar elevada, uma vez que as reações de formação ocorrem na presença de luz;
- ventos com baixa velocidade, pois haverá uma tendência à concentração de ozônio e seus precursores em uma determinada região, no caso de influências de fontes locais na formação de O₃ (ventos mais altos podem favorecer o transporte de O₃ de outras regiões);
- baixa altura de mistura, que irá confinar o ozônio e seus precursores em uma determinada camada da atmosfera;
- baixa umidade relativa, que estará diretamente associada à altas temperaturas e intensa radiação solar.

Sistemas caracterizados por alta pressão também favorecem a formação de ozônio, devido à atmosfera se tornar mais estável e menos propícia para mistura, acumulando ozônio e precursores perto das fontes (U.S.EPA (1998(a))).

2.2.5.2 Efeitos do ozônio à saúde humana e à vegetação

Níveis de ozônio acima de 1 ppm resultam em estreitamento das vias aéreas nos pulmões, resultando em um aumento da resistência à passagem do ar (SEINFELD (1986)).

A presença de ozônio em altas concentrações pode causar problemas na traquéia (aumento de secreções que provocam tosse e facilitam o surgimento de infecções), no nariz (causa a diminuição dos batimentos dos cílios nasais).

Com relação à exposição a baixos níveis de ozônio, especula-se que esta acelera o envelhecimento do tecido pulmonar, devido à oxidação de certos compostos nas proteínas. Indivíduos com doenças pulmonares crônicas são os mais afetados.

Em relação à vegetação, ozônio interfere na habilidade das plantas produzirem e estocarem seu alimento, tornando-as mais susceptíveis às doenças, insetos e outros poluentes. Causa também danos às árvores e outras plantas e pode causar prejuízos à colheita.

2.2.5.3 Ozônio em regiões rurais e em regiões urbanas

Regiões rurais, próximas ou muito distantes de áreas urbanas em geral apresentam elevadas concentrações de ozônio, as quais são muitas vezes decorrentes de transporte de massa de ar poluídas ou à transferência de ozônio de camadas superiores. Em uma montanha ao sul de Sapporo (Japão) os eventos de concentrações elevadas foram atribuídos ao transporte da média para a baixa troposfera (MURAO *et al.* (1990)). No Monte Cimone (Itália), concentrações de ozônio superiores aos valores *background* do local (40 ppb no inverno e 65 ppb no verão) foram analisadas como decorrentes do transporte de massas de ar de áreas urbanas e industrializadas das regiões de Turin e Milão. (BONASONI E CRISTOFANELLI (2001)).

Em regiões urbanas, elevadas concentrações são em grande maioria decorrentes de emissões antrópicas de seus precursores e subseqüentes reações fotoquímicas. Porém, em Taipei (Taiwan), picos duplos de ozônio ao longo do dia foram relacionados à produção fotoquímica de O₃ (pico maior) e à transferência de ozônio de camadas superiores por mistura vertical (LIU *et al.* (1990)).

Nota-se que ozônio é um poluente que tem recebido maior atenção por pesquisadores, uma vez que comprovadamente é um problema de qualidade do ar em

diversos países desenvolvidos e em desenvolvimento: Estados Unidos (FIORE *et al.* (2002)), Alemanha (KLEMM (2001)), Reino Unido (BOWER *et al.* (1994)), Taiwan (LIU *et al.* (1996); YU E CHANG (2000)); México (FAST E ZHONG (1998)) e Índia (NAJA e LAL (2002)).

2.2.5.3.1 Ozônio no Brasil

No Brasil o problema do ozônio troposférico já foi detectado em diferentes locais.

KIRCHHOFF E MARINHO (1993) verificaram aumentos na concentração do ozônio troposférico na região de cerrado no Brasil, em períodos de queima de biomassa, devido à emissão de seus precursores nesta prática.

Relatórios anuais de qualidade do ar da CETESB têm demonstrado que, entre os poluentes do ar usualmente monitorados, ozônio tem sido o responsável pelo maior número de ultrapassagens de padrões de qualidade do ar.

Na estação da CETESB em Paulínia, no ano de 2001 em 16 dias (4,5% do período) observou-se ultrapassagem do padrão de ozônio e em 1 dia a concentração de O₃ estava em situação de atenção (CETESB (2002)). Ultrapassagens do padrão de qualidade do ar de ozônio já haviam sido pela CETESB em monitoramentos de curto período, realizados no centro de Paulínia (CETESB (1999); CETESB (2001)), anteriormente à instalação de sua estação fixa de monitoramento.

Durante o monitoramento da qualidade do ar no campus da Unicamp (em Campinas) e no bairro João Aranha (em Paulínia), no período de março de 2000 a agosto de 2001 ultrapassagens de padrão de qualidade do ar, devido a ozônio, foram verificadas em três ocasiões (TRESMONDI E TOMAZ (2001)).

LAZUTIN *et al.* (1996) realizaram um estudo de ozônio troposférico em Campinas, no campus da Unicamp e proximidades, e episódios de concentrações de O₃ na faixa de 80 a 140 ppb foram observados. Segundo os autores o uso de etanol como combustível em 30% da frota veicular, na época, não atenuava o problema de formação de ozônio, devido às emissões de aldeídos, que apresenta, alta reatividade nas reações fotoquímicas, agindo como precursores de O₃ (AKUTSU *et al.* (1991)).

No Estado de São Paulo, o problema de ultrapassagem de padrão de ozônio tem sido observado pela em diversas localidades, principalmente no município de São Paulo.

Ozônio tem sido o poluente com maior número de ultrapassagens de padrão, responsável pelas maiores causas de qualidade do ar “regular” no índice de qualidade do ar no município (CETESB (1999), CETESB (2000(a)); CETESB (2001)). Na Região Metropolitana de São Paulo, em 2001 o padrão de qualidade do ar de ozônio foi ultrapassado em 78 dias (21,4% do período), em 2000 foi ultrapassado em 67 dias, e em 1999 em 79 dias. Os episódios com concentrações elevadas, na maior parte das estações de monitoramento, ocorreram na primavera, em dias com altas temperaturas, céu claro e sem ocorrência de precipitação (CETESB (2002)).

A elevada emissão de poluentes na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) pode contribuir para os eventos de ultrapassagem de padrão de qualidade do ar em outros municípios do estado. Na avaliação da formação de O₃ em Campinas, por exemplo, quando se considera a distância de Campinas da RMSP (100 km), a velocidade (aproximadamente 2 m/s) e direção do vento (sudeste) nota-se que a pluma proveniente da metrópole pode atingir Campinas. É importante ressaltar que esta pluma “envelhecida” contém vários produtos de oxidação de NO_x e outros, e que ao longo da distância emissões “frescas” também foram acrescentadas a ela, o que torna complexa a compreensão do mecanismo de formação de O₃ devido à influência de fontes distantes. Além deste, a própria Região Metropolitana de Campinas (RMC) contribui para a formação de O₃ devido à emissão da pluma urbana, com origem predominantemente veicular. LAZUTIN *et al.* (1996) citam ainda a queima local de biomassa (cana-de-açúcar e mata seca) e a atividade industrial em Campinas e no estado de São Paulo como um todo como fontes que influenciam na formação de ozônio em Campinas.

Não se tem ainda um amplo conhecimento sobre o problema do ozônio troposférico no Brasil. A quantidade de monitores de ozônio no país ainda é muito pequena quando comparada à existente em países mais industrializados (nos Estados Unidos há 950 locais monitorados) ou com nível de industrialização similar ao brasileiro. Isto se deve ao fato de não haver no Brasil uma rede nacional de monitoramento da qualidade do ar. Avaliando-se a situação dos Estados a maior parte deles está em processo inicial de formação de sua rede de monitoramento de ar e alguns não possuem ainda projeto e ou intenções para a instalação de uma rede, o que restringe a disponibilidade de dados sobre O₃. É evidente que devido à ausência de emissões elevadas de precursores de ozônio em alguns Estados brasileiros pode não haver necessidade de monitoramento do mesmo no

local. Porém apenas um monitoramento com a função de rastreamento inicial (*screening*) poderia fornecer esta informação. Valores elevados de ozônio já foram relatados em Triunfo-RS e Camaçari-BA, como resultado de monitoramento realizado por grupos de indústrias localizadas em pólos petroquímicos.

Sugere-se, portanto, que para o conhecimento da real dimensão do problema no país, o monitoramento de O₃ seja realizado por determinados períodos em grande parte dos municípios industrializados e/ou com elevada frota veicular. Há na literatura orientações quanto ao número mínimo de monitores de O₃ requeridos em uma região. A U.S.EPA (1998 (a)) recomenda, nos Estados Unidos, um mínimo de dois monitores de ozônio para áreas urbanizadas com população superior a 200.000 habitantes. Caso a área não atenda aos padrões de qualidade, até cinco monitores são requeridos.

Nota-se que cada vez mais, pesquisadores, órgãos ambientais estaduais e agências federais tornam-se conscientes do problema de aumento das concentrações de ozônio troposférico no Brasil, mas ainda falta um trabalho conjunto, com esforços concentrados, similar ao realizado pela NARSTO (2000) na América do Norte, o qual teve por objetivo reunir conhecimentos e estabelecer políticas para trabalhos conjuntos que visem à compreensão do fenômeno local de formação de O₃, para o desenvolvimento de políticas de controle de seus precursores. Algumas das políticas, adotadas no Canadá, para redução dos níveis de ozônio troposférico foram (NARSTO (2000)):

- Redução das emissões veiculares, a partir de acordo com as indústrias automotivas;
- Estabelecimento de diretrizes para práticas na indústria de pintura e de plásticos, de forma a reduzir a emissão de compostos orgânicos voláteis;
- Desenvolvimento de uma melhor estrutura de monitoramento, relatórios, inventário de emissões e projeção de emissões, de forma a se obter a medida do progresso.

Orientações similares às acima seriam de grande importância nos locais que já apresentam problemas de qualidade do ar devido à ultrapassagem dos padrões de ozônio.

2.2.5.4 Variação espacial de ozônio

Em geral, dentro de uma mesma área metropolitana há vários padrões de distribuição de concentração de ozônio. Alguns fatores influenciam a menor ou maior concentração do poluente e usualmente notam-se (U.S. E PA (1998 a)):

- Baixas concentrações nas proximidades de emissões de combustão. Próximo a estes locais, há primordialmente emissão de NO, que irá destruir O₃ por reação química.
- Altas concentrações em localidades distantes das fontes primárias de emissão, uma vez que os precursores demoram alguns quilômetros para serem convertidos a ozônio.
- Concentrações diferentes na mesma área metropolitana em função da distância das fontes de emissão, velocidade e direção do vento.

Na Região Metropolitana da Cidade do México foram observadas diferenças na concentração de ozônio sobre toda a região. As diferenças deveram-se ao transporte de poluentes para determinados locais; neste caso o efeito de transporte torna-se tão importante quanto a produção de ozônio devido às emissões locais de precursores, por fontes veiculares e industriais (FAST E ZHONG (1998)).

Em um estudo sobre ozônio na Região Metropolitana de São Paulo, a variação das concentrações de ozônio deveu-se, principalmente, à localização dos monitores em regiões próximas ou não de vias de elevado tráfego. Os padrões encontrados foram classificados em função da proximidade ou não das vias: estações classificadas como veiculares apresentaram menor concentração de O₃, devido às reações de O₃ e NO, enquanto estações não veiculares apresentaram concentrações mais elevadas (CETESB (2000 b)).

Muitas vezes determinadas áreas apresentam o mesmo padrão quanto aos valores máximos de O₃ obtidos simultaneamente. Na costa leste dos Estados Unidos foram determinadas áreas nas quais as estações de monitoramento apresentavam o mesmo comportamento em relação à máxima concentração horária, de forma a possibilitar um monitoramento regional de O₃ (COX E CLARK (1981)).

2.2.6 Partículas inaláveis

As partículas inaláveis, denominação dada às partículas com diâmetro menor ou igual a 10 μm (MP_{10}), resultam de emissões de uma grande variedade de fontes e são emitidas diretamente (aerossol primário) ou são formadas na atmosfera por processos de conversão gás-partícula (aerossol secundário).

As principais fontes de emissão de aerossol primário são devidas à ressuspensão de partículas do solo, emissões provenientes de sal marinho, queima de combustíveis fósseis para geração de energia em atividades industriais, processos industriais que emitem partículas, uso de veículos (queima de combustível e por emissões dos pneus), atividades de queima de biomassa para agricultura ou outros fins etc. O aerossol troposférico, formado por estas partículas, contém sulfato, amônio, nitrato, sódio, cloreto, traços de metal, material carbonáceo, material da composição da superfície terrestre e água (SEINFELD E PANDIS (1998)), sendo que a fração carbonácea é constituída de carbono elementar e carbono orgânico. Carbono elementar é aquele emitido diretamente pelas fontes, predominantemente durante a combustão, enquanto que carbono orgânico pode ser emitido pelas fontes ou formado na atmosfera, pela condensação dos produtos de oxidação de hidrocarbonetos.

Alguns dos efeitos indesejáveis do aumento das emissões antrópicas de partículas inaláveis são os danos à saúde humana, redução na visibilidade, deposição ácida e alterações no balanço de radiação na Terra (SEINFELD E PANDIS (1998)). A alteração no balanço de radiação solar se dá porque as partículas podem absorver ou espalhar a luz, em função de sua composição e tamanho.

Além destes, quando presentes na atmosfera as partículas atuam como núcleo de condensação de nuvens (NCN) e quanto menores forem, maior o número de gotas formadas e menor o tamanho das mesmas. Estes são, portanto, os efeitos indiretos da presença de partículas (IPCC (2001)):

- Redução no tamanho das gotas das nuvens (à quantidade de água constante);
- Decréscimo na eficiência de precipitação, aumento na quantidade de água nas nuvens e aumento do tempo de vida das nuvens.

Os padrões de qualidade do ar para MP_{10} são $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para exposição de curto período (24h) e $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para o período de um ano (média aritmética anual). No Estado de São Paulo há problemas com relação à ultrapassagem dos padrões de partículas inaláveis. Conforme relatado pela CETESB (2002), em 2001 as maiores médias anuais na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) foram observadas em Guarulhos ($72 \mu\text{g}/\text{m}^3$) e Diadema ($66 \mu\text{g}/\text{m}^3$), mas em outras 6 estações (em um total de 20 que monitoram o poluente) o padrão de média anual também foi ultrapassado. Em Cubatão, a estação da Vila Parisi apresentou média anual igual a $93 \mu\text{g}/\text{m}^3$, tendo sido o valor mais elevado de todas as estações no ano de 2001. No interior do Estado, o maior valor, $44 \mu\text{g}/\text{m}^3$, foi encontrado em Paulínia (Vila Bressani, aqui referenciada como Paulínia-Centro), valor próximo ao padrão de qualidade de ar. Com relação à ultrapassagem de padrão de 24 h (curto período), em 14 das 20 estações da RMSP houve ao menos uma ocorrência de ultrapassagem de padrão. Nas demais estações (litoral e interior) foram verificadas ultrapassagem do padrão apenas nas duas estações de Cubatão. Em Paulínia, portanto, não foram registradas ultrapassagem de padrões de exposição de curto e longo prazo para MP_{10} . A CETESB (2002) relata, de maneira geral, uma tendência significativa de decréscimo de ultrapassagens de padrões de MP_{10} , tanto na RMSP como em Cubatão, nos últimos 18 anos.

Há um interesse crescente no que diz respeito às partículas menores ou igual a $2,5 \mu\text{m}$, $MP_{2,5}$, também referenciadas como partículas finas. Padrões de qualidade do ar para $MP_{2,5}$ foram estabelecidos a partir de 1997 nos Estados Unidos. Recentemente México, Canadá e Estados Unidos reconheceram que há grandes deficiências nas informações sobre o gerenciamento efetivo da qualidade do ar no que se relaciona às partículas finas (HIDY *et al.* (2000)).

2.2.6.1 Emissão de partículas devido às fontes naturais

As principais fontes naturais de emissão de partículas são o solo, *spray* proveniente do mar e vulcões. Partículas de origem vegetal, como, por exemplo, o pólen das plantas, também estão presentes na troposfera, porém em concentrações muito menores que as provenientes das demais fontes (SEINFELD E PANDIS (1998)). A maior parte das partículas provenientes de emissões naturais encontra-se na faixa de tamanho superior a $1 \mu\text{m}$.

Em determinadas localidades da região Amazônica o aerossol atmosférico sofre grande influência de fontes naturais: na Serra do Navio, o particulado fino foi determinado como de origem biogênica, ressuspensão do solo e particulado marinho, enquanto que a fração grossa foi determinada como aerossol marinho e aerossol proveniente do solo e da floresta (GERAB (1996)).

2.2.6.2 Emissão de partículas devido à atividade urbana

Regiões metropolitanas, em geral, apresentam atividade industrial e uma grande frota veicular. Devido a isto, algumas fontes antrópicas de aerossol são comuns a municípios que fazem parte de regiões metropolitanas.

As partículas presentes na Região Metropolitana de São Paulo têm sido objeto de estudo nos últimos 30 anos. MIRANDA *et al.* (2002) identificaram sulfato e aluminossilicatos como os compostos mais abundantes no aerossol de São Paulo, além de compostos metálicos, sulfatos, carbonatos, cloretos, orgânicos e compostos biogênicos. CASTANHO E ARTAXO (2001) analisaram a composição e concentração do aerossol atmosférico no município de São Paulo e identificaram veículos, ressuspensão de partículas do solo, combustão de óleo, sulfatos e emissões industriais como principais fontes de $MP_{2,5}$; o solo foi a principal fonte de partículas maiores (entre 10 e $2,5 \mu m$). ALONSO *et al.* (1997) concluíram que apesar das 30.000 indústrias existentes na RMSP, as maiores contribuições para as elevadas concentrações de partículas totais em suspensão (PTS) e MP_{10} são as provenientes de poeira de estradas e emissões de veículos.

Em Milão sulfatos, com origem secundária e partículas, com origem na crosta terrestre foram identificados como os maiores componentes do aerossol (MARCAZZAN *et al.* (2001)). Neste local foi evidenciado que $MP_{2,5}$ era responsável por grande parte da concentração de MP_{10} , o que implica em maiores danos à saúde da população do que os causados pelas partículas na faixa entre $2,5$ e $10 \mu m$.

SWIETLICKI *et al.* (1996) identificaram as fontes de poluição do ar na cidade de Lund (Suécia), com base em dados de monitoramento de aerossóis e gases. Com relação às partículas grossas, mais de 60% das mesmas foram identificadas como provenientes de ressuspensão de estradas enquanto o restante estava relacionado às emissões veiculares e partículas do mar. Uma importante fração das partículas finas foi identificada como

proveniente de transporte de longas distâncias, enquanto as partículas grossas foram relacionadas às fontes locais.

É fundamental que se conheça não apenas as concentrações, mas sim a composição do aerossol, para que seja possível inferir sobre sua origem. Apenas desta forma torna-se possível o estabelecimento de metas de gerenciamento, para que sejam tomadas ações visando a redução das emissões.

2.2.6.2.1 Emissão de partículas devido à queima de biomassa

LEVINE *et al.* (1995) apresentam uma importante discussão sobre a queima de biomassa e seus efeitos. Segundo os autores, a extensão da queima de biomassa aumentou significativamente nos últimos 100 anos devido às atividades humanas, sendo esta prática mais difundida do que se acreditava.

No Brasil, a prática de queima de biomassa é intensamente difundida e foge ao controle das autoridades responsáveis por sua fiscalização, principalmente em épocas de inverno, as quais estão associadas aos períodos de estiagem no país. Um dos principais propósitos desta prática, executada pelos habitantes dos municípios e de áreas rurais, é a “limpeza” de áreas com folhas e galhos secos. Algumas vezes o objetivo da queima é a redução de volume de lixo doméstico.

Em matéria publicada no Jornal Correio Popular de Campinas, em 27/04/2002, são apresentados números das queimadas em Campinas, fornecidos pelo EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Segundo o monitoramento ambiental da EMBRAPA, até às 18h do dia 26/04/2002 haviam sido registrados 100 focos de queimada na área urbana de Campinas (no dia), enquanto nas duas semanas anteriores à reportagem haviam sido registradas uma média de 40 a 60 queimadas/dia. Um dos motivos, apontados pelos pesquisadores, do aumento do número de queimadas era a falta de caminhões de coleta de lixo em áreas de ocupação, gerando assim um excesso de lixo doméstico. Este fator, aliado ao clima seco do mês de abril, favorável para a rápida queima, são motivos suficientes para a prática da atividade. Segundo eles, o maior número de queimadas foi observado em áreas de baixadas, a maioria das quais ocupadas por favelas e bairros de periferia. A queimada está geralmente associada à emissão de grande quantidade de fumaça e partículas (figura 2.1). É consenso que causa desconforto à população exposta a ela.

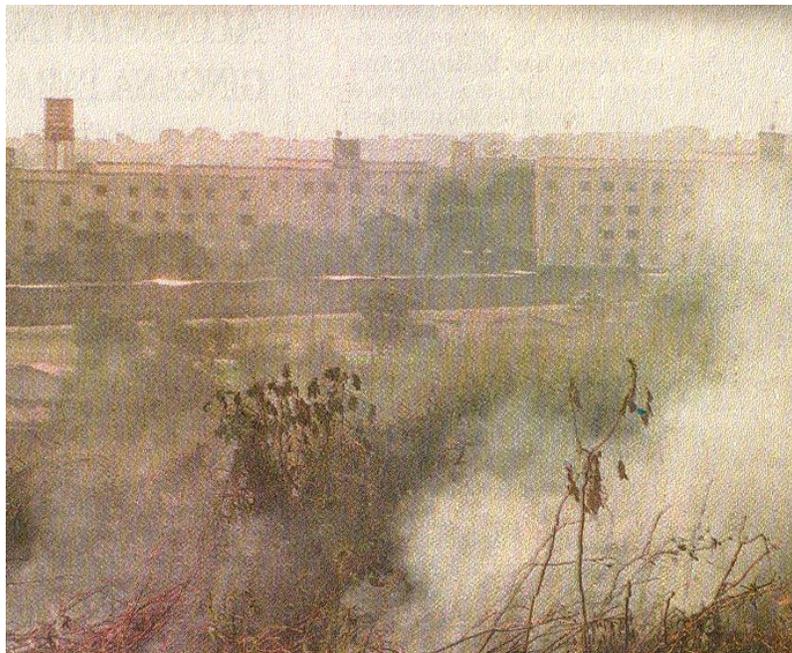


Figura 2.1 – Queimada em região próxima à Escola de Cadetes em Campinas
(Fonte: Jornal Correio Popular, 27/05/2002)

No interior do estado de São Paulo, onde há grande área rural dedicada à cultura de cana-de-açúcar, a prática de queimada é utilizada para facilitar a colheita manual. Apesar de ser uma prática proibida em Paulínia, nota-se a presença de fuligem proveniente desta atividade, com provável origem em outros locais da região.

O efeito imediato da queima de biomassa é a produção e a liberação na atmosfera de gases e partículas resultantes da combustão, como (LEVINE *et al.* (1995)):

- Dióxido de carbono e metano - gases de efeito estufa;
- Monóxido de carbono, metano e hidrocarbonetos não-metano - gases quimicamente ativos que afetam a capacidade de oxidação da atmosfera e levam à produção fotoquímica do ozônio troposférico;
- Cloreto de metila - fonte de cloro na atmosfera e que pode levar à destruição do ozônio estratosférico, e brometo de metila - 40 vezes mais eficiente no processo de destruição da camada de ozônio do que o cloreto de metila;
- Partículas que afetam a radiação solar e o clima.

Sabe-se ainda que algumas destas substâncias causam danos à vida humana, vegetal e animal.

Um aumento das emissões biogênicas de óxido nítrico e óxido nitroso é também observado durante a queimada e isso, possivelmente, se deve ao aumento da concentração de amônio encontrado no solo, o maior composto nitrogenado presente nas cinzas da queimada.

GERAB (1996) verificou na região de Alta Floresta, localizada na região Amazônica, que na estação de queimadas as concentrações do particulado fino e grosso aumentam 11 e 5 vezes respectivamente.

Queimadas em diferentes ecossistemas diferem na produção de gases e emissão de partículas devido ao tipo de ecossistema, teor de umidade da vegetação, comportamento e característica do fogo etc (COFER III *et al.* (1990)). Em função da fase do processo de queimada (com chamas ou queimada lenta, sem chamas) há diferenças em relação à concentração e composição do particulado emitido. Estudos realizados no cerrado e em florestas tropicais (YAMASOE *et al.* (2000)) concluíram que na fase de chamas há uma maior concentração de partículas emitidas, assim como maiores concentrações de potássio, zinco e carbono grafítico do que na fase de queimada lenta, sem chamas. Em ambas as fases há grande teor de material orgânico na fração fina do particulado (maior que 70%, em massa).

Fatores de emissão para várias espécies liberadas durante a queima de biomassa foram revisados e apresentados por ANDREAE E MERLET (2001) para vários tipos de biomassa: florestas, carvão, resíduos de agricultura, entre outros. No caso de queima de florestas tropicais há uma emissão de aproximadamente 9 g de MP_{2,5} / kg de matéria seca queimada, e de 6,5 a 10,5 g de material particulado total / kg de matéria seca queimada.

2.2.6.3 Material particulado MP_{2,5} – padrões de qualidade e formação de ozônio

Ainda não há padrões de qualidade do ar no Brasil para partículas MP_{2,5}. Os critérios para padrões de qualidade do ar de MP_{2,5} nos Estados Unidos foram estabelecidos com base nas estimativas de efeitos adversos à saúde e no bem-estar da população, no que

diz respeito à dificuldades de visibilidade; em menor grau foram considerados os potenciais danos ao ecossistema e aos materiais. Nos Estados Unidos os padrões de qualidade do ar para $MP_{2,5}$ são $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para média anual e $65\mu\text{g}/\text{m}^3$ para média diária.

Conforme já comentado, as maiores concentrações de $MP_{2,5}$ são devidas aos processos de conversão gás-partícula. Medidas realizadas em Illinois (EUA) identificaram o aerossol secundário $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ como o maior componente de $MP_{2,5}$, o que indica que sua formação está relacionada às emissões de SO_2 e NH_3 (SWEET E GATZ (1998)). Também contribuem para o aumento de $MP_{2,5}$ as emissões primárias de material carbonáceo, incluindo fragmentos biológicos e emissões de compostos metálicos de combustíveis fósseis e fontes industriais.

Segundo HIDY *et al.* (2000) há uma especial preocupação na América do Norte em relação às partículas finas, formadas como produto de oxidação de emissões gasosas de combustíveis fósseis, incluindo SO_2 , NO_x e COV, os dois últimos precursores de O_3 . As partículas, em geral, estão em suspensão em misturas complexas de gases, incluindo oxidantes produzidos a partir de reações fotoquímicas de COV e NO_x .

Dados obtidos na região nordeste dos Estados Unidos (NESCAUM (1995)) indicaram uma relação, em grande escala espacial, entre as concentrações de partículas MP_{10} (médias de 24h) e ozônio (máxima horária), medidas no mesmo dia. Este fato pode estar implicitamente relacionado à contribuição de $MP_{2,5}$ no total de MP_{10} monitorado. As partículas $MP_{2,5}$, por sua vez, podem ter origem na oxidação dos precursores de O_3 .

3 Monitoramento da qualidade do ar em Paulínia e região

3.1 Introdução

O presente capítulo pode ser considerado como o capítulo central desta tese, uma vez que os demais capítulos foram desenvolvidos a partir do mesmo.

No item “Qualidade do Ar” são apresentados tipos de monitores de qualidade do ar e fundamentos sobre modelos de dispersão de poluentes.

O item “Material e Métodos” apresenta o planejamento do monitoramento, os equipamentos utilizados no monitoramento da qualidade do ar e na obtenção de dados meteorológicos (os quais fazem parte do Laboratório Móvel de Poluição do Ar), as justificativas para escolha dos locais de monitoramento e a descrição dos mesmos. Na “Sistemática de Interpretação dos Dados” são apresentados conceitos sobre *box-plot*, rosa dos ventos e rosa das poluições, os quais são utilizados para análise dos dados obtidos.

O item “Resultados e Discussão” apresenta os resultados do monitoramento por local monitorado, em ordem cronológica. Neste item é também apresentada uma comparação entre os dados de cada local monitorado neste trabalho e os dados de monitoramento obtidos pela CETESB, em sua estação em Paulínia localizada na Vila Bressani, região central da área urbana do município.

No final do capítulo são apresentadas as conclusões em relação aos locais monitorados e aos poluentes mais críticos em Paulínia e região.

3.2 Qualidade do Ar

Para se conhecer a qualidade do ar em uma região é necessário o monitoramento da mesma, o qual fornecerá dados sobre os poluentes presentes e suas concentrações. Há diferentes propósitos para o monitoramento da qualidade do ar, como por exemplo rastreamento inicial, para determinar a presença de um determinado poluente em uma região; fiscalização, para verificar se a qualidade do ar atende aos padrões estabelecidos na legislação; verificação do impacto de uma nova fonte sobre a qualidade do ar em um local etc.

Uma outra forma de se obter informações sobre a qualidade do ar em uma região é através do uso de modelos de dispersão de poluentes, os quais fornecem estimativas sobre as concentrações ambientes dos poluentes. O uso de modelos apresenta vantagens em determinadas situações como na avaliação prévia de estratégias de controle de poluição, pois prevê o efeito de uma redução em determinada emissão sobre a qualidade do ar; na seleção de locais para instalação de novas fontes de emissão, pois prevê o impacto das mesmas na região a ser avaliada; outras, associadas em geral a processos de avaliação preliminares, os quais envolvem baixo custo e rapidez.

Uma integração entre as atividades de monitoramento e modelagem seria, portanto, a melhor combinação para o gerenciamento da qualidade do ar em uma região.

3.2.1 Tipos de amostradores de qualidade do ar

Em função da finalidade do monitoramento da qualidade do ar, aliada aos recursos disponíveis (material, mão-de-obra e tempo), há a possibilidade do uso de diferentes tipos de amostradores de qualidade do ar. Basicamente, os amostradores dividem-se em:

- Passivos (ou estáticos):- através destes, estimativas ou efeitos de poluentes são determinados por meio de amostragens de longo período (semanais ou mensais). Usualmente fornecem uma medida qualitativa da qualidade do ar no local monitorado; necessitam de análises após a coleta; devido à simplicidade e ao baixo investimento inicial requerido, apresentam baixo custo operacional quando comparados aos demais. Exemplo: uso de placas impregnadas com carbonato de cálcio para detecção de gases sulfurados.
- Manuais (ou intermitentes) – são os equipamentos a partir dos quais as concentrações de poluentes são determinadas por métodos manuais ou semi-automáticos, baseando-se em amostras coletadas que seguem uma rotina fixa de amostragens, mas que dependem de um operador no início e/ou no final do processo de amostragem. Em geral necessitam de pessoas para realização das análises das amostras coletadas. Exemplo: determinação de concentração de material particulado inalável por meio de amostrador de grandes volumes (*Hi-vol*); trem de amostragem para poluentes gasosos. Apresentam-se na faixa de custo intermediário, em relação aos demais, no item investimento inicial, mas em geral implicam em elevado consumo de reagentes e outros materiais e demandam alto número de horas para as análises.

- Instrumentais (ou contínuos) – estes equipamentos permitem que as concentrações de poluentes sejam determinadas por métodos automáticos continuamente e em geral estão ligados a um sistema de aquisição de dados, que envia os dados para serem registrados em um computador. As calibrações podem ser realizadas automaticamente ou por meio de um operador; apresentam elevado custo de investimento inicial e elevado custo de manutenção, pois em geral os equipamentos são importados. Como operam continuamente, consomem uma maior quantidade de catalisadores, filtros etc, bem como, requerem pessoal qualificado para manutenção, devido à complexidade dos sistemas. Os equipamentos que foram utilizados neste trabalho encontram-se nesta classe, uma vez que são monitores contínuos de qualidade do ar.

3.2.2 Modelo de dispersão de poluentes atmosféricos

Um modelo de dispersão é uma representação matemática dos processos de transporte e difusão que ocorrem na atmosfera, de forma a simular os efeitos da emissão de um poluente sobre um ou diversos receptores, localizados a uma distância do ponto de emissão (DERISIO (1992)).

A figura 3.1 apresenta a representação de um modelo de dispersão, com suas entradas e saída. A topografia do terreno da área objeto de estudo é também um dado de entrada do modelo.

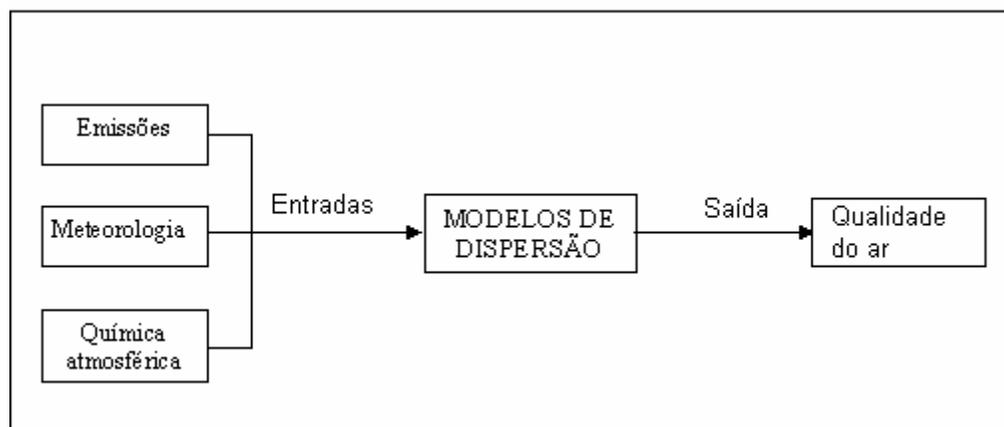


Figura 3.1 – Representação de modelo de dispersão (DERISIO (1992))

Há vários tipos de modelo de dispersão disponíveis para uso atualmente e cada um deles foi desenvolvido para fins específicos. Maiores informações sobre modelos de dispersão de poluentes podem ser encontradas em U.S.EPA (1993), onde são apresentados os modelos recomendados pela U.S.EPA. ZANETTI (1990) apresenta detalhes do desenvolvimento de alguns tipos de modelos de dispersão.

3.3 Material e métodos

3.3.1 Planejamento do monitoramento

Dados de qualidade do ar e dados meteorológicos foram obtidos na região de Paulínia, no período de março de 2000 a julho de 2002, resultando em um total de 29 meses em 5 diferentes locais. Em cada local o monitoramento foi realizado por um determinado período, com duração mínima de 56 dias e máxima de 11 meses.

Optou-se pela aquisição de um laboratório móvel, montado dentro de um trailer, ao invés de uma estação fixa, de forma a possibilitar a realização de pesquisa em diferentes locais. O trailer é rebocado por um veículo para o local de interesse, no qual permanece fixo durante toda a campanha de monitoramento. A Figura 3.2 mostra o laboratório móvel sendo rebocado em um dia de mudança de local de monitoramento.



Figura 3.2 - Trailer e veículo rebocador

Para a escolha do local de monitoramento os seguintes aspectos foram considerados:

- Concentração elevada de determinados poluentes (SO_2 e/ou NO_x) no local, conforme resultados de modelo de dispersão de poluentes gasosos obtidos por CLEMENTE (2000);
- Verificação da influência de fontes locais de emissão na qualidade do ar das diferentes regiões monitoradas;
- Verificação de transporte de poluentes de uma região com fontes de emissão à outra.

Estes critérios foram considerados em conjunto com critérios logísticos, entre os quais as condições do local para fornecimento de energia elétrica (220 V, consumo de 4 KVA) para alimentação do trailer; condições de segurança, de forma a dificultar atos de vandalismo contra o patrimônio (preferencialmente com a presença de guardas ou zeladores nas imediações).

Para melhor qualidade dos dados obtidos, levou-se em consideração a ausência de prédios ou árvores nas proximidades do local de monitoramento e uma mínima distância de 80 m de avenidas com trânsito intenso, para evitar o efeito das emissões veiculares nos resultados. As condições topográficas do local foram também avaliadas, de forma ao trailer não ser instalado em vales não atingidos pelas plumas de poluentes, ou em locais demasiadamente atingidos por uma fonte específica. Em determinados locais buscou-se ainda localizá-lo na direção *downwind* (a jusante) das principais fontes, isto é, em uma posição na qual o vento sopra na direção das fontes para o local de monitoramento.

Este trabalho é pioneiro no que diz respeito ao monitoramento ser realizado por uma universidade, por um longo período, com a finalidade de pesquisa. Sabe-se que no Brasil e em outros países o monitoramento da qualidade do ar, com monitores contínuos, em geral é realizado por órgãos ambientais (municipais, estaduais ou federais), com o objetivo de fiscalização, ou por indústrias, com o objetivo de automonitoramento em sua área de influência. As pesquisas desenvolvidas com dados de monitoramento de qualidade do ar, principalmente em relação aos poluentes presentes na Legislação CONAMA (BRASIL (1990)), são usualmente realizadas por meio de parcerias das universidades ou

institutos de pesquisa com as instituições responsáveis pelo monitoramento. Devido a esses fatores, algumas dificuldades foram encontradas ao longo do desenvolvimento deste trabalho, as quais implicaram em um ligeiro atraso na transferência de um local para outro, como:

- Viabilidade de obtenção de locais com possibilidade fornecimento de energia elétrica. Apesar do laboratório possuir um gerador de energia elétrica, a diesel, a operação contínua com o gerador é inviável economicamente e se justifica apenas para curtos períodos.
- Comunicação com os departamentos municipais ou privados responsáveis pelo local, determinado com potencial para realização do monitoramento. Uma vez que a autorização da instalação do trailer no local depende do responsável pelo local, uma série de reuniões e declarações tornaram-se necessárias, de forma a esclarecer os objetivos da pesquisa e apresentar as necessidades para operação do laboratório móvel. Muitas vezes esta etapa esteve associada a um longo período de espera da resposta final, a qual nem sempre foi positiva.

Além destes, é interessante ressaltar o racionamento de energia elétrica enfrentado pelo Brasil no período de abril de 2001 a fevereiro de 2002, o que implicou em permanecer no segundo local de monitoramento, Bairro João Aranha, um período maior do que inicialmente previsto, até que a situação se estabilizasse quanto às metas de consumo e assim fosse possível negociar a instalação em outros locais.

3.3.2 Descrição do laboratório móvel

O laboratório é montado dentro de um trailer (container) rebocável, que possui sistema de refrigeração de ar para garantir o funcionamento dos equipamentos à temperatura adequada. Acoplada ao trailer há uma estação meteorológica, com a maioria dos monitores fixos em um mastro. O projeto deste laboratório é da empresa Environnement S.A., assim como os monitores de poluentes e os softwares para gerenciamento de dados e o sistema de aquisição de dados. Os monitores meteorológicos são da empresa Lastem S.A. e o monitor de chuva ácida é da Micros.

Há monitores para os seguintes poluentes:

-
- SO₂ – Dióxido de enxofre;
 - H₂S – Gás sulfídrico;
 - NO_x (NO e NO₂) – Óxidos de nitrogênio (monóxido de nitrogênio e dióxido de nitrogênio);
 - O₃ – Ozônio;
 - CO – Monóxido de carbono;
 - HCT (CH₄ e HCnM) - Hidrocarbonetos totais (metano e hidrocarbonetos não-metano);
 - MP₁₀ – Partículas inaláveis com diâmetro menor ou igual a 10 µm.

A estação meteorológica monitora os seguintes parâmetros:

- velocidade e direção do vento;
- temperatura e umidade do ar;
- radiação solar;
- pressão atmosférica;
- pH e condutividade das águas de chuva.

A estação móvel opera continuamente e as médias são calculadas a cada quinze minutos. A cabeça de amostragem de ar (todos os poluentes, exceto MP₁₀) é localizada a 2,5 m do solo, já a de amostragem de MP₁₀ é localizada a 3 m do solo e os sensores meteorológicos (exceto barômetro e radiômetro) são fixos em um mastro, a aproximadamente 10 m do solo. O barômetro é fixo no interior do trailer e o radiômetro no teto do trailer.

3.3.2.1 Sistemas auxiliares e princípio de funcionamento dos monitores de poluentes do ar

3.3.2.1.1 *Sistemas auxiliares*

Amostragem do ar

A amostragem de ar para os poluentes gasosos, exceto MP_{10} , é realizada por meio de um sistema único de coleta (figura 3.3). Há um sistema para resfriamento do ar, com esferas de vidro no interior da tubulação para aumentar a área superficial de troca térmica, de forma a condensar a umidade do ar. A água é purgada para fora da estação e o ar, livre de umidade, é enviado para cada monitor, que possui uma bomba que succiona a amostra na respectiva vazão de operação. A amostra para o monitor de SO_2 não passa por este sistema, para não haver absorção de SO_2 em água.

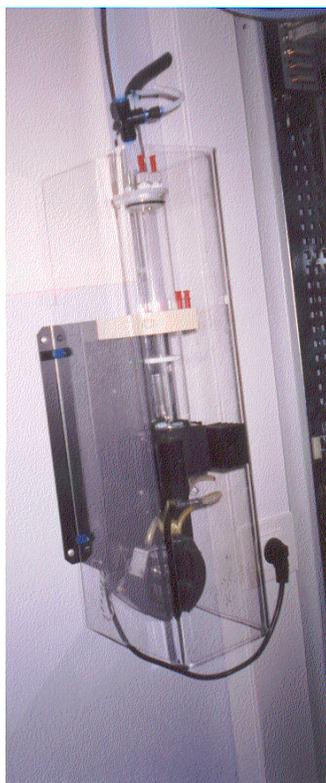


Figura 3.3 – Sistema de amostragem e retirada de umidade do ar

Calibração e manutenção

Diariamente os monitores realizam automaticamente um zero referência, exceto o monitor de MP₁₀, que realiza a leitura do branco antes do início de cada ciclo (a cada 12 h). A calibração é realizada semanalmente, seguindo procedimentos e recomendações do fabricante e para tanto são utilizadas misturas padrão calibração (exceto para ozônio e partículas inaláveis). Não existe sistema automático de calibração no trailer e é necessário que um operador esteja presente no local para o acionamento do comando “calibração” em cada monitor e para abertura dos cilindros com gases padrão calibração.

Antes de cada procedimento de calibração é realizado um zero referência, acionado também pelo operador. Este zero consiste na leitura de uma amostra de ar puro, sem contaminantes (zero). O sistema de obtenção de ar zero é específico para cada monitor e consiste na retirada da umidade da amostra por meio de um segundo sistema, no próprio equipamento (considerando-se que a maior parte da umidade do ar já foi retirada no condensador de amostragem) e passagem da amostra por um leito de catalisador, específico para cada poluente que se deseja analisar, de forma a retirar interferentes na análise.

Na ocasião de calibração dos equipamentos são também realizadas as trocas dos filtros de teflon, para retirada de partículas da amostra de ar (na entrada do monitor) e de acrílico, para retiradas de partículas do ar junto ao ventilador do monitor. São também verificados e anotados os valores dos sinais *MUX*, que são sinais eletrônicos (medidos em mV), correspondentes aos parâmetros de operação dos monitores. Estes valores *MUX* são comparados com os valores de referência fornecidos pelo fabricante.

Manutenção preventiva dos equipamentos é realizada com uma periodicidade de 3, 6 ou 12 meses, em função do equipamento e do monitor e inclui a verificação de bombas, válvulas, tubulações e leitos catalíticos, assim como a limpeza de sistema ópticos. A troca de catalisadores presentes nos equipamentos segue rotina estabelecida pelo fabricante.

A figura 3.4 apresenta o interior do trailer com as estantes nas quais estão localizadas os monitores e o sistema de aquisição de dados, sendo eles:

a) do lado esquerdo, de cima para baixo – MP 101M (MP₁₀), CH2S (conversor de H₂S), AF21M (SO₂) e AC31M (NO_x);

b) do lado direito, de cima para baixo – SAM32 (sistema de aquisição de dados meteorológicos), O341M (O₃), CO11M (CO) e HC51M (hidrocarbonetos).

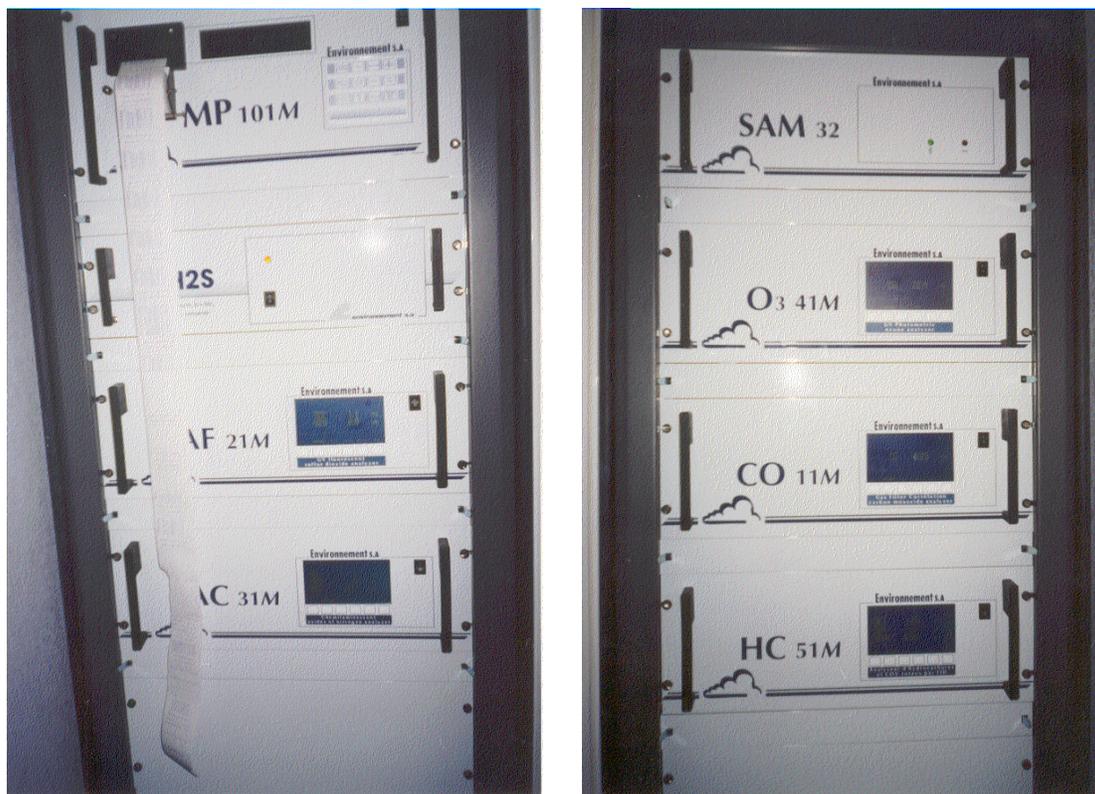


Figura 3.4 – Monitores e sistema de aquisição de dados no interior do trailer

3.3.2.1.2 Monitor de Ozônio

O monitor de ozônio é o O341M – Environnement S.A., o qual segue o princípio de detecção de absorção de luz ultravioleta por ozônio. O método de medida do O341M, quando operado em determinadas condições, é designado como um método equivalente da U.S.EPA (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos).

O máximo valor medido é 10 ppm, sendo o valor mínimo detectável igual a 0,001 ppm. A vazão de amostragem é 1,6 l/min.

Princípio de medida (ENVIRONNEMENT S.A. (1997a))

Ozônio absorve luz no comprimento de onda de 253 nm, que corresponde à principal linha de emissão de lâmpada de mercúrio, no espectro ultravioleta (UV).

No equipamento há uma lâmpada de mercúrio, que emite radiação UV no comprimento de onda que ozônio absorve, e um detector de radiação UV. Há um canal

(caminho óptico) no qual a radiação é emitida em um extremo e medida em outro, pelo qual passa a amostra. Há também um sistema que filtra o ar, retirando moléculas de ozônio. A relação entre a radiação UV detectada na amostra sem ozônio e a radiação detectada na amostra com ozônio fornece a concentração de ozônio na amostra, pelo princípio da Lei de Beer Lambert:

$$[O_3] = \frac{10^6}{\alpha l} \ln \frac{i_o}{i} \quad , \text{ em } P_o \text{ e } t_o \quad (3.1)$$

Nas condições de medida o cálculo torna-se:

$$[O_3] = \frac{10^6}{\alpha l} \ln \frac{i_o}{i} \frac{P_o}{P} \frac{t}{t_o} \quad (3.2)$$

sendo:

$[O_3]$ = concentração de ozônio (ppm)

αl = coeficiente de calibração, K

α = coeficiente de absorção de ozônio ($308 \text{ atm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

l = comprimento do caminho óptico (73,05 cm)

i_o = energia UV medida ao longo da célula de medida quando a célula não contém moléculas de ozônio

i = energia UV medida na amostra contendo ozônio a ser medido

P = pressão nas condições de medida (kPa)

t = temperatura nas condições de medida (K)

O coeficiente de calibração (K) é fixado em um valor de 22.500 para $\alpha = 308 \text{ atm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ e $l = 73,05 \text{ cm}$.

Uma medida da concentração ambiente de O_3 corresponde à retirada de O_3 da amostra pelo filtro, obtenção de i_o feita através da UV na câmara, troca da posição da válvula solenóide, passagem de gás diretamente para a câmara de medida, obtenção de i por meio da UV. O ciclo demora aproximadamente 10 s.

3.3.2.1.3 Monitor de Óxidos de Nitrogênio

Utiliza-se o monitor AC31M – Environnement S.A., que segue o princípio de quimiluminescência, o qual consiste na emissão de luz por uma molécula após reação com outra. No caso em análise, óxido de nitrogênio (NO) emite luz na presença de moléculas de ozônio altamente oxidantes. O método deste monitor é designado como um método de referência do U.S.EPA, quando operado em determinadas condições.

A faixa de medida é de 0,1 a 10 ppm, com um mínimo de detecção igual a 0,35 ppb. A amostra é coletada a uma vazão de 0,57 l/min.

Princípio de Medida: (ENVIRONNEMENT S.A. (1997b))

Quimiluminescência corresponde à oxidação das moléculas de NO pelas moléculas de ozônio:



Ozônio para a reação de quimiluminescência (3.3) é gerado por um gerador de descarga de ozônio.

O retorno para um estado eletrônico fundamental das moléculas de NO_2^* excitadas é feito por radiação luminosa num espectro de 600 a 1200 nm:



Para ser medido por quimiluminescência, NO_2 deve ser primeiro transformado em NO. A redução se dá em um leito catalítico de molibdênio, a 320°C, pela seguinte reação:



O analisador é do tipo duplo canal e as medidas são realizadas quase ao mesmo tempo. O ar é enviado por um lado, via um forno de conversão, para a câmara de NO_x e por outro diretamente para a câmara de NO. A radiação na câmara de NO_x é proporcional a $\text{NO} + \text{NO}_2$ (reduzido a NO).

3.3.2.1.4 Monitor de Monóxido de Carbono

Para medidas de concentração de CO utiliza-se o monitor CO11M – Environnement S.A., que segue o princípio de detecção de absorção do infravermelho. O método utilizado neste monitor é designado como um método de referência do U.S.E.P.A., quando operado em determinadas condições.

A faixa de medida é de até 200 ppm, com um limite inferior detectável de 0,1 ppm. A amostra é coletada a uma vazão de 1,6 l/min.

Princípio de medida (ENVIRONNEMENT S.A (1997c))

O espectro de absorção do monóxido de carbono está em um máximo no comprimento de onda de 4,67 μm , o qual corresponde ao espectro selecionado pelo filtro óptico. Uma vez que a absorção do espectro não é contínua, um filtro gasoso, chamado de “disco de correlação” é associado ao filtro óptico, o qual possibilita medidas seletivas do gás a ser analisado e elimina interferências.

O gás é enviado à câmara de medida, na qual há um emissor de infravermelho. Este emissor (filamento), quando aquecido à uma determinada temperatura, transmite raios infravermelhos. A radiação infravermelha atravessa o filtro de correlação, o sistema óptico e o filtro de banda antes de atingir o detector de infravermelho.

Durante meia-volta a radiação transmitida passa, sucessivamente, por três setores:

- Setor opaco
- Setor vazio
- Setor com uma célula preenchida com monóxido de carbono.

Estas 3 radiações serão convertidas em 3 sinais eletrônicos:

- Sinal zero, correspondente à falta total da radiação infravermelha incidente, devido ao setor opaco;
- Sinal de medida, correspondente à passagem através da parte aberta do disco e do sistema óptico. O detector infravermelho, portanto, recebe a radiação correspondente à concentração presente no caminho óptico.

- Sinal de referência, correspondente à passagem da radiação incidente através da célula preenchida com alta concentração de CO, com absorção total do filtro gasoso que forma a célula de CO.

As variações de absorção da radiação infravermelha são medidas por um detector de infravermelho e a partir destas medidas são obtidas as concentrações de CO.

3.3.2.1.5 Monitor de Dióxido de Enxofre

Utiliza-se o monitor AF21M – Environnement S.A., que segue o princípio de detecção de fluorescência em ultravioleta. Este método é designado como um método equivalente da U.S.EPA, quando operado em determinadas condições.

A faixa de medida é até 10 ppm, com um limite inferior detectável de 1 ppb. A amostra é coletada a uma vazão de 0,5 l/min.

Princípio de medida (ENVIRONNEMENT S.A (1997d))

O princípio de operação baseia-se nos processos envolvidos nas trocas de energia entre uma molécula gasosa, como SO₂, e seu ambiente e nos fenômenos devidos à absorção de energia pela molécula.

No seu estado fundamental, E_{e0}, a molécula de SO₂ pode apenas absorver fótons de energia para acessar o primeiro estado excitado na escala eletrônica E_{e1}.

A transição ocorre por:



A partir de E_{e1} a molécula pode atingir qualquer subnível de seu estado fundamental por diferentes caminhos:

a) Por fluorescência,



O monitor observa os fótons emitidos através de um filtro centrado em 350 nm.

K_f = constante cinética da reação de fluorescência

b) Por extinção, quando a molécula dissipa sua energia mecanicamente e não fluoresce (reação esta com constante cinética K_q).

c) Por dissociação, quando a energia E_{e1} é suficiente para quebrar a ligação SO-O (reação esta com constante cinética K_d).

A intensidade da radiação absorvida por SO_2 em uma câmara ótica (comprimento L) segue a Lei de Beer-Lambert:

$$I_a = I_o(1 - e^{-\alpha LC}) \quad (3.8)$$

Sendo:

I_o – intensidade na entrada da câmara

α – comprimento de absorção, característico do SO_2

C – concentração de SO_2

A probabilidade de uma molécula excitada fluorescer é dada por:

$$\frac{K_f}{K_f + K_q + K_d} \quad (3.9)$$

A intensidade da fluorescência recebida pelo fotomultiplicador é dada por:

$$I_f = G I_a \frac{K_f}{K_f + K_q + K_d} \quad (3.10)$$

G = constante que depende da parte iluminada da câmara vista pelo fotomultiplicador.

Portanto, das equações 3.8 e 3.10:

$$I_f = G I_o \frac{K_f \alpha L}{K_f + K_q + K_d} C = \beta C \quad (3.11)$$

β = constante

A intensidade de fluorescência medida pelo fotomultiplicador é proporcional à concentração de SO_2 no ar.

3.3.2.1.6 Conversor de Gás Sulfídrico

O conversor CH₂S, Environnement S.A., possibilita a conversão de H₂S em SO₂. Quando utilizado em conjunto com o analisador AF21M, o conversor de H₂S permite que se obtenha medidas de concentração de H₂S, por meio de uma medida cíclica de SO₂/H₂S ou uma medida contínua de H₂S.

A faixa de medida é de até 1 ppm de H₂S, com um limite de detecção de 0,001 ppm.

Princípio de medida (ENVIRONNEMENT S.A. (1995a))

A amostra é enviada diretamente para o conversor de H₂S, que possui em seu interior uma eletroválvula. A amostra então passa por um filtro seletivo de SO₂ e posteriormente pelo conversor H₂S → SO₂ e é enviada ao monitor de SO₂ ou então é enviada diretamente por meio de um *by-pass* ao monitor de SO₂ para ser analisada. Em cada ciclo é realizada uma medida de SO₂, resultado da conversão de H₂S presente no ar em SO₂, e do próprio SO₂, resultado direto da medida de concentração de SO₂ no ar.

Um ciclo completo de medida SO₂ / H₂S dura 450 s (igual a 2 ciclos de 225 s cada).

3.3.2.1.7 Monitor de Partículas Inaláveis (MP10)

Para medidas de partículas inaláveis (MP10) utiliza-se o monitor MP101M – Environnement S.A.. Este segue o princípio Beta-gauge, que consiste do uso de uma fonte com leve radiação *Beta*, e de um detector radioativo.

O valor máximo para medida de concentração é 10.000 µg/m³, com um limite inferior detectável de 6 µg/m³. A amostra pode ser coletada numa faixa de vazão de 16,6 a 25 l/min, sendo que neste trabalho foi utilizada vazão de 16,6 l/min (1 m³/h).

Princípio de medida (ENVIRONNEMENT S.A. (1995b))

O sistema MP101M é usado para medir partículas que estejam em suspensão no ar ambiente. As partículas são amostradas por vácuo, em um volume pré-definido. Depositam-

se após um período definido de coleta em um filtro de fibra de vidro, que desloca-se entre a fonte *Beta*, que emite radiação, e o contador Geiger-Müller, GM, que mede a radioatividade. A diferença na contagem de radiação antes e depois do acúmulo de partículas representa a medida de massa no filtro.

A amostra é succionada por meio de uma bomba de vácuo e é coletada na faixa de interesse ($< 10 \mu\text{m}$) por meio de uma cabeça de amostragem, conectada no topo do analisador, na parte externa do trailer. Os gases amostrados são direcionados para o filtro de fibra de vidro por meio de um tubo de aço inox.

A fonte que emite radiação é uma fonte de Carbono 14 ($\text{C}14$) com baixa intensidade ($< 100 \mu\text{Ci}$) e tempo de meia-vida de cerca de 5730 anos.

Um ciclo corresponde a um determinado número de períodos e neste trabalho utilizou-se período de 2h e ciclo de 12h. A fonte, ao final de cada período, é alinhada com o depósito de partículas e o contador. Os raios beta de baixa energia são absorvidos pelo material por colisão com os elétrons, cujo número será proporcional à densidade. Durante a radiação serão também irradiadas as partículas e o ar contido entre a fonte e o G.M.

A absorção é governada por uma lei exponencial e independe da natureza físico-química da matéria. A medida de concentração consiste em calcular a diferença entre a medida do filtro carregado, no fim do período ou ciclo, e o branco no início do ciclo. O monitor compensa as diferenças para variação de temperatura.

Há um sistema de regulagem de vazão do ar coletado, que consiste de uma válvula, um bloco com uma placa de orifício de 2,8 mm e dois sensores de pressão, P_1 e P_2 . A variação de pressão hidrostática é usada para dedução da velocidade e, conseqüentemente, da vazão.

3.3.2.1.8 Monitor de Hidrocarbonetos

O monitor utilizado é o HC51M – Environnement S.A., que segue o princípio DIC – mecanismo de detecção de ionização em chama.

A concentração máxima medida é 1.000 ppm, com um limite inferior detectável de 0,05 ppm. A amostra é coletada a uma vazão de 1,3 l/min.

Princípio de medida (ENVIRONNEMENT S.A. (1999))

O mecanismo de detecção de átomos de carbono é por meio de DIC: há a quebra dos compostos orgânicos, formação de radicais e ionização química em contato com o oxigênio.

O DIC envia um sinal proporcional ao número de átomos que compõem as moléculas de hidrocarbonetos presentes na amostra (hidrocarbonetos totais). A resposta do detector é proporcional à vazão mássica e não à concentração de hidrocarbonetos.

Há diferentes modos de operação:

- No modo hidrocarbonetos totais (HCT) a amostra é direcionada permanentemente ao DIC. A medida será representativa de todos os hidrocarbonetos contidos na amostra.

- Para realizar medidas seletivas de metano, a amostra passa por um forno com catalisador. A temperatura é ajustada para a conversão de hidrocarbonetos (HC) na faixa C₂ a C₆.

Portanto, no modo hidrocarbonetos metano (CH₄) a amostra permanentemente vai para o conversor de hidrocarbonetos não-metano (HCnM), que elimina hidrocarbonetos não-metano, e a amostra é representativa de todo CH₄.

- No modo HCnM há um ciclo HCT / CH₄. A medida da concentração de HCnM é obtida pela diferença de concentração de hidrocarbonetos totais e metano:

$$[\text{HCnM}] = [\text{HCT}] - [\text{CH}_4] \quad (3.12)$$

3.3.2.2 Descrição dos monitores meteorológicos

Todos os monitores meteorológicos são da marca Lastem. Os sensores de velocidade e de direção do vento, de temperatura e umidade do ar encontram-se instalados em um mastro com altura de 10 m, com a base no teto do trailer, resultando assim em uma altura total de 12,5 m (a altura do trailer é 2,5 m). O sensor de radiação solar está instalado no teto do trailer e o barômetro está instalado no interior do trailer.

3.3.2.2.1 Sensor de velocidade de vento

Utiliza-se um taco-anemômetro, modelo C500S, código DNA501, com faixa de medida de 0 a 50 m/s, sem sistema de aquecimento. As medidas são apresentadas em m/s.

3.3.2.2.2 Sensor de direção do vento

Utiliza-se um gonio-anemômetro, modelo C500D, código DNA 510, sem sistema de aquecimento. Este consiste de um potenciômetro que fornece resistência proporcional à direção em que o vento está soprando. O norte corresponde ao valor 0°. Há um indicador para referência da direção, o qual é posicionado para o norte, com o auxílio de uma bússola. As medidas são apresentadas em graus ($0^\circ \leq \text{direção} \leq 359^\circ$).

3.3.2.2.3 Sensor de temperatura e umidade do ar

Utiliza-se um higo-termômetro C502TH, código DMA 533, o qual possui sensores de temperatura e umidade. Os elementos sensíveis são protegidos da radiação solar por meio de um sistema anti-radiação, que consiste de placas côncavas. A temperatura é medida em °C e a umidade em %. A faixa de medida é de -30 a 70 °C e de 0 a 100% de umidade (efetiva de 10 a 98%).

3.3.2.2.4 Sensor de radiação solar

Utiliza-se um radiômetro global, que mede radiação solar total, na faixa de 0 a 1500 W/m², na faixa de espectro de 300 a 1100 nm, modelo C502R, código DPA 553.

3.3.2.2.5 *Sensor de pressão atmosférica*

Utiliza-se um barômetro modelo CX110P, que opera com base no princípio piezométrico e com faixa de medida entre 850-1050 hPa.

3.3.2.3 *Descrição do coletor / monitor de água de chuva*

O sistema (marca Micros) consiste de um amostrador de deposição seca e de deposição úmida e sistemas auxiliares para abertura e fechamento dos amostradores. Na figura 3.5, da esquerda para direita tem-se: abertura para coleta da chuva, tampa, abertura para coleta de deposição seca e sensor para detectar a presença de chuva. O sensor de chuva é conectado a um sistema eletrônico que aciona o mecanismo para a movimentação da tampa do coletor. Assim, conforme é detectada a presença de água de chuva, a tampa do coletor de precipitado se abre e passa a fechar o coletor de deposição seca; quando a chuva termina, o sensor fica seco e a tampa volta a fechar o coletor de precipitado.



Figura 3.5 – Coletores de água de chuva e de deposição seca

A água coletada é enviada a um frasco (apresentado no centro da figura 3.6), no qual estão dois eletrodos, ambos da marca “B&C *eletronics*”: um para medida de pH (modelo 161170) e outro para medida de condutividade (modelo 163095). Com a finalidade de preservação, os eletrodos encontram-se continuamente imersos em uma solução com pH= 6,0. Antes de cada medida de pH e condutividade da água de chuva, a solução de

imersão é esvaziada automaticamente por meio da abertura de uma válvula, para evitar a mistura da solução com a água de chuva coletada. Esta solução fica armazenada em um recipiente (à direita na figura 3.6) e é automaticamente bombeada para o frasco dos eletrodos entre uma medida e outra, para lavagem dos eletrodos, e ao final das medidas para preservação dos mesmos.



Figura 3.6 – Eletrodos e sistema para medidas de pH e condutividade

3.3.3 Monitoramento

O principal critério de escolha dos locais de monitoramento foi baseado no trabalho de CLEMENTE (2000), que realizou um inventário de emissões de Paulínia e região. Como resultado, encontrou um total de emissões de 73,9 t/dia de SO₂, 15,4 t/dia de NO_x e 5,8 t/dia de material particulado (partículas totais). Este inventário foi baseado em 34 fontes das principais indústrias (químicas, farmacêutica e refinaria) de Paulínia. Porém, desde julho de 2000, época da última atualização do inventário, a matriz energética vem sendo modificada em algumas indústrias da região, com a substituição do óleo combustível por gás natural, o que implica em alterações neste inventário de emissões.

Com base no inventário, CLEMENTE (2000) utilizou um modelo de dispersão de poluentes (modelo ISCST3- *Industrial Sources Complex Short Term*) e determinou os locais mais atingidos pela pluma de poluentes SO₂ e NO_x. Conforme resultados do modelo, o Bairro João Aranha é o local com as médias anuais mais elevadas de SO₂ e NO_x. Há também outros locais que, segundo os resultados do modelo, apresentam pontos de máximas diárias e/ou máximas horárias, e que apareceram como locais potenciais ao monitoramento, conforme apresentado a seguir.

3.3.3.1 Locais de Monitoramento

No período de março de 2000 a julho de 2002, a estação foi instalada em cinco locais, conforme apresentado na figura 3.7. Os números correspondem aos locais e os círculos amarelos às fontes que fizeram parte do inventário realizado por CLEMENTE (2000).

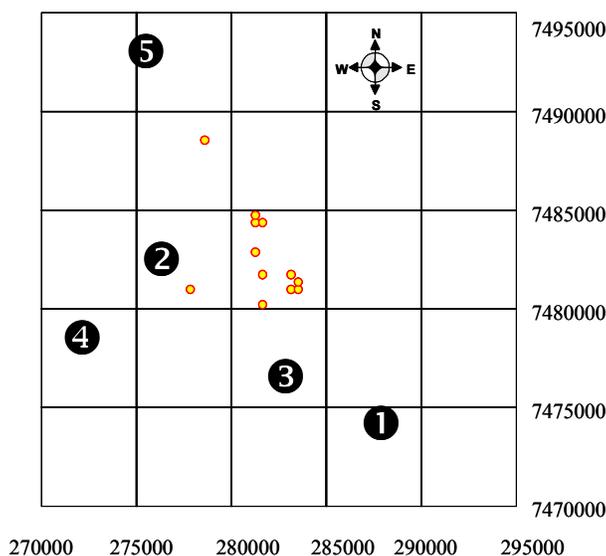


Figura 3.7– Principais fontes de poluentes em Paulínia e locais de monitoramento
1=Unicamp 2=João Aranha 3=CPQBA 4=Parque Brasil 500 5= Cosmópolis

Os locais, períodos de monitoramento e suas respectivas coordenadas são:

1. Campus da UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas – Av. Albert Einstein, 500 - Barão Geraldo – Campinas. Período: Março a outubro de 2000. Coordenadas UTM: S=7.474.911 e W=288.041 (ponto 1 na Figura 3.7).

2. Na área próxima ao Ginásio de Esportes “Augustinho Fávoro”, Av. João Aranha, s/n, bairro João Aranha, em Paulínia. Período: Novembro de 2000 a setembro de 2001. Coordenadas UTM: S=7.483.851 e W=276.334 (ponto 2 na Figura 3.7).

3. CPQBA – Centro Pluridisciplinar de Pesquisas Químicas, Biológicas e Agrícolas – Rua Alexandre Cazelato, 995, bairro Betel, em Paulínia. Período: Outubro de

2001 a fevereiro de 2002. Coordenadas UTM: S=7.477.278 e W=283.045 (ponto 3 na Figura 3.7).

4. Parque Brasil 500 – “Sambódromo de Paulínia”, Av. José Lozano Araújo, s/n, no Bairro Jardim Nossa Senhora Aparecida, em Paulínia. Período: Março e abril de 2002. Coordenadas UTM: N=7.478.432 e E=277.906 (ponto 4 na Figura 3.7).

5. Estação Elevatória de Água Tratada Santo Rizzo, esquina das Ruas Santo Rizzo e Williw Newmann, em Cosmópolis. Período: Maio a julho de 2002. Coordenadas UTM: N=7.493.920 e E=275.761 (ponto 5 na Figura 3.7).

Na Figura 3.8 é apresentada uma imagem de satélite de Paulínia e região, no qual podem ser observadas as áreas de plantações, áreas habitadas, construções, rodovias etc. Os números 1 a 5 indicam os locais de monitoramento. As regiões demarcadas em vermelho correspondem à área industrial e as demarcadas em azul à área urbana do município de Paulínia.

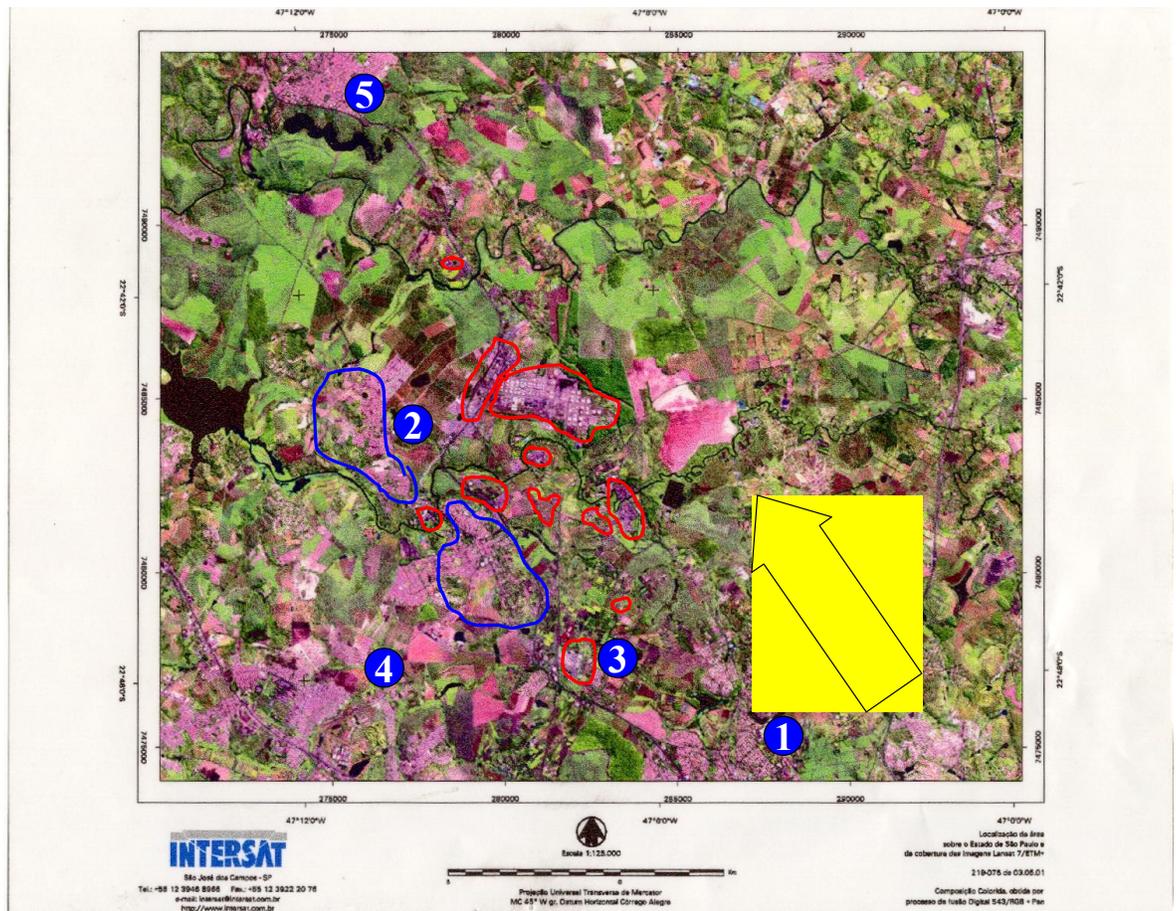


Figura 3.8 – Paulínia e região: Imagem de satélite

3.3.3.1.1 Justificativas da escolha dos locais de monitoramento

Os locais de monitoramento foram escolhidos com base em algumas considerações, a seguir apresentadas por local.

Local 1 – Campinas - Campus da UNICAMP

O primeiro ponto de monitoramento foi localizado junto à Faculdade de Engenharia Química, na UNICAMP, a cerca de 10 km na direção sudeste das principais fontes de poluentes. Com base em dados meteorológicos dos anos de 1997, 1998 e 1999, obtidos na estação meteorológica da Rhodia, em Paulínia, observou-se que o vento apresenta, predominantemente, direção sudeste, isto é, sopra do campus para Paulínia. Portanto, neste local, buscou-se verificar a qualidade do ar em uma região não afetada diretamente por Paulínia, mas próxima ao município.

No *campus* da UNICAMP, nas proximidades do local de monitoramento, há apenas uma caldeira de pequeno porte e moderado tráfego de veículos, principalmente nos horários de chegada e saída de funcionários e alunos, entre 8h e 8h30 e 17h30 e 18h00. A aproximadamente 4 km ao sul do local de monitoramento está a rodovia Dom Pedro I, com intenso tráfego de veículos e caminhões. Devido ao fato do monitoramento ter sido realizado em um local muito próximo a um prédio, considerações quanto à velocidade e à direção de vento serão feitas com critério, apenas com função de fornecer uma indicação das condições predominantes.

O monitoramento no *campus* da UNICAMP foi realizado entre 17/03 e 26/10/2000.

Local 2 - Paulínia - Bairro João Aranha

O segundo ponto de monitoramento foi localizado na área atrás do Ginásio Poliesportivo Augustinho Fávares (“Ginásio do João Aranha”), com distância aproximada de 5 km das principais fontes de emissão, na direção leste-nordeste.

O objetivo do monitoramento neste local foi checar a qualidade do ar nesta região, que foi determinada por CLEMENTE (2000) como o bairro mais poluído de Paulínia. Outro motivo foi verificar a existência de concentrações elevadas em médias de curto

período, uma vez que este bairro é um bairro residencial muito próximo de indústrias. A aproximadamente 3 km, a NE do local encontra-se também uma rodovia de tráfego moderado (SP332), usada principalmente para transporte de produtos da refinaria.

No Bairro João Aranha além das residências há duas escolas, uma creche, praças e um centro de saúde. Há também uma avenida que liga a parte mais baixa do município, onde fica a região central (antes do Rio Atibaia, no sentido Paulínia- Cosmópolis) com a parte mais alta (o próprio bairro), porém esta avenida não possui tráfego intenso.

O monitoramento foi realizado no período de 01/11/2000 a 30/09/2001.

Neste período, aproveitando-se a infra-estrutura montada para o trailer, outros monitoramentos foram realizados por algumas semanas: partículas totais (CETESB) e partículas inaláveis (UNICAMP – Instituto de Química). O Anexo A mostra o monitoramento no Bairro João Aranha, com equipamentos de outros grupos de pesquisa no teto do trailer, o que provou ser possível a realização de pesquisas integradas que usufruem os recursos do laboratório móvel: saída de energia elétrica, dados meteorológicos, plataforma para instalação dos equipamentos (teto) com difícil acesso a pessoas não autorizadas etc.

Local 3 – Paulínia - Bairro Betel

O terceiro ponto de monitoramento foi localizado no jardim do CPQBA, distante cerca de 7 km, na direção sul, das principais fontes de emissão. O objetivo foi verificar a característica desta região, que é localizada próxima (aproximadamente 2 km a sudeste) ao segundo “pólo” industrial de Paulínia, que possui um grande número de indústrias pequenas, com fontes que emitem menor quantidade de poluentes quando comparadas às demais, mas que não podem ser consideradas fontes desprezíveis. Considerando-se a direção do vento como predominantemente sudeste, o local está a montante de algumas fontes e a jusante de outras deste bairro. Considerando-se a predominância de ventos, o município de Campinas e o município de Paulínia, o bairro Betel encontra-se após Campinas e antes de Paulínia, e possivelmente não sofre influência da maior parte das fontes de Paulínia, mas pode também fornecer uma indicação das influências de Campinas na região.

Entre os tipos de indústrias localizadas no bairro Betel tem-se indústrias químicas, de fertilizantes, de ração animal, de produtos de limpeza etc. A região é também um importante centro de lazer no município, pois concentra um grande número de pesqueiros, com elevado número de visitantes principalmente nos fins de semana. Há ainda instituições ligadas a ensino e pesquisa (uma escola técnica e o próprio CPQBA), um condomínio fechado, residências e algumas chácaras.

O monitoramento no CPQBA foi realizado no período de 05/10/2001 a 28/02/2002.

Local 4 – Paulínia – Jardim Nossa Senhora Aparecida

Localizado no Parque Brasil 500 (“Sambódromo de Paulínia”), o quarto ponto de monitoramento estava distante cerca de 10 km, na direção sudoeste, das principais fontes de Paulínia. Por se tratar de um local situado em elevada altitude e próximo a uma região de fronteira de municípios, um dos objetivos do monitoramento neste local foi verificar a influência de outros municípios no município de Paulínia, tais como Americana, Sumaré e Limeira. Com relação aos demais locais de monitoramento, este é o que apresenta maior tráfego nas imediações: na frente do Parque Brasil 500 há uma avenida que funciona como via de acesso do município à Rodovia Anhangüera. No entanto cuidados foram tomados com relação à localização do laboratório a uma distância mínima da avenida (mais que 50 m).

O monitoramento no Parque Brasil 500 foi realizado entre 06/03 e 30/04/2002.

Local 5 – Cosmópolis

O quinto e último ponto de monitoramento foi localizado junto à Estação Elevatória de Água Tratada Santo Rizzo, a aproximadamente 12 km a nordeste das principais fontes de Paulínia. O objetivo da escolha deste local foi verificar a influência da poluição industrial de Paulínia em Cosmópolis, uma vez que o vento predominantemente sopra de Paulínia para Cosmópolis. Há fontes de emissão de poluentes na região de Cosmópolis, tais como de uma indústria farmacêutica e de uma usina de álcool, mas que apresentam menores taxas de emissão que as das principais fontes de Paulínia.

O monitoramento em Cosmópolis foi realizado entre 09/05 e 31/07/2002.

3.4 Sistemática de interpretação de dados

Os conjuntos de dados obtidos em cada local apresentam grande dimensão, em relação ao período e variáveis monitoradas, mesmo nos locais nos quais a estação permaneceu por curtos períodos. Como exemplo pode-se citar o Parque Brasil 500, no qual foram monitorados 17 parâmetros, com médias a cada 15 minutos, durante 56 dias, o que resultou num total de 91.392 dados ($17 \text{ parâmetros} \times 56 \text{ dias} \times 24 \text{ horas} \times 4 \text{ médias/hora}$).

Optou-se, portanto, pela utilização de algumas ferramentas para auxiliar a interpretação dos dados.

As médias sempre foram analisadas em termos de médias horárias (e médias diárias, em função do poluente) de forma a facilitar a comparação com a Legislação CONAMA (BRASIL (1990)), ao mesmo tempo em que a dimensão do banco de dados é reduzida para $\frac{1}{4}$ da original.

Os valores máximos obtidos para cada poluente, em cada local, foram comparados com os valores de referência da legislação, sendo esta uma das formas utilizadas para caracterizar o local monitorado: ultrapassagem ou não de padrões primário e secundário (quando existente).

A análise do comportamento de um poluente, em um determinado local, foi feita também através do *box-plot*, que representa o conjunto de dados como um todo. Eventos anômalos, representados pelos *outliers* dos *box-plots*, foram avaliados separadamente, quando pertinente, por meio da rosa das poluições.

Os dados meteorológicos em cada local foram representados pela rosa dos ventos e apenas para os valores mais elevados de ozônio foram também utilizados os dados de umidade relativa, temperatura do ar e radiação solar, de forma a tentar relacionar algumas condições meteorológicas a eventos de elevadas concentrações deste poluente.

3.4.1 Box-plot

O *box-plot* é também chamado de *box e whisker plot* e é alternativo ao histograma para representar um conjunto de dados. A análise do *box-plot* fornece informações relacionadas à dispersão de dados, assim como o histograma, porém neste caso a altura do retângulo indica a dispersão, e quanto mais alto o retângulo, mais disperso o conjunto de

dados. Uma das principais vantagens do uso do *box-plot* é a possibilidade de detecção de possíveis *outliers* no conjunto de dados.

As caudas que aparecem no *box-plot* (*whiskers*) são calculadas da seguinte maneira:

- limite inferior da cauda: $Q1 - 1.5 (Q3 - Q1)$;

- limite superior da cauda: $Q3 + 1.5 (Q3 - Q1)$

Q1 é o valor do primeiro quartil, isto é o valor que está na posição que representa 25% de todos os dados, organizados em ordem crescente; Q3 é o terceiro quartil, isto é o valor que está na posição que representa 75% dos dados.

Valores superiores ou inferiores aos limites inferior e superior das caudas, respectivamente, serão considerados *outliers* e serão representados como asteriscos junto ao *box-plot*.

A mediana representa o valor na posição que corresponde a 50% da distribuição dos dados (ordenados em ordem crescente) e, caso a distribuição seja simétrica, estará localizada no centro do retângulo. A altura do retângulo é calculada como $Q3 - Q1$ e conforme já comentado, está relacionado com a dimensão da dispersão.

Uma outra vantagem do *box-plot* é que ele permite comparar graficamente mais de um conjunto de medidas, por meio de média, dispersão e distribuição.

A figura 3.9 apresenta o *box-plot* e as respectivas informações nele representadas.

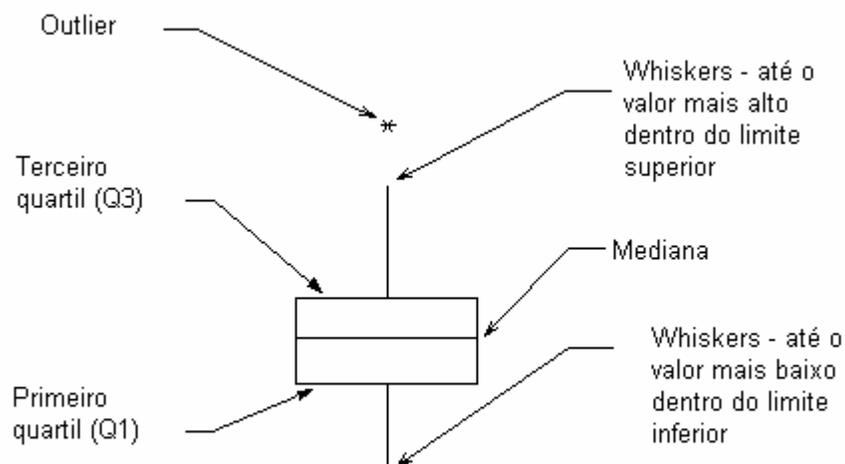


Figura 3.9- Descrição de um *box-plot*

3.4.2 Rosa dos ventos

A rosa dos ventos relaciona velocidade com direção do vento, em função da frequência de ocorrência.

A forma circular, a qual é a base da rosa dos eventos, está relacionada com as possíveis direções do vento (0 a 360°). A direção dos ventos é dividida em seções, as quais são os quadrantes Norte (N) – Leste (E), Sul (S) – Leste (E), Sul (S) – Oeste (W), Norte (N) – Oeste (W) e subdivisões destes. Pode-se escolher entre um total de 8 ou 16 subdivisões para representação da direção do vento. No caso de 8 subdivisões tem-se N, NE (nordeste), E, SE (sudeste), S, SW (sudoeste), W e NW (noroeste).

Cada evento é classificado em uma determinada direção de vento. Nesta direção, os eventos são então subdivididos em faixas de velocidade, previamente especificadas, e a frequência de ocorrência de eventos em cada faixa de velocidade é expressa pela coluna sobre a direção do vento. Para auxiliar a interpretação da ocorrência de velocidades, são traçados círculos ao redor do centro, com os valores em %. Em geral, o usuário do software

que traça a rosa dos ventos especifica o período para o qual pretende fazer a análise, além do limite mínimo e máximo de velocidade (abaixo do limite inferior os eventos são chamados de calmaria). É importante ressaltar que a direção do vento é a direção de onde o vento sopra, e não para onde ele sopra, isto é, está relacionada à origem do vento.

A figura 3.10 apresenta uma rosa dos ventos, obtida para o mês de janeiro de 2002, sendo que as velocidades estão representadas em médias de 15 minutos. Nota-se uma predominância de ventos de SE (sudeste) e SSE (sul-sudeste), pois as maiores colunas estão sobre estas direções. Aproximadamente 14% do total de ocorrências é proveniente da direção sudeste e 11 % da direção SSE; em 10,4% das ocorrências a velocidade do vento era inferior a 0,5 m/s, o que indica uma situação de calmaria. Nota-se predominância de ventos inferiores a 2,5 m/s, uma vez que as maiores ocorrências estão nas cores azul ($\geq 0,5$ e $< 1,5$ m/s) e verde ($\geq 1,5$ m/s e $< 2,5$ m/s). Na direção SE tem-se aproximadamente 3 % das ocorrências com velocidades na faixa 0,5 - 1,5 m/s, 4% na faixa 1,5 – 2,5 m/s, 4 % na faixa 2,5 – 3,5 m/s , 2% na faixa 3,5 – 4,5 m/s e cerca de 0,5% maior ou igual a 4,5 m/s.

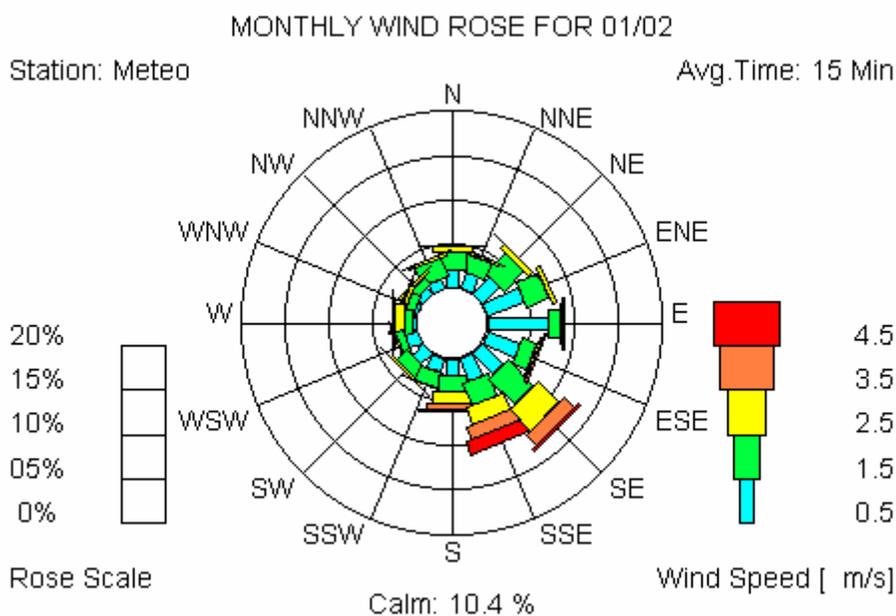


Figura 3.10- Exemplo de rosa dos ventos

3.4.3 Rosa das poluições

A rosa das poluições relaciona direção do vento com concentrações do poluente e sua análise é feita de maneira análoga à da rosa dos ventos, porém ao invés de faixas de velocidade são analisadas faixas de concentração.

Esta ferramenta é de grande utilidade porque possibilita identificar se um determinado poluente está associado a uma direção específica, o que pode indicar a influência de uma determinada fonte no local de monitoramento.

A figura 3.11 apresenta a rosa das poluições para SO₂ obtida em um dia de monitoramento. Para a análise deste evento, foram utilizadas as médias de 15 minutos de concentração de poluente e de direção do vento. Nota-se que em 21,9% das ocorrências a concentração foi inferior a 5 ppb (estabelecido como limite inferior).

Em aproximadamente 53% das ocorrências o vento era proveniente da região noroeste e a esta direção estão associadas elevadas concentrações de SO₂: em 28% das ocorrências a concentração estava na faixa de 5-45 ppb, em 10% entre 45 e 85 ppb, em 3% entre 85 e 125 ppb, em 9% entre 125 e 165 ppb e em 3 % foi superior a 165 ppb.

A análise desta figura permite inferir que uma ou mais fontes com elevada emissão de SO₂ encontram-se na direção noroeste do local de monitoramento.

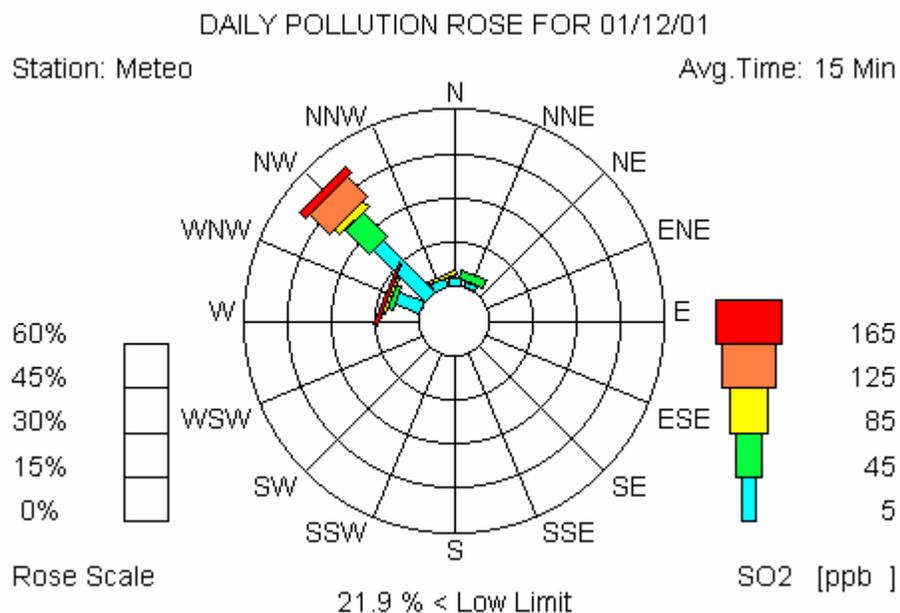


Figura 3.11- Exemplo de rosa das poluições

3.5 Resultados e discussão

Os resultados estão apresentados por local monitorado, em ordem cronológica, e em cada local os poluentes são analisados em função do período como um todo e por mês. Quando possível, a rosa das poluições é utilizada para verificar relações entre as concentrações dos poluentes e as direções de vento associadas às mesmas. Valores de ultrapassagem de padrão de qualidade do ar são analisados em relação às condições meteorológicas do dia.

3.5.1 Monitoramento na Unicamp - Campinas

O período de monitoramento na Unicamp foi de 17/03 a 30/10/2000, o que resultou em um total de 230 dias.

A temperatura média foi igual a 20,7°C; a máxima do período foi igual a 36,4°C e a mínima foi igual a 1,5°C.

A figura 3.12 apresenta a rosa dos ventos obtida na Unicamp. Nota-se que predominantemente os ventos são provenientes de sul e sul-sudeste, o que corresponde a ventos que sopram de Campinas para Paulínia. As velocidades apresentadas são baixas em decorrência da posição do laboratório, que estava muito próxima ao prédio.

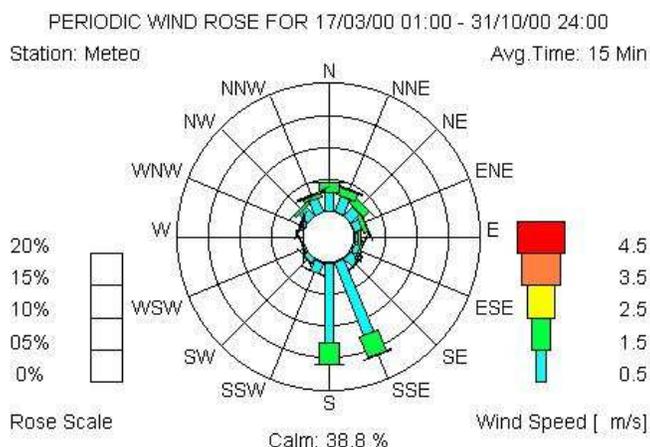


Figura 3.12– Rosa dos ventos para o período de monitoramento na Unicamp

3.5.1.1 Concentrações dos poluentes na Unicamp

Todos os poluentes monitorados são apresentados neste item, exceto hidrocarbonetos devido ao pequeno período de monitoramento realizado pelo respectivo monitor (equipamento esteve em manutenção no restante do período).

3.5.1.1.1 Partículas inaláveis

Considerando-se as concentração diárias de partículas inaláveis obteve-se mediana igual a 26,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ e média igual a 27,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. No conjunto de dados não foram identificados *outliers*, conforme observado na figura 3.13. O valor máximo diário obtido na Unicamp foi igual a 61 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ e, portanto, não ultrapassou o padrão de qualidade do ar de 150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

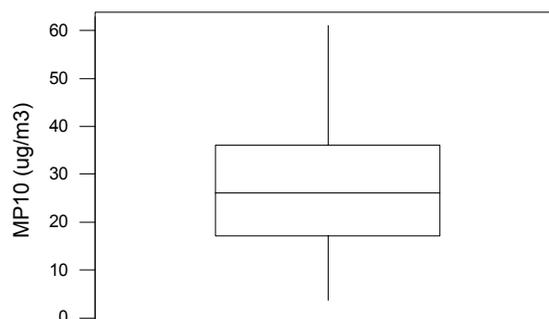


Figura 3.13 - *Box-plot* das concentrações médias diárias de MP10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) –Unicamp

Na figura 3.14 são apresentadas as concentrações médias diárias de MP10 nos meses de março a outubro de 2000. Observando-se a cauda dos *box-plots* nota-se que há situações com concentrações superiores a 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, principalmente nos meses de abril, junho e agosto e acredita-se que isto é devido ao fato das condições de dispersão serem desfavoráveis nestes meses de outono / inverno (menor altura de mistura). Em julho isto não foi observado devido, talvez, ao menor tráfego de veículos no campus, pois é um mês de férias. Sabe-se que, em geral, uma fração das partículas MP10 deve-se às emissões de

origem veicular (CASTANHO E ARTAXO, (2000); ALONSO *et al.* (1997); MARCAZZAN *et al.* (2001)).

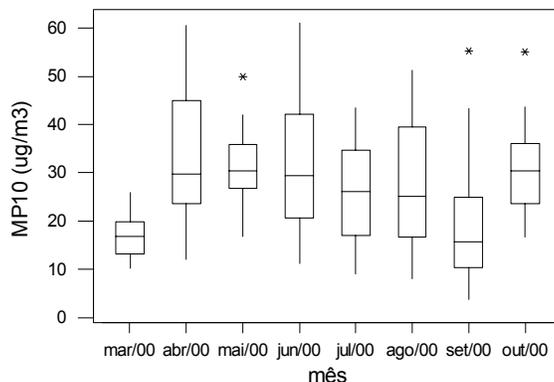


Figura 3.14 -Box-plot das concentrações médias diárias de MP10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) - Março a outubro de 2000.

3.5.1.1.2 Dióxido de enxofre

Durante o período de monitoramento os padrões primário ($365 \mu\text{g}/\text{m}^3$) e secundário ($100 \mu\text{g}/\text{m}^3$) de qualidade do ar (concentração média diária) para SO_2 não foram ultrapassados. Conforme se verifica na figura 3.15, o maior valor encontrado foi $28,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (representado pelo *outlier* mais afastado dos demais), muito inferior aos padrões. A média do período foi $4,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e a mediana $4,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$, o que confirma ausência de valores elevados, os quais implicariam em um aumento da média em relação à mediana.

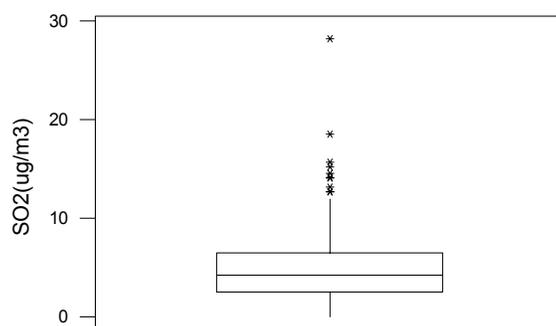


Figura 3.15 - *Box-plot* das concentrações médias diárias de SO₂ (µg/m³) – Unicamp

A figura 3.16 apresenta os *box-plots* das concentrações diárias de SO₂ no período de monitoramento e nota-se valores muito baixos em todos os meses, com medianas muito próximas, em torno de 4 µg/m³, indicando ausência de condições mais drásticas, neste local, em um determinado mês do ano em relação à concentração de SO₂.

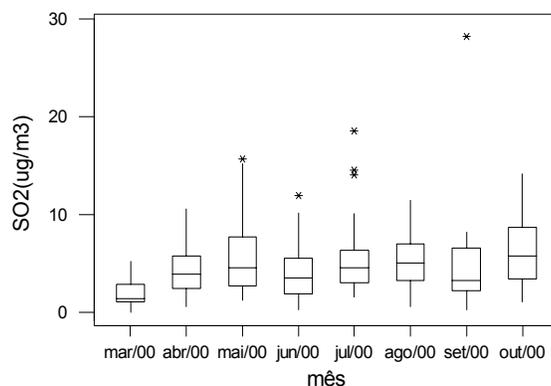


Figura 3.16 - *Box-plots* das concentrações médias diárias de SO₂ (µg/m³) – Março a outubro de 2000.

Alguns eventos de elevadas concentrações horárias de SO₂ foram observados, conforme apresentado na figura 3.17. Isto pode ser um indicativo da influência de pluma de

poluentes oriunda de Campinas ou de fontes de Paulínia na Unicamp. Porém, devido à localização do laboratório muito próxima ao prédio, não é possível que se obtenham informações a respeito da direção do vento nestas ocorrências e, por consequência, sobre a possível origem do poluente.

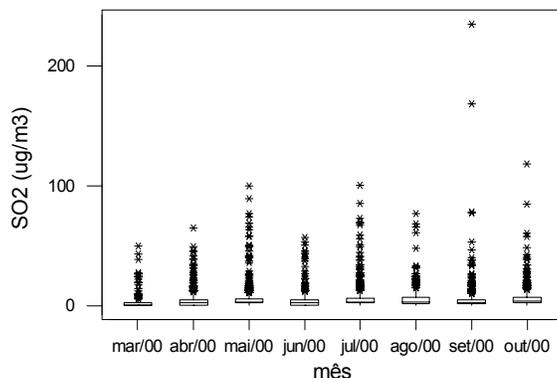


Figura 3.17 –*Box-plots* das concentrações médias horárias de SO₂ (µg/m³) – Março a outubro de 2000.

3.5.1.1.3 Dióxido de nitrogênio

Durante o período de monitoramento na Unicamp os padrões primário (320 µg/m³) e secundário (190 µg/m³) de qualidade do ar para NO₂ não foram ultrapassados (médias horárias). Neste local, a média das concentrações horárias de NO₂ foi igual a 16,7 µg/m³, enquanto a mediana foi igual a 13,4 µg/m³.

No dia 15/09/00 atingiu-se a maior concentração de NO₂: 105 µg/m³. É interessante ressaltar que, neste mesmo dia, foi obtida também a maior concentração de SO₂ em todo o monitoramento na Unicamp, indicativo de um dia atípico, com qualidade do ar inferior à usual obtida no campus. Provavelmente isto ocorreu devido à influência de pluma de poluentes de região industrial, pois se sabe que a queima de combustível fóssil resulta na emissão simultânea destes poluentes. Apesar de emissões veiculares apresentarem composição similar, as concentrações são menos elevadas, assim como a velocidade de emissão é mais baixa e portanto não se acredita que estas sejam responsáveis pelo evento. A

figura 3.18 apresenta o *box-plot* para as concentrações médias horárias de NO₂ no período de monitoramento.

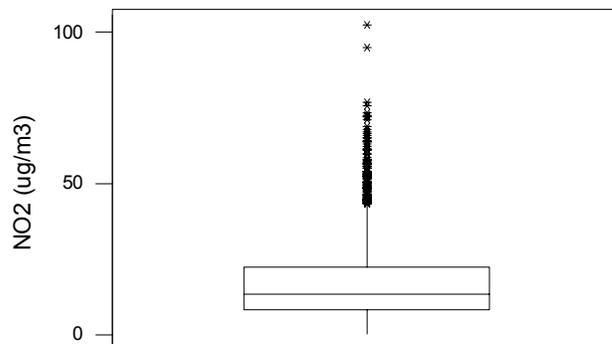


Figura 3.18 -*Box-plot* das concentrações médias horárias de NO₂ (µg/m³) – Unicamp

A figura 3.19 apresenta os *box-plots* das concentrações horárias de NO₂ nos meses de março a outubro de 2000. Nota-se um comportamento muito similar em todos os meses e valores ligeiramente superiores nos meses de inverno, o que se deve às condições desfavoráveis para dispersão de poluentes.

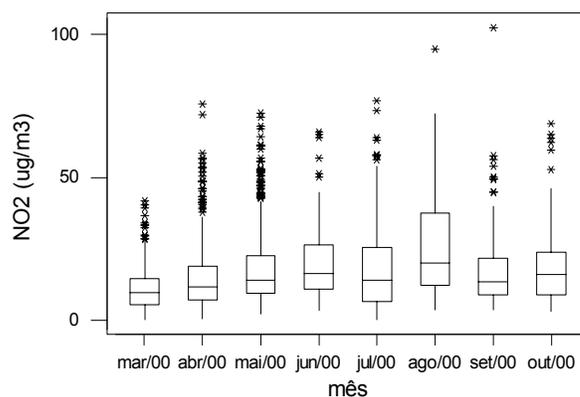


Figura 3.19 – *Box-plots* das concentrações médias horárias de NO₂ (µg/m³) – Março a outubro de 2000

3.5.1.1.4 Monóxido de carbono

Na Unicamp, as concentrações de CO encontram-se muito abaixo do padrão de qualidade do ar de 1h (35 ppm) para este poluente. A figura 3.20 apresenta o *box-plot* para CO na Unicamp, para todo o período de monitoramento, que teve média igual a 0,33 ppm e mediana igual a 0,3 ppm.

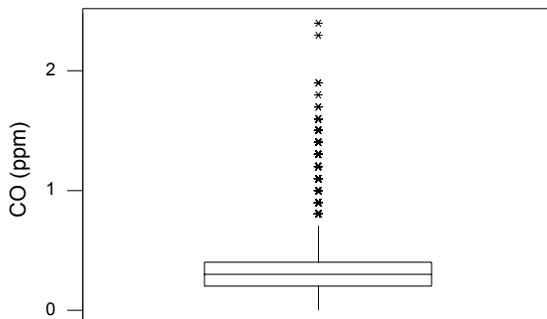


Figura 3.20 - *Box-plot* das concentrações médias horárias de CO (ppm) – Unicamp

Nota-se na figura 3.21 um aumento de *outliers* ao longo dos meses, os quais podem ser associados ao decréscimo da temperatura do ar, o que leva ao maior número de ocorrências de inversão térmica, condições estas desfavoráveis para a dispersão de poluentes.

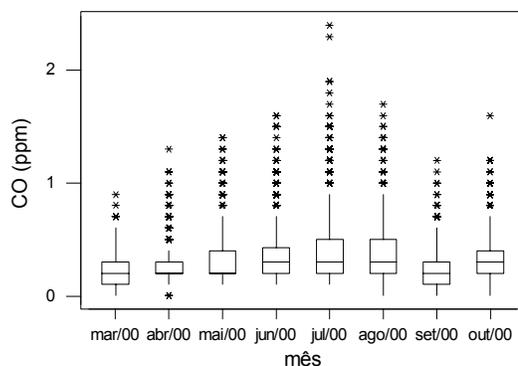


Figura 3.21 - *Box-plots* das concentrações médias horárias de CO (ppm) – Março a outubro de 2000

3.5.1.1.5 Ozônio

Na Unicamp, o padrão de qualidade do ar para O₃ de 160 µg/m³ foi ultrapassado em uma ocasião (figura 3.22), no dia 15/04/2000, quando a concentração atingiu o valor de 168 µg/m³. No período a média das concentrações horárias de O₃ foi igual a 29,4 µg/m³ e a mediana foi igual a 26,1 µg/m³.

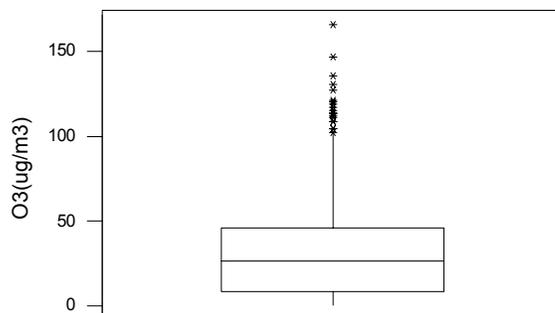


Figura 3.22 - *Box-plot* das concentrações médias horárias de O₃ (µg/m³) – Unicamp

Os *box-plots* das concentrações horárias de O₃ nos meses de março a outubro são apresentados na figura 3.23. Nota-se que as medianas são muito próximas, com um ligeiro aumento nos meses de setembro e outubro, caracterizados por menor cobertura de nuvens (maior radiação solar), ausência de precipitação e temperaturas mais elevadas, condições características da primavera, quando, segundo a CETESB (2002), as condições são favoráveis para formação de ozônio.

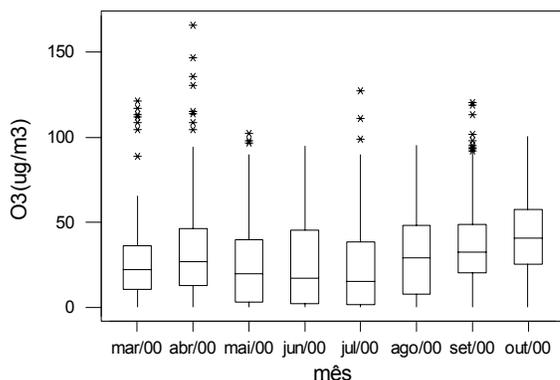
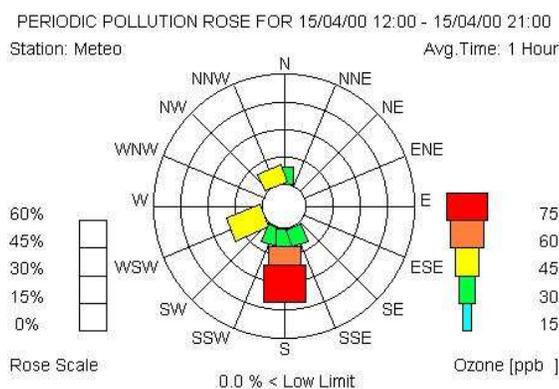


Figura 3.23 - *Box-plots* das concentrações médias horárias de O₃ (µg/m³) – Março a outubro de 2000

A figura 3.24. mostra a rosa das poluições para o dia de ultrapassagem de padrão de O₃, 15/04/2000, no período em que foram observados picos de concentração. No período das 12 às 19h, 30% das médias foram superiores a 60 ppb, indicando que houve um acúmulo de massa de ar poluída no local, e que o evento de concentração elevada não foi pontual, isto é, não durou apenas uma hora. Nas 24 h anteriores à ultrapassagem, a umidade relativa média foi igual a 65%, e a temperatura igual a 25°C, enquanto o valor máximo de radiação solar ocorreu às 13h, igual a 883 W/m².



(a)

Figura 3.24 - Rosa das poluições para evento de ultrapassagem do padrão primário de O₃ na Unicamp

A figura 3.25 apresenta as concentrações horárias de O₃ e NO₂ no dia da ultrapassagem de padrão. Nota-se dois picos de ozônio, o primeiro às 15 h e o segundo às 19 h, sendo este último o evento no qual ocorreu ultrapassagem de padrão. É provável que o valor elevado de O₃ às 19 h esteja associado a massas de ar poluídas provenientes de outras regiões, e não esteja associado à formação de O₃ no próprio local: nota-se um decréscimo da concentração de O₃ após as 17h e um rápido aumento entre 17 e 19 h, período com baixa radiação solar, que não apresenta condições para ocorrência de reações fotoquímicas no local. Com relação à NO₂ nota-se um ponto de máxima no início da manhã, associado às piores condições de dispersão, e outro próximo às 20 h, provavelmente associado às reações entre O₃ e NO.

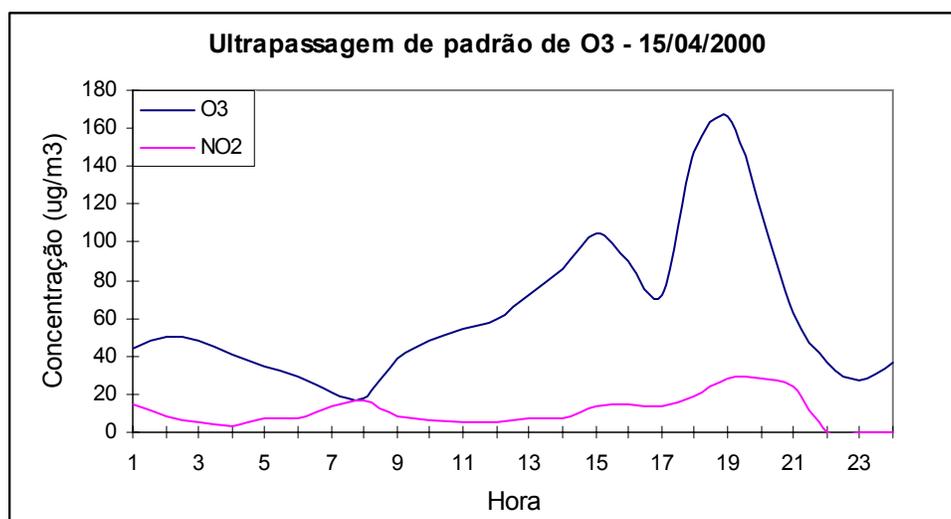


Figura 3.25 – Concentrações horárias de O₃ e NO₂ (µg/m³) – 15/04/2000

3.5.1.1.6 Gás sulfídrico

A figura 3.26 apresenta os *box-plots* das concentrações horárias de H₂S. As principais fontes naturais de emissão de H₂S são degradação biológica anaeróbia e vulcões (LORA (2000), porém esta última não se aplica ao Brasil. Quanto às atividades antrópicas de emissão deste poluente, pode-se citar alguns processos industriais. Não foram identificados valores muito elevados devido a não haver fontes significativas de emissão deste poluente nas proximidades do local de monitoramento, aliado ao fato de H₂S ser rapidamente oxidado por radicais hidroxila, o que resulta em um baixo período de vida na atmosfera (SEINFELD E PANDIS (1998)).

Em média, H_2S permanece 1 dia na atmosfera e depois é convertido a SO_2 , porém, é interessante ressaltar que este poluente apresenta alta toxicidade e um odor característico, com limite de percepção odorífera em baixas concentrações.

Não há na legislação brasileira um padrão de qualidade do ar para H_2S .

Na figura 3.26 são apresentados os box-plots para as concentrações horárias de H_2S na Unicamp, que apresentaram média igual a 0,25 ppb e valor máximo igual a 17,3 ppb.

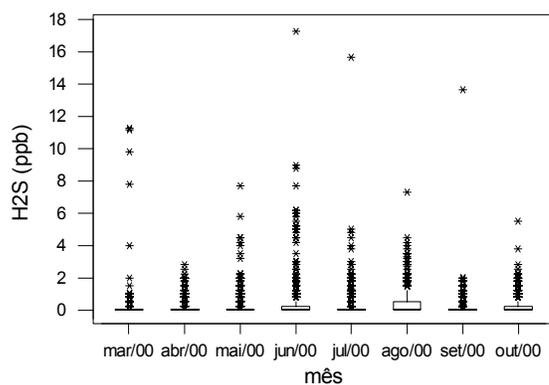


Figura 3.26- *Box-plots* das concentrações médias horárias de H_2S (ppb) – Março a outubro de 2000

3.5.2 Monitoramento no Bairro João Aranha - Paulínia

O período de monitoramento no Bairro João Aranha foi de 01/11/2000 a 30/09/2001, o que resultou em um total de 333 dias.

A temperatura média no período foi igual a 21,9°C, com máxima igual a 34,2°C e mínima igual a 5°C.

A figura 3.27 apresenta a rosa dos ventos para este período. Nota-se que, predominantemente, os ventos são provenientes de sul e sul – sudeste, o que significa que os ventos sopram de Campinas para Paulínia. Como o bairro João Aranha está à noroeste da região central, pode-se dizer que ele também pode ser afetado pela pluma de Campinas e região central de Paulínia. Esta direção implica também em ventos da região industrial para o bairro João Aranha. Há ocorrência de ventos de nordeste (10%) e à nordeste do local de monitoramento está localizada uma refinaria de petróleo, resultando em mais uma fonte de emissão com potencial de influência neste bairro.

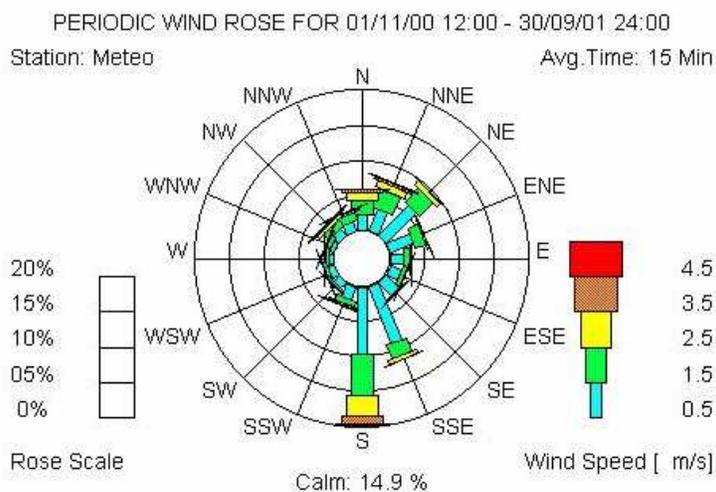


Figura 3.27 – Rosa dos ventos para o período de monitoramento no Bairro João Aranha

3.5.2.1 Concentração dos poluentes no Bairro João Aranha

3.5.2.1.1 Partículas inaláveis

O conjunto das médias diárias de MP10 no Bairro João Aranha apresentou mediana igual a $31,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e média igual a $38,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (figura 3.28). Nestes dados foram identificados *outliers* e a maior concentração, expressa pelo *outlier* mais afastado do conjunto, foi igual a $129 \mu\text{g}/\text{m}^3$, tendo ocorrido no dia 31/05/2001. Este valor não ultrapassou o padrão de qualidade do ar ($150 \mu\text{g}/\text{m}^3$), mas mostra que há potencial de ultrapassagem em semelhantes condições meteorológicas e de dispersão (considerando-se as emissões na região praticamente constantes).

Nas proximidades do local de monitoramento existem grandes terrenos sem cobertura vegetal e algumas estradas não pavimentadas, os quais pode contribuir para o aumento das concentrações de MP10, devido à ressuspensão de partículas do solo; também a presença de indústrias na região é um outro fator que possivelmente contribui para as elevadas concentrações de partículas MP10 neste local, as quais podem emitir partículas provenientes do processo produtivo e relacionadas à queima de combustível fóssil.

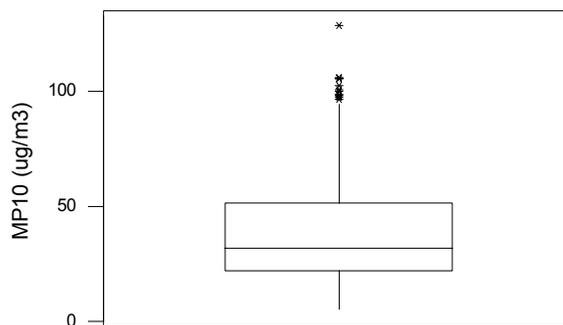


Figura 3.28 – *Box-plot* das concentrações médias diárias de MP10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) – João Aranha

Na figura 3.29 são apresentadas as concentrações médias diárias de MP10 nos meses de novembro de 2000 a setembro de 2001. Nota-se que nos meses de junho e julho de 2001 as medianas são superiores a $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e em agosto o valor é muito próximo do mesmo. Estes meses são meses que apresentam condições desfavoráveis para dispersão, com baixa precipitação e aumento dos eventos de queima de biomassa (associados muitas vezes à colheita da cana-de-açúcar); o conjunto destes fatores pode ajudar na compreensão da causa de aumento de MP10 no trimestre de junho a agosto.

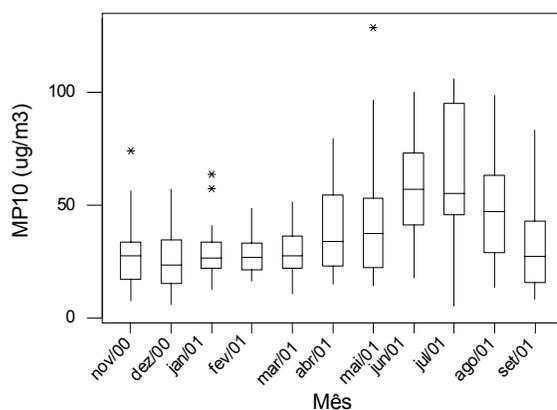


Figura 3.29 - Box-plots das concentrações médias diárias de MP₁₀ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) – Novembro de 2000 a setembro de 2001.

3.5.2.1.2 Dióxido de enxofre

Durante o período de monitoramento os padrões primário e secundário de qualidade do ar para SO₂ não foram ultrapassados. Nos meses de novembro e dezembro de 2000 e janeiro a março de 2001 o equipamento encontrava-se com problemas e em manutenção e, portanto, não foram obtidos dados deste poluente. A figura 3.30 apresenta o *box-plot* das concentrações diárias de SO₂ do período: o maior valor encontrado foi $69 \mu\text{g}/\text{m}^3$; a média do período foi $14,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e a mediana foi $11,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

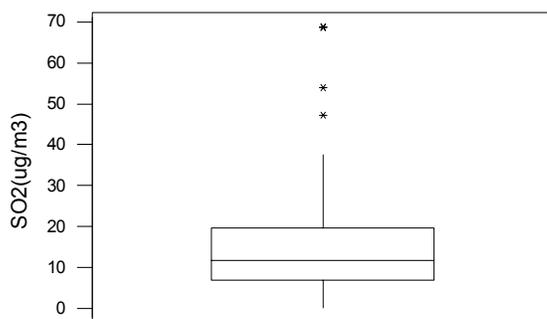


Figura 3.30 - *Box-plot* das concentrações médias diárias de SO₂ (µg/m³) – João Aranha

Na figura 3.31 são apresentados os *box-plots* das concentrações diárias de SO₂ no período de monitoramento, exceto janeiro a março de 2001. Nota-se valores baixos em todos os meses, com medianas muito próximas, em torno de 12 µg/m³, e dois eventos com concentrações próximas a 70 µg/m³, as quais podem ser consideradas elevadas quando comparadas ao restante dos dados, apesar de inferiores ao padrão secundário de qualidade do ar.

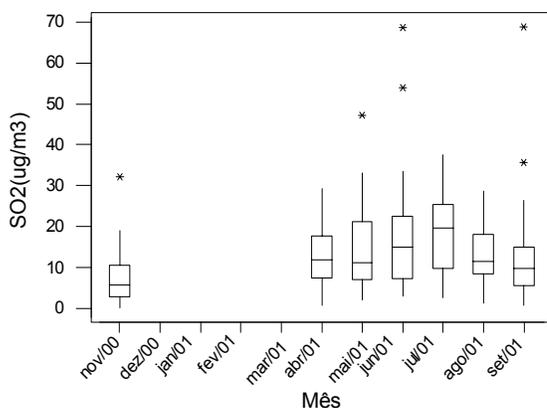


Figura 3.31 - *Box-plots* das concentrações médias diárias de SO₂ (µg/m³) – Novembro de 2000 e abril a setembro de 2001

Da mesma forma que na Unicamp, no João Aranha notou-se a ocorrência de altas concentrações horárias de SO_2 , conforme apresentado na figura 3.32 (a). Porém os valores foram mais elevados do que os obtidos na Unicamp e em certos casos as concentrações horárias foram superiores a $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$. AZAD e KITADA (1998) apresentam as diretrizes da Organização Mundial de Saúde (OMS) para exposições de curto período a SO_2 : o valor para exposição de 10 minutos é $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e para exposição de 1 h é de $350 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Portanto, segundo o padrão de 1h da OMS, em 3 situações a qualidade do ar no bairro João Aranha encontrou-se em condições não adequadas.

A figura 3.32 (b) apresenta a rosa das poluições: em geral, nas concentrações mais elevadas, os ventos são provenientes região sudeste-leste, o que indica uma influência do pólo industrial de Paulínia neste local, em relação às emissões de SO_2 .

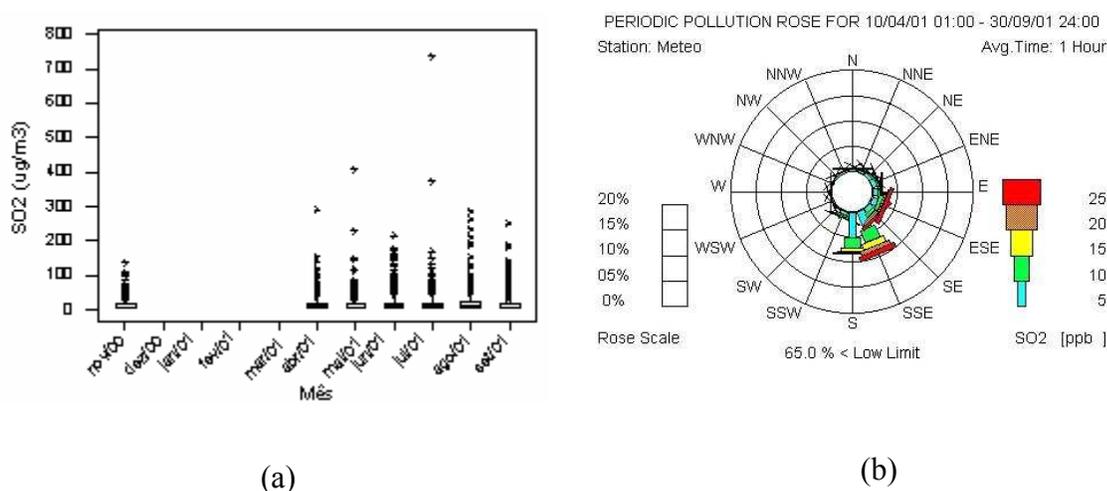


Figura 3.32 –(a) *Box-plots* das concentrações médias horárias de SO_2 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) – Novembro de 2000 e Abril a setembro de 2001 (b) rosa das poluições.

3.5.2.1.3 Dióxido de nitrogênio

Durante o período de monitoramento no João Aranha os padrões primário e secundário de qualidade do ar para NO_2 (média horária) não foram ultrapassados, sendo que a maior concentração foi $156,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. A média do período foi igual a $30,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e a mediana foi igual a $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$. A figura 3.33 apresenta o *box-plot* para as concentrações horárias de NO_2 no período de monitoramento.

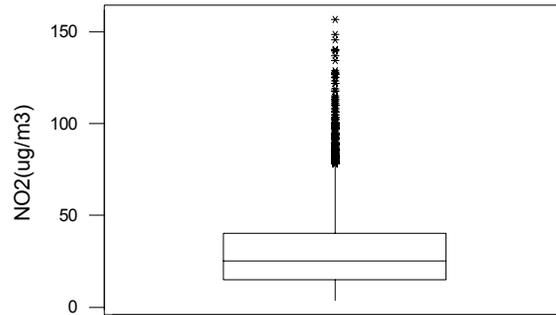


Figura 3.33 - Box-plot das concentrações médias horárias de NO₂ (µg/m³) – João Aranha

A figura 3.34 (a) apresenta os *box-plots* das concentrações horárias de NO₂ no período de novembro de 2000 a setembro de 2001. As medianas de todos os meses são bastante próximas (em torno de 20 µg/m³), sendo que nos meses de maio a agosto os valores das medianas são ligeiramente superiores, assim como há um aumento no número de *outliers*. É possível que isto se deva às condições mais desfavoráveis de dispersão nestes meses. Na figura 3.34 (b) é apresentada a rosa das poluições para NO₂ no período e observa-se que as maiores concentrações estão associadas a ventos provenientes das regiões nordeste, sul e sul-sudeste, o que indica a influência das emissões industriais no local.

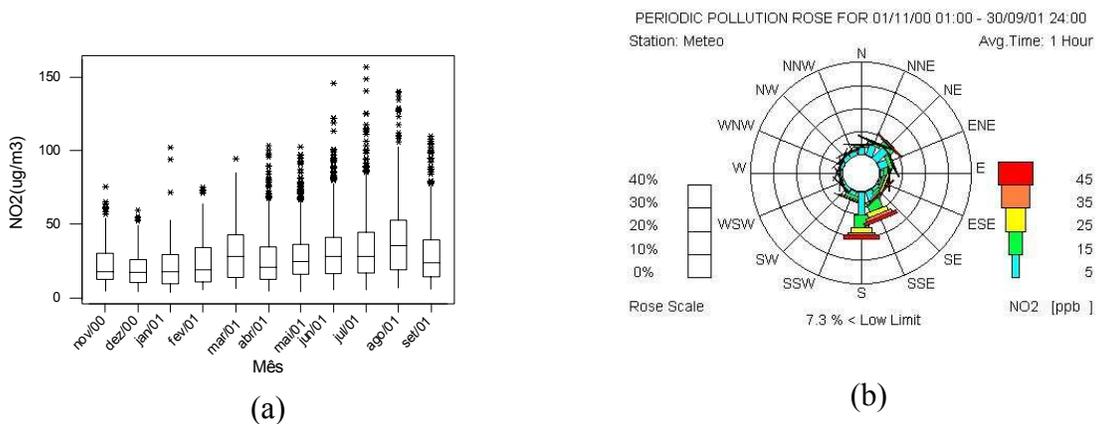


Figura 3.34 – (a) *Box-plots* das concentrações médias horárias de NO₂ (µg/m³) – Novembro de 2000 a setembro de 2001 (b) rosa das poluições.

3.5.2.1.4 Monóxido de carbono

No João Aranha as concentrações de CO encontram-se muito abaixo do padrão de qualidade do ar (média horária). A figura 3.35 (a) apresenta o *box-plot* para CO na Unicamp, para todo o período de monitoramento, que apresentou média igual a 0,34 e mediana igual a 0,3 ppm. O aumento de *outliers* ao longo no período, figura 3.35 (b), está provavelmente relacionado às condições meteorológicas (maiores ocorrências de inversão térmica, as quais influem na qualidade da dispersão) e também às temperaturas mais frias do ar, que resultam no aumento do número de ocorrências de combustão incompleta, com aumento das emissões de CO. Devido às concentrações não apresentarem grande diferenciação entre os valores, não foi obtida a rosa dos ventos para o período.

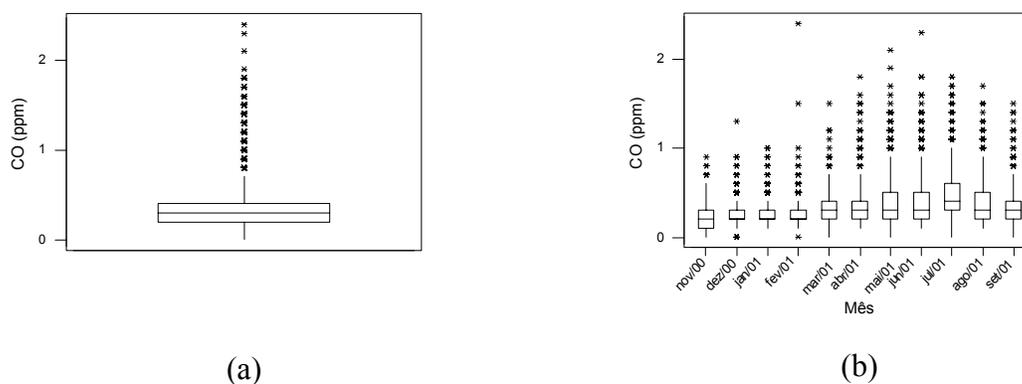


Figura 3.35 - *Box-plots* das concentrações médias horárias de CO (ppm) – (a) João Aranha
(b) Novembro de 2000 a setembro de 2001

3.5.2.1.5 Ozônio

No João Aranha o padrão de qualidade do ar para O₃ foi ultrapassado em duas ocasiões: no dia 11/11/2000 e em 12/04/2001, quando as concentrações foram iguais a 162 e 163 µg/m³, respectivamente. No período a média foi igual a 23,9 µg/m³ e a mediana foi igual a 17,6 µg/m³. Na figura 3.36 são apresentados os eventos de ultrapassagem de padrão (os dois *outliers* mais distantes do conjunto) e a distribuição das concentrações de O₃.

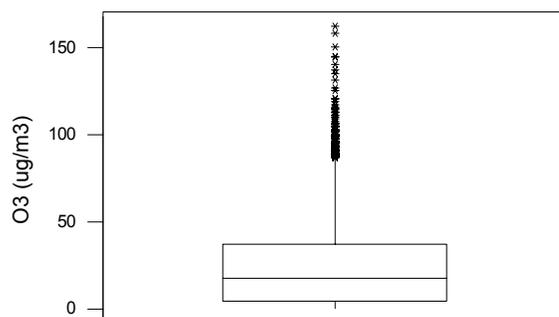


Figura 3.36 - Box-plot das concentrações médias horárias de O₃ (µg/m³) – João Aranha

Os *box-plots* das concentrações horárias de O₃ nos meses de novembro de 2000 a setembro de 2001, no João Aranha, são apresentados na figura 3.37 (a). Nota-se que as medianas são muito próximas, o que indica um padrão de concentrações muito similar no período. Os meses de novembro de 2000 e setembro de 2001, meses de primavera, apresentaram as medianas mais elevadas e isto pode estar associado ao fato das condições favoráveis para formação de ozônio nesta estação do ano. A figura 3.37 (b) apresenta a rosa das poluições para O₃, o qual não está associado a uma direção específica de vento: em todas as direções há concentrações de ozônio superiores a 45 ppb (81 µg/m³). O valor de 45 ppb é considerado como o valor *background* de O₃ em algumas regiões (U.S. EPA (1998 a)).

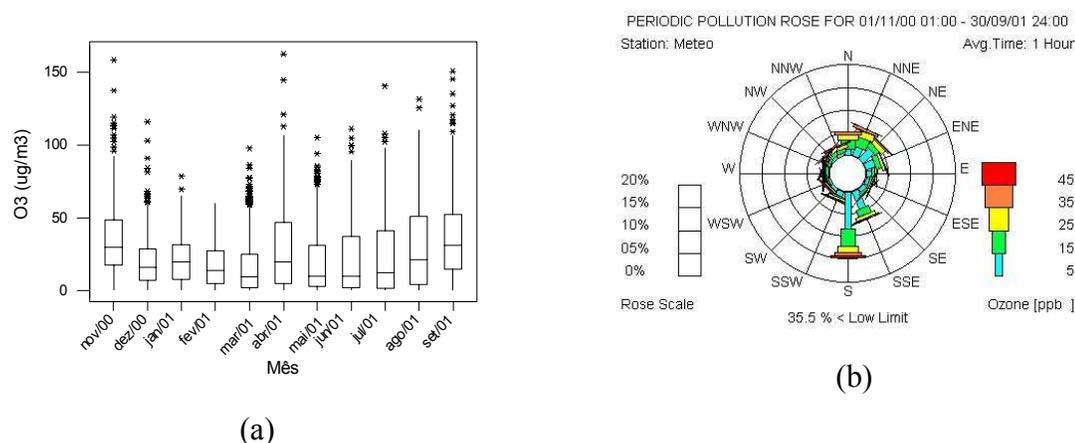


Figura 3.37 - (a) *Box-plot* das concentrações médias horárias de O₃ (ppb) – Novembro de 2000 a setembro de 2001 (b) rosa das poluições.

Uma análise mais detalhada é feita em relação aos dias de ultrapassagem de padrão de O₃, de forma a possibilitar o entendimento das condições que levam a este fenômeno.

Para o dia 11/11/2000, a rosa das poluições e a rosa dos ventos são apresentadas nas figuras 3.38 (a) e 3.38 (b), respectivamente, no período das 17 às 20 h, período do dia com concentrações mais elevadas. Nota-se ausência de calmaria e que as concentrações mais elevadas estavam associadas a ventos de sul, os quais apresentavam velocidades inferiores a 3,5 m/s. Considerando-se as 24 h anteriores ao evento de máxima (19h), a umidade relativa média foi igual a 72%, a temperatura foi igual a 25°C e a máxima velocidade de vento foi igual a 2,9 m/s.

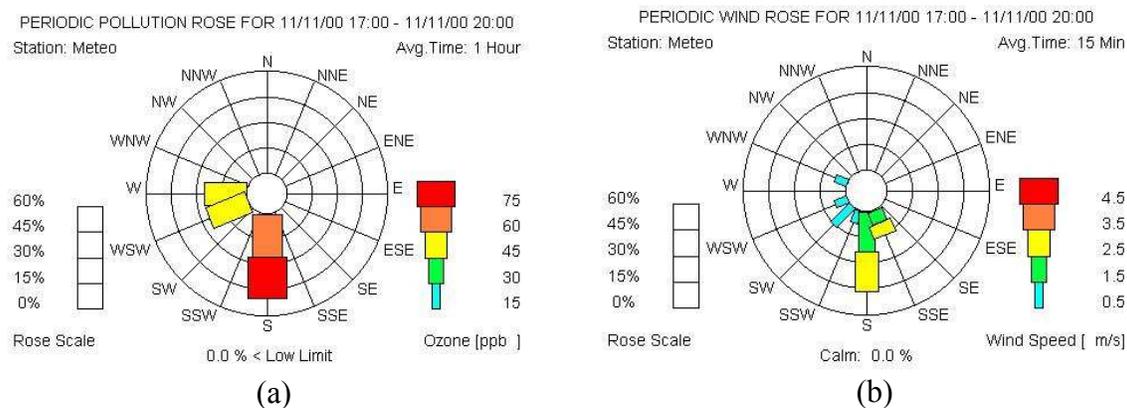


Figura 3.38 - Rosa das poluições (a) e rosa dos ventos (b) para evento de ultrapassagem do padrão primário de O₃ no João Aranha (11/11/2000)

A figura 3.39 apresenta as concentrações de O_3 no dia 11/11/2000. Nota-se um pico às 11 h e o máximo às 19h, com uma tendência crescente da concentração ao longo do dia, o que pode ser indicativo de formação nas proximidades do local. Também esta formação pode estar associada ao transporte de massas de ar poluídas, vindas da direção sul (Campinas), conforme indica rosa das poluições. O valor máximo foi atingido em um horário com ausência de calmaria e de radiação solar, esta fundamental para a ocorrência das reações fotoquímicas. Não são apresentados os valores de concentração de NO_2 devido a um problema na sistema de transferência de dados no equipamento AC31M.

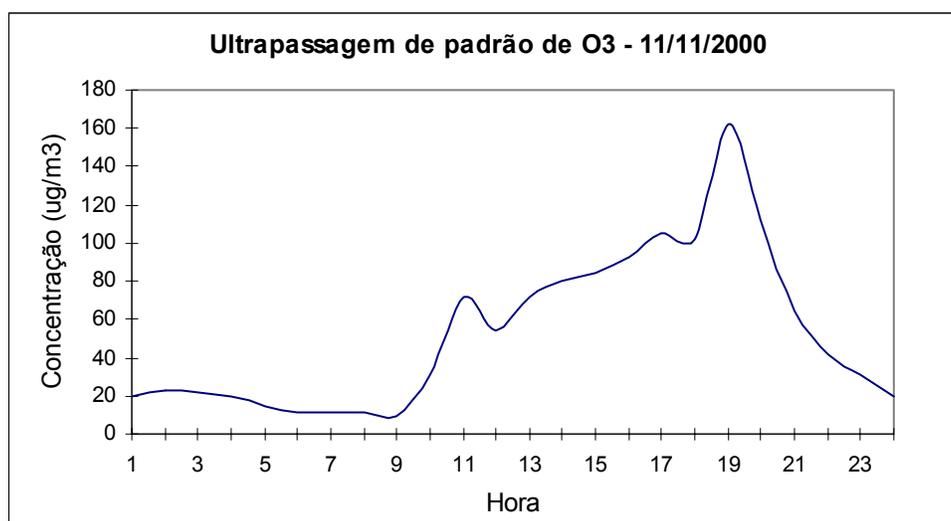


Figura 3.39 – Concentrações horárias de O_3 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) - 11/11/2000

No dia 12/04/2001, segundo dia de ultrapassagem do padrão, não foi possível obter a rosa das poluições e as demais condições meteorológicas, devido a problemas no banco de dados meteorológicos. As concentrações de O_3 e NO_2 neste dia são apresentadas na figura 3.40. Nota-se um aumento quase linear da concentração de O_3 , a partir das 9h, com valor máximo às 17 h. Este fato pode ser indicativo de produção de ozônio nas proximidades do local de monitoramento, também associada ao transporte do poluente, por meio de massas de ar poluídas nas quais haja a formação de O_3 . Os valores máximos de NO_2 foram observados no início da manhã, possivelmente devido às condições de dispersão neste horário, e após o pico de O_3 (17 h), devido às reações de O_3 e NO na atmosfera e ausência de radiação neste horário, o que impede a dissociação de NO_2 .

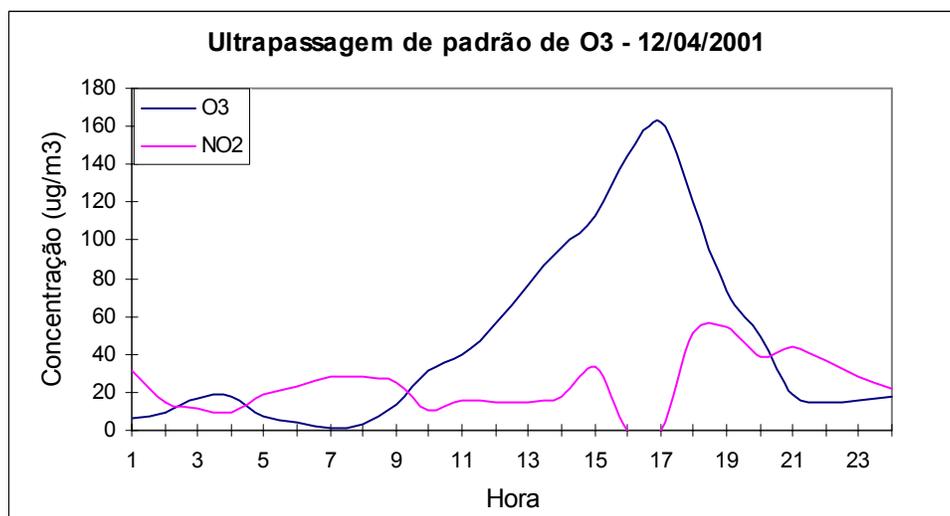


Figura 3.40 – Concentrações horárias de O₃ e NO₂ (µg/m³) - 12/04/2001

3.5.2.1.6 Gás sulfídrico

A figura 3.41 apresenta os *box-plots* das concentrações horárias de H₂S no período de monitoramento no João Aranha. Nota-se um grande número de *outliers*, representando as concentrações elevadas deste poluente. Próximo ao local há uma refinaria de petróleo, que processa compostos de enxofre, e há uma lagoa de tratamento de efluentes de uma indústria de bebidas, esta a cerca de 200 m do local de monitoramento. Supõe-se que estas possam ser algumas das fontes de emissão de H₂S, responsáveis portanto pelos eventos de concentração elevada.

H₂S é convertido a SO₂ no equipamento CH₂S e é então medido no equipamento AF21M, que se esteve em manutenção por um período de 4 meses. Devido a isto não são apresentadas as concentrações de H₂S devido neste período (dezembro de 2000 a março de 2001).

A média das concentrações horárias foi igual a 1,56 ppb e o valor máximo encontrado foi igual a 112,2 ppb.

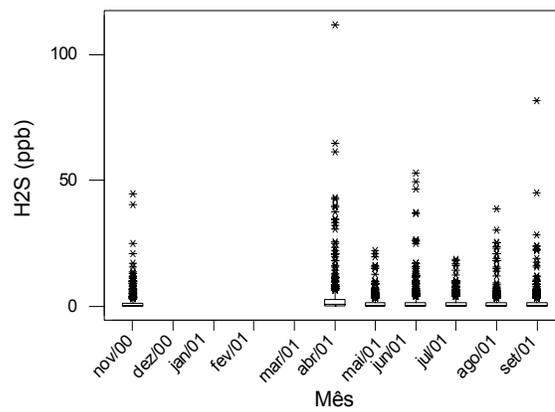


Figura 3.41 - *Box-plots* das concentrações médias horárias de H₂S (ppb) – Novembro de 2000, abril a setembro de 2001.

3.5.3 Monitoramento no CPQBA - Paulínia

O período de monitoramento no CPQBA foi de 04/10/2001 a 28/02/2002, o que resultou em um total de 148 dias.

A temperatura média no período foi igual a 23,1°C, com máxima igual a 34,3°C e mínima igual a 12,3°C.

A figura 3.42 apresenta a rosa dos ventos para este período. Nota-se que, predominantemente, os ventos são provenientes de sudeste e sul-sudeste, o que corresponde a ventos que sopram de Campinas para Paulínia. A sudeste do CPQBA encontram-se as rodovias Campinas-Paulínia, Dom Pedro I e o distrito de Barão Geraldo, onde está localizada a Unicamp. Há pouca ocorrência de calmarias (apenas 9,7%) e em relação aos locais anteriormente monitorados, este é o local que apresenta velocidades mais elevadas. O laboratório foi localizado em um campo aberto (jardim), sem nenhum tipo de construção ou árvores nas direções oeste, sul e sudeste; apenas a noroeste havia o prédio do CPQBA, mas a uma distância de aproximadamente 100 m.

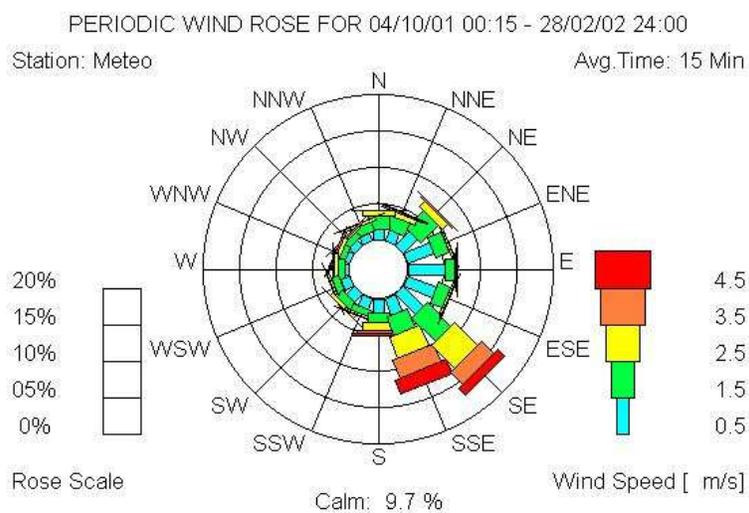


Figura 3.42 – Rosa dos ventos para o período de monitoramento no CPQBA

3.5.3.1 Concentração dos poluentes no CPQBA

3.5.3.1.1 Partículas inaláveis

O conjunto das concentrações médias diárias de MP10 no CPQBA apresentou mediana igual a 19 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ e média igual a 22,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. No conjunto de dados (figura 3.43) foram identificados poucos *outliers* e a maior concentração foi igual a 59 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, valor muito inferior ao padrão de qualidade do ar para média diária. Este fato pode ser explicado por:

- Localização do CPQBA, que não está sob a influência de fontes com elevadas emissões de partículas inaláveis, MP10;
- Condições meteorológicas do período, uma vez que os meses de dezembro, janeiro e fevereiro são meses com maior ocorrência de chuvas, o que possibilita a “lavagem” das partículas em suspensão na atmosfera e a maior ocorrência de alturas de mistura mais elevadas, o que facilita a dispersão dos poluentes.

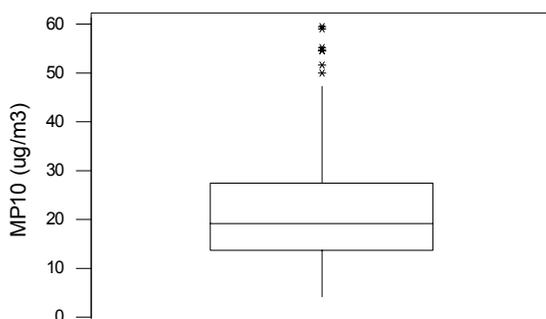


Figura 3.43 - *Box-plot* das concentrações médias diárias de MP10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) – CPQBA

Na figura 3.44 são apresentados os *box-plots* das concentrações médias diárias para os meses de monitoramento. Valores mais elevados das medianas nos meses de outubro (30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) e novembro (26 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) podem ser atribuídos ao fato da menor ocorrência de dias de chuva nestes meses em relação aos demais.

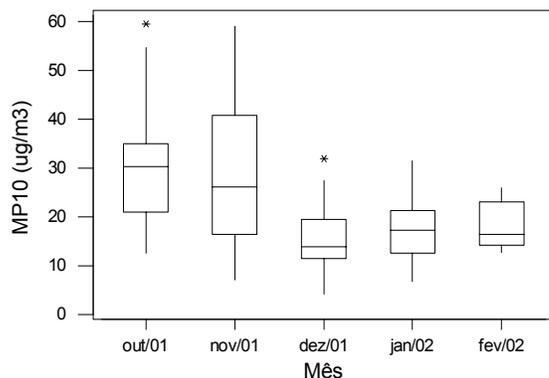


Figura 3.44 - *Box-plots* das concentrações médias diárias de MP10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) – Outubro de 2001 a fevereiro de 2002.

3.5.3.1.2 Dióxido de enxofre

O padrão primário de qualidade do ar (média diária) não foi ultrapassado durante o período de monitoramento no CPQBA, porém houve uma ultrapassagem do padrão secundário ($100 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Esta ocorreu no dia 01/12/2001, quando o valor foi igual a $112 \mu\text{g}/\text{m}^3$. A figura 3.45 apresenta o *box-plot* das concentrações médias diárias para o período.

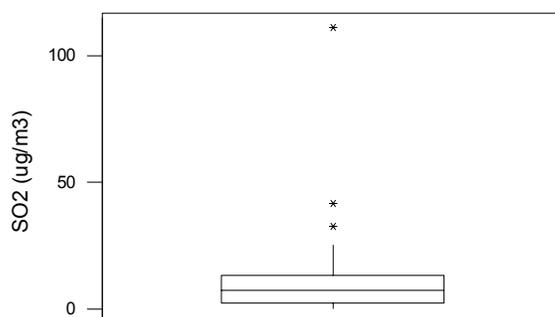


Figura 3.45 - *Box-plot* das concentrações médias diárias de SO₂ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) – CPQBA

Na figura 3.46 são apresentados os *box-plots* das concentrações médias diárias de SO₂ para os meses de monitoramento do CPQBA. Observa-se que as medianas de todos os meses são muito próximas (entre 5 e 8 µg/m³) e muito inferiores aos padrões primário e secundário para este poluente.

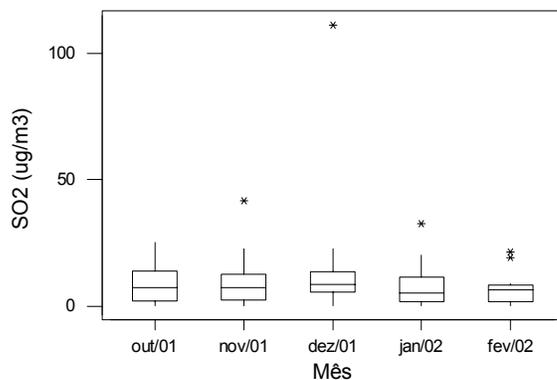


Figura 3.46 - *Box-plots* das concentrações médias diárias de SO₂ (µg/m³) – Outubro de 2001 a fevereiro de 2002.

Notou-se a ocorrência de elevadas concentrações horárias de SO₂, próximas a 300µg/m³, conforme apresentado na figura 3.47 (a). Esta figura, analisada em conjunto com a figura 3.47 (b), fornece algumas informações: as maiores concentrações estão associadas a ventos provenientes das regiões noroeste, norte e nordeste. Sabe-se que nestas regiões estão localizados o grupo de indústrias do bairro Betel, a refinaria e o grupo de indústrias do parque industrial de Paulínia, o que confirma a influência das fontes industriais locais, emissoras de SO₂, no CPQBA.

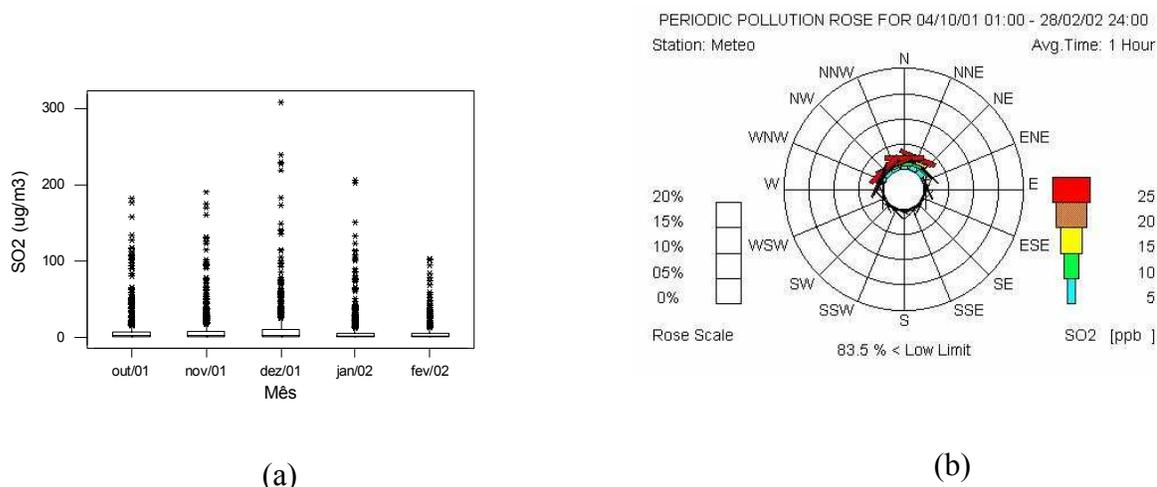


Figura 3.47 - (a) Box-plots das concentrações médias horárias de SO_2 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) – Outubro de 2001 a fevereiro de 2002 (b) rosa das poluições

O dia de ultrapassagem de padrão secundário de SO_2 é analisado por meio da rosa dos ventos e rosa das poluições: nota-se na figura 3.48 (a), rosa das poluições, que houve ultrapassagem de 100 ppb ($245 \mu\text{g}/\text{m}^3$) para média horária. A figura 3.48 (b) apresenta a rosa dos ventos para o respectivo período e verifica-se que esta situação de concentrações elevadas ocorreu para ventos vindos predominantemente do quadrante NW (noroeste). Neste quadrante encontra-se uma empresa que produz fertilizantes e ácido sulfúrico, que emite dióxido de enxofre. Este comportamento atípico pode ter sua origem em problemas no processo de produção, o que pode ter resultado em uma concentração elevada, fora dos padrões usualmente encontrados, associado ao fato de usualmente não serem observados ventos nesta faixa de velocidade e provenientes desta direção. Portanto, algumas hipóteses podem ser feitas quanto à concentração elevada de SO_2 neste dia:

- Houve uma coincidência, e uma falha de algum processo industrial gerou uma grande emissão de SO_2 em um dia de ventos atípicos (velocidade e direção) e o evento foi detectado;
- Sempre há uma grande emissão de SO_2 e devido às características meteorológicas não é detectada no CPQBA, mas sim em um local a nordeste da emissão.

O objetivo deste trabalho não é a busca desta ou daquela fonte de emissão e sim a avaliação da qualidade do ar e, quando possível, a compreensão dos eventos atípicos (com concentrações mais elevadas do que o usual) em um conjunto de dados. Esta análise permite detectar se os eventos são isolados ou se os mesmos apresentam uma tendência de recorrência em função, por exemplo, de condições meteorológicas.

Caso esta última possibilidade seja confirmada, quanto a SO₂ sabe-se que considerando-se médias de curta duração estabelecidas pela OMS (15 minutos ou 1h, anteriormente apresentadas), haverá impacto aos receptores (fauna, flora e população) na região avaliada, e ações devem ser tomadas.

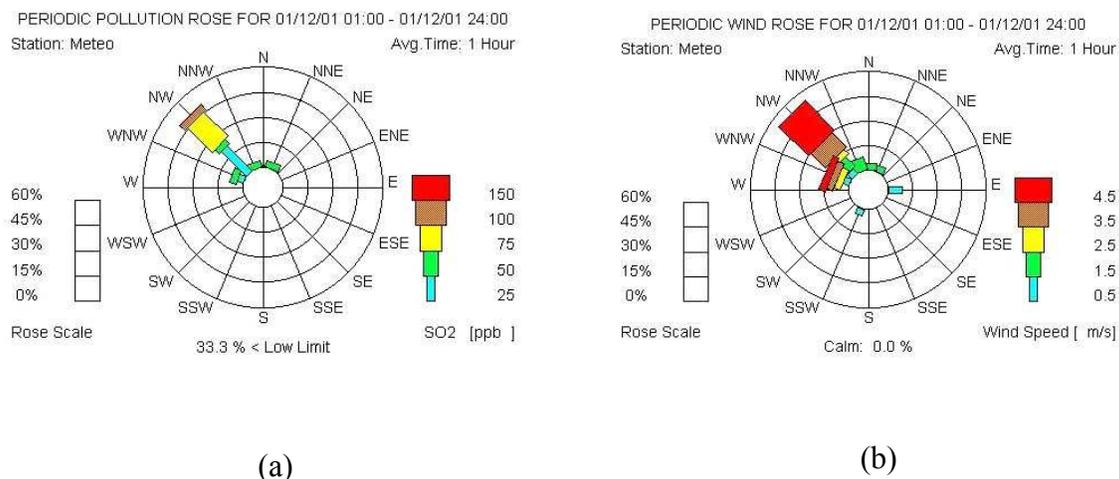


Figura 3.48 - Dia de ultrapassagem do padrão secundário de SO₂ no CPQBA (a) Rosa das poluições (b) rosa dos ventos

A figura 3.49 apresenta as médias horárias de SO₂ no dia 01/12/2001. Nota-se que mesmo elevados ao longo do dia, os valores não ultrapassaram 350 µg/m³ (referência da OMS para 1h).

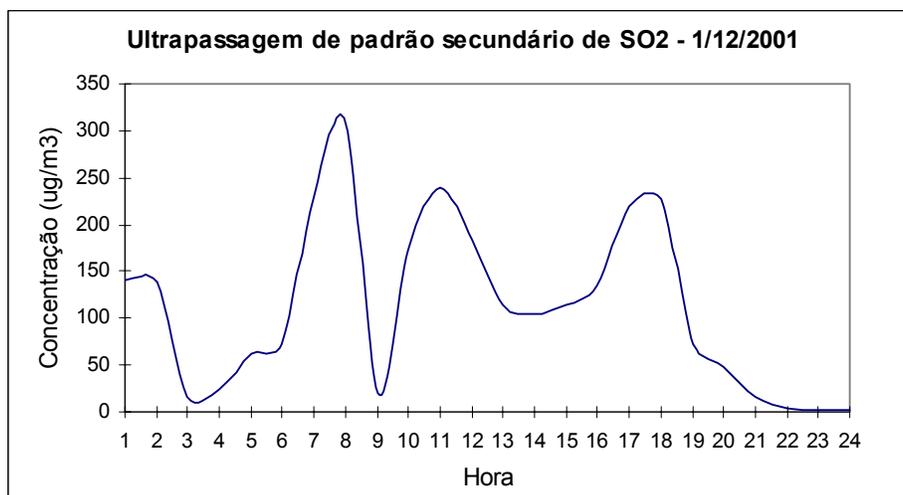


Figura 3.49 – Concentrações horárias de SO₂ (µg/m³)

3.5.3.1.3 Dióxido de nitrogênio

Durante o período de monitoramento no CPQBA os padrões primário e secundário de qualidade do ar (média horária) não foram ultrapassados. A concentração mais elevada foi igual a 86,8 µg/m³. A média do período foi igual a 17,6 µg/m³ e a mediana foi igual a 13,8 µg/m³. A figura 3.50 apresenta o *box-plot* para as concentrações horárias de NO₂ no período de monitoramento.

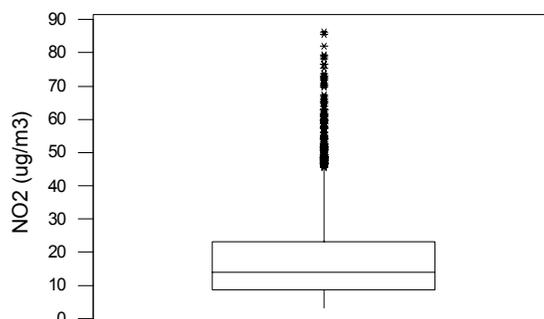


Figura 3.50 - *Box-plot* das concentrações médias horárias de NO₂ (µg/m³) – CPQBA

A figura 3.51 (a) apresenta os *box-plots* das concentrações horárias de NO₂ no período de outubro de 2001 a fevereiro de 2002. Os valores mais elevados foram encontrados em outubro e novembro de 2001, meses com menor cobertura de nuvens e

maior radiação solar, porém os *outliers* são inferiores a 50% do padrão secundário de qualidade do ar. Na figura 3.51 (b) é apresentada a rosa das poluições para NO₂ no mesmo período e não se nota relação entre as concentrações mais elevadas e alguma direção de vento específica.

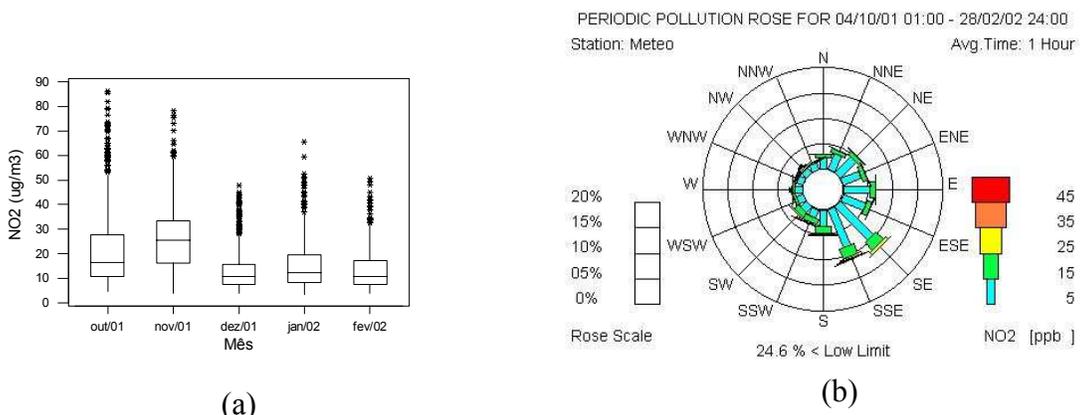


Figura 3.51 – (a) *Box-plots* das concentrações médias horárias de NO₂ (µg/m³) – Outubro de 2001 a fevereiro de 2002 (b) rosa das poluições.

3.5.3.1.4 Monóxido de carbono

No CPQBA não houve nenhuma ultrapassagem do padrão horário de qualidade do ar e as concentrações de CO encontraram-se muito abaixo do padrão, conforme apresentado na figura 3.52 (a). No período de monitoramento a média foi igual a 0,23 ppm e a mediana foi igual a 0,2 ppm. A figura 3.52 (b) apresenta os *box-plots* para os meses de outubro de 2001 a fevereiro de 2002 e nota-se um comportamento muito semelhante entre eles.

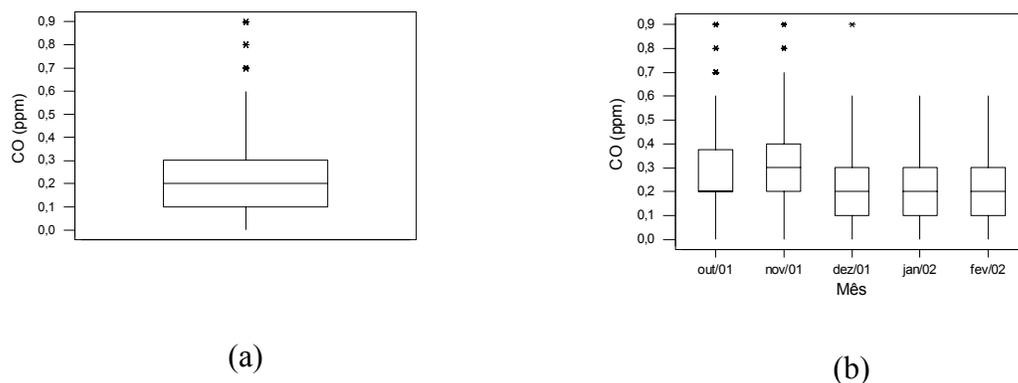


Figura 3.52 - *Box-plots* das concentrações médias horárias de CO (ppm) (a) CPQBA (b) Outubro de 2001 a fevereiro de 2002

3.5.3.1.5 Ozônio

A figura 3.53 apresenta o *box-plot* das concentrações médias horárias de O₃ para o período de monitoramento no CPQBA. Neste local a média das concentrações horárias foi igual a 34,7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ e a mediana foi igual a 27,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Em três ocasiões, no CPQBA, ocorreu ultrapassagem do padrão de qualidade do ar: dias 12/10, 31/10/2001 e 03/01/2002; sendo que neste dia atingiu-se o valor mais elevado, igual a 175 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

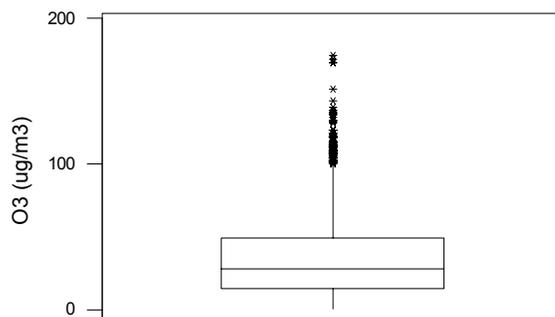


Figura 3.53 - *Box-plot* das concentrações médias horárias de O₃ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) – CPQBA

Os *box-plots* das concentrações horárias de O₃ no período são apresentados na figura 3.54 (a). Na figura 3.54 (b) é apresentada a rosa das poluições e observa-se que ozônio não está associado a uma direção de vento específica, uma vez que em todas as direções nas quais há ocorrências de ventos, as concentrações são superiores a 45 ppb.

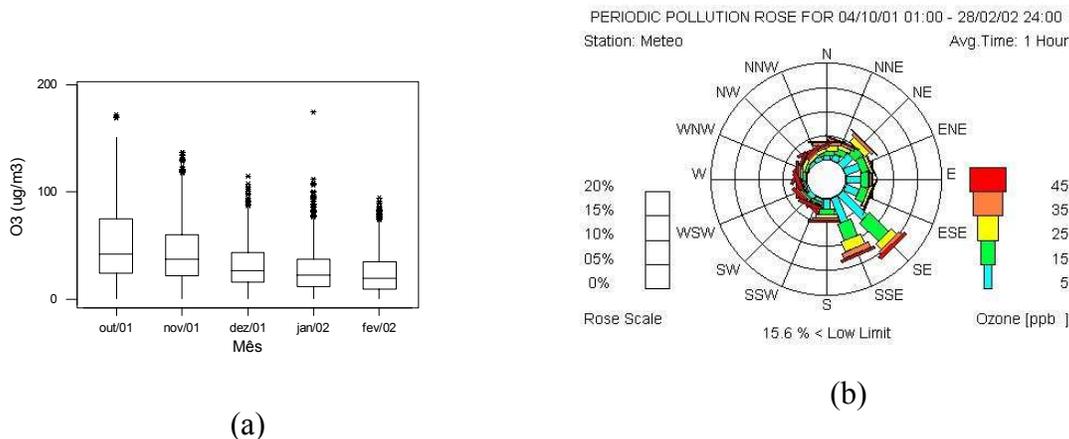


Figura 3.54 - (a) *Box-plots* das concentrações médias horárias de O₃ (µg/m³) – Outubro de 2001 a fevereiro de 2002 (b) rosa das poluições.

As condições meteorológicas nas 24 horas anteriores ao evento de máxima concentração de O₃ no local (dia 03/01/2002) eram: umidade relativa média igual a 73%, temperatura média igual a 25°C e máxima velocidade horária igual a 3,2 m/s. Altas concentrações de ozônio foram observadas entre 11 h e 17 h neste dia. Observa-se na rosa das poluições, figura 3.35 (a), que as altas concentrações estavam associadas principalmente a ventos de oeste. No período de concentrações mais elevadas foram observadas velocidades inferiores a 3 m/s, porém não houve ocorrência de calmaria (menor que 0,5 m/s).

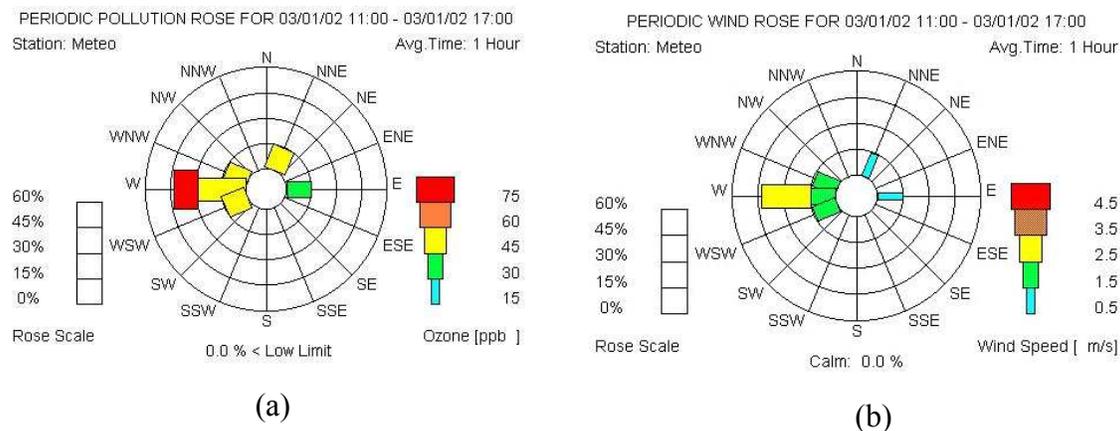


Figura 3.55 - Evento de ultrapassagem do padrão de O_3 no CPQBA – 03/01/2002 (a) Rosa das poluições (b) Rosa dos ventos

A figura 3.56 apresenta as concentrações horárias de O_3 e NO_2 no dia 03/01/2002. Nota-se, junto ao pico de O_3 um pico de NO_2 , o qual pode ser um indicativo da oxidação de NO por radicais de compostos orgânicos voláteis. O valor máximo de O_3 ocorreu às 13 h, horário de intensa radiação solar, quando as reações fotoquímicas são favorecidas. É provável que grande parte da concentração de O_3 seja proveniente de formação no próprio local. Nota-se que por volta das 20h há um aumento da concentração de NO_2 , associada a um decréscimo de O_3 , fato este que pode ser explicado pelo fenômeno de “titração” (*titration*, em inglês), isto é, reação de O_3 com o NO emitido na região, principalmente ao final do dia, formando assim o NO_2 .

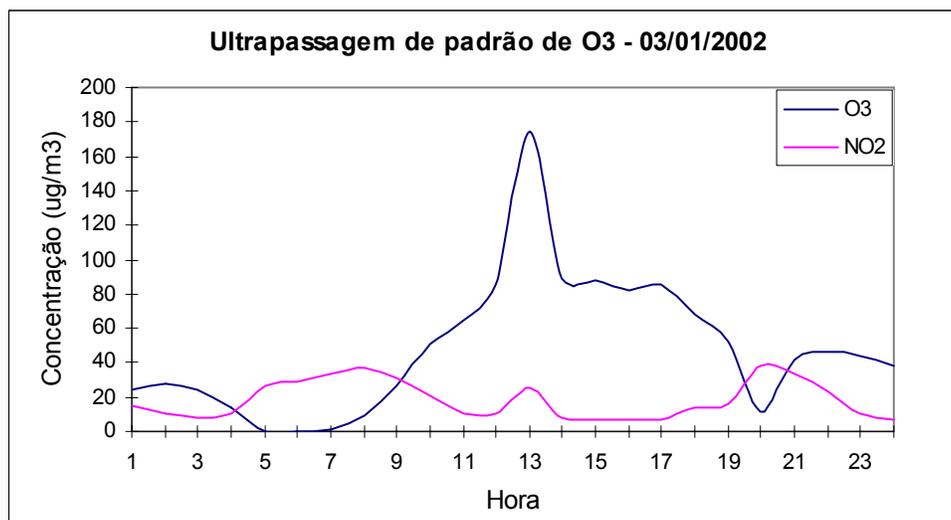


Figura 3.56 - Concentrações de O_3 e NO_2 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)- 03/01/2002

Nos outros dias de ultrapassagem de padrão de O₃ as concentrações de O₃ e NO₂ apresentaram comportamentos diferentes das do dia 03/01/2002.

Na figura 3.57 são apresentadas as concentrações de O₃ e NO₂ para o dia 12/10/2001. Nota-se que o evento de máxima ocorreu próximo das 18 h, e houve um processo de aumento das concentrações de O₃ ao longo do dia. É provável que dois fenômenos tenham contribuído para este evento: mecanismos de transporte de massas de ar poluídas, nas quais O₃ tenha sido formado, e também mecanismo de formação de O₃ no próprio local. Outra observação importante é que este dia era um dia de feriado e, possivelmente, o decréscimo das emissões veiculares de NO tenha causado um maior acúmulo de O₃ na região.

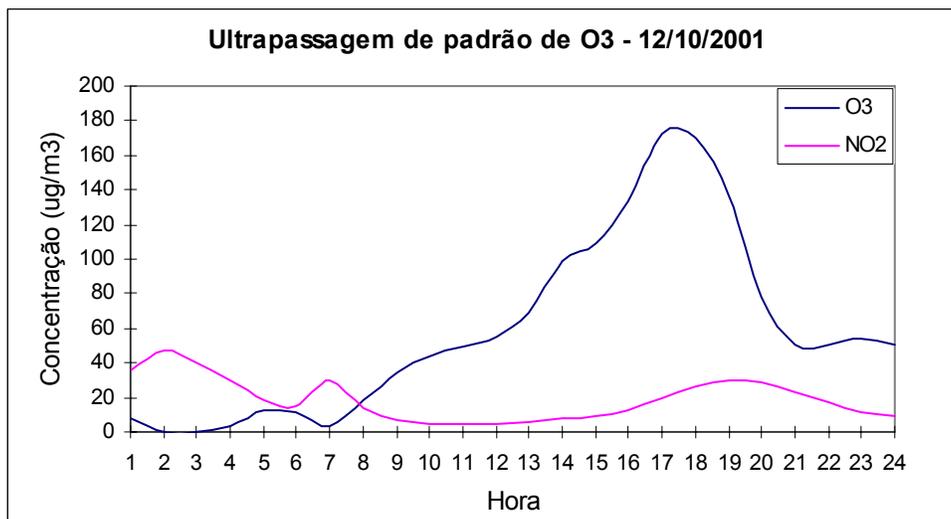


Figura 3.57 - Concentrações de O₃ e NO₂ (µg/m³)- 12/10/2001

Na figura 3.58 são apresentados os valores de O₃ e NO₂ para o dia 31/10/2001, outro dia de ultrapassagem de padrão de O₃. Nota-se que neste caso a ultrapassagem do padrão ocorreu às 13 h. Neste dia, no início da manhã (às 7 h), as concentrações de NO₂ eram bastante elevadas (70 µg/m³) comparando-se com os valores encontrados no mesmo horário nos dias 12/10/2001 (30 µg/m³) e 03/01/2002 (40 µg/m³). Nota-se, ainda, um elevado valor de O₃ entre 1 h e 2 h, o que indica que por algum motivo houve uma concentração de O₃ proveniente do dia anterior (ou dias anteriores) que não foi consumida por NO, acumulando-se próximo ao local. No início da manhã, este ozônio possibilitou um

acréscimo na concentração de NO_2 , que associada aos fatores da região (emissões, meteorologia e topografia) apareceu como uma maior fonte de radicais O, aumentando assim a formação de O_3 no local.

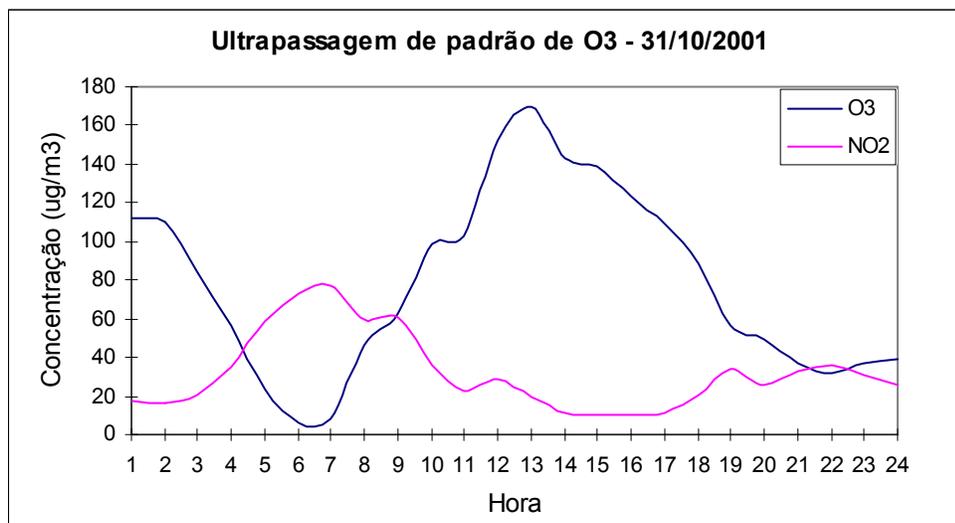


Figura 3.58- Concentrações de O_3 e NO_2 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)- 31/10/2001

3.5.3.1.6 Gás sulfídrico

A figura 3.59 apresenta os *box-plots* das concentrações médias horárias de H_2S no período de monitoramento no CPQBA. Nota-se que os valores foram muito baixos, inferiores aos encontrados nos dois locais monitorados anteriormente, o que indica ausência de fontes emissoras de H_2S nas proximidades deste local. A média foi igual a 0,11 ppb e o valor máximo foi igual a 7 ppb.

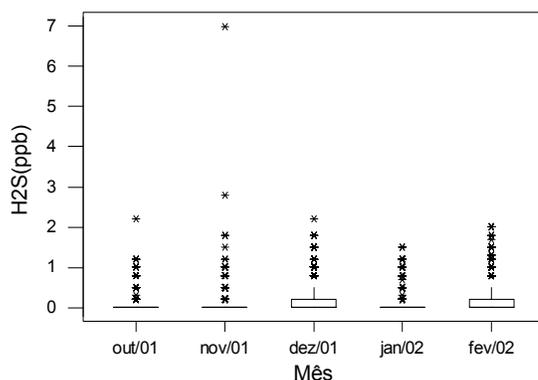


Figura 3.59 - *Box-plots* das concentrações horárias de H₂S – Outubro de 2000 a fevereiro de 2002.

3.5.3.1.7 Hidrocarbonetos não-metano

Neste local, por um período contínuo, obteve-se dados de hidrocarbonetos totais, metano e não-metano. A figura 3.60 apresenta os resultados obtidos para hidrocarbonetos não – metano (HCnM), os quais podem incluir aqueles que apresentam maior potencial de reatividade para formação de ozônio. A média do período foi igual a 0,03 ppm e a mediana foi igual a 0,01 ppm, com máximo valor igual a 1,09 ppm. Nota-se que os valores mais elevados foram encontrados em novembro, mesmo mês em que foram observadas concentrações elevadas de ozônio e NO₂. Provavelmente concentrações mais elevadas de alguns destes hidrocarbonetos, em conjunto com elevada radiação solar e baixa cobertura de nuvens, tenham favorecido as reações fotoquímicas na região.

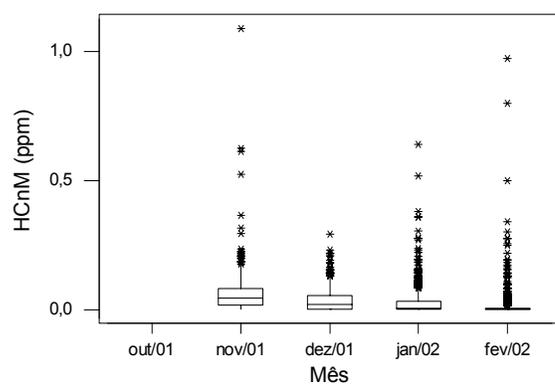


Figura 3.60 – *Box-plots* das concentrações de hidrocarbonetos não-metano (ppm)

3.5.4 Monitoramento no Parque Brasil 500 - Paulínia

O período de monitoramento no Parque Brasil 500 foi de 06/03 a 30/04/2002, resultando em um total de 56 dias.

A temperatura média no período foi igual a 24,7°C, com máxima igual a 33,5°C e mínima igual a 15,5°C.

A figura 3.61 apresenta a rosa dos ventos obtida no Parque Brasil 500. Nota-se que, predominantemente, os ventos são provenientes de sul (20%), o que corresponde a ventos que sopram de Campinas para Paulínia. Há também um grande número de ocorrências (10%) de ventos de nordeste, região na qual estão localizadas as grandes indústrias em Paulínia. Ventos de sul-sudeste são também observados em alta frequência (10%). A sudeste do Parque Brasil 500 há também um parque industrial, formado principalmente por empresas do bairro Betel e arredores. Não se nota elevada ocorrência de ventos provenientes das regiões noroeste e sudoeste, as quais são as regiões dos municípios mais próximos à Paulínia, como Sumaré e Americana, o que implica em pequena influência destes em Paulínia.

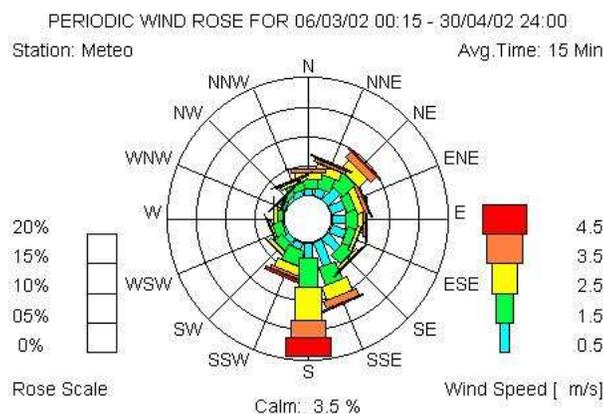


Figura 3.61 - Rosa dos ventos para o período de monitoramento no Parque Brasil 500

3.5.4.1 Concentrações de poluentes no Parque Brasil 500

3.5.4.1.1 Partículas inaláveis

O conjunto das concentrações médias diárias de partículas inaláveis apresentou mediana igual a $33 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e média igual a $35,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Nestes dados apenas um *outlier* foi identificado, quando a concentração foi igual a $98,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Neste local não houve ultrapassagem do padrão de qualidade do ar para MP10, conforme pode ser observado na figura 3.62.

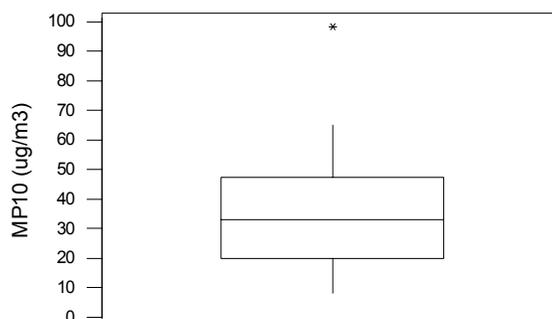


Figura 3.62 - *Box-plot* das concentrações médias diárias de MP10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) – Parque Brasil 500

Na figura 3.63 são apresentadas as concentrações médias diárias de MP10 nos meses de março e abril de 2002. Verifica-se que no mês de março a mediana é aproximadamente 30% inferior à do mês de abril e isto se deve, em grande parte, às diferentes condições meteorológicas nos dois meses. A quantidade de precipitação de março ($152,8 \text{ mm}$) é aproximadamente 5 vezes a de abril (29 mm), segundo dados fornecidos pelo CEPAGRI da Unicamp. A maior quantidade de chuva possibilita o processo de lavagem da atmosfera e remove, assim, as partículas em suspensão.

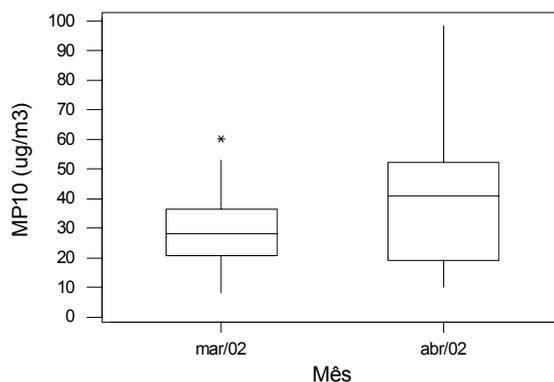


Figura 3.63 - *Box-plots* das concentrações médias diárias de MP10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) - Março e Abril de 2002.

3.5.4.1.2 Dióxido de enxofre

Durante o período de monitoramento no Parque Brasil 500 não houve ultrapassagem dos padrões primário e secundário de qualidade do ar para SO_2 . A figura 3.64 apresenta o *box-plot* das concentrações médias diárias no período. O valor máximo foi 59,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, a média foi igual a 17,8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ e a mediana igual a 15,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

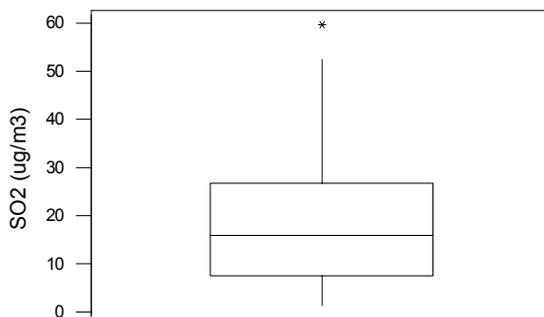


Figura 3.64 - *Box-plot* das concentrações médias diárias de SO_2 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) - Parque Brasil

Os *box-plots* das concentrações diárias de SO₂ nos meses de março e abril são apresentados na figura 3.65. Nota-se que em março os valores foram mais elevados do que em abril. Apesar de em março as condições terem sido mais favoráveis para remoção dos poluentes da atmosfera, a mediana (22 µg/m³) foi igual ao dobro da mediana de abril (11 µg/m³).

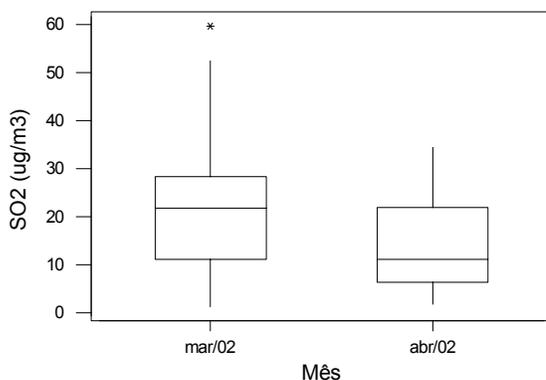


Figura 3.65 - *Box-plots* das concentrações médias diárias de SO₂ (µg/m³) – Março e Abril de 2002

Uma particularidade deste local de monitoramento foi o grande número de eventos com elevadas concentrações horárias de SO₂ registrados. Em uma situação a concentração média horária foi igual a 733 µg/m³, o dobro do valor máximo aceito pela Organização Mundial de Saúde. As situações de elevadas concentrações horárias (figura 3.66 (a)), estavam associadas principalmente a ventos com direção nordeste, isto é, ventos que sopram da região industrial de Paulínia para o Parque Brasil 500, conforme apresentado na rosa das poluições (figura 3.66 (b)).

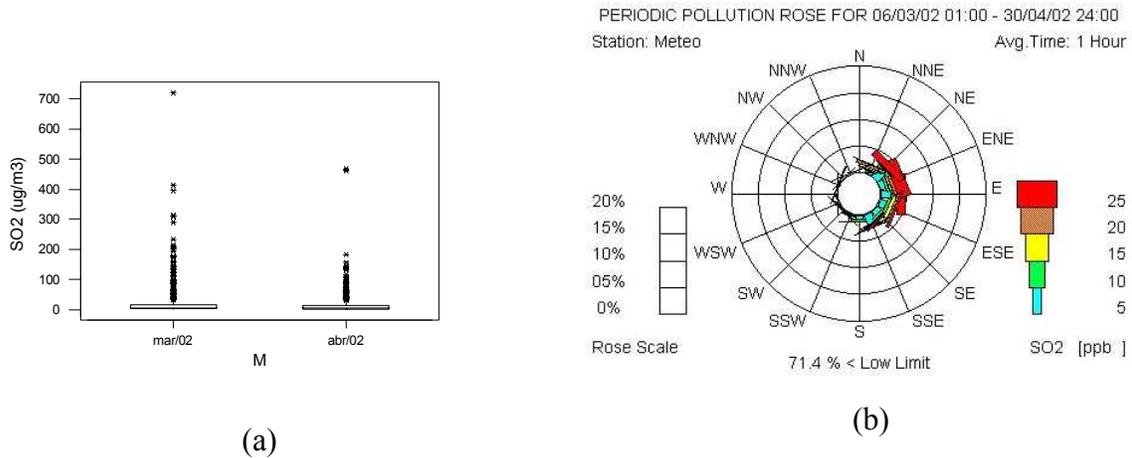


Figura 3.66 – (a) *Box-plots* das concentrações médias horárias de SO₂ (µg/m³) – Março e Abril de 2002 (b) Rosa das poluições

A figura 3.67 (a) apresenta a rosa das poluições e a 3.67 (b) a rosa dos ventos para o dia 16/03/2002, no período das 8 às 11 h, quando foram observadas médias de 15 minutos de SO₂ superiores a 855 µg/m³ (350 ppb), valores acima do padrão OMS (500 µg/m³ por 10 minutos). Neste dia foi atingida a média horária mais elevada do período (733 µg/m³); as concentrações elevadas estavam associadas a ventos de nordeste, padrão geralmente observado, com velocidade entre 2,5 e 3,5 m/s, sem nenhuma ocorrência de calmaria.

Uma possível explicação para estes eventos é que a pluma de SO₂ proveniente das indústrias com maiores emissões deste poluente (principalmente a refinaria) atinja a área do Parque Brasil 500 em determinadas condições de dispersão, uma vez que ambos estão em cota mais elevada do que o restante do município. Além disto, entre todas as indústrias localizadas na região de Paulínia a refinaria é responsável pelas mais elevadas emissões de SO₂.

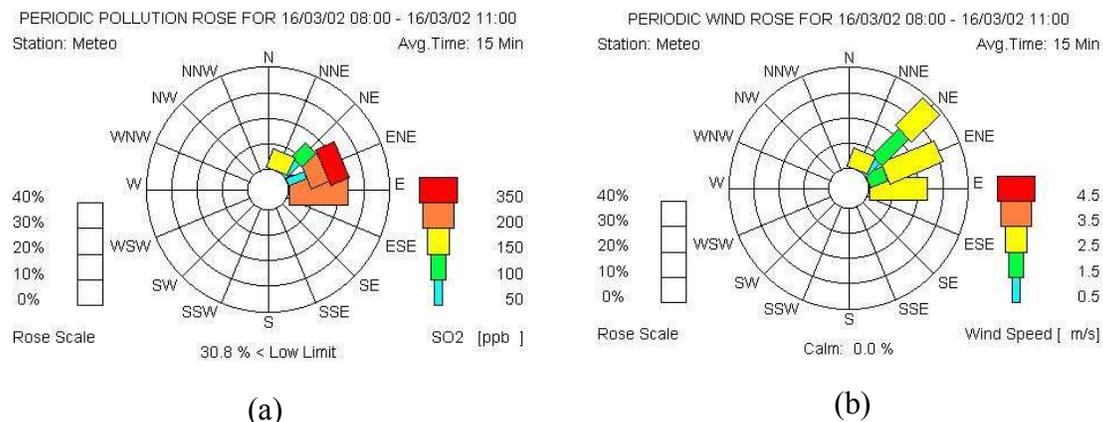


Figura 3.67 - Evento de concentração de 15 min de SO₂ superior a 350 ppb (a) rosa das poluições (b) rosa dos ventos.

A figura 3.68 apresenta duas situações nas quais as altas concentrações de SO₂ estavam novamente associadas a ventos provenientes da área industrial, principalmente a região nordeste. Estes eventos são de curta duração, mas apresentam concentrações muito elevadas, sendo que a maioria dos eventos foi observada entre 8 e 11 h da manhã.

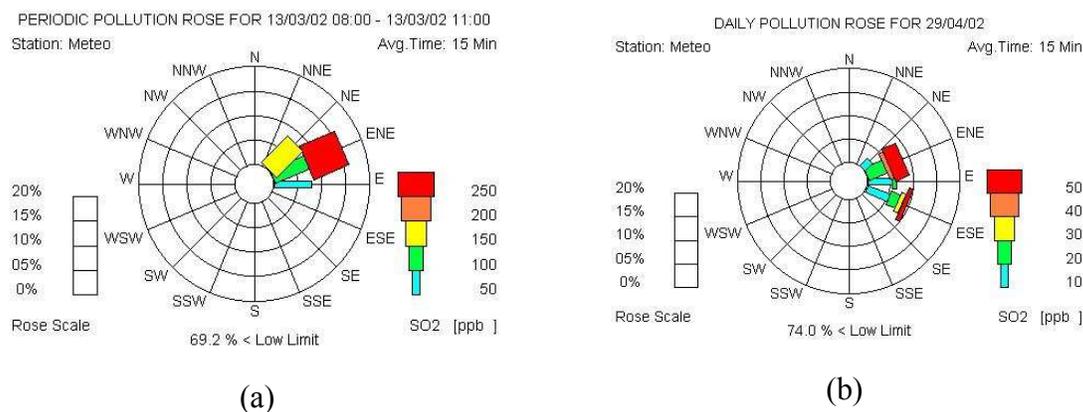


Figura 3.68 - Eventos de concentrações elevadas (15 min) de SO₂: (a) 13/03/2002 (b) 29/04/2002

3.5.4.1.3 Dióxido de nitrogênio

Durante o período de monitoramento no Parque Brasil 500 em três ocasiões o padrão secundário de qualidade do ar para NO₂ foi ultrapassado, embora o padrão primário não tenha sido. O maior valor encontrado foi igual a 232 µg/m³ (dia 18/04/2002 – 7 h), a média do período foi igual a 29,6 µg/m³ e a mediana foi igual a 21,5 µg/m³.

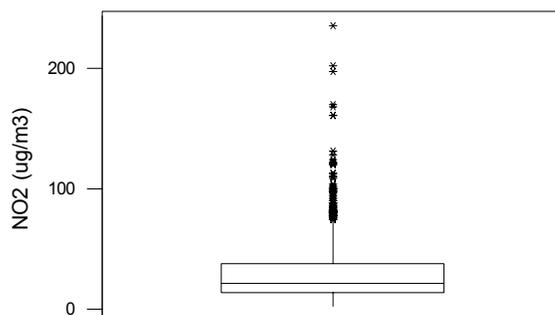


Figura 3.69 - *Box-plot* das concentrações médias horárias de NO₂ (µg/m³) - Parque Brasil 500

A figura 3.70 (a) apresenta os *box-plots* das concentrações horárias de NO₂ em março e abril de 2002. A figura 3.70 (b) apresenta a rosa das poluições para o período. Verifica-se que concentrações mais elevadas de NO₂ estão associadas às direções nas quais estão as regiões industriais.

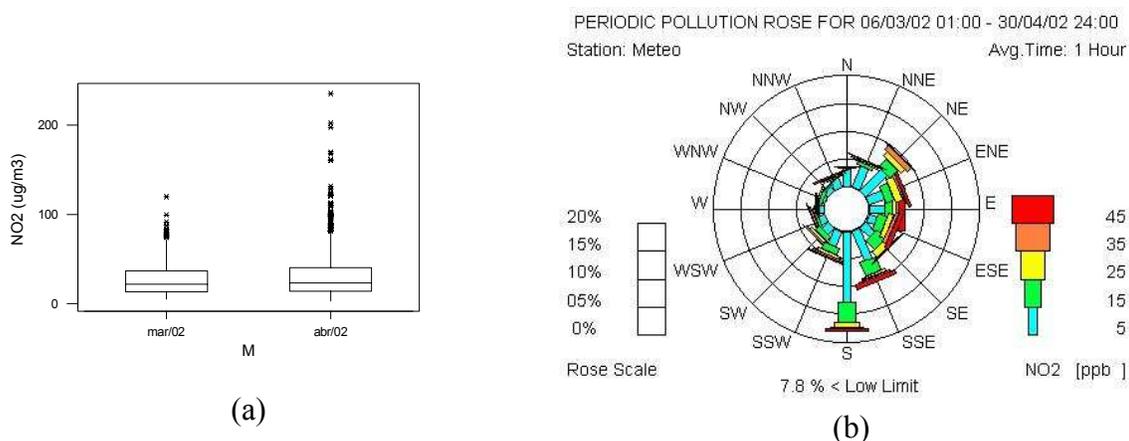


Figura 3.70 - (a) Box-plots das concentrações médias horárias de NO₂ (µg/m³) – Março e Abril de 2002 (b) Rosa das poluições

A figura 3.71 mostra a rosa das poluições e a rosa dos ventos em um dia com média de 15 minutos superior a 220 µg/m³ (125 ppb), que resultou em média horária igual a 232 µg/m³ (132 ppb). Nota-se que as concentrações elevadas estão associadas a ventos com baixas velocidades (entre 0,5 e 2,5 m/s), provenientes da região industrial. É importante ressaltar que durante um período de 9h apenas 14% das velocidades foram caracterizadas como calmaria. Durante todo este período foram observados picos de NO₂ e a concentração mais elevada foi observada às 7 h. Neste dia, 18/04/2002, também foi observada elevada concentração de ozônio, o que provavelmente estava associada à concentração elevada de NO_x nas proximidades do Parque Brasil 500.

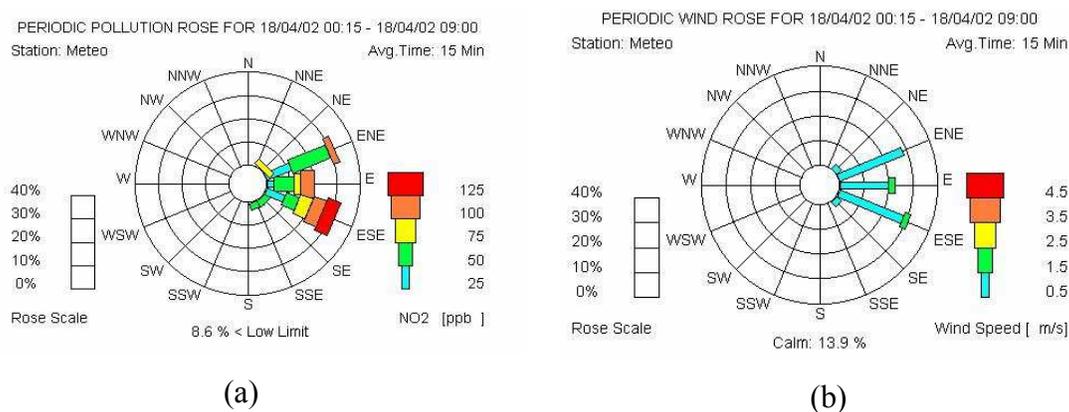


Figura 3.71 - Evento de concentração de NO₂ (15 min) superior a 125 ppb (a) Rosa das poluições (b) Rosa dos ventos.

3.5.4.1.4 Monóxido de carbono

No Parque Brasil 500 as médias horárias das concentrações de CO estavam muito abaixo do padrão de qualidade do ar. O maior valor encontrado 4,1 ppm, a média do período foi igual a 0,34 ppm e a mediana foi igual a 0,3 ppm. A figura 3.72 apresenta o *box-plot* para as concentrações de CO no Parque Brasil 500.

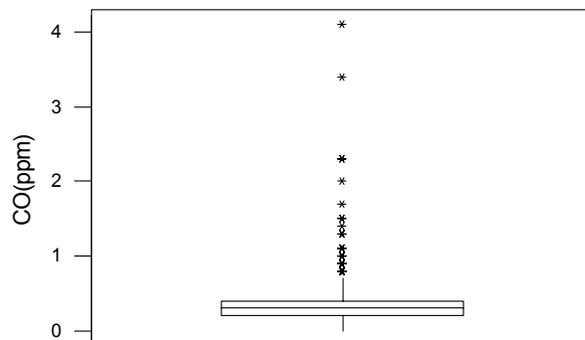


Figura 3.72 - *Box-plot* das concentrações médias horárias de CO (ppm) - Parque Brasil 500

Os *box-plots* das concentrações horárias de CO nos meses de março e abril de 2002 são apresentados na figura 3.73. Nota-se que as medianas são muito próximas nos dois meses, sendo que a maior diferença deve-se ao maior número de *outliers* em abril, provavelmente causados pelas piores condições de dispersão neste mês. Não foi verificada uma relação entre concentração e direção do vento com relação a CO e, portanto, a rosa das poluições não é apresentada.

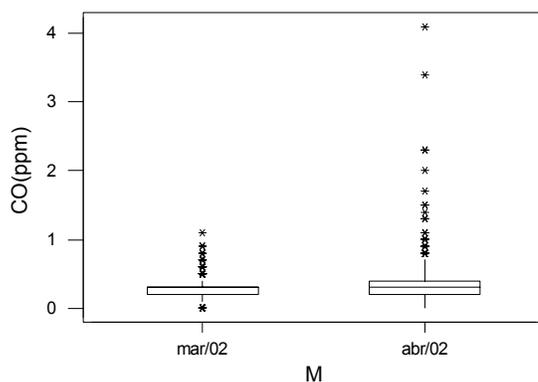


Figura 3.73 - Box-plot das concentrações médias horárias de CO (ppm) – Março e Abril de 2002

3.5.4.1.5 Ozônio

Durante o período de monitoramento no Parque Brasil 500 não houve ultrapassagem do padrão de qualidade do ar de O₃, conforme apresentado na figura 3.74. O maior valor obtido foi igual a 127 µg/m³, a média foi igual a 28,9 µg/m³ e a mediana foi igual a 22,4 µg/m³. Uma possível explicação para ausência de eventos de ultrapassagem de padrão neste local é a proximidade do local com a avenida, apesar do monitor ter sido instalado a uma distância de 50 m da mesma, valor maior do que o valor recomendado pelo U.S. EPA (1998 a). NO proveniente das emissões veiculares pode estar reagindo com O₃ nas proximidades do local, diminuindo assim a concentração de O₃. Estas reações são favorecidas pelas condições de mistura da atmosfera, e este padrão de baixos valores de O₃ próximo a rodovias ou avenidas com grande circulação de veículos já foi observado pela CETESB na Região Metropolitana de São Paulo (CETESB (2000b)).

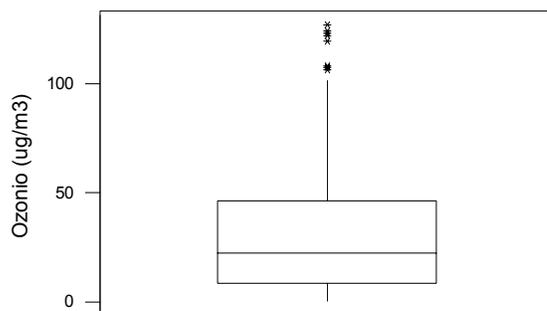


Figura 3.74 - Box-plot das concentrações médias horárias de O₃ (µg/m³) - Parque Brasil 500

Os box-plots das concentrações horárias de O₃ em março e abril de 2002 são apresentados na figura 3.75 (a). Verifica-se que as medianas são muito próximas nos dois meses, independentemente das diferentes condições meteorológicas. A figura 3.75 (b) apresenta a rosa das poluições para O₃ no período de monitoramento: as concentrações mais elevadas não estão associadas à uma direção específica, isto é, quando ozônio é proveniente de transporte de massas de ar poluídas de outros locais, nos quais há emissão de seus precursores, não há uma determinada região que exerça maior influência neste local.

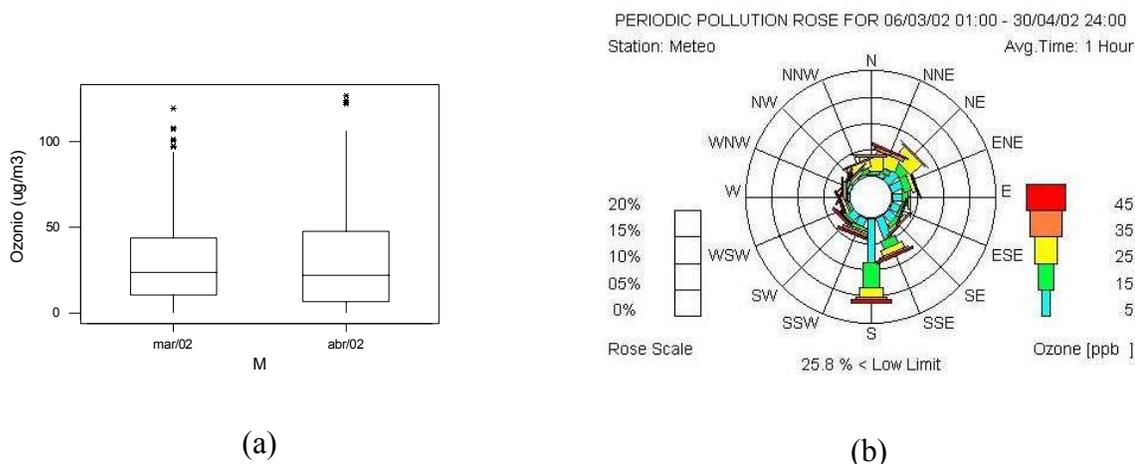


Figura 3.75 - (a) Box-plots das concentrações médias horárias de O₃ (µg/m³) – Março e abril de 2002 (b) Rosa das poluições

Na figura 3.76 são apresentados os perfis de concentração de O₃ e NO₂ no dia 18/04/2002, dia com altas concentrações de O₃, superiores a 100 µg/m³ por aproximadamente 4 h, apesar do padrão não ter sido excedido. No mesmo dia houve também ultrapassagem de padrão secundário de NO₂, com concentração horária igual a 236 µg/m³ às 7 h, horário normalmente que apresenta as piores condições para dispersão. Observa-se, portanto, que as elevadas concentrações de NO₂ entre 1h e 8 h deram origem às elevadas concentrações de O₃ a partir das 11 h.

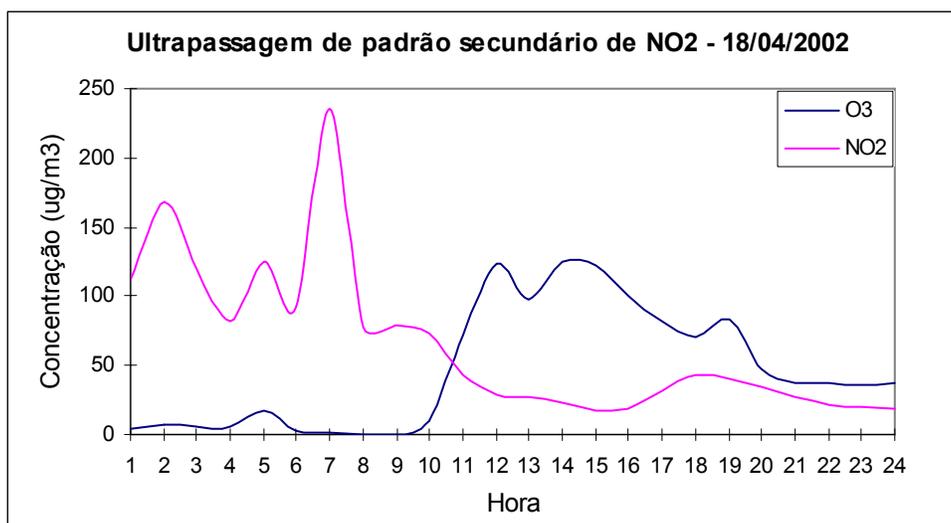


Figura 3.76 - Concentrações de O₃ e NO₂ (µg/m³) - 18/04/2001

3.5.4.1.6 Gás sulfídrico

Os valores das concentrações de H₂S foram muito baixos durante o monitoramento no Parque Brasil 500, com média igual a 0,4 ppb, e valor máximo igual a 12 ppb, conforme apresentado na figura 3.77.

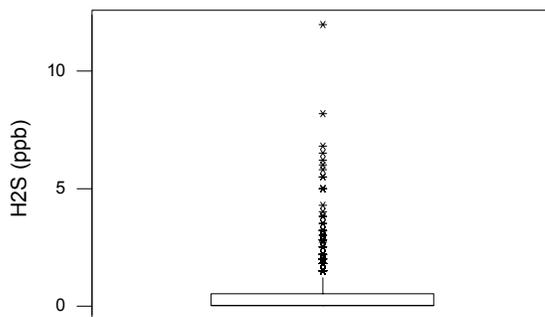


Figura 3.77 - *Box-plot* das concentrações médias horárias de H₂S no Parque Brasil 500 (ppb)

3.5.4.1.7 Hidrocarbonetos não-metano

A concentração média de hidrocarbonetos não-metano no período de monitoramento no CPQBA foi igual a 0,036 ppm. O valor máximo encontrado foi 2,9 ppm (figura 3.78) e ocorreu ao mesmo tempo em que foi observada a maior concentração horária de CO (4,1 ppm). Este evento de altas concentrações de HCNM e CO está associado a um dia em que foi realizada uma corrida de *motocross* nas imediações do Parque Brasil 500. As emissões decorrentes da queima de gasolina impactaram na qualidade do ar neste dia.

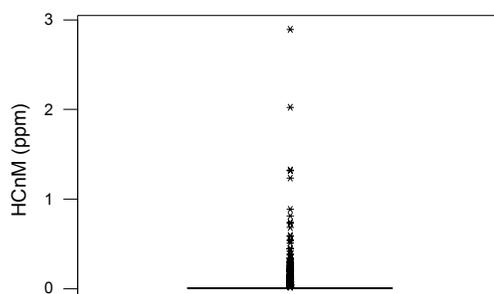


Figura 3.78 - *Box-plot* das concentrações médias horárias de H₂S no Parque Brasil 500 (ppb)

3.5.5 Monitoramento em Cosmópolis

O período de monitoramento em Cosmópolis foi de 09/05 a 31/07/2002, o que resultou em um total de 84 dias.

A temperatura média no período foi igual a 18,9°C, com máxima igual a 30,6°C e mínima igual a 5,3°C.

A figura 3.79 apresenta a rosa dos ventos para o período de monitoramento em Cosmópolis. Nota-se que, predominantemente, os ventos são provenientes de sul e leste-sudeste, o que significa que sopram de Paulínia para Cosmópolis. Entre Paulínia e Cosmópolis está localizada a refinaria REPLAN portanto, devido à direção predominante dos ventos, há a possibilidade de que a pluma de poluentes da refinaria atinja Cosmópolis. Durante o período de monitoramento em apenas 16,7% das situações houve a ocorrência de calmaria.

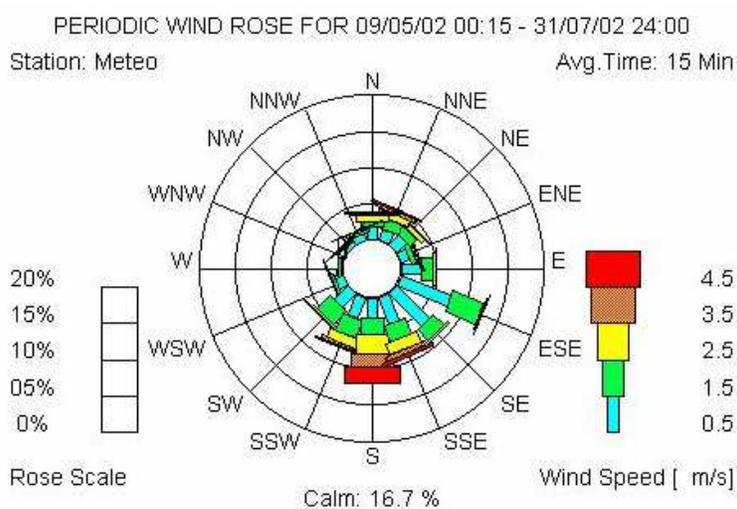


Figura 3.79 – Rosa dos ventos para o período de monitoramento em Cosmópolis

3.5.5.1 Concentração de poluentes em Cosmópolis

3.5.5.1.1 Partículas inaláveis

Durante o monitoramento em Cosmópolis a média das concentrações diárias de partículas inaláveis foi igual a $44,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e a mediana foi igual a $42,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Nestes dados dois *outliers* foram identificados, com concentrações iguais a 96 e $92,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Apesar da média elevada, neste local não houve ultrapassagem do padrão de qualidade do ar para MP10, conforme pode ser observado na figura 3.80. O monitoramento em Cosmópolis foi realizado em um período com temperaturas mais baixas e, portanto, piores condições de dispersão; também esta é a época do ano que apresenta aumento no número de queimadas. Estes dois fatores associados contribuem para os valores elevados de MP10.

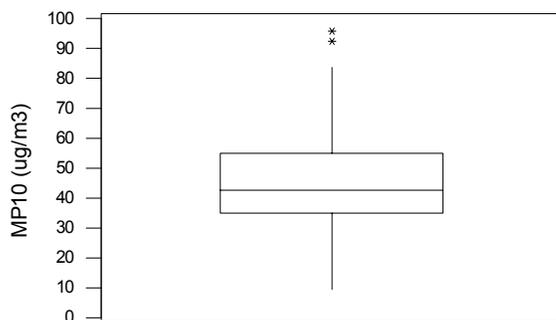


Figura 3.80 - *Box-plot* das concentrações médias diárias de MP10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) – Cosmópolis

A figura 3.81 apresenta os *box-plots* das concentrações médias diárias de MP10 nos meses de maio a julho de 2002. Nota-se um aumento das concentrações ao longo do período, sendo que a média de julho ($57,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$) foi aproximadamente o dobro da média de maio ($30,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

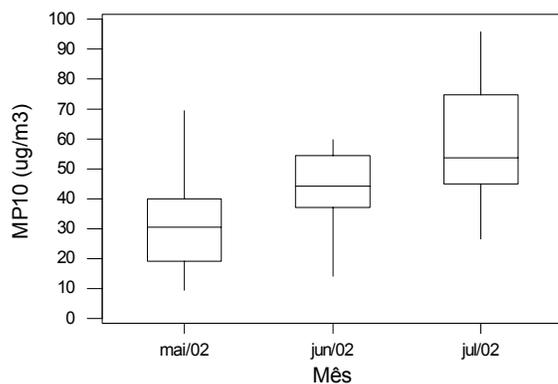


Figura 3.81 - *Box-plots* das concentrações médias diárias de MP10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) – Maio a julho de 2002

3.5.5.1.2 Dióxido de enxofre

A figura 3.82 apresenta as concentrações médias diárias de SO_2 no período de monitoramento em Cosmópolis. Nota-se que em nenhuma ocasião ocorreu ultrapassagem do padrão de qualidade do ar; a média do período foi igual a $6,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, a mediana foi igual a $3,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e o valor máximo encontrado foi $41,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Em alguns dias são observadas concentrações mais elevadas (representadas pelos *outliers* na figura 3.82), as quais podem ser decorrentes da influência das emissões do parque industrial de Paulínia, associadas às condições meteorológicas.

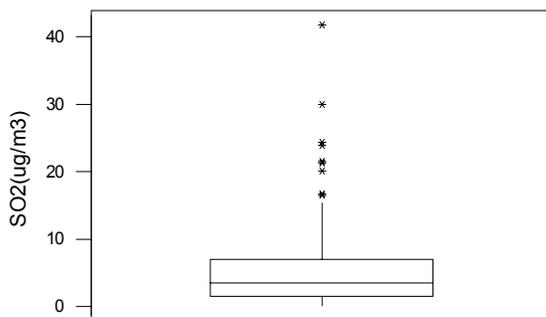


Figura 3.82 – *Box-plot* das concentrações médias diárias de SO₂ (µg/m³) – Cosmópolis

A figura 3.83 apresenta os *box-plots* para as concentrações diárias de SO₂ nos meses de maio a julho de 2002. Nota-se que as medianas são muito próximas e que o número de *outliers* foi igual em todos os meses.

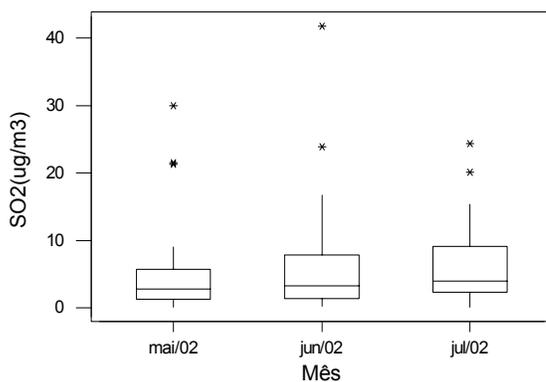


Figura 3.83 - *Box-plots* das concentrações médias diárias de SO₂ (µg/m³) – Maio a julho de 2002

Em relação às médias horárias de SO₂ nota-se na figura 3.84 (a) que os valores foram inferiores aos encontrados nos demais locais de monitoramento (João Aranha, CPQBA e Parque Brasil 500), sendo que o máximo valor horário (134 µg/m³), observado

em maio, está abaixo do padrão horário da OMS para qualidade do ar ($350 \mu\text{g}/\text{m}^3$). A rosa das poluições indica que as concentrações mais elevadas de SO_2 estão associadas a ventos de sul, o que implica em influência das emissões industriais de SO_2 de Paulínia (incluindo-se a refinaria) em Cosmópolis.

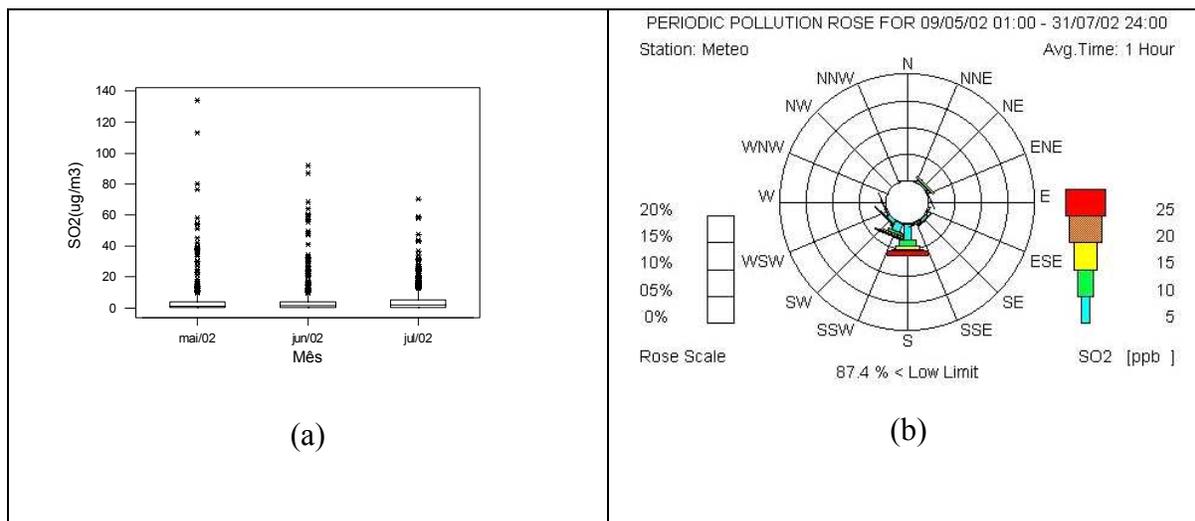


Figura 3.84 – (a) *Box-plots* das concentrações médias horárias de SO_2 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) – Maio a julho de 2002 (b) Rosa das poluições

3.5.5.1.3 Dióxido de nitrogênio

No período de monitoramento em Cosmópolis não foi verificada ultrapassagem do padrão de qualidade do ar para NO_2 , conforme apresentado na figura 3.85. A média das concentrações horárias de NO_2 foi igual a $25,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$, a mediana foi igual a $21,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, enquanto o valor máximo encontrado foi igual a $115,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. No mês de julho o equipamento apresentou problemas e, portanto, os dados da figura 3.85 são referentes apenas aos meses de maio e junho.

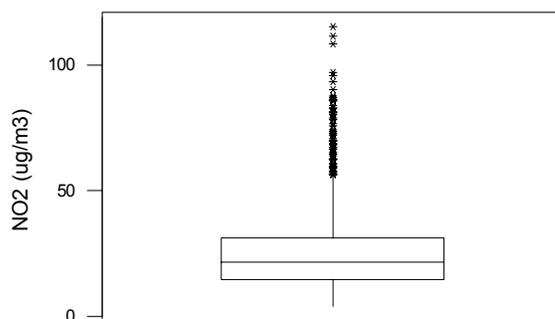


Figura 3.85 - Box-plot das concentrações médias horárias de NO₂ (µg/m³) - Cosmópolis

A figura 3.86 (a) apresenta os *box-plots* das concentrações horárias de NO₂ para os meses de maio e junho de 2002. Nota-se que as medianas e as distribuições são muito similares nos dois meses e que foram observadas concentrações elevadas em ambos. Na figura 3.86 (b) é apresentada a rosa das poluições de NO₂ para o período de monitoramento. As concentrações mais elevadas de NO₂ (superiores a 45 ppb) não estão associadas à uma direção específica, não indicando assim a influência de fontes específicas de NO_x.

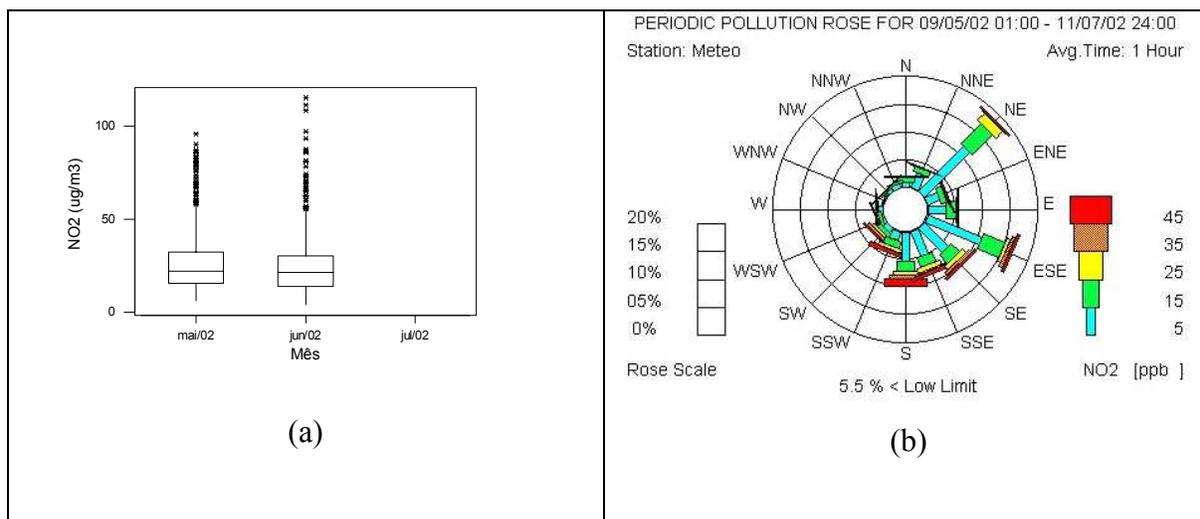


Figura 3.86 - (a) *Box-plots* das concentrações médias horárias de NO₂ (µg/m³) – Maio e junho de 2002 (b) Rosa das poluições

3.5.5.1.4 Monóxido de carbono

Durante o monitoramento em Cosmópolis não houve ultrapassagem do padrão (1h e 8h) de qualidade do ar para CO. A figura 3.87 apresenta as concentrações horárias de CO no período na forma de *box-plot*. A máxima concentração de CO foi igual a 2,3 ppm, a média foi igual a 0,38 ppm e a mediana foi igual a 0,30 ppm, o que indica ausência de forte influência de fontes veiculares ou industriais neste local.

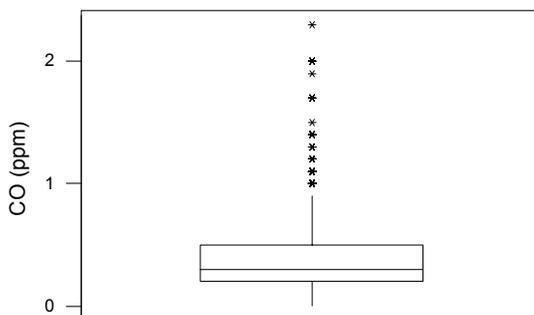


Figura 3.87- *Box-plot* das concentrações médias horárias de CO (ppm) – Cosmópolis

Na figura 3.88 são apresentados os *box-plots* das concentrações horárias de CO nos meses de maio a julho de 2002. Em julho os valores são ligeiramente superiores devido às temperaturas mais baixas, o que pode implicar em maior número de situações com combustão incompleta e aumento das emissões de CO. Não foram observadas relações entre as concentrações mais elevadas e uma direção específica de vento e, devido a isto, a rosa das poluições para CO em Cosmópolis não é apresentada.

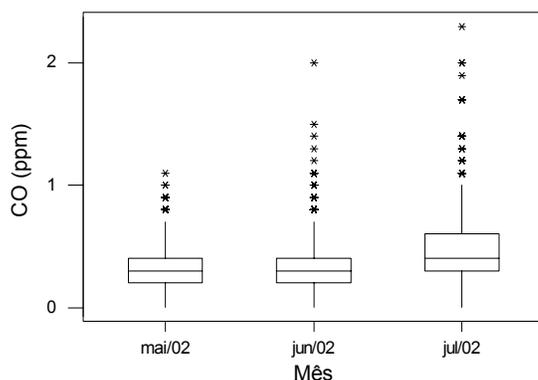


Figura 3.88 - *Box-plots* das concentrações médias horárias de CO (ppm) – Maio a julho de 2002

3.5.5.1.5 Ozônio

Não houve ultrapassagem do padrão de qualidade do ar para O₃ durante o período de monitoramento em Cosmópolis, conforme pode ser visualizado na figura 3.89. A maior concentração de O₃ no período foi igual a 144 µg/m³, a média das concentrações horária foi igual a 24,6 µg/m³ e a mediana foi igual a 17,5 µg/m³.

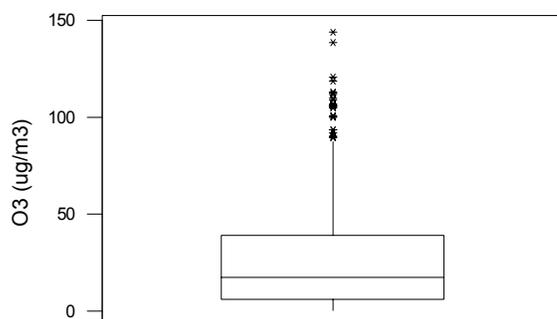


Figura 3.89- *Box-plot* das concentrações médias horárias de O₃ (µg/m³) - Cosmópolis

Na figura 3.90 (a) são apresentados os *box-plots* para as concentrações de O₃ nos meses de maio a julho. Observa-se que em julho as concentrações foram ligeiramente superiores às dos demais meses, e isto pode ser associado às piores condições de dispersão

dos precursores de ozônio neste mês, conforme comentado anteriormente. Segundo apresentado na rosa das poluições (figura 3.90 (b)), as concentrações mais elevadas de O₃ não estão associadas à uma direção específica. Portanto não há uma região que contribua mais para a ocorrência de concentrações elevadas de O₃, na forma de transporte de massas de ar poluídas da região (com O₃ já formado ou em formação) para Cosmópolis.

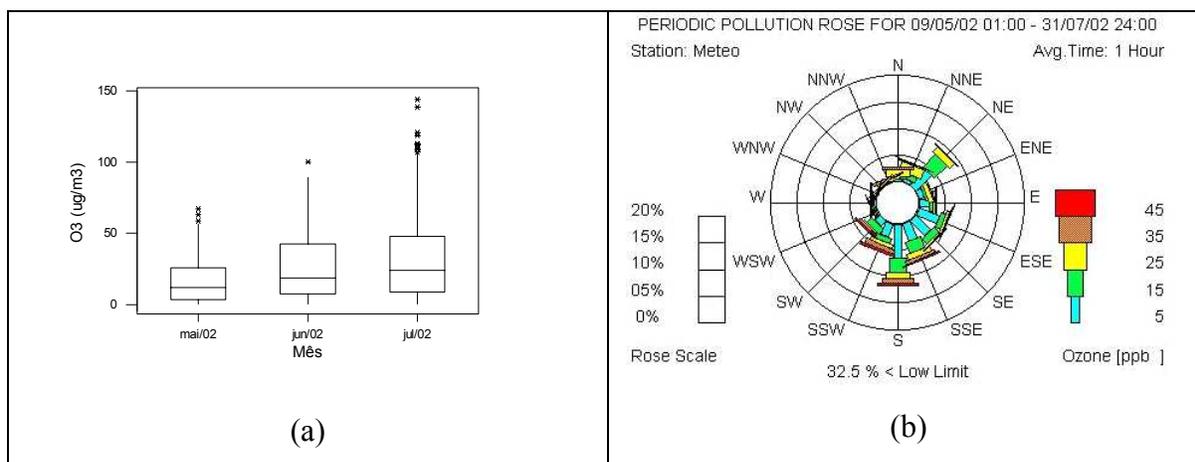


Figura 3.90- (a) *Box-plots* das concentrações médias horárias de O₃ (µg/m³) – Maio a julho de 2002 (b) Rosa das poluições

3.5.5.1.6 Gás sulfídrico

Na figura 3.91 são apresentados os *box-plots* das concentrações horárias de H₂S no período de maio a julho de 2002. De maneira geral este poluente estava presente em baixas concentrações no local: a média do período foi igual a 0,37 ppb e o valor máximo encontrado foi 31,8 ppb. A maior parte do *outliers* da figura 3.91 (concentrações superiores a 10 ppb) é referente a apenas um dia, 15/06/2002, quando foram observadas elevadas concentrações por aproximadamente 5 h, com início às 19 h. Não é possível identificar a causa deste evento, mas a direção do vento durante este período era a direção sul, o que indica uma possível influência de Paulínia e/ou da refinaria em Cosmópolis.

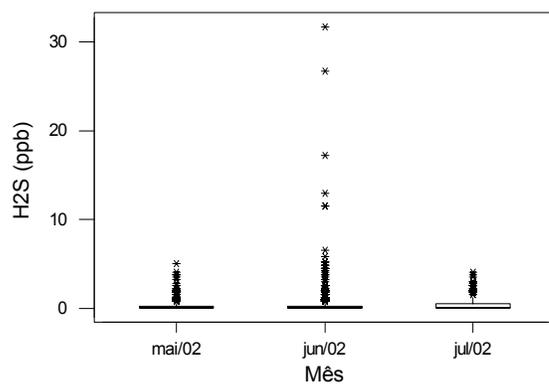


Figura 3.91- *Box-plot* das concentrações horárias de H₂S (ppb) – Cosmópolis

3.5.5.1.7 Hidrocarbonetos não-metano

Por apenas 15 dias o monitor de hidrocarbonetos esteve em operação em Cosmópolis. A média das concentrações horárias de hidrocarbonetos não-metano foi igual a 0,23 ppm, a mediana igual 0,17 ppm e máxima concentração foi igual a 1,46 ppm.

3.5.6 Variação espacial dos poluentes em Paulínia e região.

Neste item é apresentada uma comparação entre os dados de qualidade do ar da região central de Paulínia e os dados obtidos neste trabalho, nos diferentes locais monitorados.

Anteriormente à realização deste a CETESB já realizava o monitoramento da qualidade do ar em Paulínia por determinados períodos, por meio de sua estação móvel de monitoramento (CETESB (1999)). A partir de 2000 foi instalada uma estação fixa na região central do município, a qual monitora continuamente o ar do município. Desde então esta estação passou a integrar a rede de monitoramento de qualidade do ar da CETESB, no estado de São Paulo, e será aqui referenciada como Paulínia – Centro.

Dados obtidos pela CETESB em Paulínia, na região central, foram utilizados para efeitos de comparação com os dados obtidos neste trabalho, visando a análise em relação à variação espacial dos poluentes na região. Durante o período de monitoramento na Unicamp (março a outubro de 2000) não será feita a comparação porque neste período a CETESB não monitorou todos os poluentes continuamente na região central.

Primeiramente os dados são apresentados em relação às médias de cada poluente nos períodos dos monitoramentos realizados neste trabalho (tabela 3.1), que são chamados de campanhas, para facilitar a referência aos mesmos. Em seguida é feita uma comparação entre a qualidade do ar na região central de Paulínia e o local monitorado neste trabalho (em cada campanha) quanto à ultrapassagem dos padrões de qualidade do ar.

As tabelas são um resumo dos dados obtidos neste monitoramento, uma vez que os mesmos já foram apresentados e discutidos. Quanto aos dados obtidos pela CETESB eles permitem que se avalie quais são os poluentes com concentrações mais elevadas, em cada local, durante o período da respectiva campanha. As campanhas não podem ser comparadas entre si porque foram realizadas sob diferentes condições meteorológicas, as quais influenciam fortemente a dispersão e diluição dos poluentes na atmosfera.

Em relação à campanha A, a média de ozônio em Paulínia – Centro foi o dobro da obtida no João Aranha; a média de NO_x em Paulínia – Centro foi três vezes o valor observado no João Aranha e a média de CO em Paulínia – Centro foi o dobro da observada no João Aranha, apesar de em ambos os locais as concentrações terem sido baixas em relação ao

padrão de 35 ppm para 1h. Quanto a SO₂ e MP10 os valores podem ser considerados similares em ambos os locais. A influência das fontes industriais ajuda na explicação dos valores similares de SO₂, uma vez que ambos estão localizados a jusante (*downwind*) da área industrial, em relação à direção predominante do vento. MP10 pode estar associado à influência das fontes antrópicas (industriais, veiculares e queima de biomassa) e partículas de solo e pelos resultados obtidos, aparentemente não há uma fonte específica de emissão de partículas que exerça maior influência em um dos dois locais. Ozônio é um produto de reações fotoquímicas e as diferenças nas concentrações de ambos os locais podem ser atribuídas a diferentes fatores: condições meteorológicas, topografia do local e concentração de seus precursores.

A estação da CETESB em Paulínia é localizada nas proximidades de um vale, no qual escoia o rio Atibaia. Os óxidos de nitrogênio (NO_x) em Paulínia são provenientes das emissões industriais do município e das emissões veiculares da área urbana da cidade e, possivelmente, de Campinas; as fontes de emissão de COV em Paulínia são industriais e veiculares. Na região do vale do rio Atibaia as condições de estagnação são maiores, o que cria condições para um acúmulo de NO (NO em Paulínia – Centro foi três vezes superior que no João Aranha) e COV. Este NO pode ser convertido a NO₂ por meio dos COV sem o consumo de moléculas de ozônio (Eq. 2.9), permitindo assim o acúmulo de ozônio (SEINFELD (1989)). Uma outra hipótese é que as plumas de NO, provenientes de diferentes indústrias, atuem como sorvedouros de O₃ entre a região central e o João Aranha. Também o fato do bairro João Aranha estar localizado em uma altitude superior à da região central, é provável que o mesmo não apresente condições topográficas que permitam áreas de estagnação de massas de ar. Convém ressaltar que tanto Paulínia – Centro como o João Aranha recebem influência das massas de ar provenientes de Campinas, as quais contribuem para as concentrações de ozônio nestes locais, mas possivelmente de maneira diferente.

A comparação entre Paulínia – Centro e o CPQBA (campanha B, tabela 3.1), forneceu informações interessantes sobre alguns poluentes: a concentração de SO₂ obtida em Paulínia – Centro foi o dobro da obtida no CPQBA, o que é um forte indicativo da influência das emissões industriais de SO₂ em Paulínia, uma vez que o CPQBA é localizado a montante (*upwind*) de Paulínia e apresentou concentrações mais baixas. As concentrações de O₃ foram similares nos dois locais (a média em Paulínia – Centro foi 33%

superior), o que pode ser um indicativo de que massas de ar provenientes de outras regiões, contendo os precursores de ozônio (p.e. devido às emissões veiculares de Campinas) influenciem na concentração de O_3 em Paulínia, especialmente em locais a montante da região central (considerando-se como predominante a velocidade do vento com direção sudeste).

As concentrações médias em Paulínia – Centro e no Parque Brasil 500 (campanha C – tabela 3.1) foram muito similares pois, para a maioria dos poluentes, os valores na região central foram aproximadamente 30% superiores aos do Parque Brasil 500 (exceto CO, que foi o dobro, e NO_2 , que foi 25 % inferior). Estes resultados, aliados à proximidade dos dois locais, indicam que ambos estão sob a influência das mesmas fontes. Porém, devido ao curto período de monitoramento, esta afirmação não pode ser considerada válida para diferentes condições meteorológicas, características de outras épocas do ano.

A comparação entre Paulínia – Centro e Cosmópolis (campanha D – tabela 3.1) mostra que a maior diferença entre os dois locais foi em relação à SO_2 : a concentração em Paulínia – Centro foi quatro vezes superior à concentração de SO_2 em Cosmópolis, o que indica que as plumas industriais de SO_2 não exercem influência sobre Cosmópolis, ou então que esta influência não foi observado durante os três meses de monitoramento em Cosmópolis. Quanto a ozônio, os valores das concentrações médias foram muito próximos, mas conforme comentado anteriormente, acredita-se que nos dois locais ocorram diferentes mecanismos de formação, consumo e transporte de O_3 . O valor da concentração média de NO em Cosmópolis foi menos da metade da obtida em Paulínia – Centro e é provável que isto se deva à distância de Cosmópolis das fontes industriais e à menor frota automotiva deste município.

Tabela 3.1 - Estatística descritiva das concentrações dos poluentes monitorados

<i>Campanha A: Novembro de 2000 a setembro de 2001</i>				
	Paulínia – Centro		João Aranha	
Poluente	Média ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	D.P. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Média ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	D.P. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
NO (1h)	15,7	32,3	5,9	21,3
NO ₂ (1h)	29,2	19,6	30,5	20,8
O ₃ (1h)	45,6	33,6	23,9	23,1
MP ₁₀ (24h)	45,7	22,7	38,4	22,9
SO ₂ (24h)	20,5	10,1	14,0	10,6
CO (1h)	0,67*	0,54*	0,34*	0,23*
<i>Campanha B: Outubro de 2001 a fevereiro de 2002</i>				
	Paulínia – Centro		CPQBA	
Poluente	Média ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	D.P. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Média ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	D.P. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
NO (1h)	6,3	13,5	6,7	11,8
NO ₂ (1h)	21,1	14,3	17,7	12,4
O ₃ (1h)	46,5	31,3	34,7	27,6
MP ₁₀ (24h)	30,9	13,5	22,4	12,0
SO ₂ (24h)	18,1	9,6	9,1	11,5
CO (1h)	0,47*	0,2*	0,23*	0,13*
<i>Campanha C: Março e abril de 2002</i>				
	Paulínia – Centro		Parque Brasil 500	
Poluente	Média ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	D.P. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Média ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	D.P. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
NO (1h)	14,1	31,7	10,0	22,1
NO ₂ (1h)	22,0	16,9	29,6	25,0
O ₃ (1h)	37,4	33,1	28,9	24,5
MP ₁₀ (24h)	41,4	15,9	35,2	18,3
SO ₂ (24h)	23,4	14,3	17,8	12,5
CO (1h)	0,66*	0,32*	0,34*	0,25*
<i>Campanha D: Maio a julho de 2002</i>				
	Paulínia – Centro		Cosmópolis	
Poluente	Média ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	D.P. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Média ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	D.P. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
NO (1h)	24,6	36,7	10,7	11,3
NO ₂ (1h)	19,2	12,3	25,6	16,5
O ₃ (1h)	22,6	29,4	24,6	22,8
MP ₁₀ (24h)	41,4	15,9	44,8	18,1
SO ₂ (24h)	23,4	14,3	6,1	7,7
CO (1h)	0,75	0,51	0,30*	0,27*

D.P.: desvio padrão

*: medidas de CO em ppm

3.5.6.1 Paulínia – Centro x Bairro João Aranha

Conforme apresentado na tabela 3.2, considerando-se os padrões primário e secundário de qualidade do ar para os poluentes O₃, NO₂, CO, SO₂ e MP₁₀, apenas O₃ foi o responsável pela ultrapassagem de padrão de qualidade do ar neste período, tanto em Paulínia – Centro como no bairro João Aranha.

O maior número de eventos ocorreu em Paulínia – Centro, com ultrapassagem do padrão em 4,8% dos dias monitorados. Em apenas um dia (12/04/2001) os eventos de ultrapassagem ocorreram em ambos os locais, tendo sido observado às 13 h em Paulínia – Centro e às 19 h no bairro João Aranha. Neste dia a velocidade do vento era predominantemente de sudeste, o que indica transporte de massas de ar poluídas da região central para o João Aranha, ou até mesmo de Campinas para a região central de Paulínia e para o João Aranha.

Tabela 3.2 – Número de dias (porcentagem do período) com ultrapassagem dos padrões de qualidade do ar – Novembro de 2000 a setembro de 2001

Local	Poluente				
	O ₃ (padrão primário)	NO ₂	CO	SO ₂	MP ₁₀
Paulínia – Centro	16 (4,8%)	-	-	-	-
Bairro João Aranha	2 (0,6%)	-	-	-	-

3.5.6.2 Paulínia – Centro x CPQBA

Em Paulínia – Centro em 5 dias (3,3% do período) o padrão de qualidade do ar para O₃ foi ultrapassado enquanto no CPQBA o padrão de ozônio foi ultrapassado em 3 dias (2% do período), conforme tabela 3.3. Nos dias de ultrapassagem do padrão no CPQBA (12/10/2001, 31/10/2001 e 03/01/2001) ocorreram também ultrapassagens do padrão em Paulínia – Centro, aproximadamente no mesmo horário.

O padrão secundário de qualidade do ar para SO₂ (100 µg/m³ - média diária) foi excedido no CPQBA no dia 01/12/2001 e nenhuma ocorrência deste tipo foi observada em Paulínia – Centro.

Tabela 3.3 – Número de dias (porcentagem do período) com ultrapassagem dos padrões de qualidade do ar – Outubro de 2001 a fevereiro de 2002

Local	Poluente				
	O ₃ (padrão primário)	NO ₂	CO	SO ₂ (padrão secundário)	MP ₁₀
Paulínia – Centro	5 (3,3%)	-	-	-	-
CPQBA	3 (2%)	-	-	1 (0,6%)	-

3.5.6.3 Paulínia – Centro x Parque Brasil 500

Conforme apresentado na tabela 3.4, em 3 dias (4,9 % do período) ozônio teve seu padrão de qualidade do ar ultrapassado em Paulínia – Centro.

No Parque Brasil 500 em 2 dias (3,3% do período) foram observadas concentrações de NO₂ superiores ao padrão secundário de qualidade do ar (190 µg/m³).

Tabela 3.4 – Número de dias (porcentagem do período) com ultrapassagem dos padrões de qualidade do ar – Março e abril de 2002

Local	Poluente				
	O ₃ (padrão primário)	NO ₂ (padrão secundário)	CO	SO ₂	MP ₁₀
Paulínia – Centro	3 (4,9%)	-	-	-	-
Parque Brasil 500	-	2 (3,3%)	-	-	-

3.5.6.4 Paulínia – Centro x Cosmópolis

Em Paulínia – Centro em 2 dias (2% do período) houve ultrapassagem do padrão de qualidade do ar para ozônio. Em Cosmópolis não foram observadas ultrapassagens dos padrões de qualidade do ar para nenhum dos poluentes monitorados, apesar do monitoramento ter sido realizado durante parte do outono e do inverno, com piores condições para dispersão.

Tabela 3.5 – Número de dias (porcentagem do período) com ultrapassagem dos padrões de qualidade do ar – Maio a julho de 2002

Local	Poluente				
	O ₃ (padrão primário)	NO ₂	CO	SO ₂	MP ₁₀
Paulínia – Centro	2 (2%)	-	-	-	-
Cosmópolis	-	-	-	-	-

Em relação às tabelas 3.2 a 3.5, considerando-se as médias de curta duração (1h ou 24h) e os padrões de qualidade do ar da legislação CONAMA (BRASIL (1990)), verifica-se que ozônio é um problema em Paulínia e região, uma vez que a ultrapassagem de seu padrão foi observada em diferentes locais e em diferentes épocas do ano. Em relação a SO₂ e NO₂, apenas os padrões secundários de qualidade do ar foram ultrapassados: o padrão diário de SO₂ foi ultrapassado no CPQBA uma vez, enquanto o padrão horário de NO₂ foi ultrapassado no Parque Brasil 500 três vezes (dois dias). Estes poluentes deveriam, portanto, ser monitorados por um maior período nos respectivos locais, de forma a verificar se estas ocorrências se repetem e se os padrões primários destes poluentes seriam ultrapassados.

Quanto às médias anuais, estas foram obtidas para as concentrações de SO₂, MP₁₀ e NO₂ na estação da CETESB (Paulínia – Centro) durante o ano de 2001, para comparação com os padrões anuais de qualidade do ar da legislação CONAMA. Os valores são apresentados na tabela 3.6. Nota-se que a concentração média anual para NO₂ foi baixa e, segundo legislação CONAMA, não implica em danos ao meio ambiente e às pessoas. A média anual de MP₁₀ foi igual a 90% de seu padrão, o que significa um problema em potencial. Com relação à média anual de SO₂, o valor obtido em Paulínia é apenas 50% do padrão secundário de qualidade do ar para este poluente, porém corresponde ao maior valor encontrado nas cidades do interior do estado de São Paulo (CETESB (2002)).

Tabela 3.6- Resultados do monitoramento em Paulínia – Centro em 2001 e padrões da legislação CONAMA

Poluente	Paulínia – Centro Média aritmética anual ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CONAMA Média aritmética anual ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
		Primário	Secundário
NO ₂	28	100	100
PM ₁₀	44,6	50	50
SO ₂	20,6	80	40

3.6 Conclusões

Em relação aos dados obtidos neste trabalho, por meio do monitoramento em 5 diferentes locais, as principais conclusões são:

- O padrão de qualidade do ar para ozônio foi ultrapassado durante o monitoramento na Unicamp, no bairro João Aranha e no CPQBA. Não foi observada alguma direção específica que pudesse associar as elevadas concentrações de ozônio a uma determinada região de origem. Cada um dos dias com eventos de ultrapassagem foi analisado em função das concentrações de NO₂ e O₃ e notou-se ausência de um padrão para o horário de ocorrência da ultrapassagem e para o valor da concentração de NO₂.
- O padrão secundário de qualidade do ar para NO₂ foi ultrapassado em dois dias (três vezes) no Parque Brasil 500. Eventos de concentração mais elevada de NO₂ estavam associados a ventos provenientes da região industrial, em todos os locais (exceto na Unicamp, onde não foi possível a utilização da rosa das poluições).
- As concentrações de CO estavam muito abaixo do padrão de qualidade do ar em todos os locais monitorados e não estavam associadas a nenhuma direção específica.
- Apenas no CPQBA foi observada uma ultrapassagem do padrão secundário de SO₂, sendo que no dia deste evento a direção do vento era proveniente da região industrial localizada nas proximidades do local de monitoramento. Apesar da legislação nacional não apresentar padrões de qualidade do ar de curta duração para SO₂, baseando-se no padrão horário de 350 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ da Organização Mundial de Saúde, houve ultrapassagem deste no bairro João Aranha, no CPQBA e no Parque Brasil 500.

- Não houve ultrapassagem do padrão de MP_{10} em nenhuma ocasião e as maiores médias diárias foram observadas no bairro João Aranha (valor máximo igual a $129 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

- Os maiores valores de H_2S foram observados no bairro João Aranha, sendo que em Cosmópolis também foram identificados valores elevados, porém estes ocorreram em um mesmo dia. Em geral, as elevadas concentração estavam associadas à região industrial, no monitoramento no João Aranha, e à Paulínia como um todo (área urbana e industrial), no monitoramento em Cosmópolis.

- Não é possível estabelecer um padrão de comportamento de hidrocarbonetos não-metanos devido à não continuidade do monitoramento nos diferentes locais.

Quanto aos dados obtidos pela CETESB, em sua estação na região central de Paulínia, apenas foram observadas ultrapassagens do padrão de qualidade do ar para ozônio; porém estas ocorreram muitas vezes (em geral em 5% do período) entre março de 2000 e julho de 2002.

Comparando-se as médias das concentrações de curta duração (1 h para NO_2 , O_3 e CO e 24 h para SO_2 e MP_{10}) obtidas em cada local monitorado neste trabalho e as obtidas na região central de Paulínia, durante o mesmo período (tabela 3.1), nota-se que as concentrações dos poluentes na região central, em geral, são superiores ou iguais às dos locais monitorados neste trabalho. As exceções foram observadas para NO_2 no Parque Brasil 500 e em Cosmópolis e MP_{10} em Cosmópolis.

As concentrações de longo período, isto é, as médias anuais, obtidas para o ano de 2001 na região central de Paulínia indicam que MP_{10} apresenta o maior potencial de ter sua média anual ultrapassada, uma vez que em 2001 a média foi igual a $44,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Além dos danos causados por partículas inaláveis ao meio ambiente, à saúde humana e aos materiais, há também os efeitos causados ao clima. A presença de altas concentrações de partículas na atmosfera afeta o albedo: elas podem espalhar ou absorver a radiação solar em função de sua composição (IPCC (2001)), contribuindo assim para o esfriamento ou aquecimento da atmosfera. Em determinados locais este poluente apresenta-se em concentrações mais elevadas que em outros, sendo, portanto, um problema “local”, que deveria ser melhor avaliado.

Apesar de NO_2 estar presente em baixas concentrações, ele é um precursor de O_3 , sendo este, portanto, o maior problema associado à presença do mesmo em Paulínia e região. Nos locais com concentração mais elevada, maior atenção deveria ser dada ao mesmo.

A média anual de SO_2 ($20,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$) foi igual a 50% do padrão secundário, mas sua presença implica em conseqüências indiretas. SO_2 é oxidado na atmosfera a SO_4^{-2} , que pode reagir na atmosfera com amônio, proveniente das emissões de amônia, formando assim sulfato de amônio, aumentando a concentração de partículas. Também, na presença de chuva, SO_4^{-2} forma H_2SO_4 , o que resulta na deposição ácida, que causa danos ao meio ambiente (SEINFELD e PANDIS (1998)). Há ainda o problema de concentrações elevadas de SO_2 de curta duração (15 minutos ou 1 hora) em vários locais. Com base nestas observações, SO_2 deveria ser considerado como um poluente que merece atenção em Paulínia e região, o qual está relacionado principalmente às emissões industriais, devido à queima de combustível fóssil ou como emissão de processo produtivo.

4 Chuva ácida

4.1 Introdução

Neste capítulo são apresentados e discutidos alguns aspectos relativos à chuva ácida, tais como formação, impactos ao meio ambiente e ocorrência no Brasil e em diferentes locais do mundo. Os resultados apresentados são os valores de pH médio volumétrico, obtidos durante a monitoramento em quatro diferentes locais: Unicamp, Bairro João Aranha, CPQBA e Parque Brasil 500. Para amostras coletadas no Bairro João Aranha e no Parque Brasil 500 são apresentados os resultados da especiação de íons, obtidos por meio de cromatografia iônica.

4.2 Revisão da Literatura sobre Chuva Ácida

4.2.1 Deposição Ácida

Em locais com grande número de fontes antrópicas (veiculares, industriais ou outras) há uma emissão concentrada de poluentes sobre a região. Devido ao fato da atmosfera ser um meio oxidante, alguns destes poluentes, como SO_2 e NO_x , depois de emitidos oxidam-se a sulfato e nitrato, por meio de processos que ocorrem na fase gasosa e aquosa e que envolvem, na maior parte deles, os radicais hidroxila. A remoção de sulfato e nitrato pela água de chuva resulta na chuva ácida.

Porém, tão importante como os efeitos da chuva ácida são os efeitos da deposição ácida e estes devem ser também considerados numa avaliação de impactos de poluentes sobre uma região. Os principais elementos que fazem parte da deposição ácida são (SEINFELD E PANDIS (1998)):

- Chuva ácida;
- Deposição seca de vapor ácido e partículas ácidas;
- Outras formas de remoção úmida como *fogs* ácidos, interceptação de nuvens etc.

Muitos dos efeitos atribuídos à chuva ácida são, na maioria das vezes, resultantes da deposição úmida e seca.

Uma questão bastante comum é a com relação ao estabelecimento do valor de pH abaixo do qual pode-se atribuir a denominação “ácida” para as águas de chuva. O pH natural das águas de chuva é considerado como 5,6 em função do equilíbrio com a concentração de CO₂ (350 ppm, em média) na atmosfera (DAVIS E CORNWELL (1991)). Porém, medidas de precipitação sobre oceanos, em áreas remotas, demonstraram que nestes locais os valores de pH são extremamente ácidos. Portanto, afirmar de maneira generalizada que pH menor que 5,6 é indicativo de atividades antrópicas pode levar a um grande erro. KEENE *et al.* (1983) concluíram que ácidos orgânicos, principalmente fórmico e acético, podem apresentar uma função importante no abaixamento do pH em áreas remotas. Segundo SEINFELD E PANDIS (1998), é razoável considerar ocorrência de chuva ácida quando o pH for inferior a 5.

A chuva ácida causa efeitos indesejáveis tais como danos aos rios e lagos, danos às florestas e vegetação e danos aos materiais e estruturas. Em cidades históricas, destaca-se ainda o efeito em esculturas e monumentos.

A quantidade de íons depositada em eventos de precipitação depende da quantidade de poluentes na atmosfera da região e adjacências e varia em função da velocidade e direção do vento, presença de nuvens e volume de precipitação, estado de mistura e reatividade química da atmosfera, entre outros. A concentração de poluentes na precipitação, em geral, é inversamente proporcional ao volume de precipitação, porém os demais fatores são bastante significantes.

4.2.2 Precipitação ácida no Brasil

Vários trabalhos têm sido desenvolvidos no Brasil com foco na precipitação ácida nos últimos anos. Alguns, além do interesse em determinar a qualidade da água de chuva da região, têm um objetivo mais específico, como, por exemplo, o desenvolvido por FLUES *et al.* (2002), que avaliaram os efeitos das emissões de uma usina termétrica na característica da chuva no Paraná.

Amostras de deposição úmida e deposição mista (úmida e seca) foram coletadas em Paulínia entre maio de 1993 e julho de 1994 pela CETESB (CETESB (1994)), no bairro João Aranha, por períodos seqüenciais de 7 dias. Foram analisados os íons F⁻, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄⁻², Ca⁺², Fe⁺³, NH₄⁺, Mg⁺², Na⁺ e K⁺ e foram medidos o pH e a condutividade das

amostras. O pH médio encontrado foi igual a 5,04, segundo os autores indicativo de uma leve acidez. Os íons encontrados em maiores concentrações foram NH_4^+ e SO_4^{-2} .

Amostras de deposição úmida foram coletadas por WILLIAMS *et al.* (1997) na região central da Amazônia, no Lago Calado, a 80 km a oeste de Manaus, no período de julho de 1989 a junho de 1990. Neste local, o pH foi igual a 4,8 e os ácidos orgânicos foram determinados como a causa principal da acidez. Segundo os autores, a queima de biomassa não influenciou, significativamente, as concentrações encontradas. Os aerossóis provenientes de fontes marítimas e biogênicas foram os principais responsáveis pela presença dos ácidos orgânicos nas amostras de chuva desta região.

MELLO (2001) estudou a precipitação química na Região Metropolitana do Rio de Janeiro entre setembro de 1988 e agosto de 1989. Os resultados indicaram que Na^+ e Cl^- foram os íons mais abundantes, os quais são provenientes do sal marinho. O pH médio encontrado foi igual a 4,77, sendo que na estação seca foi igual a 4,89 e na estação úmida foi igual a 4,70.

LARA *et al.* (2001) analisaram a composição química da água de chuva na Bacia do Rio Piracicaba. As amostras foram coletadas entre agosto de 1997 e julho de 1998 em Bragança Paulista, Campinas, Piracicaba e Santa Maria e o pH médio encontrado na região foi entre de 4,4 e 4,5. As amostras foram analisadas quanto à composição e as principais fontes de poluentes encontradas, por meio de análise fatorial, foram partículas de solo (Ca^{+2} e Mg^{+2}), queima de biomassa, principalmente cana-de-açúcar (K^+ e Cl^-), emissões industriais (H^+ associado a SO_4^{-2} e NO_3^-) e ácidos orgânicos (carbono orgânico dissolvido e H^+). Segundo os autores, o problema da chuva ácida, já observado na década de 80, ainda persiste na Bacia do Piracicaba.

O cenário da Bacia do Rio Piracicaba difere do cenário encontrado por MELLO (2001) no Rio de Janeiro. As características de industrialização e de uso e ocupação do solo destas duas regiões são bastante distintas e, além disto, o Rio de Janeiro encontra-se na costa e recebe grande influência do aerossol marinho. Porém, é interessante ressaltar que um fato comum aos dois trabalhos é a identificação de íons relacionados à queima de biomassa.

Há um pequeno número de trabalhos realizados sobre especificação de água de chuva em Campinas e região. No trabalho de LARA (2000), a água de chuva foi coletada

em Campinas, no Instituto Agrônômico, que é localizado à cerca de 15 km na direção sul das maiores indústrias de Paulínia. Seus resultados podem servir apenas como parâmetro para comparação com os resultados obtidos no presente trabalho, com amostragem realizada em Paulínia. Há uma forte influência meteorológica (velocidade e direção do vento) em análises deste tipo e a direção predominante do vento na região é a direção sudeste, o que implica em ventos que sopram de Campinas para Paulínia. Portanto, supõe-se que haja pouca influência das indústrias de Paulínia em Campinas, mas esta possibilidade não pode ser excluída. É provável que alguns elementos sejam comuns a ambas localidades, tais como os provenientes de queima de biomassa e os de ressuspensão de partículas do solo. Resultados obtidos em Campinas por LARA (2000) e avaliados por análise fatorial apresentaram como fontes atividades industriais e partículas do solo (SO_4^{-2} ; NO_3^- ; Ca^{+2} ; Mg^{+2} ; NH_4^+ , H^+); componentes carbonáceos (carbono orgânico dissolvido e carbono inorgânico dissolvido) e queima de biomassa (K^+ e Cl^-).

4.2.3 Precipitação em diferentes locais do mundo

Em Maracaibo (Venezuela), MORALES *et al.* (1998) analisaram ácidos orgânicos e inorgânicos na água de chuva, por meio de cromatografia iônica, e concluíram que aproximadamente 96% dos ácidos eram neutralizados por espécies alcalinas (não analisadas) como amônio, partículas provenientes do solo e óxidos e carbonatos metálicos (emissões de fábricas de cimento). O pH encontrado foi igual a 5,35.

Nos países asiáticos observa-se uma grande preocupação em relação à acidez da precipitação, uma vez que a industrialização crescente provoca um aumento no consumo de combustíveis fósseis, com subsequente aumento das emissões de poluentes, influenciando diretamente a característica da precipitação. SAXENA *et al.* (1996) estudaram a precipitação na cidade de Agra, na Índia, e verificaram que a precipitação na região era alcalina, com pH médio igual a 6,9. Correlações entre íons ácidos (NO_3^- e SO_4^{-2}) e cátions (NH_4^+ , Ca^{+2} e Mg^{+2}) indicaram que a acidez na região era neutralizada. A precipitação em Nova Déli, Índia, foi avaliada por KULSHRESTHA *et al.* (1996), que encontraram um pH médio superior a 5,6 em 82% das amostras de deposição úmida; atividades agrícolas (NH_4^+) e solo (Ca^{+2}) neutralizaram a acidez livre (SO_4^{-2}). A neutralização de ácidos,

principalmente por partículas do solo, foi também observada por TUNCEL E UNGOR (1996) em Ankara, na Turquia, local no qual o pH médio foi igual a 6,1.

SEQUEIRA E LAI (1998) analisaram a composição da água de chuva em Hong-Kong durante um período de 3 anos e as maiores concentrações foram encontradas para os íons Na^+ e Cl^- .

CHUNG *et al.* (1996) analisaram amostras de água de chuva coletadas em áreas remotas da Coréia e confirmaram, por meio de trajetórias de massas de ar, que as precipitações de natureza ácida estavam associadas ao transporte de longa distância de poluentes atmosféricos. Um trabalho desta natureza poderia ser realizado no Brasil, em regiões com industrialização crescente. É provável que Paulínia receba a influência de massas de ar provenientes do município de São Paulo, considerando-se a distância de Paulínia a São Paulo (cerca de 90 km em trajetória linear), a velocidade média dos ventos (2,5 m/s) e a direção dos ventos (sudeste); apenas uma análise das trajetórias de massas de ar confirmaria esta hipótese. Assim, o grau de influência das fontes locais ficaria também mais evidente, possibilitando a implantação de ações para evitar maiores danos ao meio no futuro, caso haja um aumento da capacidade produtiva do pólo industrial.

Nos Estados Unidos há uma rede nacional de monitoramento de deposição (NADN), a qual opera em 240 locais no país, em Porto Rico e nas Ilhas Virgens. Esta rede coleta dados semanais de precipitação e reporta informações sobre pH, condutividade e concentrações de cátions e ânions, sendo que os dados ficam disponíveis para consulta via internet. Nota-se, portanto, uma grande preocupação quanto aos impactos da precipitação em um país com alto grau de industrialização, o que possibilita uma análise bastante completa da atmosfera de uma região.

Considerando-se, portanto, o exemplo de diversos países, é altamente recomendável que na ocasião da instalação de uma rede nacional de monitoramento no Brasil seja também contemplado o monitoramento da precipitação, em regiões industrializadas e em áreas urbanas.

4.2.4 Concentrações de íons em amostras de chuva

A maioria dos trabalhos de monitoramento de chuva determina também as concentrações iônicas nas amostras, de forma a identificar os principais elementos presentes na atmosfera da região. Resultados de concentrações iônicas de águas de chuva amostradas em diferentes regiões são apresentados na tabela 4.1. KULSHRESTHA *et al.* (1996) determinaram as concentrações iônicas em amostras de precipitação em Nova Déli, na Índia; TUNCEL E UNGÖR (1996) determinaram as concentrações iônicas de amostras coletadas em Ankara, na Turquia; MORALES *et al.* (1998) determinaram as concentrações de ânions na precipitação em Maracaibo, Venezuela, enquanto BEVERLAND *et al.* (1998) determinaram as concentrações em amostras coletadas em Berkshire, Inglaterra. Diferentes técnicas foram utilizadas para identificação dos elementos, mas na maior parte dos trabalhos utilizou-se cromatografia iônica. Todos os valores apresentados na tabela 4.1 são concentrações médias volumétricas, isto é, a concentração é ponderada em relação ao volume.

Tabela 4.1- Concentrações médias volumétricas ($\mu\text{eq/l}$) e pH médio volumétrico da precipitação em diferentes locais do mundo

Local e referência	Índia	Turquia	Venezuela	Inglaterra
	KULSHRESTHA <i>et al.</i> (1996)	TUNCEL E UNGÖR (1996)	MORALES <i>et al.</i> (1998)	BEVERLAND <i>et al.</i> (1998)
Elemento				
NO_3^-	5,97	61	42,8	38
NH_4^+	30,6	19	N.A.	N.A.
SO_4^{2-}	27,7	150	28,3	63
Cl^-	2,4	N.A.	41,9	69
F^-	1,6	N.A.	< 0,7	N.A.
Ca^{+2}	7,6	210	N.A.	59
Mg^{+2}	0,9	N.A.	N.A.	40
Na^+	1,2	21	N.A.	232
K^+	10,3	7,1	N.A.	N.A.
CH_3COO^- (acetato)	N.A.	N.A.	7,7	N.A.
HCOO^- (formato)	N.A.	N.A.	1,2	N.A.
pH	5,7	6,1	5,3	4,4

N.A. – não analisado.

Na tabela 4.2 são apresentados os resultados de concentrações iônicas obtidos por WILLIAMS *et al.* (1997) em amostras coletadas em Lago Calado, na região central da Amazônia; por LARA *et al.* (2001) em amostras coletadas em Campinas e no trabalho de MELLO (2001), em amostras coletadas no Rio de Janeiro. Nota-se grande influência do

aerossol marinho (Na^+ e Cl^-) nas amostras coletadas no Rio de Janeiro, enquanto são muito baixas as concentrações de NO_3^- e SO_4^{-2} , típicos de áreas urbanas, na Amazônia Central.

Tabela 4.2 - Concentrações médias volumétricas ($\mu\text{eq/l}$) e pH médio volumétrico da precipitação em diferentes locais do Brasil

Local e referência	Amazônia central	Campinas	Rio de Janeiro
Elemento	WILLIAMS <i>et al.</i> (1997)	LARA <i>et al.</i> (2000)	MELLO (2001)
NO_3^-	4,2	17,9	15,8
NH_4^+	3,0	14,3	18,8
SO_4^{-2}	2,0	19,9	41,3
Cl^-	4,6	6,3	66,6
Ca^{+2}	2,4	3,6	30,2
Mg^{+2}	0,9	1,2	19,5
Na^+	2,4	2,7	62,6
K^+	0,8	1,6	11,1
H^+	17,0	31,1	17,0
pH	4,7	4,5	4,77

4.3 Coleta e análise das amostras de água de chuva

4.3.1 Procedimento de coleta

As amostras foram coletadas por meio do sistema existente no laboratório móvel, descrito no capítulo 3 (item 3.3.2.3).

Este sistema permite o monitoramento contínuo da água de chuva e tem como objetivo principal o monitoramento de pH e condutividade de cada evento de chuva. O sistema foi inicialmente projetado de forma que toda a água coletada fosse submetida às medidas de pH e condutividade e, posteriormente, fosse descartada. Porém optou-se pela coleta de algumas amostras para posterior análise em laboratório, visando a determinação das concentrações de íons. Na maneira inicial para realização de medidas, após entrar em contato com a solução do eletrodo a água fica “contaminada” com íons e os resultados da análise de concentração iônica na amostra ficariam prejudicados. Para evitar esta interferência foi colocada uma conexão em “Y” na linha e um restritor de fluxo, de forma que parte da água fosse enviada para o recipiente de medida de pH e condutividade e parte fosse enviada para um frasco de coleta.

Os recipientes utilizados para coleta foram frascos de polietileno, previamente lavados com uma solução HCl a 20% e com água Milli-Q ultrapura por diversas vezes seguidas (no mínimo sete vezes). Em cada lote de frascos lavados, um frasco era testado em relação à qualidade de limpeza: antes de ser utilizado para coleta, água ultrapura era adicionada ao frasco e uma medida de condutividade era feita, de forma a verificar a garantia de ausência de íons. Caso o valor de condutividade fosse indicativo de resíduos de solução de lavagem ($> 0,5 \mu\text{S}/\text{cm}$), todo o lote era enxaguado seguidas vezes com água ultrapura. Após nova verificação do procedimento de limpeza, adicionava-se 20 mg de Timol / 100 ml de volume do frasco, com a finalidade de conservação da amostra. Timol atua como biocida e é alternativo ao uso de clorofórmio e bromofórmio para conservação de amostras de água de chuva (GILLET E AYERS (1991)).

Após coletada, a amostra era conservada sob refrigeração a 4°C até ser analisada.

4.3.2 Procedimento de análise

As análises para determinação de concentração iônica foram realizadas no Laboratório de Ecologia Isotrópica do CENA – Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo, campus de Piracicaba.

Foi utilizado um cromatógrafo iônico, modelo Dionex DX500, composto de bomba GP40, detector eletroquímico ED50, gerador de eluentes EG40 e auto-amostrador

AS40. As análises para inorgânicos são isocráticas (não há variação da concentração do eluente – fase móvel – durante a análise).

As seguintes condições foram utilizadas na operação do cromatógrafo:

Análise de Ânions

Coluna Analítica AS11-HC e coluna de guarda AG11-HC.

Corrente da supressora (ASRS-Ultra): 100 mA.

Concentração da fase móvel: 30 mM KOH.

Duração da leitura: 8 min.

Vazão da fase móvel: 1,5 ml/min.

Análise de Cátions

Coluna Analítica CS12 e coluna de guarda CG12

Corrente da supressora (CSRS-Ultra): 100 mA

Concentração da fase móvel: 20 mM MSA

Duração da leitura: 12 min.

Vazão da fase móvel: 1,0 ml/min.

4.4 Resultados e discussão

Para apresentação das concentrações dos íons analisados foi utilizada a concentração média volumétrica, CMV. No cálculo da CMV o volume de cada evento de precipitação é levado em consideração e a média é calculada de maneira ponderada, em relação ao volume total de chuva no local. Utiliza-se este cálculo para concentração de íons em água de chuva porque devido à diluição na atmosfera, um maior volume de chuva implica em menor concentração de um determinado elemento, e um menor volume implica em maior concentração. Por meio deste cálculo discrepâncias desta natureza são atenuadas. A equação 4.1 apresenta a fórmula para o cálculo da concentração média volumétrica.

$$CMV = \frac{\sum_{i=1}^n C_i v_i}{\sum_{i=1}^n v_i} \quad (4.1)$$

Na equação 4.1 tem-se:

CMV= concentração média volumétrica de um determinado elemento no período

C_i = concentração do elemento determinada no evento i

v_i = volume de precipitação (mm) no evento i

Os resultados obtidos também foram validados com base no critério de balanço iônico apresentado por LARA (2000), o qual é utilizado na rede de monitoramento dos Estados Unidos (NADP). Este critério, apresentado na tabela 4.3, leva em consideração o Balanço Iônico (BI), que é a relação entre a diferença entre cátions (Σ) e ânions (Σ) e a soma total de cátions (Σ) e ânions (Σ), conforme apresentado na equação 4.2.

$$BI(\%) = 100 * \frac{\sum \text{cátions} - \sum \text{ânions}}{\sum \text{cátions} + \sum \text{ânions}} \quad (4.2)$$

O valor obtido para o BI é associado à concentração total de cátions e ânions na amostra para comparação com uma referência. Por exemplo, caso a soma de cátions e ânions seja maior que 100 $\mu\text{eq/l}$, o balanço iônico ser menor que 15%. A amostra deve então ser reanalisada ou não deve ser considerada caso o balanço iônico seja maior que 15%, conforme apresentado na tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Critério para reanálise de amostras

Ânions (Σ) + Cátions (Σ) ($\mu\text{eq/l}$)	BI (%)
< 50	> 60
> 50 < 100	> 30
> 100	> 15

4.4.1 Valores de pH da precipitação nos locais monitorados

Os eventos de precipitação foram monitorados continuamente em relação ao pH em quatro locais, porém as medidas não foram obtidas simultaneamente. O pH médio volumétrico é apresentado por local monitorado, tendo sido calculado da seguinte maneira: o pH foi convertido à concentração de H^+ , esta concentração foi ponderada em relação ao volume (CMV) e então foi novamente convertida a pH.

Os valores são apresentados por local e indicam a situação no mesmo em um determinado período. Não podem ser comparados entre si, uma vez que estão associados a diferentes locais e períodos.

4.4.1.1 Unicamp

A figura 4.1 apresenta os valores do pH médio volumétrico no período total de monitoramento na Unicamp (março, abril e agosto a outubro de 2000), na estação seca (abril e agosto) e na estação úmida (março, setembro e outubro). O pH médio obtido considerando-se o período total foi igual a 4,63. Na estação seca (menor volume de precipitação) o pH foi igual a 4,59 e na estação úmida (maior volume de precipitação) foi igual a 4,64. Estes valores demonstram a ocorrência de chuva ácida na Unicamp, independentemente do período. O sistema de monitoramento e coleta de água de chuva apresentou problemas eletrônicos nos meses de maio a início de agosto e devido a isto não foi possível a obtenção de dados. Porém, por se tratar da estação seca, apenas 11 eventos deixaram de ser monitorados. O volume total monitorado em todo o período foi igual a 346,6 mm.

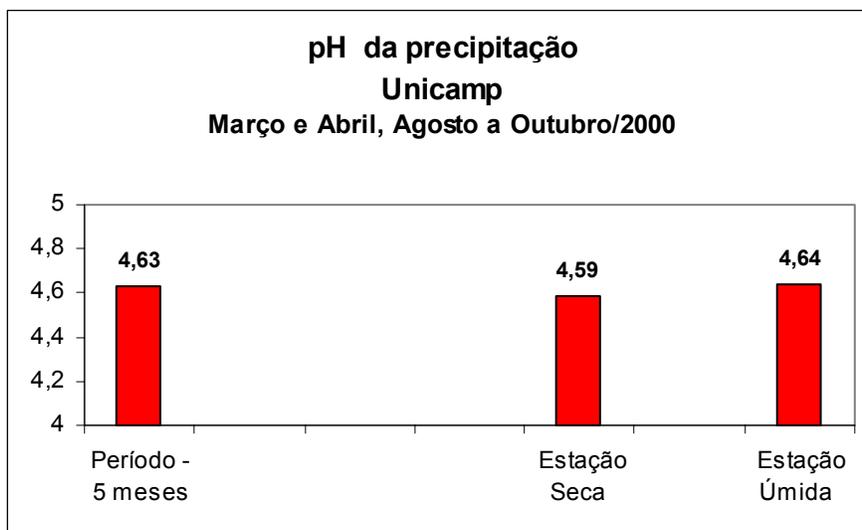


Figura 4.1– pH médio volumétrico da precipitação na Unicamp

Para o entendimento das causas destes valores de pH seria fundamental o conhecimento dos íons presentes na água de chuva e suas respectivas concentrações. Porém, neste local não foram coletadas amostras para análise de íons.

Pode-se, no entanto, inferir sobre os principais responsáveis por esta característica ácida, considerando-se os poluentes gasosos na atmosfera do local e as principais fontes de emissão. Conforme já discutido, há evidências de que a Unicamp ocasionalmente sofra a influência das emissões industriais de Paulínia, principalmente quando sob determinadas condições meteorológicas, como por exemplo, ventos com direção noroeste. Há ainda a possibilidade de influências de emissões de queimadas na região, que estariam associadas principalmente aos meses de abril a agosto. No período de monitoramento de pH (março e abril, agosto a outubro de 2000) a concentração média horária para NO_x foi igual a 12,5 ppb enquanto a concentração média horária para SO_2 foi igual a 1,9 ppb, o que indica a predominância de óxidos de nitrogênio em relação a dióxido de enxofre na atmosfera da Unicamp. É provável, portanto, que a principal contribuição para o caráter ácido deva-se à formação de ácido nítrico. A presença de outros ácidos, inorgânicos e orgânicos, não pode ser descartada e também deve ser levado em consideração o efeito de neutralização dos ânions (sulfato e nitrato), por meio de cátions (como, por exemplo, NH_4^+), o que poderia ser confirmado apenas por meio da especiação.

4.4.1.2 João Aranha

A figura 4.2 apresenta os valores do pH da precipitação no Bairro João Aranha obtidos durante todo o período de monitoramento.

Nota-se neste local a ocorrência de chuva ácida, pois no período de monitoramento (novembro de 2000 a setembro de 2001) o pH foi igual a 4,82. Esta característica independe da estação (seca ou úmida), uma vez que na época de seca (abril a agosto) o pH encontrado foi igual a 4,74, e na época de chuvas o pH foi igual a 4,82. No João Aranha o volume total de precipitação monitorado foi igual a 1009,6 mm.

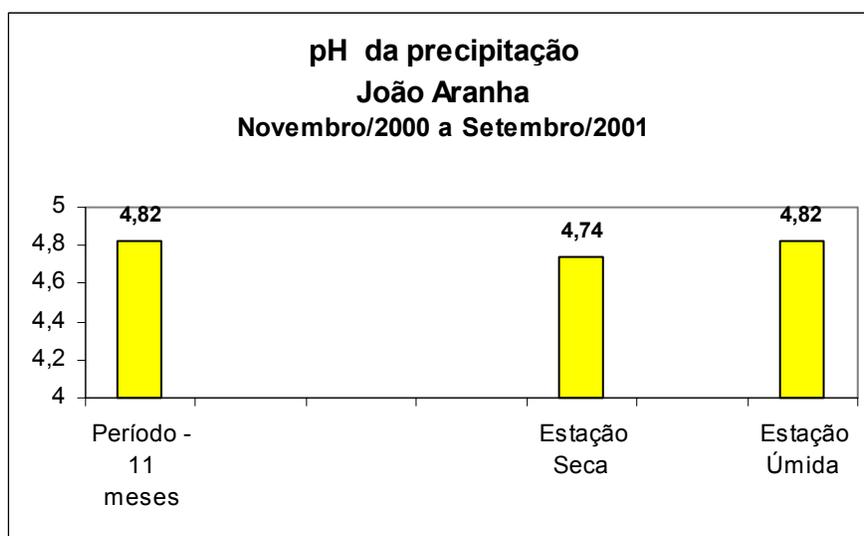


Figura 4.2– pH médio volumétrico da precipitação no João Aranha

Este valor de pH indica uma leve degradação da atmosfera, refletida na característica da água de chuva em um intervalo de 7 anos. Esta comparação é feita com o valor de pH igual a 5,04, obtido pela CETESB (CETESB (1994)), em um local a cerca de 200 m do local monitorado neste trabalho. Uma maneira interessante de relacionar estes valores seria a comparação com o inventário de emissões de poluentes gasosos nos dois períodos. Por um lado, sabe-se que hoje há melhores tecnologias para tratamento de efluentes gasosos e um menor teor de enxofre no combustível, o que é um fator positivo. Porém houve ampliação da capacidade produtiva das indústrias de Paulínia, assim como a implantação de novas fontes de emissão, o que pode resultar em aumento das emissões no

cenário 2000 / 2001 quando comparado com o cenário 1993 / 1994. Porém, como não se tem conhecimento de um inventário de emissões para o período 1993 / 1994 em Paulínia esta comparação não é possível.

Devido ao caráter industrial da região de Paulínia, sabe-se que há emissões elevadas de NO_x e SO_2 , os quais são oxidados a nitrato e sulfato. Também há a emissão de amônia por processos industriais (por exemplo, refinaria), emissões de origem animal, emissões associadas ao uso de fertilizantes e à queima de biomassa. Não há um inventário de emissões para amônia na região, mas conforme CETESB (1994) amônio e sulfato eram os íons mais abundantes em Paulínia em 1993 / 1994. Sulfato, nitrato e amônio foram os íons encontrados em maiores concentrações nas amostras coletadas no bairro João Aranha, neste trabalho, conforme apresentado no item 4.4.2.

No período de monitoramento de pH as concentrações médias horárias encontradas para NO_x e SO_2 foram, respectivamente, 29,4 ppb e 5,9 ppb. Estes valores indicam que neste local, durante o período de monitoramento, houve na atmosfera uma predominância de óxidos de nitrogênio em relação a dióxido de enxofre, o que pode indicar uma maior formação de ácido nítrico em relação à formação de ácido sulfúrico. Da mesma forma que comentado anteriormente (no caso da Unicamp) não pode ser descartada a presença de outros ácidos inorgânicos (clorídrico, fluorídrico etc) e ácidos orgânicos (fórmico, acético e oxálico), devido principalmente ao caráter industrial da região. Estes ácidos são neutralizados, o que resulta em pH não muito inferiores a 5,0. No Bairro João Aranha acredita-se que amônio seja o principal responsável por esta neutralização, devido aos resultados da especiação.

4.4.1.3 CPQBA

No CPQBA o monitoramento ocorreu na época de chuvas (estação úmida), no período de outubro de 2001 a fevereiro de 2002 e o volume total monitorado foi igual a 410,5 mm. Nota-se novamente a ocorrência de chuva ácida, conforme apresentado na figura 4.3, uma vez que o pH médio volumétrico foi igual a 4,78.

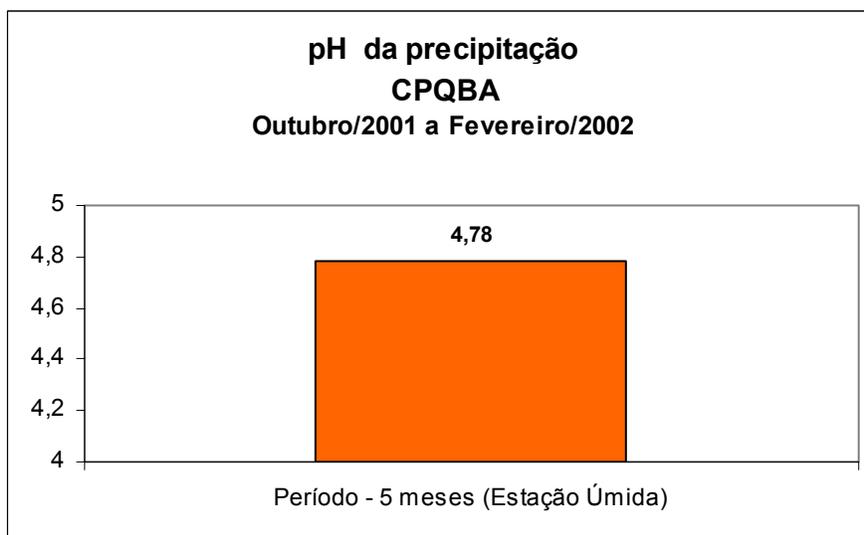


Figura 4.3– pH médio volumétrico da precipitação no CPQBA

O CPQBA encontra-se próximo de uma região industrial e nesta região há uma indústria, com emissões de SO_2 provenientes de processo e não apenas devido à queima de combustível fóssil para geração de energia. Além desta indústria, há outras na região próxima ao CPQBA, que emitem NO_x e SO_2 , devido ao uso de combustível fóssil.

Neste local foram coletadas amostras de água de chuva, as quais foram analisadas por cromatografia iônica. Porém, problemas decorrentes da coleta das amostras comprometeram a qualidade dos resultados e o critério de balanço iônico não foi satisfeito e, portanto, os resultados não são apresentados.

Durante o monitoramento, as concentrações médias horárias de NO_x e SO_2 foram, respectivamente, iguais a 15,8 e 3,7 ppb, indicando novamente uma possível predominância da formação de ácido nítrico em relação à de ácido sulfúrico na atmosfera do local. Da mesma forma que comentado na análise dos locais anteriores, não pode ser excluída a presença de outros ácidos inorgânicos assim como de ácidos orgânicos. Sabe-se que devido à presença de indústrias de fertilizantes nesta região, há emissão de ácido fluorsilícico, que pode resultar na formação de ácido fluorídrico na atmosfera. Da mesma forma que nas proximidades do Bairro João Aranha, há uma indústria com altas emissões de amônia nesta região, o qual na forma de amônio na atmosfera pode contribuir para a neutralização dos ânions.

4.4.1.4 Parque Brasil 500

O pH médio volumétrico no Parque Brasil 500 foi obtido a partir dos dados de monitoramento dos eventos de chuva nos meses de março e abril de 2002, que resultaram num total de 155,1 mm de precipitação. Devido ao fato de ser um curto período de monitoramento, os valores não foram divididos em estação úmida e seca. O pH encontrado foi igual a 4,81 (figura 4.4) e indica a ocorrência de chuva ácida neste local. Em determinadas ocasiões, elevadas concentrações de SO_2 , associadas a ventos provenientes da direção nordeste, atingiram o local (capítulo 3, item 3.5.4.1.2). Portanto sulfato, devido à oxidação de SO_2 na atmosfera, pode contribuir para a acidez da chuva neste local. Também deve ser considerado o fato de haver uma rodovia vicinal, com moderado fluxo de veículos, nas adjacências do local de monitoramento, a qual contribui com emissões veiculares de NO_x . Portanto, nitrato devido à oxidação de NO_x , também pode influenciar na acidez da chuva. Resultados das análises das amostras coletadas no Parque Brasil 500 são apresentados no item 4.4.2.

No período de dois meses de monitoramento neste local, a média horária de NO_x foi igual a 25,5 ppb, enquanto a média horária de SO_2 foi igual a 7,3 ppb.

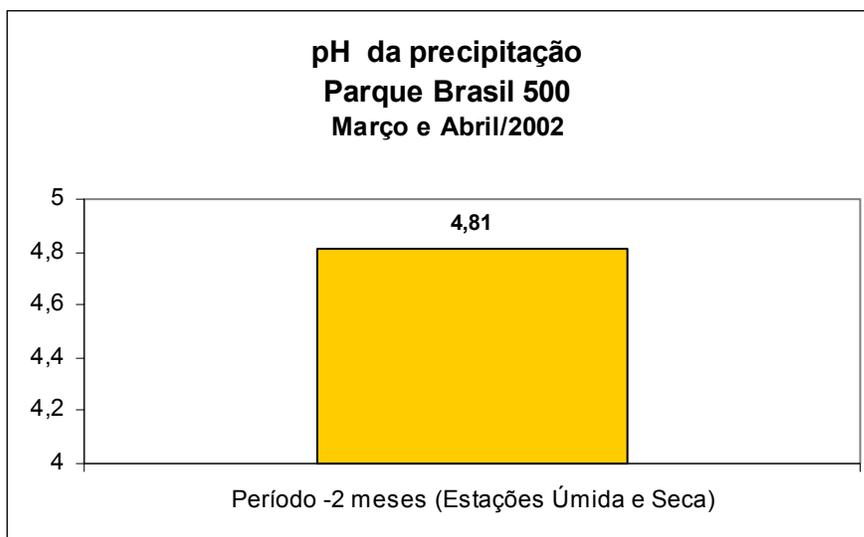


Figura 4.4– pH médio volumétrico da precipitação no Parque Brasil 500

4.4.2 Análise das amostras de água de chuva

Amostras de água de chuva coletadas no bairro João Aranha foram analisadas por meio de cromatografia iônica. Apenas as análises que atenderam ao critério do balanço iônico foram utilizadas para o cálculo das concentrações médias volumétricas, o que resultou em um total de 7 amostras. Conforme apresentado na tabela 4.4, no bairro João Aranha a concentração média volumétrica de SO_4^{-2} foi igual a 5,18 $\mu\text{eq/l}$, a de NO_3^- foi igual a 22,3 $\mu\text{eq/l}$, a de NH_4^+ foi igual a 12,8 $\mu\text{eq/l}$ e de H^+ foi igual a 26,3 $\mu\text{eq/l}$. Os demais íons estavam presentes em concentrações mais baixas.

As amostras coletadas no Bairro Brasil 500 também foram analisadas por cromatografia iônica. A concentração média volumétrica de SO_4^{-2} foi igual a 24,2 $\mu\text{eq/l}$ e a de NO_3^- foi igual a 62,8 $\mu\text{eq/l}$, enquanto NH_4^+ apresentou concentração igual a 68,1 $\mu\text{eq/l}$ e H^+ igual a 19,1 $\mu\text{eq/l}$. Os demais íons estavam presentes em baixas concentrações (< 10 $\mu\text{eq/l}$). Os valores encontrados para as concentrações médias volumétricas foram bastante elevados, levando-se em consideração os obtidos no bairro João Aranha e em Campinas (LARA (2000)). Uma explicação para estes valores mais elevados pode estar no pequeno número de amostras (apenas 4 amostras foram utilizadas) e também no menor volume dos eventos de chuva em abril, quando comparado aos demais meses do ano. Estes menores volumes de chuva resultam em uma menor diluição dos poluentes na ocasião da chuva e, por consequência, em uma maior concentração.

Tabela 4.4– Concentrações iônicas ($\mu\text{eq/l}$) de amostras de águas de chuva analisadas neste trabalho

Íon	Bairro João Aranha Paulínia Concentrações ($\mu\text{eq/l}$)	Parque Brasil 500 Paulínia Concentrações ($\mu\text{eq/l}$)
NO_3^-	22,3	62,8
NO_2^-	1,2	0,4
NH_4^+	12,8	68,1
SO_4^{-2}	5,2	24,2
Cl^-	8,1	15,5
Ca^{+2}	4,2	7,9
Mg^{+2}	5,1	2,8
Na^+	4,6	9,3
K^+	6,6	6,0
H^+	26,3	15,4
pH	4,58	4,84

Em relação aos ânions nota-se que a concentração média volumétrica de nitrato é 4,3 vezes maior que a concentração de sulfato no bairro João Aranha, enquanto no Parque Brasil 500 é 2,6 vezes maior. Isto pode ser explicado pela maior concentração de óxidos de nitrogênio no ar da região, resultado dos tipos de fontes emissoras (veículos e indústrias), condições de dispersão (veículos emitem com baixa velocidade) e processos fotoquímicos que ocorrem na atmosfera. Por outro lado, apesar das emissões de SO_2 na região de Paulínia serem mais elevadas que as de NO_x (CLEMENTE (2000)), estas não resultam em concentrações tão elevadas de SO_2 como as de NO_x . Este fato deve-se principalmente às características das principais fontes emissoras de SO_2 (chaminés elevadas, com altas velocidades de saída de gases; SO_2 presente em menores concentrações no combustível, o

que resulta em menores emissões veiculares) e às diferentes reações dos poluentes na atmosfera.

Analisando-se os cátions presentes nota-se uma elevada concentração de amônio, o qual usualmente tem sua origem em atividades antrópicas (indústrias, queimadas) ou em emissões animais. Porém, neste caso, a concentração de amônio nas amostras de água de chuva é muito superior aos valores encontrados em diferentes trabalhos realizados no Brasil (tabela 4.2). As concentrações atmosféricas de NH_3 são bastante variáveis e podem estar relacionadas à proximidade de uma fonte específica (SEINFELD E PANDIS (1998)), e acredita-se que esta situação ocorra em Paulínia devido, em especial, às emissões de amônia da refinaria.

4.5 Conclusões

Em relação ao pH das amostras de água de chuva na região, observa-se que em todos os locais monitorados há a ocorrência de chuva ácida, conforme tabela 4.5. Na Unicamp foram encontrados os menores valores de pH, os quais foram próximos a 4,6. Uma das possíveis explicações para estes valores é que há uma menor concentração de cátions, principalmente amônio de origem industrial, na atmosfera da Unicamp. Estes cátions não neutralizaram os ânions e possibilitaram, portanto, uma maior formação de ácidos nos eventos de chuva. Esta suposição deve-se ao fato das concentrações de óxidos de nitrogênio e dióxido de enxofre na Unicamp serem inferiores às concentrações dos demais locais, e mesmo assim ter sido obtido o pH mais baixo.

Tabela 4.5 – pH médio volumétrico nos locais monitorados

	2000 estação seca (abr e ago)	2000 estação úmida (mar, set e out)	2000/2001 estação úmida (nov a mar)	2001 estação seca (abr a ago)	2001/2002 estação úmida (out a fev)	2002 estações úmida e seca (mar e abr)
UNICAMP	4,59	4,64				
Bairro João Aranha			4,83	4,74		
CPQBA					4,78	
Parque Brasil 500						4,81

Com base nos resultados de especiação de água de chuva, nota-se uma elevada concentração de nitrogênio na região, presente na forma de nitrato e amônio. No caso de amônio, sugere-se a realização de um maior número de análises. Caso os elevados valores persistam, uma avaliação de impactos ambientais poderia ser realizada, de forma a compreender os efeitos desta deposição na região. Elevadas deposições de amônia e amônio podem agir como fontes de nutrientes, porém um estudo específico na região poderia indicar se estas estariam ou não causando um desequilíbrio nos ecossistemas. Em caso afirmativo, medidas reguladoras deveriam ser aplicadas de forma a reduzir as emissões industriais, as quais provavelmente são as responsáveis por estes altos valores. Além disto, a presença de amônio na atmosfera contribui para a formação dos aerossóis secundários, na forma de nitrato de amônio e sulfato de amônio e apenas uma especiação de aerossol na região de Paulínia poderá fornecer a magnitude da concentração destes na região. Sabe-se que há efeitos diretos e indiretos decorrentes da presença de aerossóis e a formação de aerossóis secundários, de origem antrópica, pode ser diminuída por meio do controle de seus precursores.

Deve-se ainda levar em consideração os efeitos combinados das deposições úmida e seca, esta última com maior potencial de danos ao meio-ambiente, devido à intensidade e frequência de ocorrência.

5 .Índices de qualidade do ar

5.1 Introdução

Neste capítulo é apresentada uma abordagem em relação aos índices de qualidade do ar, principalmente quanto aos tipos mais utilizados e suas finalidades. Os dados de monitoramento obtidos em Paulínia e região, neste trabalho, e os dados de monitoramento obtidos na região central de Paulínia, na estação da CETESB, no mesmo período, foram utilizados para cálculos de diferentes índices de poluição do ar. A obtenção destes índices tornou possível a comparação entre dois locais situados em uma mesma região, assim como permitiu a avaliação de índices com diferentes estruturas desenvolvidos com diferentes finalidades.

5.2 Revisão da Literatura

Índices de qualidade do ar são utilizados, muitas vezes, para representar a qualidade do ar em uma determinada região de uma maneira de fácil compreensão, de forma a simplificar o processo de divulgação da informação. Índices podem ou não levar em consideração o sinergismo entre os poluentes. Porém, devido às dificuldades em estabelecer efeitos conjuntos da presença de diversos poluentes, em concentrações variadas, na maioria das vezes o sinergismo não é considerado.

Os índices, de maneira geral, relacionam a concentração de um poluente, medida por um determinado período (1, 3, 8 ou 24 h), a um padrão de qualidade do ar estabelecido. Esta relação muitas vezes está também associada a uma escala, que se refere à classificação da qualidade do ar, a qual pode variar de “boa” a “insatisfatória” (ou termos similares), visando tornar a informação mais acessível ao público.

Os padrões de qualidade do ar são determinados pelo município, estado ou país em função de objetivos específicos, tais como preservação do meio ambiente como um todo, cuidados com a saúde da população em geral ou de grupos mais susceptíveis (idosos, crianças etc.). Devido ao fato dos poluentes serem considerados individualmente, a sistemática de classificação de qualidade do ar, em relação aos padrões, não fornece informações sobre o impacto ao receptor e também não responde a uma simples questão:

“Quais áreas são mais limpas e quais são mais impactadas com relação ao ar ambiente?” (HUNOVA (2001)).

O ideal, portanto, seria a utilização de índices de qualidade do ar que representassem o impacto dos poluentes ao receptor. Caso esta abordagem fosse possível, ela seria estabelecida apenas para um tipo de receptor, uma vez que os efeitos de um poluente são diferentes para a flora, a fauna e a população.

Alguns critérios desejáveis em um índice de poluição do ar segundo OTT (1978) são que sejam de fácil compreensão pelo público em geral, que incluam os principais poluentes, que estejam relacionados a padrões de qualidade do ar e a critérios de episódios indesejáveis, que sejam calculados de uma maneira simples, que estejam baseados em premissas científicas, que sejam significativos em relação ao espaço e que exibam variações diárias.

Há uma grande variedade de índices de qualidade do ar, tais como índices com estrutura linear (CETESB (2002)) e estrutura linear modificada (BEZUGLAYA *et al.* (1993)); há ainda os índices de exposição acumulada – AOT – os quais são utilizados para ozônio e consideram diferentes limites de exposição em função do receptor avaliado (HUNOVA (2001)).

Críticas em relação a algumas estruturas para apresentação de índices lineares de qualidade do ar (agrupamento por soma, agrupamento por raiz quadrada das somas quadráticas, índice máximo e média aritmética) são apresentadas por SWAMEE E TYAGI (1999), devido à ambigüidade (reportam como altamente poluído um ar pouco poluído, ou vice-versa) ou falta de representatividade destes (no caso da escolha do pior poluente para representar uma região). Uma estrutura que propõe um processo de agrupamento mais balanceado é apresentada pelos autores, porém os resultados são expressos de maneira não linear, o que torna difícil a comparação de diferentes localidades e a interpretação dos dados.

5.2.1 Índices de Qualidade do Ar com Estrutura Linear

Alguns países utilizam a estrutura linear para obtenção de um índice, na qual a concentração do poluente é convertida a um número, obedecendo-se uma escala. No estado de São Paulo (CETESB (2002)) e em países como Estados Unidos (U.S.EPA (1998b)) e Malásia (SWINBANKS (1997)) a estrutura linear é utilizada, porém as faixas da escala,

assim como os padrões de qualidade são diferentes nestas diferentes localidades. Portanto, uma mesma concentração de um poluente pode levar à condição “regular” em um determinado país e à condição “inadequada” em outro. Em todos os locais a qualidade do ar é reportada em função do pior caso.

5.2.1.1 Índices CETESB

A CETESB utiliza a estrutura de índices de qualidade do ar desde 1981. Para cada poluente é calculado um índice e a qualidade do ar, em uma estação, é reportada em função do pior caso. Os poluentes que a CETESB utiliza para cálculo de índice são dióxido de enxofre, partículas totais em suspensão, partículas inaláveis, fumaça, monóxido de carbono, ozônio e dióxido de nitrogênio.

O índice é calculado de acordo com uma equação do tipo da equação 5.1, a qual consiste em uma interpolação linear.

$$I_p = \frac{I_{\text{sup}} - I_{\text{inf}}}{PI_{\text{sup}} - PI_{\text{inf}}} (C_p - PI_{\text{inf}}) + I_{\text{inf}} \quad (5.1)$$

Na equação 5.1 tem-se:

I = Índice (adimensional)

C = Concentração medida ($\mu\text{g}/\text{m}^3$ ou ppm)

PI = Limites de concentração para determinada faixa de classificação ($\mu\text{g}/\text{m}^3$ ou ppm)

Subscritos

p = poluente

sup = superior

inf = inferior

Portanto um poluente, p , é classificado em função do cálculo de seu índice, obtido em função de sua concentração, C_p , a qual se encontra em um dos intervalos de concentração, determinados pelos pontos de inflexão inferior (limite mínimo) e superior (limite máximo). Estes intervalos estão associados às respectivas classificações do índice (coluna 1 da tabela 5.1). Na tabela 5.1 são apresentados os intervalos de concentração e respectivas classificações para os cinco poluentes avaliados neste trabalho. A tabela 5.1 foi baseada na apresentada por CETESB (2002).

Tabela 5.1- Estrutura de índice de qualidade do ar – CETESB (2002)*

Classificação / Índice	Nível de Qualidade do Ar	SO ₂ Média 24 h (µg/m ³)	MP ₁₀ Média 24h (µg/m ³)	CO Média 8h (ppm)	O ₃ Média 1h (µg/m ³)	NO ₂ Média 1h (µg/m ³)
Boa (0 – 50)	50% PQAR	80 (a)	50 (a)	4,5	80	100 (a)
Regular (51-100)	PQAR	365	150	9	160	320
Inadequada (101 – 199)	ATENÇÃO	800	250	15	200	1130
Má (200-299)	ALERTA	1600	420	30	800	2260
Péssima (300 – 399)						

EMERGÊNCIA	2100	500	40	1000	3000	
Crítica (> 400)	CRÍTICO	2620	600	50	1200	3750

* - apresentada apenas para os poluentes avaliados neste trabalho

Na tabela 5.1:

SO₂ – dióxido de enxofre

MP₁₀ – material particulado com diâmetro menor que 10 µm

CO – monóxido de carbono

O₃ – ozônio

NO₂ – dióxido de nitrogênio

(a) – PQAR (padrão de qualidade do ar) anual

Portanto, após o índice ter sido calculado, a qualidade do ar recebe uma classificação conforme apresentado na tabela 5.2. Para os casos em que a qualidade do ar se encontra em condições “má”, “péssima” ou “crítica” são associados os estados de atenção, alerta ou emergência, respectivamente, e são tomadas providências que visam evitar maiores danos ao meio ambiente e à população.

Tabela 5.2– Classificação da qualidade do ar em função do índice - CETESB

Índice	Qualidade do ar	Estado
0-50	Boa	-
51-100	Regular	-
101-199	Inadequada	-
200-299	Má	Atenção
300-399	Péssima	Alerta
> 400	Crítica	Emergência

5.2.1.2 Índices U.S.EPA

Nos Estados Unidos utiliza-se uma estrutura de índices muito semelhante à utilizada pela CETESB e exige-se que áreas metropolitanas com população superior a 350.000 habitantes reportem diariamente o índice de poluentes ao público (U.S.EPA

(1998b)). O cálculo dos índices nos Estados Unidos é baseado em uma equação semelhante à equação 5.1. Após os índices serem calculados, a qualidade do ar é classificada conforme a tabela 5.3 (U.S.EPA(1998b)).

Tabela 5.3– Classificação da qualidade do ar em função do índice –
U.S.EPA (1998b)

Índice	Qualidade do ar
0-50	Boa
51-100	Moderada
101-150	Prejudicial a grupos sensíveis
151-200	Prejudicial
201-300	Muito prejudicial
> 301	Perigosa

Os pontos de inflexão para os índices utilizados nos Estados Unidos (U.S.EPA (1998)) são diferentes dos utilizados pela CETESB, principalmente em razão dos padrões primário e secundário de qualidade do ar não serem os mesmos que os do Brasil. Por exemplo, o padrão mais utilizado para ozônio é o de concentração média de 8 h, o qual está associado às diferentes classificações da tabela 5.3, em função das concentrações. Por outro lado, a classificação para média horária de ozônio inicia-se em “prejudicial a grupos sensíveis”, correspondente a 125 ppb, e concentrações horárias inferiores a este valor não implicam em qualquer tipo de classificação. Não há classificação para NO₂ para valores inferiores a 650 ppb e os índices são apresentados apenas a partir de classificação “muito prejudicial”. O limite superior para concentração de partículas inaláveis obter a classificação “boa” é igual a 54 µg/m³, enquanto que para a CETESB é igual a 50 µg/m³. Verifica-se, de maneira geral, que em relação aos poluentes fotoquímicos a estrutura dos Estados Unidos é menos restritiva que a utilizada pela CETESB.

5.2.2 Índices HUNOVA

HUNOVA (2001) apresenta um método de interpretação espacial para dados de qualidade do ar, o qual visa a comparação de diferentes áreas, com base em um certo número de fatores, os quais foram: “poluição do ar ambiente”, “ozônio a nível do solo” e “deposição atmosférica úmida”. O fator poluição do ar ambiente considerou os poluentes SO_2 , NO_x , CO, partículas (totais ou inaláveis) e metais pesados em partículas. O fator “ozônio no nível do solo” foi relacionado à concentração diária de ozônio no nível do solo e aos índices de exposição acumulada acima de um determinado valor e o fator “deposição atmosférica úmida” foi associado às concentrações de íons presentes em águas de chuva e suas respectivas deposições, em termos de concentrações médias volumétricas. A estrutura utilizada por HUNOVA (2001) é interessante, pois analisa os diferentes fatores que contribuem para a poluição do ar ambiente: poluentes primários, deposição úmida e fotoquímicos. Porém, esta estrutura está baseada em uma classificação relativa entre todas as estações avaliadas. Assim, caso haja uma estação com uma grande carga de poluentes, devido à sua localização ou outro fato específico, as demais serão classificadas como melhores em relação a esta, independentemente de apresentarem elevada carga de poluentes que cause danos ao meio ambiente. Uma modificação poderia ser introduzida nesta abordagem: “elevada” poderia ser expressa como superior a um determinado limite, como por exemplo, os padrões de qualidade do ar, os quais não foram considerados nesta abordagem.

No presente trabalho a estrutura proposta por HUNOVA não foi utilizada, uma vez que é interessante para dados obtidos em uma rede de monitoramento. É interessante ressaltar que a abordagem proposta inclui dados sobre deposição úmida e estes não são monitorados continuamente no Brasil, o que inviabiliza a utilização completa da estrutura proposta. Acredita-se, porém, que parte desta estrutura, com as modificações propostas (como comparação com padrões) seria interessante para uso em locais com rede de monitoramento.

5.2.3 Índices de exposição acumulada sobre um limite (AOT)

HUNOVA (2001) apresentou detalhes quanto aos índices de exposição acumulada para ozônio, muito utilizados nos países europeus para medir a carga de poluentes a que um determinado receptor é exposto. Alguns destes índices são:

AOT40 – exposição acumulada sobre o limite de 40 ppb para plantações (AOT40C) e florestas (AOT40F).

AOT60 – exposição acumulada sobre o limite de 60 ppb para a saúde humana.

Índices de exposição

Os índices AOT40C e AOT40F foram desenvolvidos por WERNER E SPRANGER (1996), tendo como receptores plantações (C) e florestas (F), e são apresentados nas equações 5.2 e 5.3 respectivamente. Ambos levam em consideração a concentração acumulada acima de 40 ppb.

Para plantações:

$$\mathbf{AOT40C} = \sum_{i \in V} \sum_{j=1}^n \sum_{k \in D} (C_{ijk} - p) \quad (5.2)$$

C_{ijk} = concentração de ozônio no nível do solo, medida no mês i , dia j e hora k

p – concentração limite de 40 ppb

V – conjunto de meses da estação de vegetação no país em análise (maio - julho)

D – conjunto de horas do dia com radiação média global $\geq 50 \text{ W/m}^2$

N – número de dias do mês

Para florestas:

$$\mathbf{AOT40F} = \sum_{i \in V} \sum_{j=1}^n \sum_{k \in D} (C_{ijk} - p) \quad (5.3)$$

Na equação 5.3, V representa os meses de abril a setembro (no país em análise), enquanto os demais itens são iguais ao anterior.

Para exposição humana, HUNOVA (2001) apresenta o índice AOT60, o qual considera a exposição acumulada acima de 60 ppb:

$$\text{AOT60} = \sum_{i \in R} \sum_{j=1}^n \sum_{k \in C} (C_{ijk} - p) \quad (5.4)$$

C_{ijk} = concentração de ozônio no nível do solo, medida no mês i , dia j e hora k

p – concentração limite de 60 ppb

R – conjunto de meses do ano

n – número de dias do mês

C – todas as horas do dia

5.2.4 Índice BEZUGLAYA

Na Rússia, os poluentes são classificados em grupos, de acordo com o grau de perigo que oferecem à saúde humana. A estes grupos são atribuídos “pesos” na etapa de cálculo do índice, em função da classe de poluente. Um índice global de poluição, que leva em consideração os índices de um determinado número de poluentes é calculado e é utilizado como representativo do local. BEZUGLAYA *et al.* (1993) utilizaram índices de poluição do ar que levaram em consideração o máximo valor permitido para o poluente, de acordo com a legislação russa. Segundo os autores, os critérios para a determinação dos valores máximos foram estabelecidos por especialistas da área de saúde para mais de 400 poluentes.

As concentrações são normalizadas em relação à concentração máxima permitida, CMP, obtendo-se o índice de poluição do ar, I_1 :

$$I_{1_i} = \frac{X_i}{CMP_i} \quad (5.5)$$

Na equação 5.5

I_1 = Índice de poluição do ar

X = Concentração do poluente

CMP = Concentração máxima permitida

i = poluente.

Esta estrutura é também uma estrutura linear, porém “pesos” são atribuídos em função do grau de toxicidade do poluente. O grau de toxicidade para qualquer poluente é estimado pela comparação com o grau de toxicidade de SO₂, utilizando-se o expoente C_i . SO₂ foi usado como base por ser monitorado em todas as cidades; para SO₂ o expoente C_i é igual a 1. A equação 5.6 apresenta o índice considerando-se a toxicidade do poluente.

$$I_{2_{i=}} = \left[\frac{X_i}{CMP_i} \right]^{C_i} \quad (5.6)$$

Na equação 5.6:

I_2 = Índice de poluição do ar considerando-se a toxicidade do poluente

C_i = expoente de toxicidade do poluente (tabela 5.5)

Os poluentes são classificados em classes, as quais são apresentadas na tabela 5.4. A tabela 5.5 apresenta os valores dos expoentes (C_i) para cada classe de toxicidade dos poluentes.

Tabela 5.4 - Classe de perigo de alguns poluentes segundo legislação soviética (adaptado de BEZUGLAYA *et al.* (1993)).

Poluente	Classe
NO ₂	2
Partículas ou MP ₁₀	3
SO ₂	3
CO	4

Tabela 5.5– Valores dos expoentes C_i associados a cada classe de perigo. (BEZUGLAYA et al. (1993)).

Classe	C_i
1	1,7
2	1,3
3	1,0
4	0,9

O cálculo do índice de poluição do ar, I_i , torna possível a estimativa da poluição total, utilizando-se a integral dos índices de todos os poluentes (i). O índice global, I , é calculado:

$$I = \sum_{i=1}^n (I_i) = \sum_{i=1}^n \left(\frac{X_i}{MPC_i} \right)^{C_i} \quad (5.7)$$

Para a comparação dos índices globais em diferentes cidades, os índices globais I são calculados para o mesmo número de poluentes. Para cada poluente é calculado um índice de poluição do ar (equação 5.6) e estes índices são sucessivamente somados, em ordem decrescente (elegem-se os 5 piores). O índice global para $n = 5$ determina, portanto, o nível de poluição urbana, para os 5 piores poluentes.

$$I = \sum_{i=1}^5 I_i \quad (5.8)$$

5.3 Resultados e discussão

Neste item são apresentados os resultados de classificação segundo diferentes índices. Para tanto foram utilizados os dados de monitoramento obtidos na Unicamp, Bairro João Aranha, CPQBA, Parque Brasil 500 e Cosmópolis. Dados de cada local (exceto Unicamp) foram comparados com os dados do mesmo período obtidos na estação da CETESB, na região central de Paulínia, aqui referenciada como Paulínia – Centro.

5.3.1 Classificação segundo Índice CETESB

5.3.1.1 Unicamp

O monitoramento na Unicamp, situada no distrito de Barão Geraldo em Campinas, foi realizado de março a outubro de 2000, em um total de 231 dias. Neste período, em 71% dos dias a qualidade do ar estava “boa” (figura 5.1), conforme classificação do índice CETESB (Eq. 5.1 e tabela 5.2), o qual foi aplicado aos dados obtidos pelo laboratório móvel. Não foram utilizados dados da estação da CETESB (Paulínia – Centro) para comparação porque neste período houve um grande número de dias sem o funcionamento de todos os monitores de poluentes, os quais são necessários para o cálculo do índice.

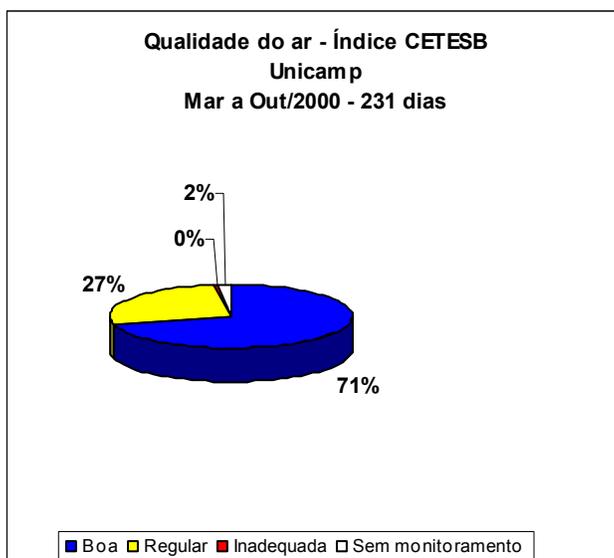


Figura 5.1 –Índice CETESB – Mar a Out/2000 – Unicamp

Neste trabalho optou-se por apresentar todos os poluentes com classificação “regular” no dia, diferentemente da CETESB que reporta a classificação do local em função do pior índice do dia. Isto significa em no caso de mais de um poluente apresentar índices com classificação “regular”, o poluente com índice mais elevado será indicado como responsável pela qualidade do ar “regular”. Devido ao critério aqui adotado, há uma porcentagem de dias nos quais a classificação “regular” é atribuída a mais de um poluente.

A figura 5.2 apresenta os poluentes responsáveis pela classificação “regular” durante o monitoramento na Unicamp. Nota-se que ozônio foi responsável por 82% dos 63 dias de qualidade do ar “regular”; MP_{10} foi responsável por 5% dos eventos e em 11% dos 63 dias com qualidade do ar “regular” MP_{10} e ozônio apresentaram índices “regular”. Isto ajuda na compreensão do fenômeno de poluição no local e, principalmente, fornece informações para uma possível análise quanto aos efeitos do sinergismo entre poluentes.

Ozônio foi o poluente com concentrações mais elevadas neste período, correspondente a 93% do período, considerando-se sua presença sozinho (82%) e acompanhado de MP_{10} (11%) nos índices. Nos 6 dias (11% do período) em que ozônio e MP_{10} apresentaram concentrações na faixa de classificação “regular”, o fenômeno pode ser avaliado com diferentes abordagens. Pode ter sido um resultado das condições meteorológicas, as quais estavam desfavoráveis à dispersão de poluentes, permitindo assim o acúmulo de ozônio e seus precursores e MP_{10} nas imediações da Unicamp ou pode indicar a formação de ozônio e de aerossol secundário, devido à oxidação dos precursores de ozônio, especialmente NO_x no local e proximidades. Sabe-se, de qualquer forma, que nestes dias o efeito ao receptor foi agravado, devido à presença em conjunto destes poluentes. Em 2% do período NO_2 foi responsável pela classificação regular da qualidade do ar na Unicamp.

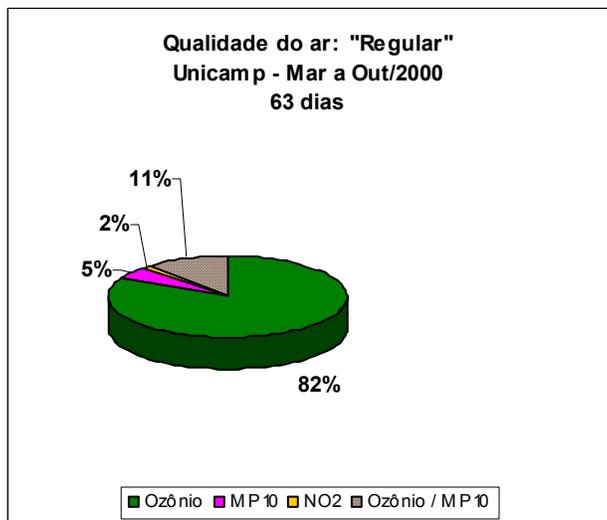


Figura 5.2 – Poluentes responsáveis pela classificação “regular” – Mar a Out/2000- Unicamp

Conforme figura 5.3 nota-se que ozônio foi o responsável pelo único dia de qualidade do ar “inadequada”.

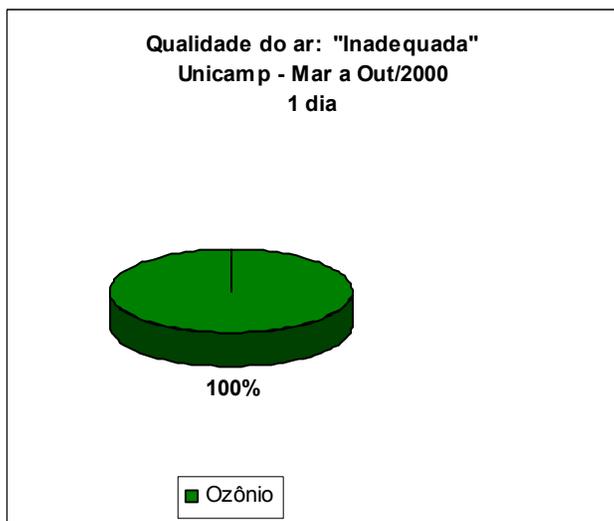


Figura 5.3 – Poluente responsável pela qualidade do ar “inadequada” na Unicamp

Portanto, na Unicamp ozônio foi o principal responsável pelos eventos de qualidade do ar “regular” e “inadequada”.

5.3.1.2 Bairro João Aranha x Paulínia – Centro

No período de novembro de 2000 a setembro de 2001, o laboratório móvel de poluição do ar realizou o monitoramento da qualidade do ar no Bairro João Aranha, em Paulínia. Durante este mesmo período, a estação da CETESB (Paulínia – Centro) já se encontrava em operação. Os dados de ambos locais foram utilizados para cálculo de índices de qualidade do ar e posterior classificação. A figura 5.4 (a) apresenta a classificação da qualidade do ar no Bairro João Aranha e a figura 5.4 (b) apresenta a classificação no centro de Paulínia no período de 334 dias. Nota-se que no João Aranha em 62% do período a qualidade do ar foi classificada como “boa”, enquanto em Paulínia – Centro em apenas 22% do período a qualidade do ar foi “boa”. Quanto à classificação “regular” em 36% do período de monitoramento no João Aranha obteve-se esta condição e em 72% do período em Paulínia-Centro. Em Paulínia-Centro em 3 dias (1%) a qualidade do ar esteve na condição “má” e eventos deste tipo não foram observados no João Aranha.

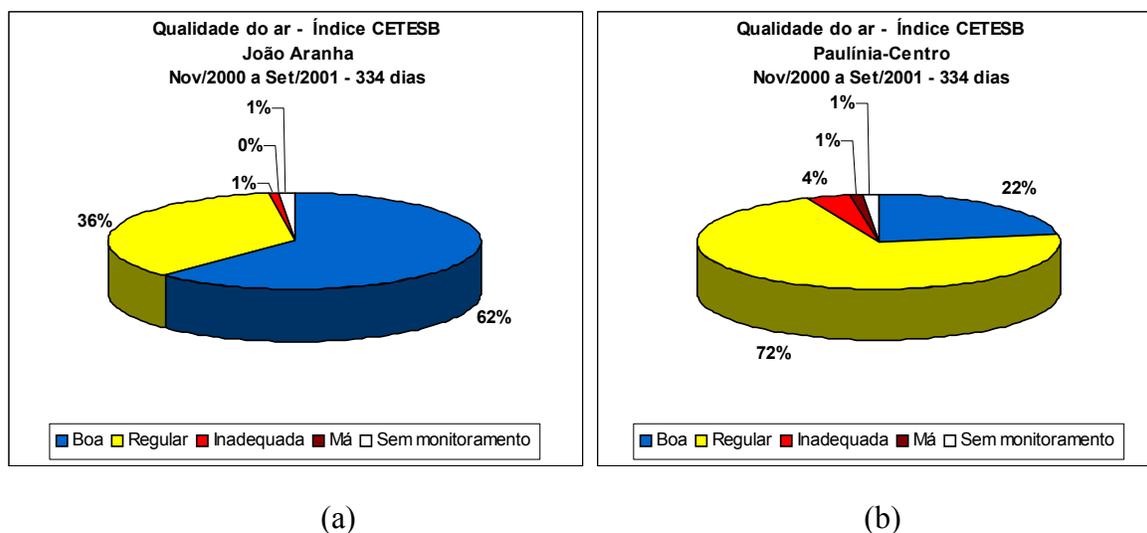


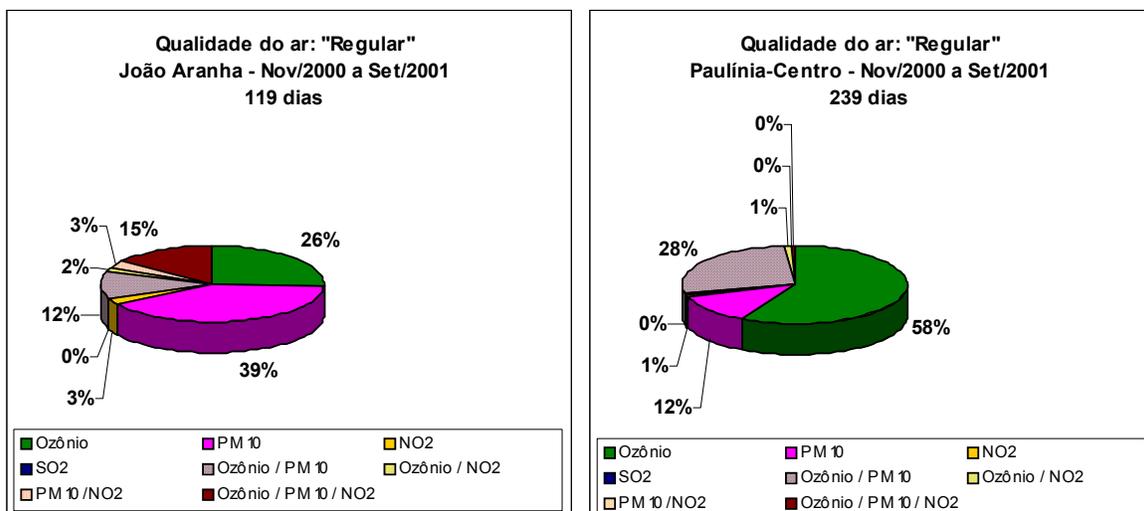
Figura 5.4 – Índice CETESB – Nov/2000 a Set/2001 (a) Bairro João Aranha (b) Paulínia - Centro

No período de novembro de 2000 a setembro de 2001 em 119 dias (de um total de 334 dias) a qualidade do ar estava “regular” no Bairro João Aranha (figura 5.5 (a)). Em

26% destes dias ozônio foi o responsável por esta classificação e em 39% dos dias MP_{10} foi o responsável; em 12% dos dias, ozônio e MP_{10} apresentaram concentrações que levaram à classificação “regular” e em 15% dos dias ozônio, MP_{10} e NO_2 simultaneamente apresentaram concentrações correspondentes à classificação do ar como “regular”. Portanto, no Bairro João Aranha nos eventos de qualidade do ar “regular”, MP_{10} esteve presente em 66% dos eventos e ozônio em 53% dos mesmos.

No mesmo período, na estação Paulínia-Centro (figura 5.5 (b)) ozônio foi o responsável por 58% dos 239 dias de qualidade do ar “regular”, enquanto MP_{10} foi o responsável por 12% dos eventos. Em 28% dos dias ozônio e MP_{10} apresentaram concentrações correspondentes à classificação regular. Logo, em Paulínia-Centro ozônio esteve presente em concentrações elevadas em 86% dos eventos de classificação regular, enquanto MP_{10} esteve em 40% dos eventos.

Outra diferença em relação aos dois locais é a presença de NO_2 em João Aranha em condições de qualidade do ar “regular”, o que não foi observado em Paulínia-Centro.

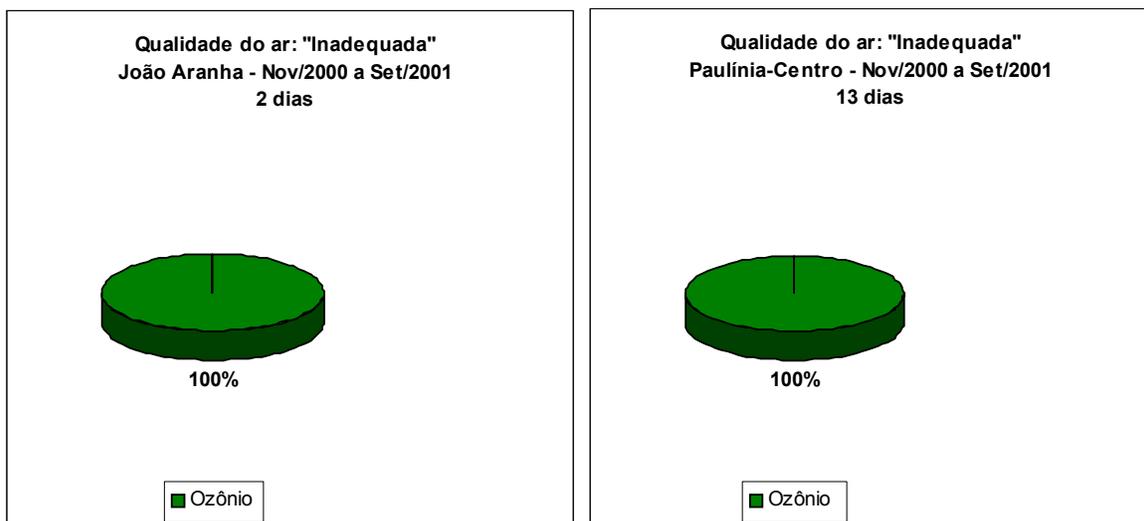


(a)

(b)

Figura 5.5 – Poluentes responsáveis pela classificação “regular” – Nov/2000 a Set/2001
(a) João Aranha (b) Paulínia-Centro

Em relação aos eventos de qualidade do ar “inadequada” nota-se que em ambos os locais ozônio foi o responsável pelas ocorrências, sendo estas iguais a 2 dias no Bairro João Aranha, e a 13 dias em Paulínia-Centro, conforme apresentado nas figuras 5.6(a) e 5.6(b).



(a)

(b)

Figura 5.6 – Poluente responsável pela qualidade do ar “inadequada”- Nov/2000 a Set/2001 (a) João Aranha (b) Paulínia-Centro

Apenas em Paulínia-Centro a qualidade do ar foi classificada como “má” e isto ocorreu em 3 dias, devido a ozônio, conforme apresentado na figura 5.7.

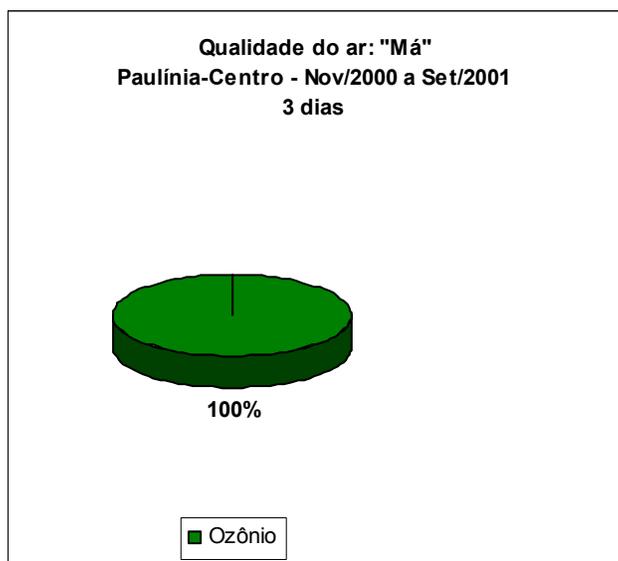


Figura 5.7 – Poluente responsável pela qualidade do ar “má” – Nov/2000 a Set/2001

No João Aranha, os dias de classificação “regular” foram na maior parte provocados por MP_{10} enquanto em Paulínia-Centro por ozônio. Em ambos locais, ozônio foi o responsável pela qualidade do ar “inadequada”, e em Paulínia-Centro foi o responsável pela qualidade “má”.

5.3.1.3 CPQBA x Paulínia-Centro

Durante o período de outubro de 2001 a fevereiro de 2002 o laboratório móvel realizou o monitoramento no CPQBA. Dados obtidos neste local foram utilizados para cálculos de índices CETESB de poluição do ar, os quais foram também calculados para os dados da estação Paulínia-Centro, obtidos no mesmo período. A figura 5.8 (a) apresenta a classificação da qualidade do ar no CPQBA e a figura 5.8 (b) a classificação na estação Paulínia-Centro para um período de 151 dias. Nota-se que as classificações foram bastante similares nos 2 diferentes locais: no CPQBA em 56% dos dias a qualidade do ar foi “boa” enquanto na estação Paulínia-Centro foi “boa” em 41% dos mesmos; no CPQBA a qualidade do ar foi “regular” em 40% do período enquanto em Paulínia-Centro em 56% ;

em 2% do período a qualidade do ar foi “inadequada” no CPQBA, enquanto em 3% do período foi classificada como “inadequada” em Paulínia-Centro.

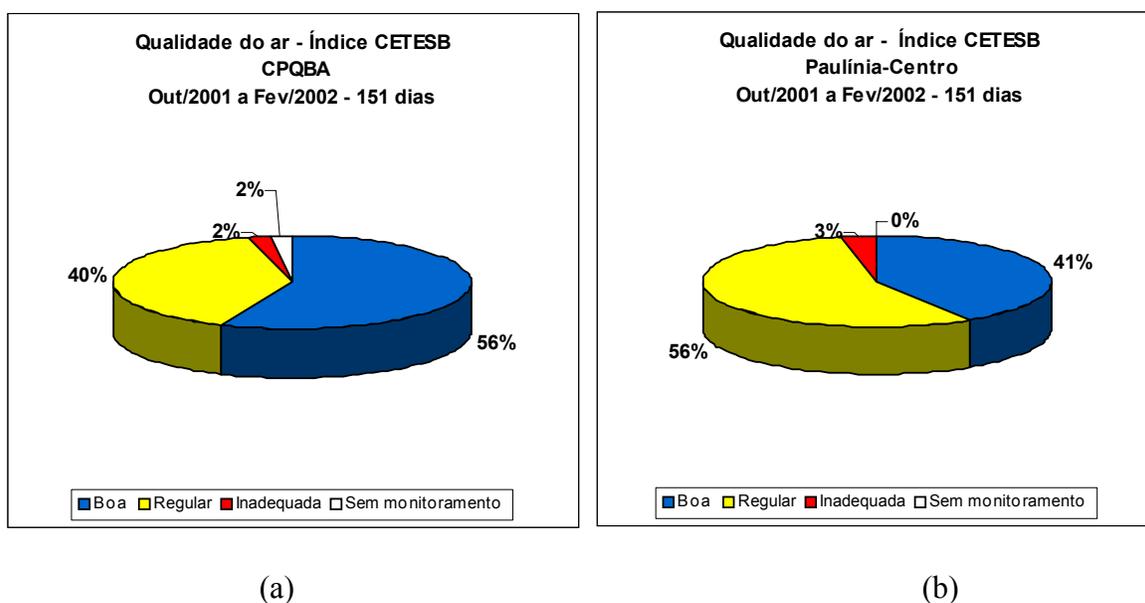


Figura 5.8 – Índice CETESB – Out/2001 a Fev/2002 – (a) CPQBA (b) Paulínia-Centro

Em relação à análise dos poluentes responsáveis pela qualidade do ar “regular” tem-se que no CPQBA (figura 5.9 (a)) em 89% dos 60 dias de ar “regular” ozônio foi o responsável por esta classificação, e em 7% dos dias ozônio e MP₁₀, em conjunto, contribuíram para a mesma; na estação Paulínia-Centro (figura 5.9 (b)) em 85% dos 84 dias de ar “regular”, ozônio foi o responsável pela classificação e em 15% dos dias, ozônio e MP₁₀ em conjunto. Portanto, no CPQBA ozônio participou em 96% dos eventos de qualidade do ar regular, enquanto em Paulínia-Centro em 100% dos eventos. Nota-se ainda que, no CPQBA, em 2% dos dias classificados como “regular” SO₂ foi o poluente responsável pela classificação, fato que não foi observado em Paulínia-Centro.

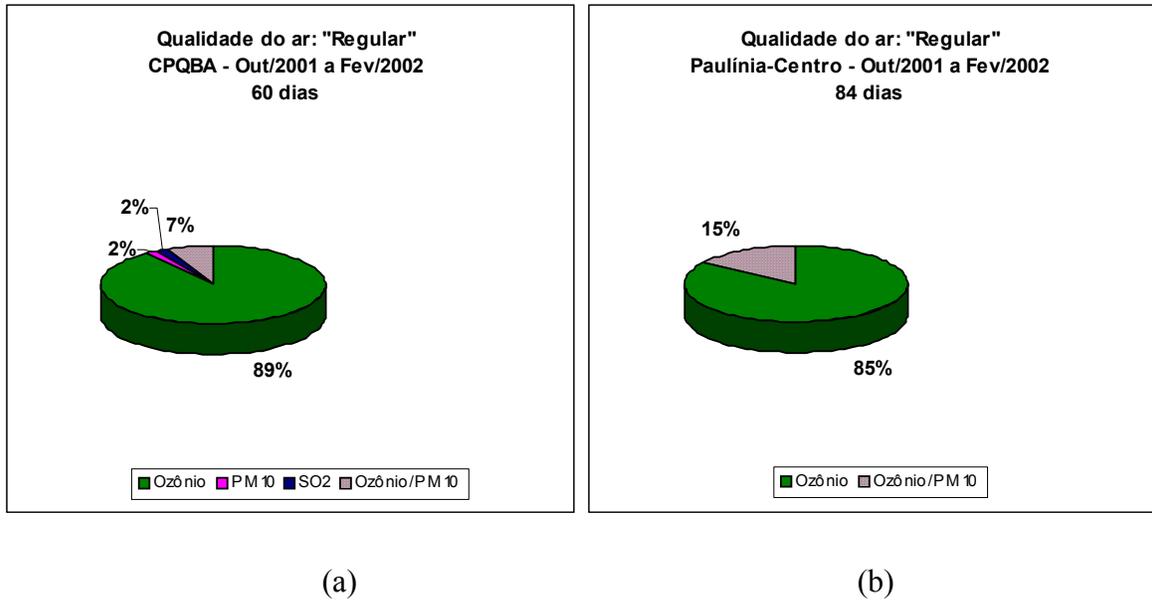


Figura 5.9 – Poluentes responsáveis pela qualidade do ar “regular” – Out/2001 a Fev/2002
(a) CPQBA (b) Paulínia-Centro

Nas figuras 5.10 (a) e 5.10 (b) são apresentados, respectivamente, os responsáveis pela qualidade do ar “inadequada” no CPQBA (3 dias) e na estação Paulínia-Centro (5 dias). Nota-se que, em ambos os locais, ozônio foi o único poluente que teve o padrão de qualidade do ar ultrapassado, levando, portanto à classificação “inadequada”.

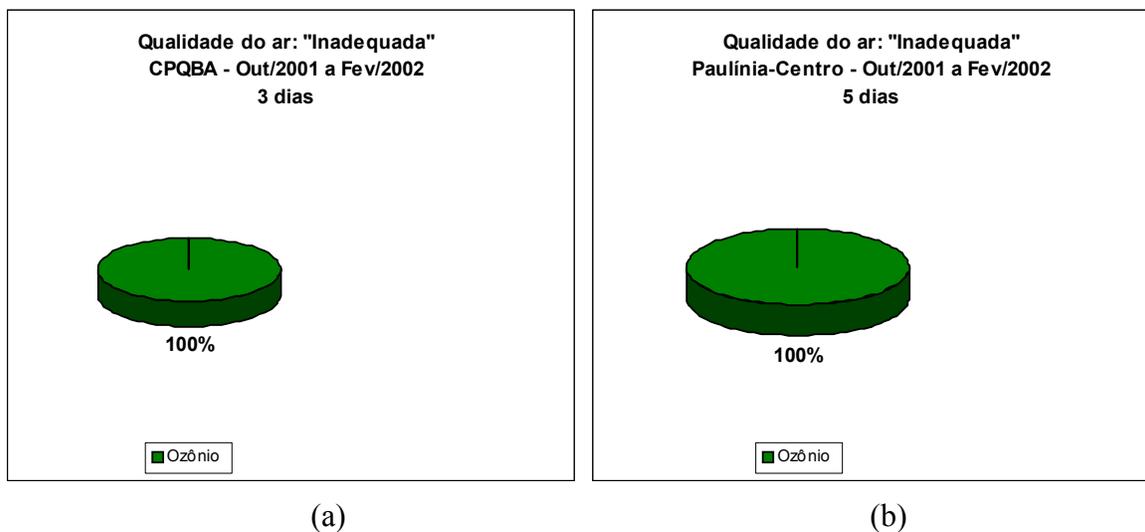


Figura 5.10 – Poluente responsável pela qualidade do ar “inadequada”– Out/2001 a Fev/2002 (a) CPQBA (b) Paulínia-Centro

5.3.1.4 Parque Brasil 500 x Paulínia Centro

Durante os meses de março e abril de 2002 o laboratório móvel foi instalado no Parque Brasil 500. A classificação da qualidade do ar no Parque Brasil 500, segundo índice CETESB, é apresentada na figura 5.11(a), enquanto a figura 5.11(b) apresenta a classificação em Paulínia-Centro, no mesmo período.

Nota-se que no Parque Brasil 500 em 53% dos 61 dias de monitoramento a qualidade do ar foi classificada como “boa” enquanto em 39% foi classificada como “regular”. Na estação Paulínia-Centro em 23% dos 61 dias a qualidade do ar foi classificada como “boa” e em 72% como “regular”.

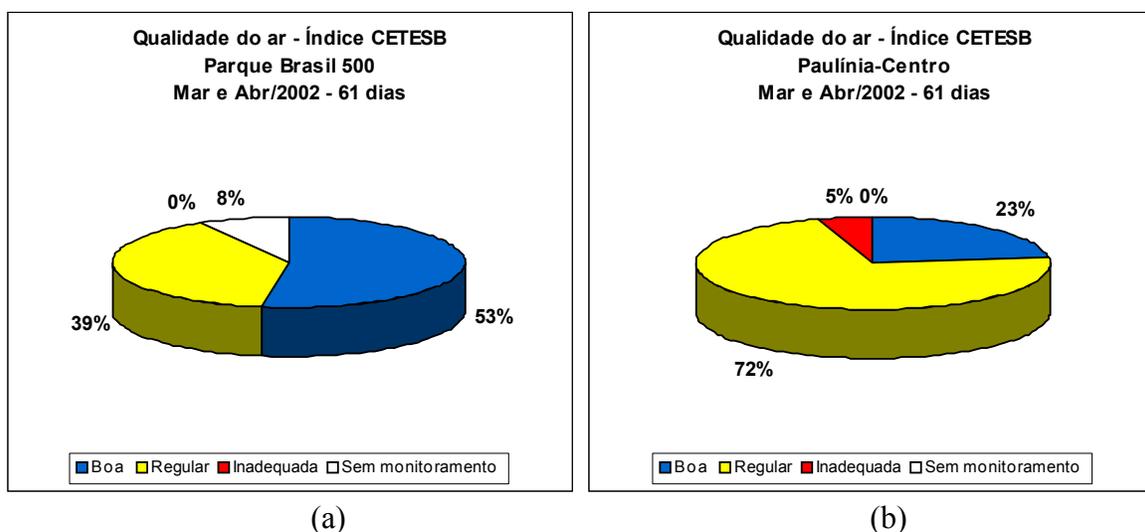


Figura 5.11 – Índice CETESB – Mar e Abr/2002 (a) Parque Brasil 500 (b) Paulínia-Centro

Em relação aos poluentes responsáveis pela classificação “regular” nos dois locais, nota-se uma das maiores variedades de situações tanto no Parque Brasil 500 (figura 5.12 (a)) como em Paulínia-Centro (figura 5.12 (b)). No Parque Brasil 500 dias com concentrações elevadas de ozônio foram responsáveis por 47% dos 24 dias de qualidade do ar “regular”, enquanto ozônio acompanhado de outros poluentes esteve presente em 33% do total, o que resulta na presença de ozônio em 80% dos eventos “regular” neste local.

Do total de 44 dias com classificação “regular” em Paulínia-Centro, ozônio foi o responsável por 62% destes, enquanto ozônio em conjunto com outros poluentes foi responsável por 34% dos eventos, o que resulta em ozônio presente em 96% dos dias com qualidade do ar “regular” em Paulínia-Centro. Outra observação é a presença de dias com altos valores de concentrações de poluentes O_3 , MP_{10} e NO_2 no Parque Brasil 500 (5 dias). Este fato pode ter sido causado pelas condições desfavoráveis de dispersão associadas à influência das rodovias próximas ao local, com veículos que emitem partículas inaláveis, NO_x e demais precursores de O_3 (tais como compostos orgânicos voláteis e CO). Convém ressaltar que estes eventos ocorreram em abril, mês com menor incidência de chuvas do que em março.

No Parque Brasil 500 MP₁₀ esteve presente em 45% dos eventos de qualidade do ar “regular”, sozinho (8%) ou acompanhado de outros poluentes. Na estação Paulínia-Centro MP₁₀ esteve em 36% dos eventos de qualidade do ar “regular”.

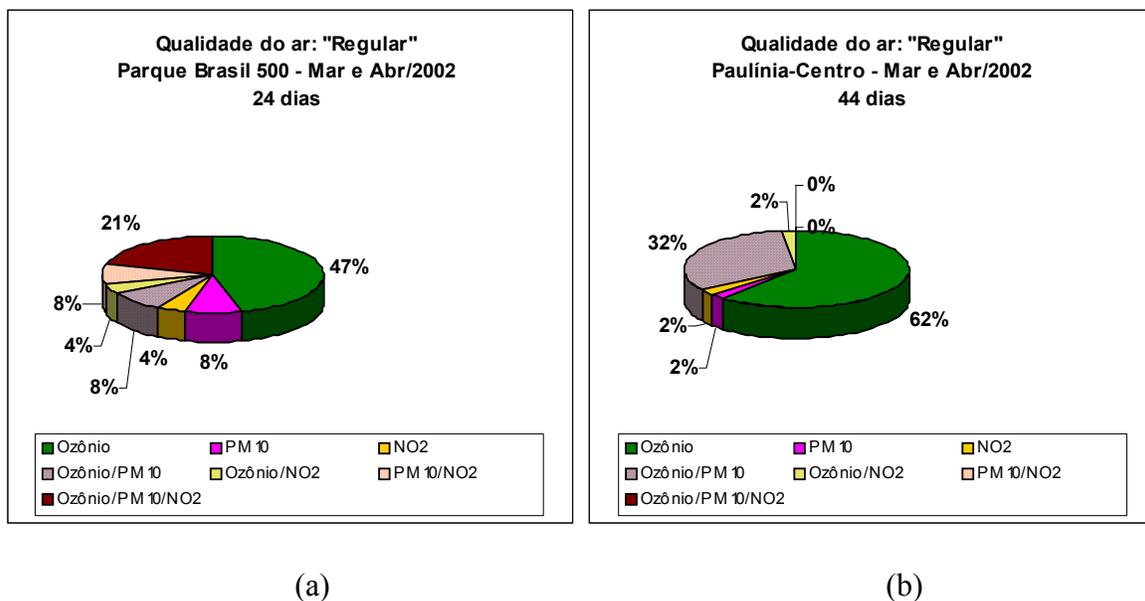


Figura 5.12 – Poluentes responsáveis pela qualidade do ar “regular” – Mar e Abr/2002
(a)Parque Brasil 500 (b) Paulínia-Centro

Durante os meses de março e abril de 2002 apenas na estação Paulínia-Centro foram observados eventos de qualidade do ar com classificação “inadequada”. Estes eventos ocorreram em 3 dias e foram causados por ozônio, conforme apresentado na figura 5.13.

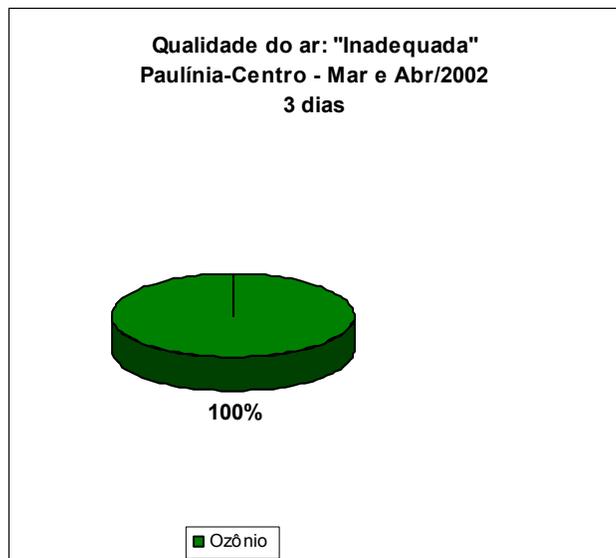


Figura 5.13 – Poluente responsável pela qualidade do ar “inadequada” – Mar e Abr/2002 – Paulínia-Centro

5.3.1.5 Cosmópolis x Paulínia-Centro

No período de maio a julho de 2002 o laboratório móvel da Unicamp monitorou a qualidade do ar em Cosmópolis. Os dados obtidos em Cosmópolis foram utilizados para o cálculo dos índices CETESB de qualidade do ar (figura 5.14 (a)). Dados obtidos na estação Paulínia-Centro, no mesmo período, foram utilizados para classificação da qualidade do ar na região central de Paulínia (figura 5.14 (b)).

Nota-se uma grande diferença em relação à porcentagem de dias com qualidade do ar “boa” nos 2 locais: em Cosmópolis em 57% do período a qualidade do ar foi considerada “boa”, enquanto em Paulínia-Centro em apenas 15% do período (92 dias) a qualidade do ar obteve esta classificação. Em Cosmópolis em 36% do período a qualidade do ar esteve “regular” e em nenhuma situação foi classificada como “inadequada” ou “má”, enquanto em Paulínia-Centro em 83% dos dias a qualidade do ar foi classificada como “regular”, em 1% como “inadequada” e em 1% como “má”.

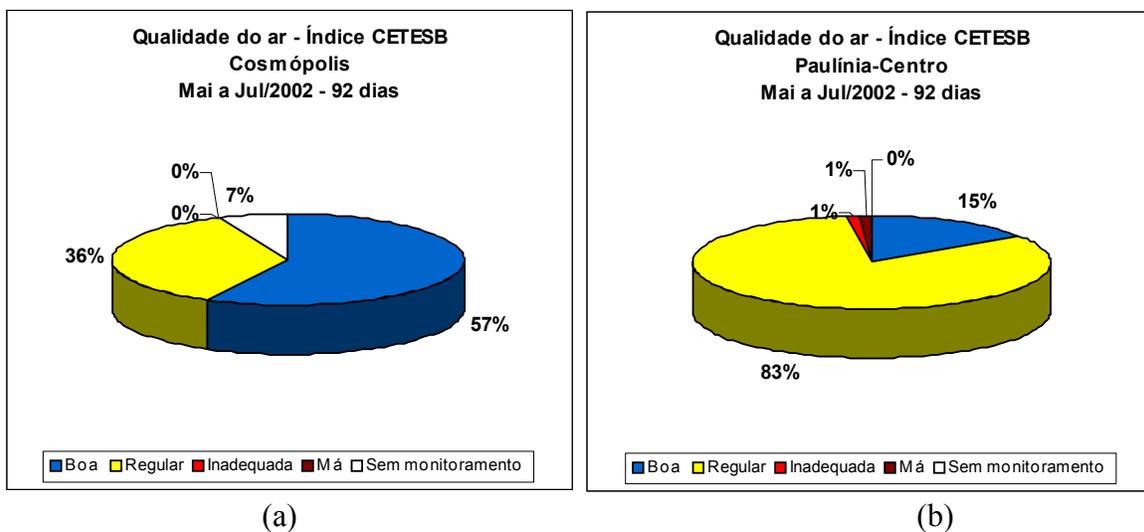


Figura 5.14 – Índice CETESB – Mai a Jul/2002 – (a) Cosmópolis (b) Paulínia-Centro

Em relação aos 33 dias de qualidade do ar “regular” obtidos em Cosmópolis, nota-se pela figura 5.15 (a) que MP_{10} foi o responsável por 52% dos mesmos, enquanto ozônio foi responsável por 18%. Considerando MP_{10} em conjunto com outros poluentes (no caso, ozônio) verifica-se que MP_{10} esteve presente em 76% dos dias de qualidade “regular” enquanto ozônio (sozinho ou com MP_{10}) em 42%.

Quanto aos 76 dias de qualidade do ar “regular” em Paulínia-Centro (figura 5.15 (b)), ozônio foi o responsável por 20% destes dias e MP_{10} por 32%. Neste local, na maioria dos dias (48%, o que implica em 36 dias) com qualidade do ar “regular” ozônio e MP_{10} estavam em concentrações elevadas. Portanto, ozônio participou de 68% dos dias e MP_{10} de 80% dos dias de qualidade do ar “regular” em Paulínia-Centro.

O aumento da influência de MP_{10} nos eventos de qualidade do ar “regular”, em ambos os locais, deve-se ao baixo volume de precipitação pluviométrica neste período do ano, o que diminui o processo de “limpeza” das partículas em suspensão presentes na atmosfera. Também se tem um aumento das ocorrências de inversões térmicas com baixa altitude, o que dificulta o processo de dispersão de poluentes e por consequência a dispersão de partículas. Associado a estes fatores ressalta-se ainda o aumento do número de eventos de queima de biomassa na estação seca (por exemplo, queima de cana-de-açúcar, lixo doméstico e galhos e folhas).

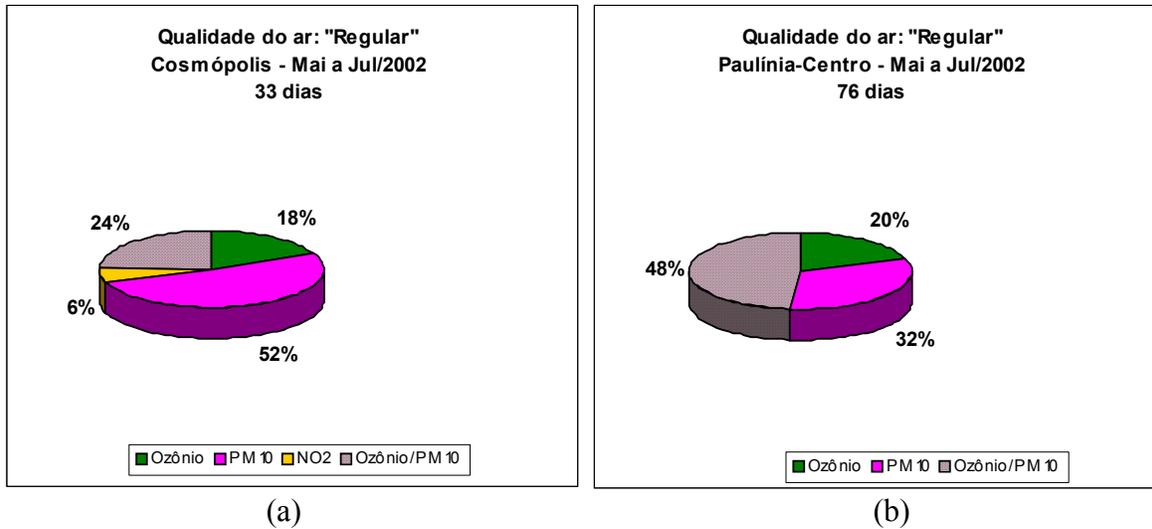


Figura 5.15 – Poluentes responsáveis pela qualidade do ar “regular”- Mai a Jul/2002
(a)Cosmópolis (b)Paulínia-Centro

Apenas em Paulínia-Centro a qualidade do ar foi classificada como “inadequada” no período e este dia foi causado por ozônio, conforme apresentado na figura 5.16.

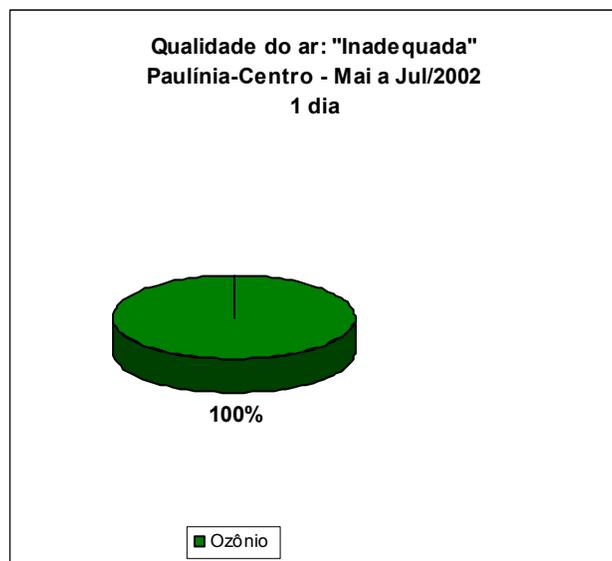


Figura 5.16 – Poluente responsável pela qualidade do ar “inadequada”- Mai a Jul/2002 – Paulínia-Centro

Em 1 dia do total de 92 dias a qualidade do ar foi classificada como “má” em Paulínia-Centro, sendo que ozônio foi o poluente responsável por este evento, conforme figura 5.17.

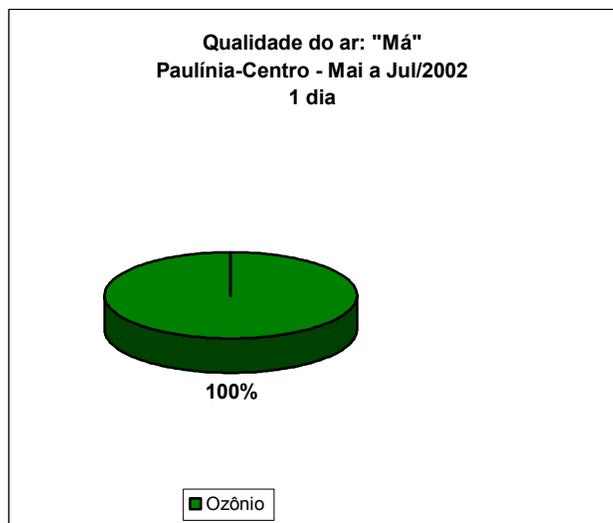


Figura 5.17 - Poluente responsável pela qualidade do ar “má”- Mai a Jul/2002 –Paulínia-Centro

5.3.2 Classificação segundo Índice AOT

Para estes cálculos foram utilizadas as equações 5.2 a 5.4. Meses de plantação e meses de vegetação das florestas, neste trabalho, foram considerados todos os meses do ano, uma vez que devido às características climatológicas do Brasil não há uma estação do ano com condições totalmente desfavoráveis ao desenvolvimento de plantações e florestas. Assim, o efeito de exposição a ozônio é prejudicial em qualquer época do ano.

5.3.2.1 Unicamp x Paulínia-Centro

Índices de exposição acumulada (AOT) para ozônio foram calculados para o período de março a outubro de 2000, para os dados obtidos na Unicamp e na estação Paulínia-Centro, os quais são apresentados nas figuras 5.18 a 5.20, que apresentam diferentes abordagens.

Na Figura 5.18 o critério apresentado foi baseado na exposição acumulada acima de um limite de 60 ppb, prejudicial à saúde da população. Este critério foi apresentado por HUNOVA (2001), que realizou o cálculo para o período completo de um ano. Seus resultados foram utilizados como parâmetros para comparação entre estações e não em relação a um valor de referência. Neste trabalho foi calculado em base trimestral de forma a possibilitar a comparação com o índice AOT40 e também porque não há dados para o período de 1 ano em nenhum local monitorado pelo laboratório móvel da Unicamp. Nota-se que a máxima exposição trimestral foi obtida no período de março a maio de 2000, igual a 200 ppb, na estação Paulínia-Centro. Não são apresentados valores em alguns trimestres devido à ausência de algumas horas de monitoramento de O_3 no período, o que pode comprometer a análise cumulativa.

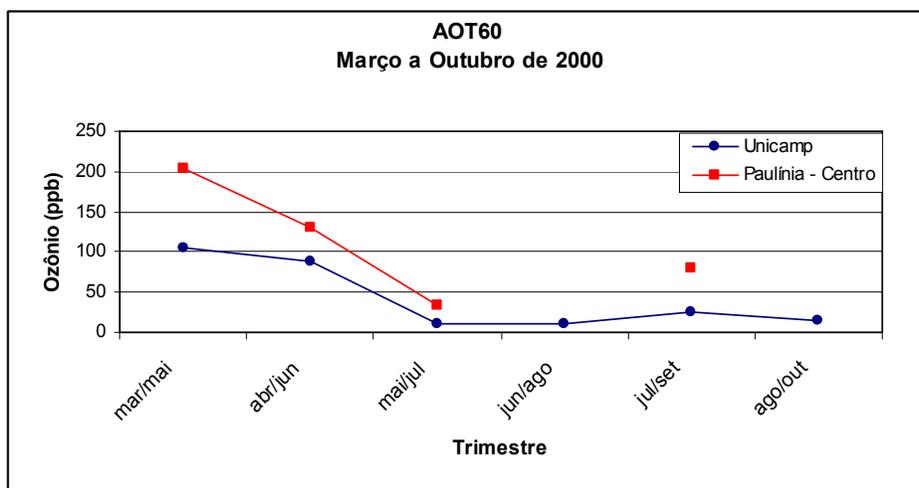


Figura 5.18 – AOT 60 – Mar a Out/2000

A figura 5.19 apresenta os valores acumulados sobre um valor de 40 ppb. O valor de 40 ppb é utilizado na Europa como um limite a partir do qual as plantas começam a sofrer injúrias. A Organização Mundial de Saúde (OMS) estabeleceu um valor de referência de 3.000 ppb / trimestre como valor de referência para proteção da produtividade agrícola (CETESB (2002)). Nota-se que em nenhum dos locais monitorados, no período em avaliação, este valor foi excedido, sendo que o valor máximo foi atingido na estação Paulínia-Centro, igual a 1.100 ppb.

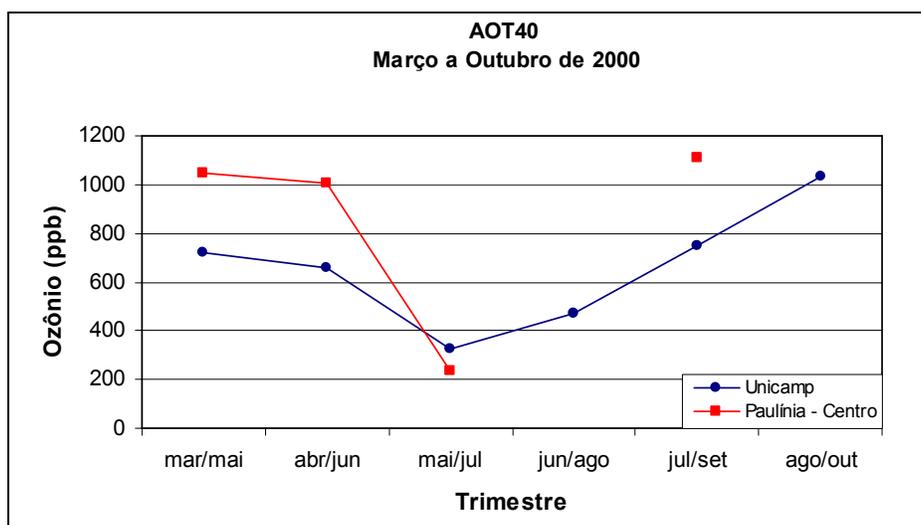


Figura 5.19 – AOT40 – Mar a Out/2000

Na figura 5.20 são apresentados os resultados baseados no critério AOT40 parcial, o qual foi apresentado por WERNER E SPRANGER (1996) para florestas e plantações. Conforme apresentado nas equações 5.2 e 5.3 estes índices parciais são calculados apenas para as horas do dia com radiação $\geq 50 \text{ W/m}^2$, para os meses de vegetação de florestas e plantações. Conforme comentado, diferentemente de WERNER E SPRANGER, este índice foi calculado para todos os meses, atendendo-se ao critério de radiação solar. Este cálculo resultou em valores muito próximos aos obtidos pelo índice AOT40 (figura anterior), mas ligeiramente inferiores, uma vez que eventuais concentrações de ozônio no início da noite (provenientes de transporte de massa de ar de outras regiões ou que não reagiram com NO no local) não são consideradas.

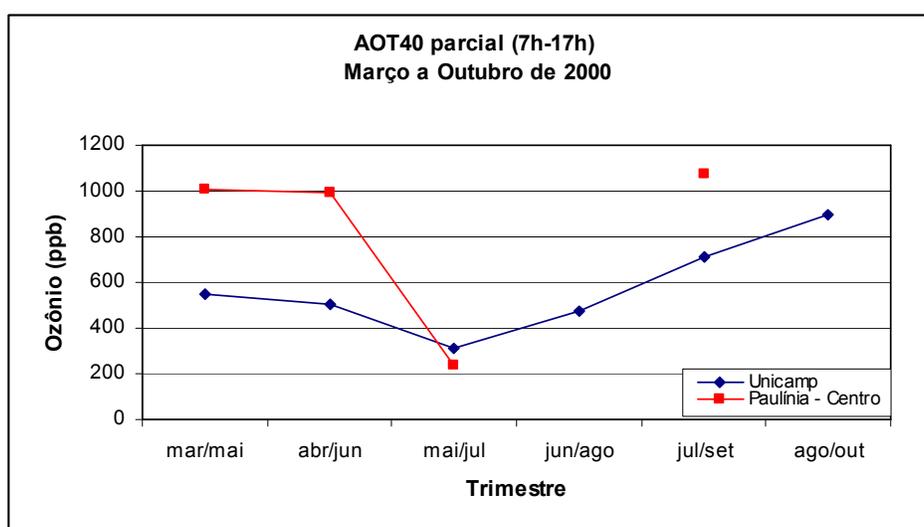


Figura 5.20 – AOT 40 parcial – Mar a Out/2000

5.3.2.2 Bairro João Aranha x Paulínia-Centro

No período de novembro de 2000 a setembro de 2001 foram calculados os índices de exposição cumulativa para o Bairro João Aranha e para Paulínia-Centro, os quais são apresentados nas figuras 5.21 a 5.23.

Nota-se um elevado valor para AOT60 em Paulínia-Centro, em especial nos trimestres novembro a janeiro e dezembro a fevereiro, o que indica uma maior exposição da população. Estes meses são meses de intensa radiação solar (primavera e verão), elevadas temperaturas e com chuvas ocasionais, sendo que as duas primeiras condições são

favoráveis para a formação de ozônio, enquanto a última não pode ser considerada como desfavorável, pois mesmo que haja cobertura de nuvens na região, ela muitas vezes não é contínua ao longo do dia. Os valores no centro de Paulínia foram muito mais elevados que os no Bairro João Aranha e uma possível explicação para este fato é a presença de elementos que reagem com ozônio na região entre o centro de Paulínia e o Bairro João Aranha e nas imediações do mesmo, consumindo ozônio e diminuindo sua concentração no Bairro João Aranha.

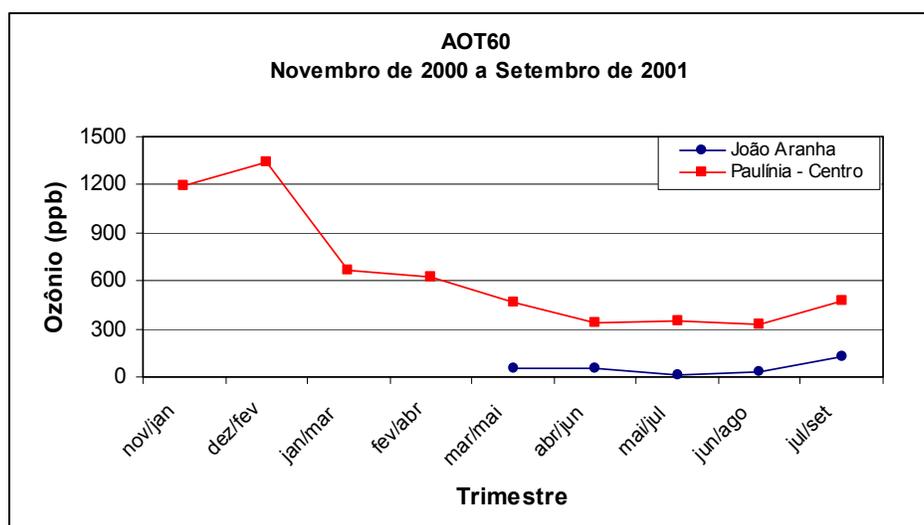


Figura 5.21 – AOT60 – Nov/2000 a Set/2001

Nota-se que em Paulínia-Centro houve no trimestre dez/2000 a fev/2001 uma severa ultrapassagem do valor de 3000 ppb / trimestre (recomendado pela OMS). Na região central do município não há plantações nem florestas, porém nas imediações de Paulínia, principalmente na região a montante da região central (em relação à direção do vento predominante) e em bairros mais afastados há maiores extensões de áreas verdes, as quais certamente estão sob os efeitos de O_3 . A ultrapassagem de 3.000 ppb foi observada nos primeiros cinco trimestres, sendo que o valor mais elevado foi igual a 2,7 vezes o recomendado (figura 5.22). Estes valores em Paulínia-Centro podem ser comparados com os valores encontrados em estações da Região Metropolitana de São Paulo (CETESB

(2002)), uma região com frota veicular muitas vezes superior à de Paulínia. No Bairro João Aranha o maior valor encontrado foi igual a 1500 ppb.

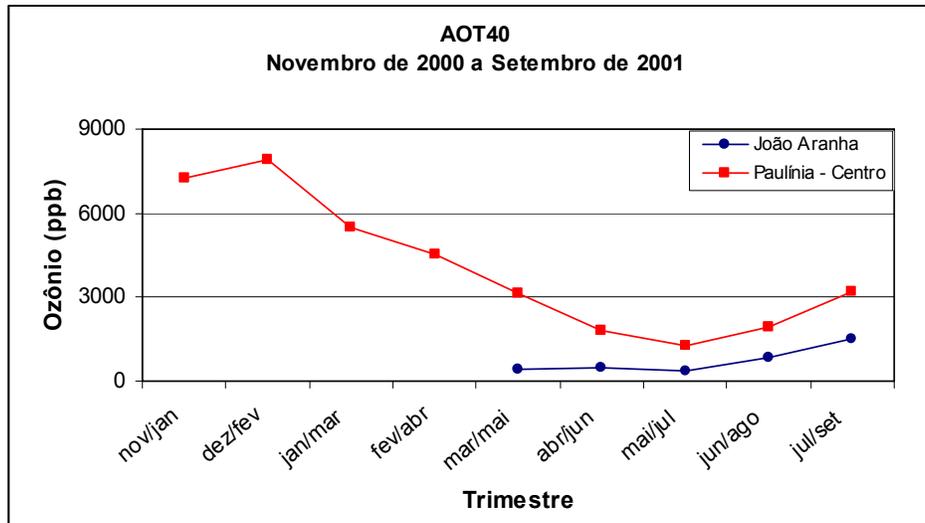


Figura 5.22 – AOT40 – Nov/2000 a Set/2001

Em relação ao cálculo do AOT40 parcial para os dois locais, neste período, nota-se na figura 5.23 que nos 4 primeiros trimestres houve uma diminuição no valor acumulado, o que indica que nestes meses há uma grande contribuição de ozônio presente em horas sem radiação solar. Este “excesso” pode estar presente na região central devido ao transporte de massas de ar de outro local (Campinas ou São Paulo) e devido à ausência de radiação solar não participa das reações fotoquímicas. Também provavelmente devido à baixa disponibilidade de NO no local não reage com o mesmo. No Bairro João Aranha nota-se valores muito próximos para os índices AOT40 e AOT40 parcial e, portanto, o “excesso” de O_3 não é observado. Uma explicação para o fenômeno seria a proximidade a emissões “frescas” de NO, o qual reage com O_3 dando origem a NO_2 .

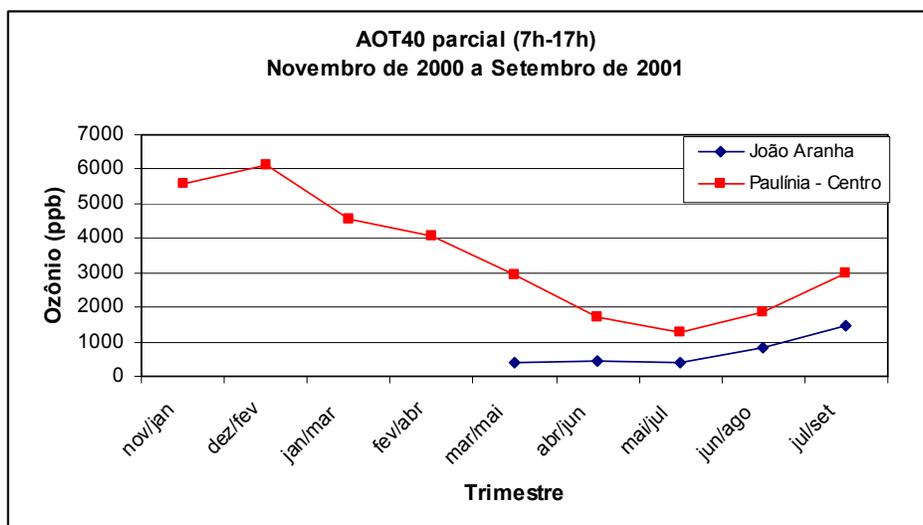


Figura 5.23 – AOT40 parcial – Nov/2000 a Set/2001

5.3.2.3 CPQBA x Paulínia-Centro

Os dados de concentração de ozônio obtidos no período de outubro de 2001 a fevereiro de 2002 foram utilizados para cálculo dos índices de exposição acumulada, os quais são apresentados nas figuras 5.24 a 5.26.

Quanto aos índices AOT60, figura 5.24, nota-se um comportamento similar nos dois locais, sendo que em Paulínia-Centro os valores são mais elevados que no CPQBA. As diferenças entre os locais não são tão grandes quanto as diferenças notadas na análise anterior (Bairro João Aranha x Paulínia-Centro), o que pode indicar que massas de ar poluídas atinjam da mesma maneira estes locais. Também se pode inferir que os componentes responsáveis pelo consumo e geração de ozônio estejam presentes em concentrações similares no CPQBA e em Paulínia-Centro. De qualquer forma, nota-se um efeito cumulativo sobre a saúde da população nos dois locais avaliados, o qual diminuiu apenas no último trimestre avaliado (dezembro a fevereiro).

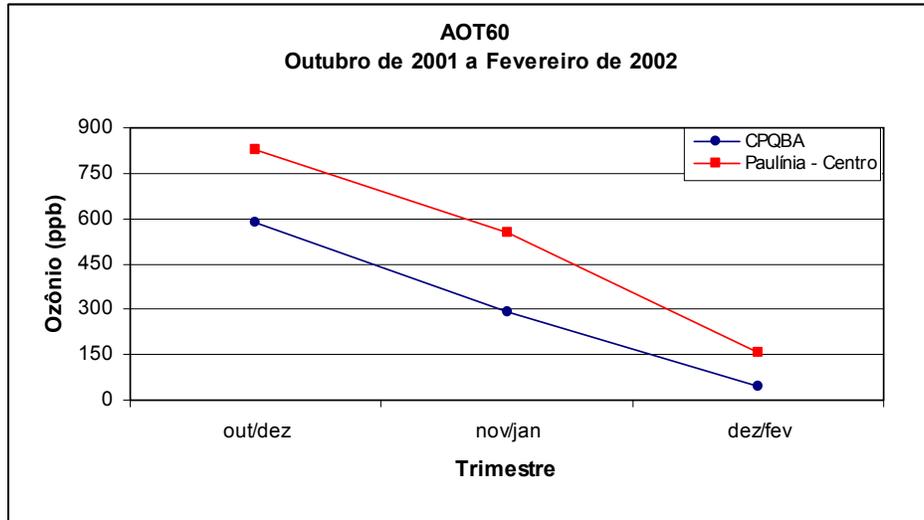


Figura 5.24– AOT60 – Out/2001 a Fev/2002

A figura 5.25 fornece informações quanto aos efeitos cumulativos de ozônio à vegetação na região de Paulínia: em ambos os locais houve ultrapassagem do valor de 3000 ppb, sendo que em Paulínia-Centro a ultrapassagem se deu nos 2 primeiros trimestres. Isto implica em danos às plantações e florestas presentes nas imediações da região central e/ou em áreas que sofram influência das mesmas massas de ar observadas na região central. No caso em análise, o CPQBA também se apresenta como um local que está sujeito a danos causados por ozônio.

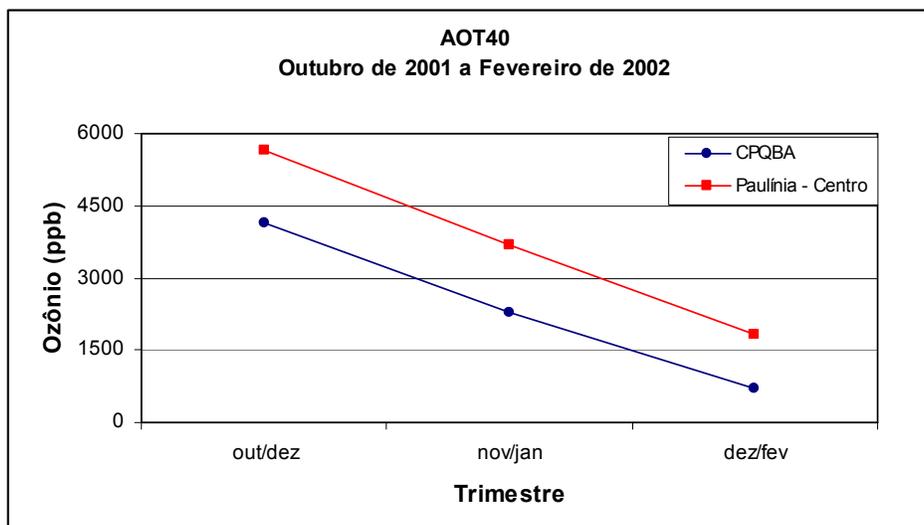


Figura 5.25 – AOT40 – Out/2001 a Fev/2002

A figura 5.26 mostra que parte das concentrações acumuladas acima de 40 ppb em Paulínia e no CPQBA é proveniente de eventos de ultrapassagem em horários sem a presença de radiação solar, uma vez que os valores cumulativos diminuíram nesta análise, especialmente em Paulínia-Centro. Isto pode ser devido à ausência de emissões de NO nas proximidades dos locais, como comentado anteriormente. De qualquer forma, ambos os locais estiveram expostos a concentrações que causam danos à vegetação.

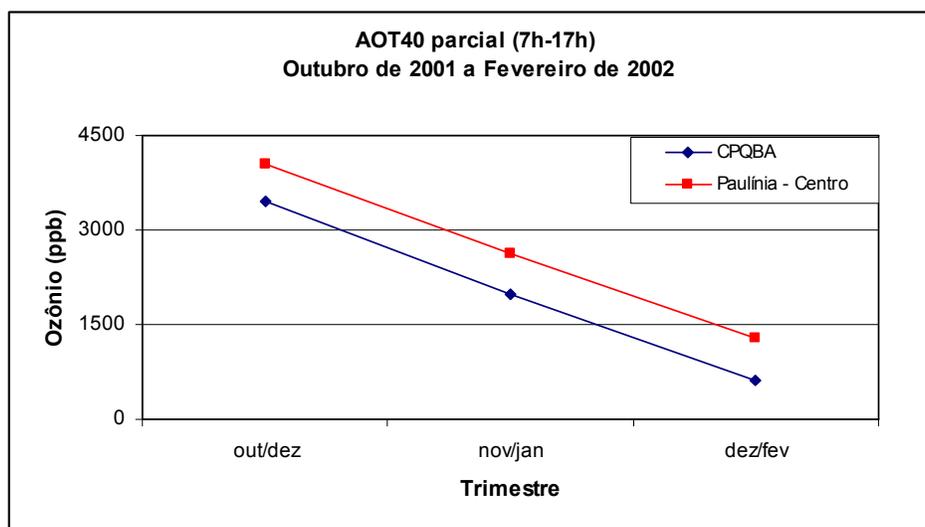


Figura 5.26 – AOT 40 parcial – Out/2001 a Fev/2002

5.3.2.4 Parque Brasil 500 x Paulínia-Centro

Nos meses de março e abril de 2002 o monitoramento com o laboratório móvel foi realizado no Parque Brasil 500. Os dados obtidos neste local e na estação Paulínia-Centro foram utilizados para o cálculo do índice de exposição acumulada nos dois locais.

Na figura 5.27 são apresentados os índices AOT60. Nota-se que durante o mesmo período os valores na estação Paulínia-Centro são aproximadamente 9 vezes superiores aos dados do Parque Brasil 500. Uma possível explicação para este fato é a proximidade do Parque Brasil 500 com uma rodovia de tráfego intenso. As emissões veiculares de NO favorecem sua reação com O_3 , consumindo-o e diminuindo, portanto, a concentração de O_3 no local.

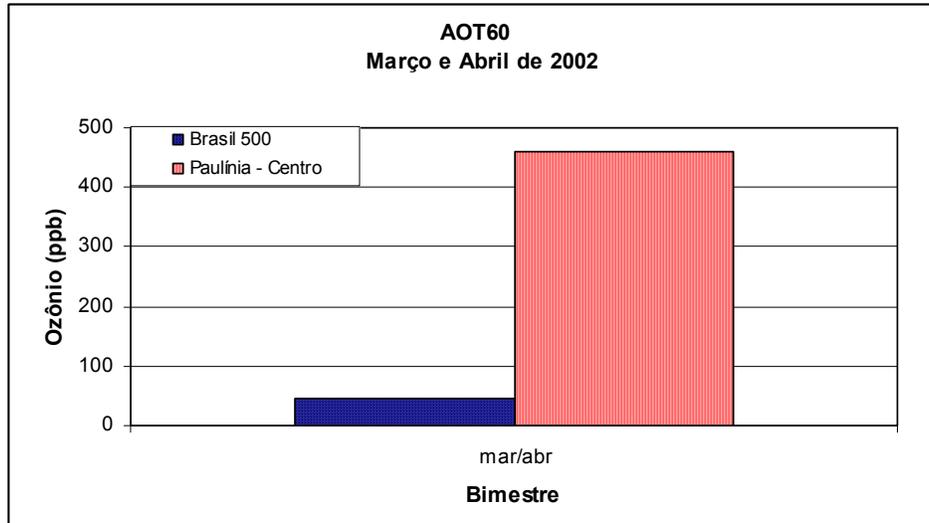


Figura 5.27 – AOT60 – Mar e Abr/2002

O valor de referência da OMS é calculado para um período de três meses e os valores são aqui apresentados para um período de 2 meses (figura 5.28), porém nota-se que em apenas dois meses na estação Paulínia-Centro o valor de referência foi praticamente excedido. Portanto, em um trimestre certamente este valor seria igual ou superior a 3000 ppb, com conseqüências à vegetação de modo geral.

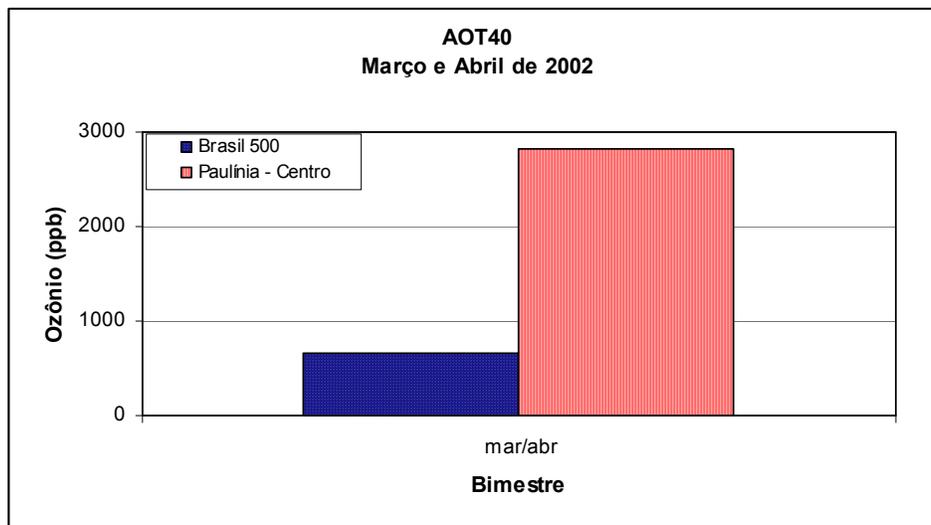


Figura 5.28 – AOT40 – Mar e Abr/2002

Na figura 5.29 são apresentados os resultados de AOT parcial para o período. Nota-se novamente valores muito próximos a 3000 ppb para o caso de Paulínia-Centro, enquanto no Parque Brasil 500 os valores foram muito próximos aos obtidos na figura anterior, o que pode ajudar a confirmar a teoria da contribuição de emissões de NO na diminuição das concentrações de O₃ no local. Acredita-se que este local apresente um caráter de estação de monitoramento predominantemente “veicular”, conforme definido pela CETESB (2000 b), as quais apresentam menor número de eventos de concentração elevada devido à proximidade da via.

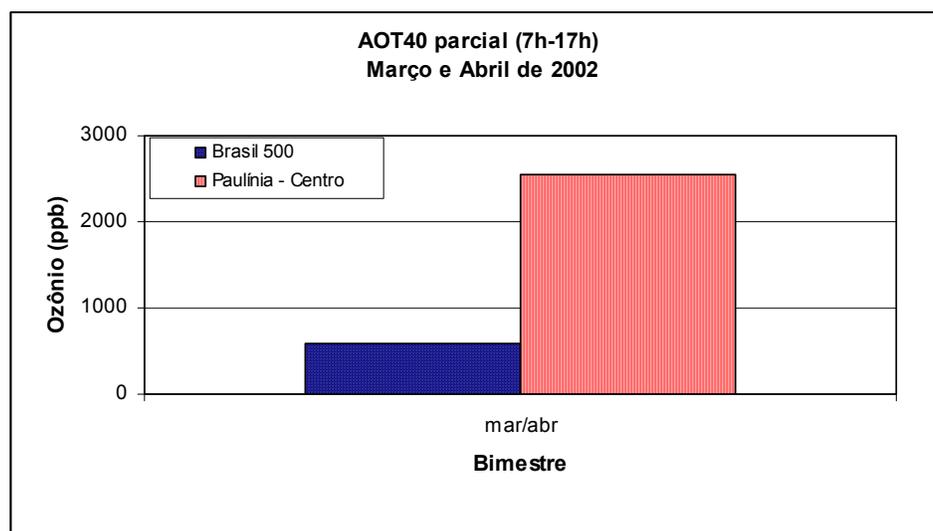


Figura 5.29 – AOT40 parcial – Mar e Abr/2002

5.3.2.5 Cosmópolis x Paulínia - Centro

Nas figuras 5.30 a 5.32 são apresentados os resultados obtidos no período de maio a julho de 2002 na estação Paulínia – Centro e em Cosmópolis.

Em relação aos dados de AOT60, calculados para ambos os locais, nota-se que em Paulínia – Centro a exposição acumulada a ozônio é muito superior à obtida em Cosmópolis (aproximadamente 5 vezes maior).

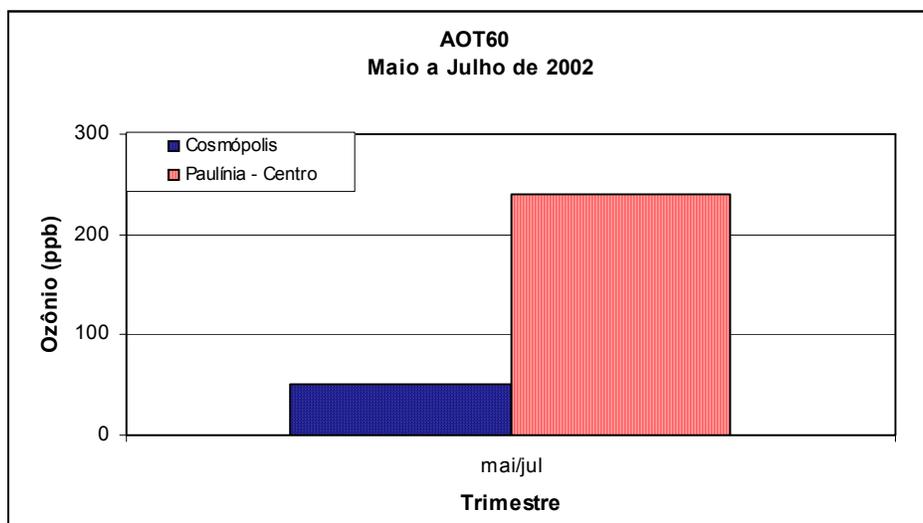


Figura 5.30 – AOT60 – Mai a Jul/2002

Quanto ao índice AOT40 (figura 5.31) nota-se que neste trimestre não houve ultrapassagem do padrão recomendado pela OMS em nenhum dos dois locais, o que pode estar está associado às condições meteorológicas do período, as quais são piores para a dispersão dos poluentes. Talvez haja uma pior condição para dispersão dos precursores de O_3 na região, emitidos a uma certa distância dos locais monitorados, com menor mistura dos mesmos e menor formação de radicais, diminuindo assim a formação de O_3 . Também, devido às condições de dispersão pode ocorrer uma menor influência, nos locais de monitoramento, de massas de ar com O_3 provenientes de outras regiões.

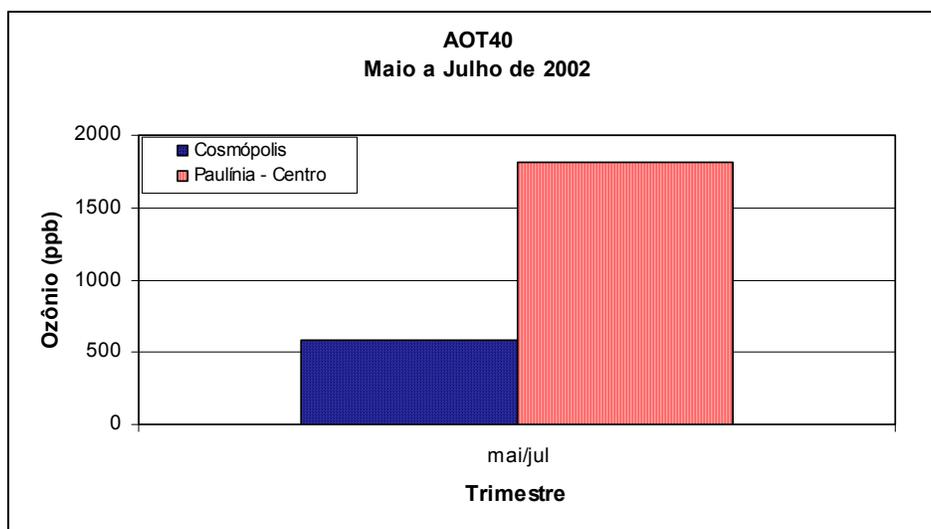


Figura 5.31 – AOT40 – Mai a Jul/2002

A figura 5.32 apresenta os resultados do AOT40 parcial, os quais são muito próximos dos dados calculados para AOT40, o que indica que não há presença de concentrações elevadas de ozônio após as 17 h, ajudando a reforçar a hipótese de menor influência de massas de ar poluídas na região neste período.

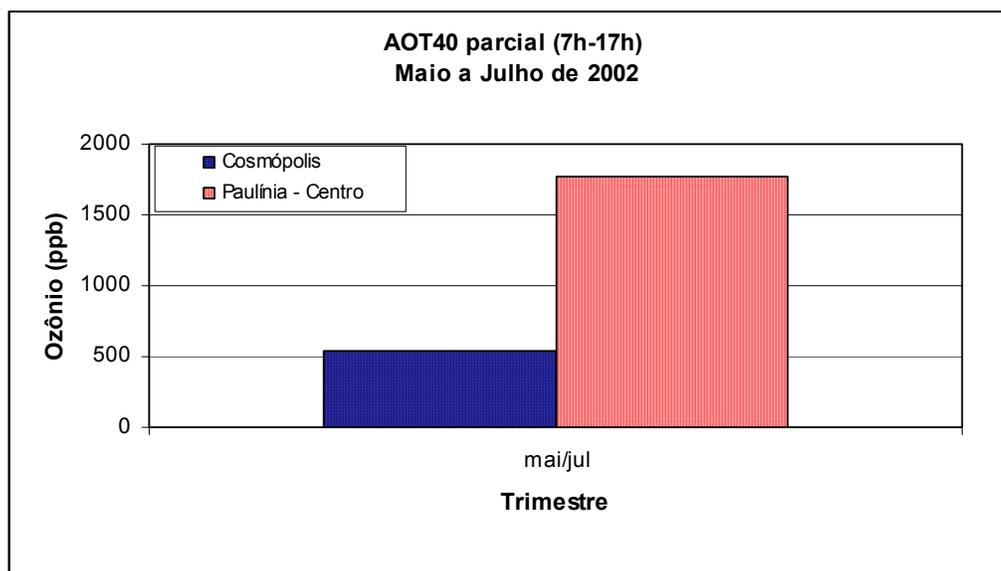


Figura 5.32 – AOT40 parcial – Mai a Jul/2002

5.3.3 Classificação segundo Índice Bezuglaya modificado

Estes índices foram calculados de maneira similar à estabelecida por BEZUGLAYA *et al.* (1993), sendo que a “concentração máxima permitida” na equação 5.5 corresponde ao padrão primário de qualidade do ar (curta duração) da legislação CONAMA (BRASIL (1990)).

No trabalho de BEZUGLAYA *et al.* (1993) os valores de referência são apresentados em termos de médias de 20 minutos para alguns poluentes e médias diárias para todos os poluentes. Nota-se que não é apresentado valor de referência para O₃ e os demais índices são calculados em função da concentração média anual, das médias diárias ou das médias de curta duração (20 minutos).

Na legislação brasileira não há padrão diário de qualidade do ar para NO₂, CO e O₃ e sim, padrão para máxima horária. Para os poluentes NO₂, SO₂ e MP₁₀ há na legislação padrões para médias anuais, mas em nenhum dos cinco locais monitorados com o laboratório móvel o período de monitoramento foi superior a 1 ano, impossibilitando a utilização destes padrões.

Optou-se então pela utilização do índice Bezuglaya com algumas alterações e devido a isto os índices são chamados de Bezuglaya modificado. Este novo índice consistiu no cálculo de índices diários para os poluentes, levando-se em consideração as concentrações máximas horárias para NO₂ e O₃, a concentração máxima de 8h para CO e as médias diárias para SO₂ e MP₁₀. Os índices foram calculados apenas para os dias nos quais todos os poluentes foram monitorados. Cada local foi caracterizado em função da média dos índices diários.

Ozônio é um poluente fotoquímico, e assumiu-se o valor de 1,3 como expoente para O₃ na equação 5.6. Este valor é igual ao de NO₂, que é um precursor de O₃ e também é resultante de reações fotoquímicas.

Índices Bezuglaya (da forma modificada, mas a partir daqui referenciados apenas como Bezuglaya) foram calculados levando-se em consideração os padrões primários e padrões secundários de qualidade do ar. Assim tenta-se estabelecer o grau de “carga” de poluentes a que o receptor está exposto, escolhendo-se como receptor a população humana (padrões primários) e o meio ambiente como um todo (padrões secundários). Os índices

foram calculados para os dois locais, local monitorado neste trabalho e Paulínia-Centro, exceto no período da Unicamp. Foram considerados os 5 poluentes, em cada dia, e depois foi obtida a média do período. Esta é outra diferença entre o índice aqui utilizado e o originalmente proposto, o qual prevê o cálculo de índices para cada um dos poluentes e depois elege os 5 piores para representar o local.

5.3.3.1 Unicamp

No período de março a outubro de 2000 o monitoramento foi realizado na Unicamp. Em março de 2000 também estava em operação uma estação de monitoramento da CETESB, no centro de Paulínia. Porém, na estação da CETESB em nenhum dia foram obtidos dados completos dos 5 poluentes (O_3 , NO_2 , CO , SO_2 e MP_{10}) utilizados para o cálculo do índice Bezuglaya e, devido a isto, não foram utilizados dados de Paulínia-Centro no período.

Os resultados do Índice Bezuglaya modificado calculados para o período de monitoramento na Unicamp são apresentados na figura 5.33, em relação aos padrões primários e secundários de qualidade do ar. Considerando-se os padrões primários de qualidade do ar, o valor médio para o período foi igual a 0,68, enquanto que para os padrões secundários foi igual a 0,77. Este valor indica o nível de poluição do ar (em unidades de máxima concentração de SO_2) no local, considerando-se os 5 poluentes.

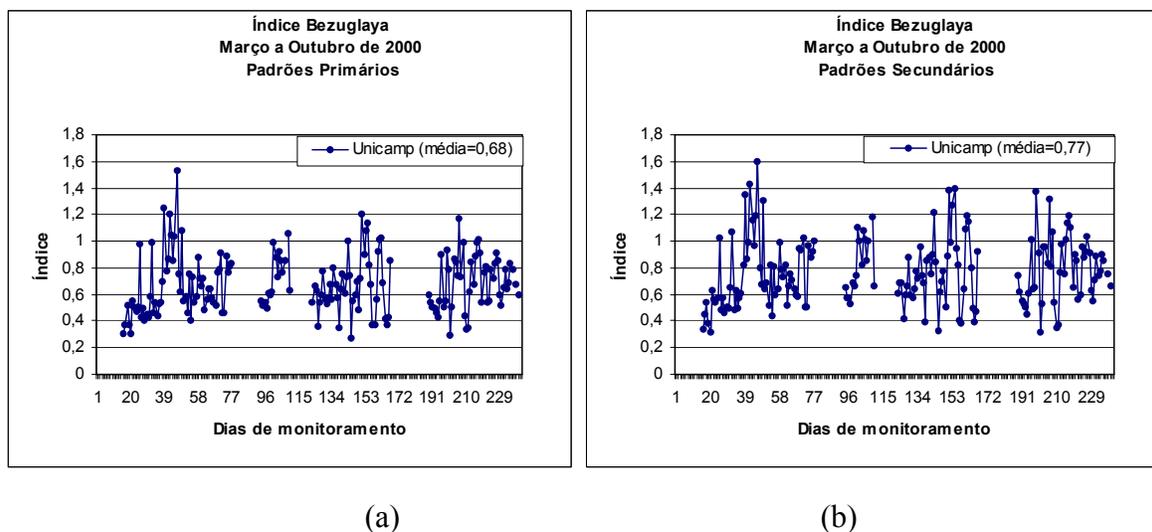


Figura 5.33 – Índice Bezuglaya – Mar a Out/2000 (a) Padrões Primário (b) Padrões Secundários

5.3.3.2 Bairro João Aranha x Paulínia – Centro

Na figura 5.34 são apresentados os resultados do Índice Bezuglaya modificado, para o período de novembro de 2000 a setembro de 2001, no Bairro João Aranha e em Paulínia-Centro. Nota-se que em determinados períodos os índices foram calculados apenas para um local, e durante aproximadamente 60 dias não foram calculados em nenhum dos locais devido à ausência de dados de qualquer um dos cinco poluentes monitorados em cada local.

Considerando-se os padrões primários de qualidade do ar, no João Aranha o valor médio encontrado foi igual a 0,9 e em Paulínia-Centro foi igual a 1,15, o que indica que na região central a qualidade do ar, de maneira geral, estava em piores condições. Nota-se um comportamento bastante similar das curvas nos dias 155 a 331, o que indica que considerando-se os cinco poluentes em conjunto, os dois locais apresentaram a mesma tendência (valores máximos e mínimos). Mesmo assim nota-se que em Paulínia-Centro os valores são mais elevados em alguns dias. Em relação a padrões secundários, no João Aranha obteve-se média igual a 1,13 e em Paulínia-Centro igual a 1,40. Portanto, em ambos os locais, levando-se em consideração padrões secundários, há um aumento no grau de carga de poluição superior a 20%, considerando-se possíveis efeitos ao meio ambiente.

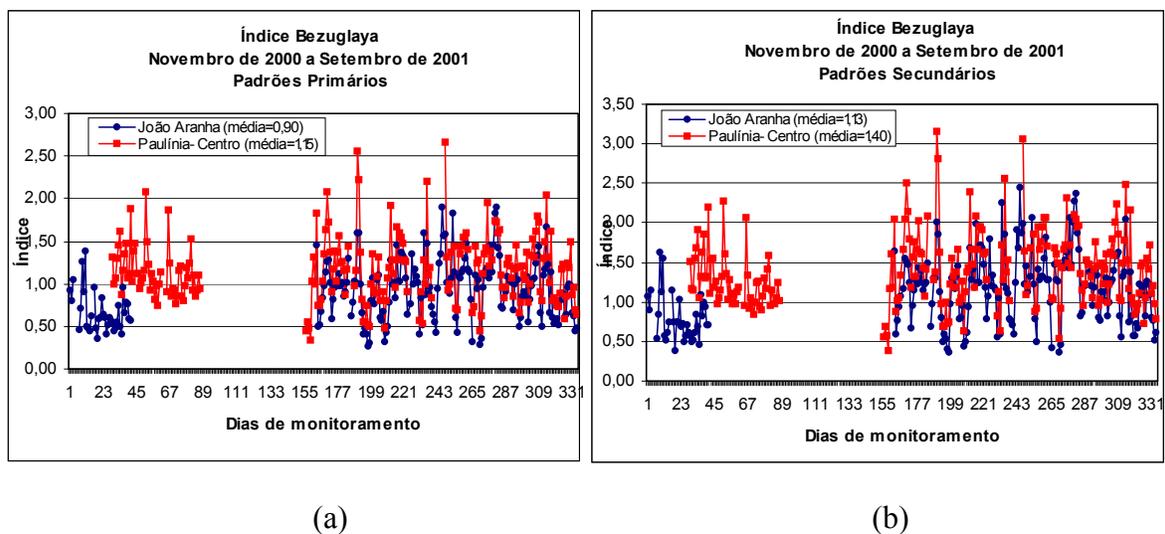


Figura 5.34 – Índice Bezuglaya – Nov/2000 a Set/2001 (a) Padrões Primário (b) Padrões Secundários

5.3.3.3 CPQBA x Paulínia - Centro

O Índice Bezuglaya modificado foi calculado para o período de outubro de 2001 a fevereiro de 2002 no CPQBA e em Paulínia-Centro. Nota-se na figura 5.35 um comportamento similar das curvas ao longo do período, sendo que em relação às médias no CPQBA encontrou-se um valor igual a 0,72 e em Paulínia-Centro igual a 0,95 (primário). Quanto aos padrões secundários, no CPQBA o valor encontrado foi igual média igual a 0,86 e em Paulínia-Centro igual a 1,17.

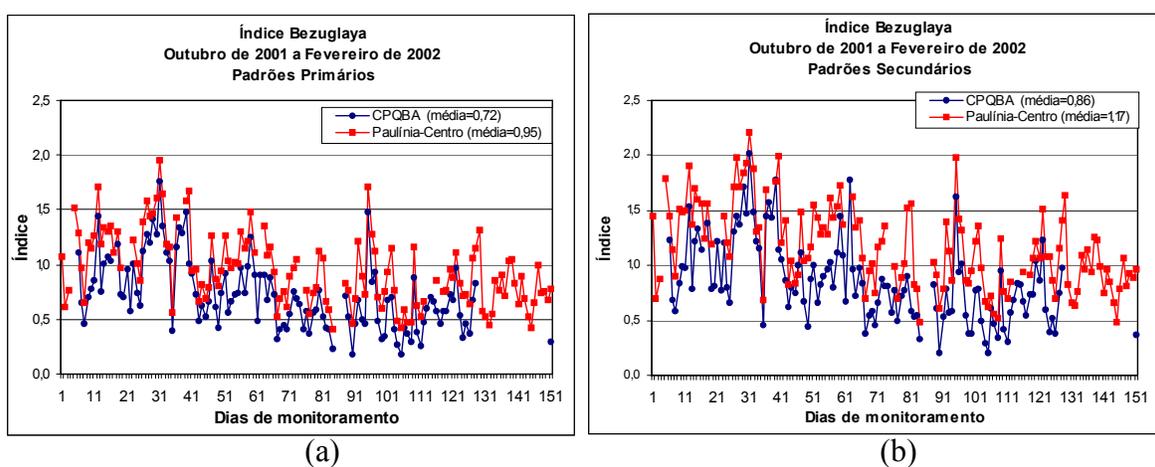


Figura 5.35 – Índices Bezuglaya – Out/2001 a Fev/2002 (a) Padrões Primários (b) Padrões Secundários

5.3.3.4 Parque Brasil 500 x Paulínia - Centro

Nos meses de março e abril de 2002 os índices foram calculados para o Parque Brasil 500 e para Paulínia-Centro e são apresentados na figura 5.36.

Considerando-se os padrões primários, no Parque Brasil 500 a média do período foi igual a 0,86 e em Paulínia-Centro igual a 1,06. Considerando-se os padrões secundários os valores foram 1,08 e 1,42 para Parque Brasil 500 e Paulínia-Centro, respectivamente.

Novamente nota-se que, por este critério, a qualidade do ar em Paulínia-Centro foi encontrada em piores condições do que a do outro local monitorado no período (neste caso Parque Brasil 500). As curvas obtidas apresentam mesmo comportamento, provavelmente em função das condições de dispersão e proximidade dos dois locais.

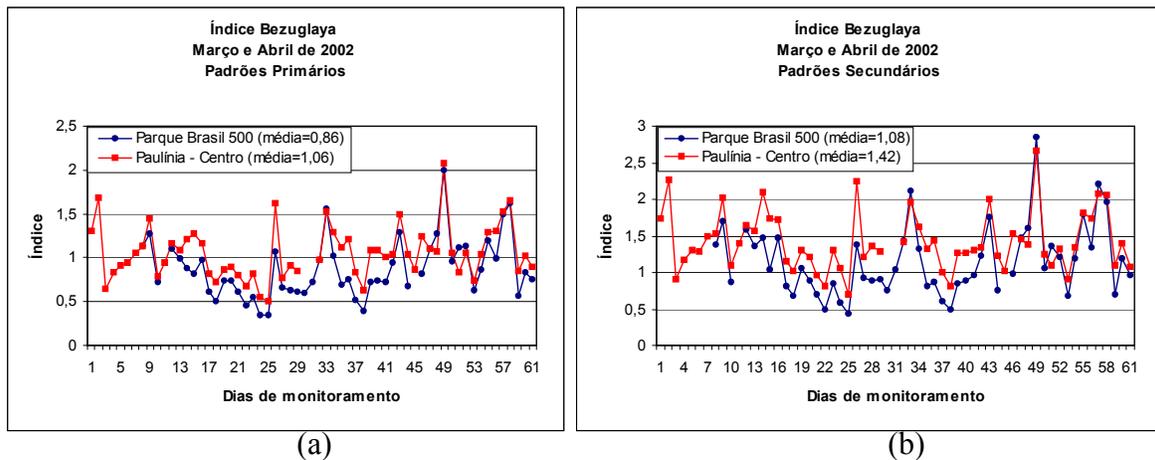
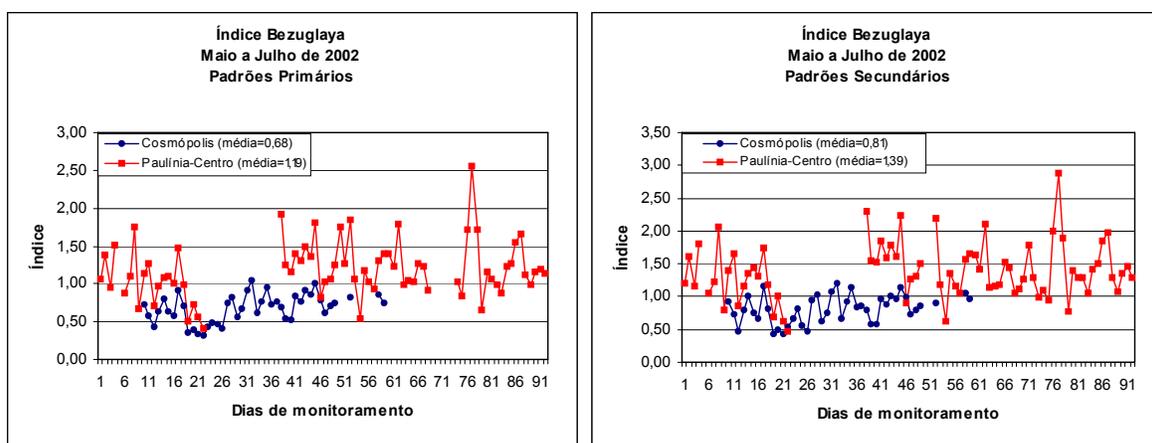


Figura 5.36 – Índices Bezuglaya – Mar e Abr/2002 (a) Padrões Primários (b) Padrões Secundários

5.3.3.5 Cosmópolis x Paulínia - Centro

Na figura 5.37 são apresentados os valores dos índices calculados para o período de maio a julho de 2002. Nota-se que por apenas um pequeno período os índices foram simultaneamente calculados nos dois locais e isto se deveu a problemas em alguns dos monitores, que se encontravam em manutenção. Em Cosmópolis, no período monitorado, a média dos índices diários foi igual a 0,68 e em Paulínia-Centro foi igual a 1,19, considerando-se padrões primários (figura 5.37 a). Quanto aos padrões secundários, os valores encontrados foram 0,81 para Cosmópolis e 1,39 para Paulínia-Centro (figura 5.37 b).



(a)

(b)

Figura 5.37- Índices Bezuglaya – Mai a Jul/2002 (a) Padrões Primários (b) Padrões Secundários

5.4 Conclusões

Neste capítulo diferentes índices foram utilizados com dados de monitoramento, os quais possibilitaram a classificação de todos os locais monitorados pelo laboratório móvel da Unicamp, assim como a classificação da região central de Paulínia (Paulínia – Centro). O cálculo destes índices tornou possível a comparação entre o local monitorado neste trabalho e Paulínia-Centro, no mesmo período.

Em relação aos três tipos de índices utilizados, cada qual desenvolvido com objetivos específicos, foram observadas algumas vantagens e desvantagens de seu uso, as quais são descritas a seguir.

- Índices CETESB

Estes são utilizados pela CETESB, no estado de São Paulo, com o objetivo de fornecer informações para a população sobre a qualidade do ar, monitorada em uma determinada região ou município. Uma vez que transformam números em classificação (“boa”, “regular” etc) são de fácil compreensão. Os índices para um local são divulgados em função do poluente mais crítico, isto é, daquele poluente que apresentou a pior classificação entre os monitorados, o que para o público em geral é uma informação satisfatória. Porém, em um mesmo dia mais de um poluente pode apresentar uma mesma classificação.

Sugere-se, portanto, que caso eventos simultâneos de mesma classificação sejam observados, efeitos sinérgicos dos poluentes sejam avaliados, de forma a fornecer informações sobre possíveis danos à população, vegetação e animais daquele local. Em função da frequência destas ocorrências simultâneas, poderiam ser traçadas diretrizes para se evitar ocorrências mais críticas, envolvendo os mesmos poluentes, simultaneamente, em uma determinada região. Outro ponto que poderia ser revisado nesta estrutura diz respeito aos limites de concentração utilizados para a classificação. Por se tratar de uma estrutura linear, valores próximos aos limites inferior e superior da faixa recebem a mesma classificação e não há, por exemplo, uma classificação “muito regular” ou “pouco regular”. Caso houvesse uma subdivisão deste tipo, a mesma poderia ajudar no entendimento do grau de poluição do dia. No caso de “regular” (a mais usual em Paulínia e região), a próxima classificação na escala é “inadequada”. Portanto, uma classificação “muito regular”, ou

semelhante, forneceria um indicativo da proximidade da ultrapassagem do padrão de qualidade do ar de algum dos poluentes avaliados.

- Índices de exposição acumulada (AOT) em relação a ozônio

Estes índices são importantes principalmente no que se refere aos potenciais danos à vegetação de uma região, sua principal utilização na Europa. Isto se deve ao fato de uma vez identificado que os índices cumulativos de ozônio ultrapassam o valor de referência, os efeitos se estenderão por um período, a menos que sejam tomadas ações de controle de seus precursores. Permitem também a determinação das piores épocas do ano quanto ao maior grau de exposição a O₃, uma vez que fornecem dados quantitativos sobre os eventos. Considera-se, portanto, que este índice seja útil para a administração pública, como órgãos responsáveis pelo planejamento urbano de um município. A partir destes índices pode-se evitar que plantações sejam instaladas em áreas de exposição à elevada concentração cumulativa.

- Índices Bezuglaya

Acredita-se que a maior vantagem de utilização destes índices esteja na diferenciação dos poluentes entre si, no que se refere aos efeitos à saúde. Os poluentes são divididos em classes e cada classe de poluente recebe um “peso”, expresso na forma de coeficientes. A classificação do poluente é também baseada no conceito de concentração relativa ao padrão de qualidade do ar do mesmo. No final, os diferentes poluentes são agregados e uma espécie de “carga” de poluição é calculada (aqui apresentada como índice geral médio e em BEZUGLAYA *et al.* (1993) como soma de todos os índices), a qual representa a região em um determinado período. Porém, há uma certa dificuldade no que se refere à interpretação do significado do índice geral. Caso não haja um histórico de dados de utilização deste índice em diferentes locais, sua interpretação torna-se difícil, pois apenas um número é obtido como resultado. Sem uma referência do mesmo local em diferentes períodos ou de outros locais no mesmo período, este índice não apresenta uma resposta quanto à qualidade do ar da região em avaliação. Acredita-se, porém, que o

acompanhamento dos valores diários de índice Bezuglaya (modificados quanto ao originalmente proposto) forneça informações bastante úteis quanto à qualidade do ar na região. Esta estrutura é interessante porque reúne, ao mesmo tempo, dados de concentrações e danos causados pelos poluentes, diferentemente dos demais.

Neste capítulo os locais foram classificados por meio de três índices diferentes. Algumas conclusões em relação ao local estudado são apresentadas a seguir, considerando-se os índices CETESB, AOT e Bezuglaya.

- Unicamp e Paulínia-Centro – Março a outubro de 2000

Apenas índices AOT foram calculados para ambos os locais, em virtude da falta de dados contínuos de monitoramento dos demais poluentes na estação da CETESB no período considerado.

Nota-se que na UNICAMP a qualidade do ar foi considerada boa em 71% do período de monitoramento, segundo índices CETESB (tabela 5.6). Os valores de exposição acumulada a ozônio não excederam o valor de referência de 3.000 ppb da OMS em nenhum trimestre (tabela 5.7, AOT40) e os índices Bezuglaya obtidos para padrões primários e padrões secundários de qualidade do ar foram muito próximos e inferiores a 1, o que indica baixa carga de poluentes no local. Porém, dias de qualidade do ar inadequada devem ser avaliados com atenção, o que indica ultrapassagem do padrão de qualidade do ar (no caso, de ozônio).

Quanto aos valores de AOT obtidos na estação Paulínia – Centro, nota-se também ausência de ultrapassagem do valor de referência. Os trimestres com valores máximos de AOT40 são diferentes dos observados na Unicamp por ausência de dados completos em todos os trimestres, nos dois locais. Portanto não se pode concluir que a exposição máxima a ozônio apresenta variação espacial, no mesmo período.

Tabela 5.6 - Qualidade do ar em Paulínia e região – Índices CETESB – Março a outubro de 2000 – 231 dias

Local	Boa (%)	Regular (%)	Inadequada (%)	Má (%)	Sem monitoramento (%)
Unicamp	71	27	2	-	-

Tabela 5.7 - Qualidade do ar em Paulínia e região – Índices AOT – Março a outubro de 2000

Local	Máximo AOT 60 (ppb) / trimestre	Máximo AOT 40 (ppb) / trimestre	Máximo AOT 40 parcial (ppb) / trimestre
Unicamp	106 / mar-mai	1034 / ago-out	897 / ago-out
Paulínia - Centro	204 / mar-mai	1109 / jul-set	1072 / jul-set

Tabela 5.8- Qualidade do ar em Paulínia e região – Índices Bezuglaya – Março a outubro de 2000

Local	Primário	Secundário
Unicamp	0,68	0,77

- Bairro João Aranha e Paulínia-Centro – Novembro de 2000 a setembro de 2001

No Bairro João Aranha, segundo índices CETESB, em 62% a qualidade do ar foi classificada como boa, enquanto que em 36% do período obteve a classificação regular (tabela 5.9). Não foi verificada ultrapassagem do valor de referência AOT em nenhum dos trimestres calculados, porém os dados de ozônio para os meses de janeiro a março não foram considerados, devido a problemas no monitor de O₃. Em relação aos índices Bezuglaya nota-se que considerando-se os padrões secundários, obteve-se uma média igual a 1,13, o que indica maior risco de danos ao meio ambiente em geral.

Na estação Paulínia-Centro em 22% do período a qualidade do ar foi classificada como boa e em 72% como regular; no trimestre dezembro/fevereiro foi obtido o máximo valor de exposição acumulada a ozônio, igual a 7920 ppb, mais do que o dobro do valor recomendado pela OMS. Os índices Bezuglaya foram superiores a 1, considerando-se tanto os padrões primários como secundários de qualidade do ar.

Uma ressalva deve ser feita em relação à comparação destes locais, no mesmo período: devido a os problemas no monitor de O₃ do laboratório móvel da Unicamp não foram considerados os índices de exposição acumulada para ozônio nos quatro primeiros trimestres avaliados, o que não significa que no Bairro João Aranha o valor não pudesse ter sido excedido. Porém, é interessante observar que, nos meses em que dados de ozônio foram obtidos em ambos os locais, no Bairro João Aranha as concentrações acumuladas foram muito inferiores às de Paulínia-Centro.

Tabela 5.9 - Qualidade do ar em Paulínia e região - Novembro de 2000 a setembro de 2001– 334 dias

Local	Boa (%)	Regular (%)	Inadequada (%)	Má (%)	Sem monitoramento (%)
Bairro João Aranha	62	36	1	-	1
Paulínia - Centro	22	72	4	1	1

Tabela 5.10 - Qualidade do ar em Paulínia e região – Índices AOT – Novembro de 2000 a setembro de 2001

	Máximo AOT 60 (ppb) / trimestre	Máximo AOT 40 (ppb) / trimestre	Máximo AOT 40 parcial (ppb) / trimestre
Bairro João Aranha	122 / jul-set	1482 / jul-set	1445 / jul-set
Paulínia - Centro	1199 / nov-jan	7920 / dez-fev	6134 / dez-fev

Tabela 5.11 - Qualidade do ar em Paulínia e região – Índices Bezuglaya – Novembro de 2000 a setembro de 2001

Local	Primário	Secundário
Bairro João Aranha	0,90	1,13
Paulínia - Centro	1,15	1,40

- CPQBA e Paulínia-Centro – Outubro de 2001 a fevereiro de 2002

No CPQBA, segundo índices CETESB (tabela 5.12), em 56% do período a qualidade do ar foi considerada boa, enquanto em 40% do período foi considerada regular. O máximo valor de exposição acumulada a ozônio, obtido no trimestre outubro/dezembro (4125 ppb), foi superior ao valor de referência da OMS. Os índices Bezuglaya (tabela 5.14) para padrão primário e secundário foram inferiores a 1,0 e muito próximos entre si.

Em Paulínia-Centro a qualidade do ar foi classificada como boa em 41% do período e regular em 56%. O máximo valor trimestral de exposição acumulada a ozônio foi obtido no período outubro/dezembro, tendo sido igual a 5650 ppb. Apenas o índice Bezuglaya secundário foi ligeiramente superior a 1 (1,17).

Os dois locais monitorados neste período apresentaram grande similaridade nos resultados, baseando-se nos diferentes índices.

Tabela 5.12 - Qualidade do ar em Paulínia e região – Outubro de 2001 a fevereiro de 2002– 151 dias

	Boa (%)	Regular (%)	Inadequada (%)	Má (%)	Sem monitoramento (%)
CPQBA	56	40	2	-	2
Paulínia - Centro	41	56	3	-	-

Tabela 5.13 - Qualidade do ar em Paulínia e região – Índices AOT – Outubro de 2001 a fevereiro de 2002

	Máximo AOT 60 (ppb) / trimestre	Máximo AOT 40 (ppb) / trimestre	Máximo AOT 40 parcial (ppb) / trimestre
CPQBA	590 / out-dez	4125 / out-dez	3451 / out-dez
Paulínia - Centro	825 / out-dez	5650 / out-dez	4047 / out-dez

Tabela 5.14 - Qualidade do ar em Paulínia e região – Índices Bezuglaya – Outubro de 2001 a fevereiro de 2002

Local	Primário	Secundário
CPQBA	0,72	0,86
Paulínia - Centro	0,95	1,17

- Parque Brasil 500 e Paulínia-Centro – Março e abril de 2002

No Parque Brasil 500, em 53% do período a qualidade do ar foi classificada como boa, segundo índices CETESB (tabela 5.15). Devido ao período de monitoramento ter sido de apenas dois meses, nota-se que as concentrações acumuladas foram baixas (tabela 5.16) e não se acredita que em apenas mais um mês o valor de referência de 3000 ppb para AOT40 fosse ultrapassado. Quanto aos índices Bezuglaya (tabela 5.17), a média obtida para os padrões secundários foi igual a 1,08, o que indica potencial de danos ao meio ambiente.

Em Paulínia-Centro, no mesmo período, segundo índices CETESB a qualidade do ar foi boa em 23% do período, enquanto na maioria dos dias foi classificada como regular (72%). É bastante provável que o valor AOT 40 de referência, para três meses, fosse ultrapassado, uma vez que em apenas dois meses foi igual a 2829 ppb. Quanto ao índice Bezuglaya, há uma elevada carga de poluição (em relação aos padrões secundários), a qual foi igual a 1,42; considerando-se os padrões primários, o valor também foi superior a 1 (1,06). Acredita-se que estas piores condições devam-se, principalmente, ao mês de abril, quando as condições de dispersão começam a se tornar mais desfavoráveis.

Tabela 5.15- Qualidade do ar em Paulínia e região – Março e abril de 2002– 61 dias

	Boa (%)	Regular (%)	Inadequada (%)	Má (%)	Sem monitoramento (%)
Parque Brasil 500	53	39	-	-	8
Paulínia - Centro	23	72	5	-	-

Tabela 5.16 - Qualidade do ar em Paulínia e região – Índices AOT – Março e abril de 2002*

	AOT 60 (ppb)	AOT 40 (ppb)	AOT 40 parcial (ppb)
Parque Brasil 500	45	658	591
Paulínia – Centro	460	2829	2540

*- avaliação bimestral

Tabela 5.17 - Qualidade do ar em Paulínia e região – Índices Bezuglaya – Março e abril de 2002

Local	Primário	Secundário
Parque Brasil 500	0,86	1,08
Paulínia - Centro	1,06	1,42

- Cosmópolis e Paulínia-Centro – Maio a julho de 2002

Em Cosmópolis a qualidade do ar foi classificada como boa em 57% do período de monitoramento (tabela 5.18). Quanto aos índices de exposição acumulada a ozônio, quando se analisa o AOT 40, nota-se na tabela 5.19 que o valor trimestral (580 ppb) foi bastante inferior ao valor de referência da OMS (3000 ppb). Índices Bezuglaya calculados para padrões primários e secundários foram inferiores a 1, o que indica baixa carga de poluentes.

Em Paulínia-Centro, em apenas 15% do período a qualidade do ar foi classificada como boa, tendo obtido a classificação regular em 83% dos dias. Entre todas as combinações local/período avaliadas, Paulínia-Centro nos meses de maio a julho de 2002 apresentou a maior porcentagem de classificação regular. Ozônio foi um dos principais responsáveis por esta classificação, uma vez que em 68% dos dias com qualidade do ar como regular, ozônio (sozinho ou acompanhado de MP_{10}) apresentou concentração elevada. Por outro lado, nota-se que o valor de referência AOT 40 não foi excedido no trimestre em avaliação. Quanto aos índices Bezuglaya primário e secundário, ambos foram superiores a 1.

Tabela 5.18 - Qualidade do ar em Paulínia e região – Maio a julho de 2002– 92 dias

	Boa (%)	Regular (%)	Inadequada (%)	Má (%)	Sem monitoramento (%)
Cosmópolis	57	36	-	0	7
Paulínia - Centro	15	83	1	1	-

Tabela 5.19 - Qualidade do ar em Paulínia e região – Índices AOT – Maio a julho de 2002

	AOT 60 (ppb)	AOT 40 (ppb)	AOT 40 parcial (ppb)
Cosmópolis	50	580	533
Paulínia - Centro	239	1818	1768

Tabela 5.20 - Qualidade do ar em Paulínia e região – Índices Bezuglaya – Maio a julho de 2002

Local	Primário	Secundário
Cosmópolis	0,68	0,81
Paulínia - Centro	1,19	1,39

6 Identificação das Fontes de Poluição - Análise de Componentes Principais

6.1 Introdução

Análise de Componentes Principais, ACP, uma técnica de análise multivariada de dados, foi utilizada neste trabalho com a finalidade de facilitar a interpretação do fenômeno de poluição do ar nos locais de monitoramento. O objetivo principal foi compreender a relação fonte – receptor baseando-se na análise das concentrações de poluentes ao longo do tempo, em cada um dos locais monitorados. Neste capítulo são apresentados a revisão da literatura sobre Análise de Componentes Principais, a aplicação da mesma nos dados de monitoramento da qualidade do ar obtidos neste trabalho, resultados e discussões e conclusões.

6.2 Revisão da literatura

6.2.1 Análise Multivariada de Dados

Para se estabelecer estratégias para gerenciamento da qualidade de sistemas ambientais é necessário compreender o fluxo de materiais através do sistema, as fontes, as transformações e os modos de transporte das espécies de interesse.

A maioria das decisões baseadas em dados meteorológicos e de poluição do ar utiliza aproximações empíricas, físico-químicas e descrições estatísticas. Segundo STATHEROPOULOS *et. al.* (1998), técnicas de Análise Multivariada de Dados, AMD, têm se mostrado uma ferramenta efetiva na análise de tendências e relações em um grande volume de dados. Estas técnicas AMD podem ser usadas para redução de dados, o que pode simplificar possíveis modelos que descrevam o conjunto de dados. HOPKE (1985) apresenta aplicações de técnicas de análise multivariada de dados utilizadas desde 1965, mas pela literatura disponível para pesquisa é possível verificar que esta técnica começou a ser utilizada mais intensamente a partir dos anos 80.

Modelos receptores são exemplos da aplicação de técnicas AMD para o entendimento das relações fonte x receptor. Baseiam-se nas concentrações de poluentes medidas em um determinado receptor e, a partir destas, possibilitam a inferência sobre o

perfil das fontes, fornecendo subsídios para um plano de gerenciamento da qualidade do ar (HOPKE (1985)). Modelos receptores são diferentes dos modelos de dispersão, pois modelos de dispersão predizem a concentração de um poluente em um receptor, a partir de uma fonte (ou várias) com taxa de emissão conhecida, em conjunto com o uso de dados meteorológicos (HENRY *et al.* (1984)). Em geral, trabalhos na área de poluição do ar que utilizam modelos receptores estão associados a aerossóis (CASTANHO E ARTAXO (2000); LARA (2000); GERAB (1996)), pois nestes casos é possível identificar um grande número de diferentes elementos presentes na amostra. Muitos destes elementos são característicos de fontes específicas e assume-se a conservação da massa do elemento na trajetória entre a fonte e o receptor, além de se considerar a ausência de interações entre os componentes das diferentes fontes. Há também trabalhos que associam medidas de composição de aerossol às medidas de concentração de poluentes gasosos (SWIETLICKI *et al.* (1996)), para uma melhor caracterização das fontes.

Técnicas de Análise Multivariada de Dados analisam relações entre múltiplas variáveis, as quais podem ser variáveis e/ou combinações lineares das variáveis. Análise de Componentes Principais é uma técnica de análise multivariada amplamente utilizada na área ambiental. A partir da formação de novas variáveis, as quais são combinações lineares das anteriores, ACP possibilita a redução de dados e fornece subsídios para que se entenda o relacionamento entre variáveis. No caso de poluição do ar, variáveis que se relacionam podem estar associadas à mesma fonte de emissão, possibilitando assim a caracterização da mesma.

6.2.1.1 Análise de Componentes Principais

Muitas vezes a obtenção de dados de qualidade do ar está associada também à obtenção de dados meteorológicos. Supondo-se uma estação automática de monitoramento da qualidade do ar que obtenha valores de 17 parâmetros, os quais sejam dados de concentração de poluentes e dados meteorológicos e considerando-se que sejam obtidas apenas as médias horárias destes parâmetros, ao final do período de um ano de funcionamento desta estação terão sido obtidos 148.920 valores (= 17 parâmetros × 24 horas × 365 dias). Após ter sido garantida a qualidade dos dados obtidos, a qual se constitui

em uma tarefa bastante desafiadora, uma etapa muito importante consiste em obter a maior quantidade de informações baseando-se nos mesmos.

Quando há uma grande quantidade de dados, como no caso descrito anteriormente, um instinto natural é tentar reduzir seu tamanho, minimizando qualquer perda de informações, de forma a se conseguir a melhor compreensão e interpretação dos mesmos (JOLLIFFE (1990)). Para esta redução de tamanho pode-se escolher um subconjunto de dados, o qual acredita-se que seja representativo das variáveis originais, ou então construir um novo conjunto de variáveis, de forma que cada uma das variáveis seja diferente das originais, mas construída a partir das mesmas. Nesta última abordagem, para a mesma quantidade de informação que seria perdida na primeira (escolha de subconjunto), pode-se conseguir uma maior redução na sua dimensionalidade.

Análise de Componentes Principais (ACP) é a técnica mais utilizada entre as técnicas de formação de novas variáveis.

6.2.1.1.1 Obtenção dos Componentes Principais

Sejam as p variáveis originais denotadas por $x_1, x_2, x_3 \dots x_p$. Uma função linear destas p variáveis estará na forma:

$$z = \alpha_1 x_1 + \alpha_2 x_2 + \dots + \alpha_p x_p \quad (6.1)$$

sendo $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_p$ constantes.

Conforme se altera os valores das constantes, consegue-se diferentes funções lineares e pode-se calcular a variância de qualquer função linear. O primeiro componente principal, PC, é a função linear que apresenta a máxima variância possível, o segundo é uma função linear com máxima variância possível, sujeito a não estar correlacionado com o primeiro componente, o terceiro componente principal é uma função linear que maximiza a variância, sujeito a não estar correlacionado nem com o primeiro nem com o segundo componente principal e assim sucessivamente.

Poderiam ser obtidos p componentes principais, com o mesmo número de variáveis, mas desta forma não seria obtida a redução em sua dimensionalidade (JOLLIFFE (1990)). Análise de Componentes Principais fornece a ótima representação dos dados, com

dimensão m , sendo m as funções lineares ($m = 1, 2, \dots, p-1$) das p variáveis (x_1, x_2, \dots, x_p) que contribuem para a proporção máxima possível da variação original.

Considerando-se então que o primeiro componente principal, CP, é uma função linear das variáveis originais $x_1, x_2, x_3, \dots, x_p$:

$$Z_1 = \alpha_{11}x_1 + \alpha_{12}x_2 + \dots + \alpha_{1p}x_p \quad (6.2)$$

O k -ésimo componente principal é obtido por:

$$Z_k = \alpha_{k1}x_1 + \alpha_{k2}x_2 + \dots + \alpha_{kp}x_p \quad (6.3)$$

para $k=1, 2, \dots, p$.

O primeiro autovetor é o conjunto dos coeficientes $\alpha_{11}, \alpha_{12}, \dots, \alpha_{1p}$ que aparecem no primeiro componente principal. O primeiro autovalor é a variância do primeiro componente principal e, portanto, é uma medida de sua importância na explicação da variância. Os segundo, terceiro e subseqüentes autovalores são respectivamente as variâncias dos segundo, terceiro e subseqüentes componentes principais.

Em geral, os componentes principais são determinados a partir de correlações entre as variáveis x_1, x_2, \dots, x_p . O que se faz, portanto é padronizar estas variáveis, dividindo-se seus valores por seus respectivos desvios padrões, de forma a encontrar funções lineares destas variáveis padronizadas que irão maximizar a variância com sucesso. Desta forma, as variáveis podem ser medidas em diferentes unidades e caso haja arbitrariedades em função das unidades de medida das diferentes variáveis, as mesmas são superadas.

6.2.1.1.2 Número de componentes retidos

Em relação ao número de componentes principais que são retidos (número de componentes que irão representar o conjunto de dados originais), não há uma regra totalmente estabelecida. Uma maneira prática é utilizar o gráfico de autovalores em função do número de componentes, e procurar por interrupções abruptas na linearidade da linha (CATTELL (1966)). Alguns *softwares* estatísticos consideram que apenas os autovetores com autovalores maiores que 1,0 são significativos, mas segundo HOPKE (1985) o usuário

pode escolher outros parâmetros para determinar quais componentes reter. Pode-se optar pela escolha do número de componentes que explique a maior porcentagem de variância, ao mesmo tempo em que se considera a importância de redução de dimensionalidade do conjunto de dados. Não é recomendável reter tantos componentes quanto o número de variáveis, pois desta forma não haverá redução em dimensionalidade, conforme já comentado.

6.2.1.1.3 Critérios de significância para os coeficientes dos autovetores

Para a interpretação dos componentes principais são analisados os coeficientes dos autovetores, os α_{kp} da equação (6.3), chamados “*component loadings*” em inglês. Os estatisticamente significativos fornecerão subsídios para a análise, de forma a atribuir significado físico a um componente principal. Segundo GERAB (1996) não existe na literatura um consenso em torno de um critério único sobre quais sejam estatisticamente significativos e em seu trabalho é adotado o critério estabelecido por CHILD (1970), pelo qual coeficientes maiores que 0,3 são aceitos como significativos.

Conforme JOLLIFFE (1986), apenas os coeficientes com valores absolutos maiores que 50% do valor máximo encontrado são selecionados para a interpretação do componente principal.

6.2.1.1.4 Tamanho mínimo da amostra

Para obtenção de resultados corretos por meio de análise multivariada de dados é fundamental que o conjunto de dados contenha um número mínimo de amostras. Segundo HENRY *et al.* (1984), o número de amostras (N) deve se relacionar com o número de variáveis (V) pela seguinte expressão:

$$N > 30 + \frac{V + 3}{2} \quad (6.4)$$

Portanto, para uma análise de 20 diferentes elementos em uma amostra, o número mínimo de amostras deve ser igual a 41.

6.2.1.2 Utilização de Análise de Componentes Principais em análise de dados de qualidade do ar

Vários são os trabalhos relacionados à qualidade do ar que utilizam Análise de Componentes Principais para identificação de fontes de poluição ou para identificação de eventos críticos que ocorreram simultaneamente.

HO *et al.* (2002) identificaram fontes de poluentes tóxicos do ar em uma rodovia em Hong Kong baseando-se na análise de componentes principais das concentrações de compostos orgânicos voláteis e hidrocarbonetos aromáticos polinucleares.

Análise de Componentes Principais foi utilizada por MUKERJEE *et al.* (2001) na identificação da influência da poluição do ar gerada no México nos Estados Unidos. Dados de composição elementar de partículas inaláveis finas (MP_{2,5}) e dados de concentrações de compostos orgânicos voláteis foram usados no trabalho.

Dias com elevada poluição causada por ozônio foram analisados por ACP para a identificação de áreas que apresentam o mesmo comportamento em relação a este poluente, em Taiwan (YU E CHANG (2000)). Desta forma, foram estabelecidos cenários de elevada poluição, os quais são úteis para o estabelecimento de estratégias para mitigação do problema. Também com o objetivo de estabelecimento de programas para redução da concentração de ozônio, BUHR *et al.* (1995) identificaram as principais fontes de emissão de seus precursores, no Alabama, EUA, por meio de ACP.

STATHEROPOULOS *et al.* (1998) utilizaram ACP para dados de poluição do ar e dados meteorológicos obtidos no período de 1988 a 1992, na cidade de Atenas, Grécia e identificaram as principais fontes de poluição do local.

ACP foi utilizada por DEININGER E SAXENA (1997) para estudar as características químicas de massas de ar na Carolina do Norte, EUA, com o objetivo principal de entendimento do transporte de poluentes de longa distância. Em seu trabalho foram utilizadas as concentrações dos constituintes iônicos de água de chuva.

MCGREGOR (1996) identificou, por meio de Análise de Componentes Principais, áreas de afinidade de qualidade do ar em Birmingham, Reino Unido, baseando-se em dados de concentração de SO₂ obtidos em 17 estações de monitoramento, durante aproximadamente 600 dias.

6.3 Utilização de Análise de Componentes Principais nos locais monitorados neste trabalho

A técnica de Análise de Componentes Principais foi aplicada aos dados de monitoramento da qualidade do ar deste trabalho utilizando-se o *software* estatístico MINITAB[®], que funciona em ambiente WINDOWS[®].

Cada local foi analisado separadamente, uma vez que se busca a compreensão do fenômeno da poluição no determinado local (receptor). Para tanto foram utilizados dados de concentrações horárias dos poluentes NO, NO₂, CO, O₃, SO₂ e MP₁₀.

Durante o monitoramento também foram obtidos dados de concentração de H₂S e hidrocarbonetos (totais, metano e não-metano), mas estes dados não foram utilizados na ACP devido aos seguintes motivos:

- H₂S apresenta baixos valores na maioria das localidades, em geral próximos ao limite de detecção (1 ppb), porém quando ocorre um evento com concentração diferente de 1 ppb esta é bastante elevada, o que se torna um *outlier* no conjunto de dados. Estes *outliers*, em geral, não estão associados às elevadas concentrações de nenhum outro poluente e, caso fossem utilizados, corresponderiam a um componente principal. Como concentrações elevadas de H₂S não foram observadas em todos os locais, optou-se pela não inclusão deste na ACP, de forma a sempre se avaliar o mesmo grupo de poluentes em cada um dos locais estudados.
- O monitor de hidrocarbonetos apresentou problemas operacionais na maior parte das localidades. Quando se aplica ACP é necessário um banco de dados completo e caso os dados de hidrocarbonetos fossem incluídos na análise, haveria uma redução muito grande no número de horas com todas informações sobre as concentrações de todos os poluentes.

Optou-se, quando possível, pela divisão dos períodos de monitoramento em dois períodos, considerando-se os meses mais frios e mais quentes do ano. Os meses de maio a agosto foram chamados de meses frios, pois são meses que têm as temperaturas mais baixas ao longo do ano e, além disto, apresentam os menores índices de precipitação pluviométrica. Os demais meses (setembro a abril) são meses com temperaturas mais

elevadas e que apresentam maior volume de chuvas; estes meses foram chamados de meses quentes.

Nos locais nos quais a estação permaneceu por um maior período, UNICAMP e João Aranha, foram utilizados dois diferentes bancos de dados na ACP, para cada local, referentes aos meses quentes e meses frios. Nos demais locais, a estação permaneceu apenas em meses quentes (CPQBA e Parque Brasil 500) ou apenas em meses frios (Cosmópolis).

Assim, foram analisadas as seguintes situações: UNICAMP – meses quentes, UNICAMP – meses frios, João Aranha – meses quentes, João Aranha – meses frios, CPQBA – meses quentes, Brasil 500 – meses quentes e Cosmópolis – meses frios, as quais resultaram em 7 bancos de dados. Estes são formados de dados de concentrações horárias de poluentes, mas apresentam diferentes números de horas. Esta variação é função do período de monitoramento em cada local, associada ao funcionamento ou não de todos os monitores no período (são considerados apenas os casos nos quais todos os poluentes apresentem valores de concentração).

Com a finalidade de se avaliar o fenômeno fotoquímico, o qual favorece a formação e consumo de alguns poluentes, foram formados novos bancos de dados, que consistem de uma subdivisão dos descritos anteriormente. Nestes novos bancos foram utilizadas as concentrações de poluentes dos horários em que há a presença de radiação solar, no período das 7h às 18h. Da mesma forma anterior, foram utilizados bancos de dados em função do local, do período do ano, porém apenas com dados de monitoramento diurno. As seguintes situações foram analisadas: UNICAMP – meses quentes – fotoquímico, UNICAMP – meses frios – fotoquímico, João Aranha – meses quentes – fotoquímico, João Aranha – meses frios – fotoquímico, CPQBA – meses quentes – fotoquímico, Brasil 500 – meses quentes – fotoquímico e Cosmópolis – meses frios – fotoquímico, as quais resultaram em 7 novos bancos de dados.

6.4 Resultados e discussão

Os resultados da Análise de Componentes Principais são aqui apresentados em função dos dados obtidos em cada local e quando possível, o local é subdividido em função

do período do ano. São utilizados em cada uma das situações (local/período do ano) todos os dados das concentrações dos poluentes e também os dados parciais, obtidos durante o horário das 7 às 18 h.

Os componentes principais foram obtidos a partir da matriz correlação.

Para escolha dos componentes principais significativos utilizou-se o seguinte critério: um componente com autovalor maior ou igual a 1 foi retido. Esta consideração foi também associada à porcentagem de variância total, explicada pelo número de componentes retidos. Na maioria dos casos, foram retidos componentes com autovalores iguais ou superiores a 0,85, os quais, em geral, explicavam mais que 80% da variância do conjunto de dados.

Quanto ao critério de significância para os coeficientes do autovetor, foi utilizado o critério de JOLLIFFE (1986), o qual considera como significativos os coeficientes iguais ou superiores a 50% do valor do coeficiente mais elevado. Algumas vezes este critério acarreta dificuldades na interpretação física do componente, sendo que estes casos são discutidos separadamente.

Os autovalores assim como os coeficientes dos autovetores que são significativos são apresentados em negrito nas tabelas.

6.4.1 Unicamp – Campinas

Na Unicamp o monitoramento foi realizado no período de 15/03 a 27/10 de 2000 e, portanto o banco de dados foi dividido em dois: meses quentes e meses frios.

A partir desta divisão foram avaliados dois fenômenos: a poluição do ar como um todo, englobando todos as horas do dia, e a poluição devida aos efeitos fotoquímicos, considerando-se apenas dados entre 7 e 18 h. Nas tabelas apresentadas a seguir, a sigla CP significa componente principal.

6.4.1.1 Poluição do Ar

6.4.1.1.1 Meses quentes

Para este banco de dados foram utilizados os valores de concentrações dos poluentes obtidas nos meses de março, abril, setembro e outubro de 2000, resultando em um total de 1277 casos completos. A tabela 6.1 apresenta os resultados da ACP para este caso.

Foram retidos 3 componentes, que explicam 78,5% da variância dos dados. Para determinação dos coeficientes significativos foi utilizado o critério de JOLLIFFE (1986).

O primeiro componente na tabela 6.1, CP1, apresenta significância para quase todos os poluentes, exceto O₃ e SO₂. Pode ser considerado como resultante de efeito de tráfego de veículos: a emissão de NO, NO₂ e CO é resultante da queima de combustível fóssil, gasolina (STATHEROPOULOS *et al.* (1998)) ou diesel em automóveis; a ausência de O₃ neste componente pode ser explicada pelas reações entre O₃, NO e compostos orgânicos voláteis, as quais podem resultar, neste local, no consumo de O₃. Em menor grau, MP₁₀ pode ser atribuído à ressuspensão causada pelo tráfego de veículos no campus ou emissão de carbono, na forma particulada (carbono grafítico), devido à queima de combustível fóssil em veículos.

O segundo componente relaciona O₃, NO e SO₂ e pode indicar o efeito fotoquímico de produção e consumo de ozônio (presença de O₃ e NO), associado à pluma de SO₂. Portanto, estes poluentes em conjunto, podem indicar influência de transporte de poluentes de outra região, uma vez que são baixas as emissões de SO₂ no campus.

O terceiro componente associa MP₁₀ e SO₂ e devido à falta de dados de composição de partículas inaláveis, não é possível determinar com certeza a fonte de emissão. Supõe que a mesma possa estar, em parte, associada ao transporte de pluma decorrente da queima de combustível fóssil: as partículas estariam associadas a carbono (emissão primária) e/ou à formação de sulfato, decorrente do processo de oxidação de SO₂ (emitido na queima) a SO₄⁻², o qual resulta na formação de aerossol secundário devido aos processos de conversão gás – partícula (SEINFELD E PANDIS (1998)).

Tabela 6.1- ACP – Poluição do ar –UNICAMP – meses quentes

	CP1	CP2	CP3
O ₃	0,137	-0,747	-0,015
NO	-0,407	0,378	-0,298
NO ₂	-0,577	0,000	-0,033
SO ₂	-0,275	-0,465	-0,651
CO	-0,550	-0,070	0,181
MP ₁₀	-0,323	-0,279	0,673
Autovalor	2,438	1,359	0,915
% da variância	40,6	22,6	15,2
% da variância acumulada	40,6	63,3	78,5

6.4.1.1.2 Meses frios

Para este banco de dados foram utilizados os valores obtidos nos meses de maio a agosto de 2000, resultando em um total de 1065 casos completos.

Foram retidos 3 componentes (tabela 6.2), os quais explicam 78,8% da variância dos dados.

O primeiro componente inclui os efeitos de todos os poluentes, exceto SO₂, sendo difícil sua interpretação física: pode estar associado ao tráfego de veículos, da mesma forma que o primeiro componente da tabela 6.1. Porém, nesta situação, a presença de ozônio pode indicar também o fenômeno fotoquímico de formação do mesmo nas proximidades do local, devido às emissões de seus precursores.

O segundo componente associa SO₂ e O₃, o que pode indicar o fenômeno de transporte de pluma, com origem em locais industrializados da região, para o campus. Esta pluma seria uma pluma “envelhecida” fotoquimicamente, na qual os processos fotoquímicos proporcionaram a formação de ozônio, não mais associado às emissões “frescas” de NO_x.

O terceiro componente é expresso apenas por partículas inaláveis, MP₁₀, o que pode indicar o efeito de ressuspensão de partículas do solo ou emissão de outras fontes, industriais ou relacionadas à queima de biomassa. Neste período as condições de dispersão são desfavoráveis, devido à temperatura, velocidade de ventos e baixa altura da camada de

inversão térmica. É evidente que o processo de queima de biomassa deveria estar associado ao aumento na concentração de outros poluentes, porém na região há um aumento considerável de partículas e fuligem nesta época do ano, transportadas à longa distância, as quais podem estar representadas neste componente.

Tabela 6.2 – ACP – Poluição do ar - UNICAMP – meses frios

	CP1	CP2	CP3
O ₃	0,306	-0,588	-0,108
NO	-0,502	0,137	0,318
NO ₂	-0,499	-0,212	0,020
SO ₂	-0,116	-0,754	0,309
CO	-0,540	-0,016	0,077
MP ₁₀	-0,316	-0,148	-0,886
Autovalor	2,605	1,266	0,858
% da variância	43,4	21,1	14,3
% da variância cumulativa	43,4	64,5	78,8

6.4.1.2 Efeitos fotoquímicos

6.4.1.2.1 Meses quentes

Para este banco de dados foram utilizados os valores obtidos nos meses de março, abril, setembro e outubro de 2000, entre 7 e 18 h (inclusive), o que resultou em um total de 691 casos completos.

Uma caracterização do primeiro componente (tabela 6.3) resulta em queima de combustível fóssil em veículos (NO, NO₂, CO, SO₂ e MP₁₀), sendo que os dois últimos elementos possuem menor significância, especialmente MP₁₀, que pode estar associado ao efeito de ressuspensão de partículas por atividade veicular. A ausência de O₃ neste componente pode indicar as reações de consumo do mesmo, devido à presença de emissões veiculares “frescas”.

O segundo componente está associado ao fenômeno fotoquímico de formação e consumo de ozônio (O₃ e NO) e, em menor grau, a MP₁₀. Este componente pode estar relacionado à formação de aerossol secundário devido à oxidação de precursores de ozônio

(formação de nitrato, por exemplo). Porém, faltam dados de composição das partículas para esta hipótese ser confirmada. Acredita-se que este componente esteja relacionado à presença de pluma envelhecida, com origem em outro local.

O terceiro componente apresenta significância para SO_2 e MP_{10} , e pode ser um indicativo da queima de combustível fóssil, conforme comentado anteriormente.

Tabela 6.3- ACP – Efeitos fotoquímicos- UNICAMP – meses quentes

	CP1	CP2	CP3
O_3	-0,087	0,738	0,060
NO	0,430	-0,463	0,028
NO_2	0,590	0,007	0,095
SO_2	0,321	0,299	0,745
CO	0,530	0,117	-0,259
MP_{10}	0,273	0,371	-0,604
Autovalor	2,366	1,491	0,923
% da variância	39,4	24,8	15,4
% da variância acumulada	39,4	64,3	79,7

6.4.1.2.2 Meses frios

Para este banco de dados foram utilizados os valores obtidos nos meses de maio a agosto de 2000, no período entre 7 e 18 h, o que resultou em um total de 596 casos completos.

O primeiro componente (tabela 6.4) pode ser considerado como resultante da queima de combustível fóssil em veículos (NO, NO₂ e CO) e produção fotoquímica de O₃, resultado de reações que envolvem seus precursores, predominantemente com origem nas emissões veiculares.

O segundo componente associa O₃ e SO₂ e pode referir-se ao transporte de pluma de poluentes de outra região para o campus.

O terceiro componente associa MP₁₀ e SO₂, este último em menor grau, e pode estar associado à queima de combustível fóssil ou à ressuspensão de partículas do solo e queima de combustível fóssil (não se pode afirmar com certeza devido à ausência de dados de especificação de partículas).

Tabela 6.4 - ACP – Efeitos fotoquímicos – UNICAMP – meses frios

	CP1	CP2	CP3
O ₃	-0,292	0,613	-0,097
NO	0,515	-0,221	0,139
NO ₂	0,526	0,193	0,076
SO ₂	0,133	0,673	0,476
CO	0,544	0,058	0,011
MP ₁₀	0,244	0,286	-0,859
Autovalor	2,712	1,297	0,904
% da variância	45,2	21,6	15,1
% da variância acumulada	45,2	66,8	81,9

Devido ao fato do campus ser afastado de fontes industriais de poluição, atribuiu-se a queima de combustível fóssil a veículos, uma vez que há um médio tráfego de veículos no local. Convém ressaltar que a presença de partículas pode estar associada a motores a diesel, os quais emitem maior quantidade de particulados que os motores à gasolina (LORA

(2000)). A presença de NO também pode estar associada a motores a diesel, que também emitem maior quantidade de NO_x/km do que os motores a gasolina. Esta hipótese pode ser justificada pelo elevado número de ônibus em circulação no campus, especialmente nos horários de início e fim do expediente, para transporte dos funcionários. Não foi possível identificar, com clareza, fenômenos fotoquímicos neste local, principalmente nos meses quentes, que apresentam valores mais elevados de radiação solar. Nos meses frios, fatores como baixa umidade relativa e menor quantidade de precipitação, associados à radiação solar, proporcionam também condições favoráveis para o fenômeno fotoquímico de produção de ozônio, o qual ficou melhor caracterizado neste período.

Em relação à avaliação do fenômeno de poluição como um todo ou apenas levando-se em consideração os fenômenos fotoquímicos, não foram verificadas grandes diferenças no uso das diferentes sistemáticas, no local. Para melhor interpretação dos fenômenos seria interessante a especificação de partículas, o que pode indicar o grau da contribuição de aerossol secundário no total de partículas inaláveis na região. Assim, o aumento de concentração de partículas em determinados componentes, em conjunto com outros poluentes poderia melhor caracterizar as fontes de poluição.

6.4.2 Bairro João Aranha – Paulínia

No bairro João Aranha o monitoramento foi realizado no período de 01/11/2000 a 30/09/2001. Neste local o banco de dados também foi dividido em dois: meses quentes e meses frios. Da mesma forma que no local anterior, foram avaliados dois fenômenos: a poluição do ar como um todo e a poluição devida aos efeitos fotoquímicos.

6.4.2.1 Poluição do ar

6.4.2.1.1 Meses quentes

Para este banco de dados foram utilizados os valores obtidos nos meses de novembro de 2000 a abril de 2001 e setembro de 2001, o que resultou em um total de 1295 casos completos. Em grande parte deste período, o monitor de SO_2 encontrava-se em manutenção e deve-se a isto o menor número de casos completos, em relação ao total de horas de monitoramento neste local.

ACP para os dados de verão no João Aranha forneceu 3 componentes principais (tabela 6.5), os quais são responsáveis por 79,5% da variância dos dados.

O primeiro componente apresenta significância para todos os poluentes, exceto SO_2 . É interpretado como emissões provenientes da queima de combustível fóssil e, em menor grau, o fenômeno fotoquímico de produção de ozônio, decorrente das emissões de seus precursores. Neste local há um grande número de indústrias nas proximidades e torna-se difícil atribuir o uso do combustível fóssil a veículos ou indústrias. Além disto, nas proximidades há uma rodovia com elevado tráfego de caminhões, responsáveis pelo transporte de produtos derivados de petróleo. Quanto às partículas, as mesmas podem estar associadas a diferentes fontes, mas acredita-se que principalmente a ressuspensão de partículas do solo e/ou queima de combustível fóssil, devido à ausência de indústrias com emissões significativas de material particulado com origem no processo.

O segundo componente relaciona SO_2 , partículas inaláveis e CO (em menor grau) e pode estar associado à queima de combustível fóssil de fontes mais distantes, uma vez que óxidos de nitrogênio não são identificados no mesmo.

O terceiro componente relaciona O_3 e SO_2 e pode estar associado ao transporte de pluma, com origem em outro local, uma vez que os precursores de O_3 (NO e NO_2) não foram identificados neste componente. Isto pode indicar pluma envelhecida fotoquimicamente (TRAINER *et al.* (1993)), dominada pelos produtos de oxidação de NO_x (NO_3^- , PAN, HNO_3). Acredita-se que esta pluma, que não tem origem na região do bairro João Aranha, possa ser proveniente de outra região industrial ou da região central de Paulínia.

Tabela 6.5- ACP – Poluição do ar – João Aranha – meses quentes

	CP1	CP2	CP3
O ₃	-0,357	0,233	-0,711
NO	0,475	-0,239	0,153
NO ₂	0,536	-0,020	-0,068
SO ₂	0,236	-0,645	-0,618
CO	0,445	0,395	-0,137
MP ₁₀	0,326	0,563	-0,256
Autovalor	2,811	1,089	0,871
% da variância	46,9	18,2	14,5
% da variância acumulada	46,9	65	79,5

6.4.2.1.2 Meses frios

Para este banco de dados foram utilizados os valores obtidos nos meses de maio a agosto de 2001, o que resultou em um total de 2889 casos completos, tendo sido o banco de dados mais completo em todo o trabalho de monitoramento.

Novamente foram identificados 3 componentes (tabela 6.6), responsáveis por 78,4% da variância dos dados.

O primeiro componente, da mesma forma que o primeiro componente nos meses quentes no bairro João Aranha, apresenta todos os poluentes exceto SO₂. Há maior significância para os poluentes emitidos na queima de combustível fóssil e menor significância para O₃ e MP₁₀. A presença de O₃ indica o fenômeno fotoquímico de formação de ozônio devido às emissões de seus precursores; MP₁₀ pode estar associado a diferentes fontes, como ressuspensão de partículas do solo, queima de combustível ou formação de aerossol secundário; porém, não se pode afirmar com certeza sua origem.

O segundo componente relaciona O₃ e SO₂, e pode indicar transporte de pluma de outro local, a qual foi envelhecida fotoquimicamente.

O terceiro componente apresenta significância para partículas inaláveis e SO₂ e pode estar associado à queima de combustível fóssil na região, em locais um pouco mais distantes, uma vez que não há a presença de NO_x (substâncias já oxidadas e/ou que

participaram das reações fotoquímicas). A presença de partículas pode estar associada a carbono (emissão primária) ou formação de aerossol secundário, como sulfato.

Tabela 6.6- ACP – Poluição do ar – João Aranha – meses frios

	CP1	CP2	CP3
O ₃	-0,347	0,586	-0,188
NO	0,477	-0,194	0,189
NO ₂	0,510	0,139	-0,008
SO ₂	0,230	0,682	0,594
CO	0,502	-0,074	-0,136
MP ₁₀	0,294	0,358	-0,747
Autovalor	2,772	1,039	0,891
% da variância	46,2	17,3	14,9
% da variância acumulada	46,2	63,5	78,4

6.4.2.2 Efeitos fotoquímicos

6.4.2.2.1 Verão

Para este banco de dados foram utilizados os valores obtidos nos meses de novembro de 2000 a abril de 2001 e setembro de 2001, do período das 7 às 18 h, o que resultou em um total de 649 casos completos.

Os três primeiros componentes principais (tabela 6.7) foram responsáveis por 76,9% da variância dos dados. O primeiro componente apresenta significância para os poluentes relacionados à queima de combustível fóssil (NO, NO₂ e CO) e também O₃, o que indica o fenômeno fotoquímico de produção de O₃, devido à emissão de seus precursores.

O segundo componente apresenta SO₂, CO e MP₁₀, e pode ser indicativo da queima de combustível fóssil, talvez em locais mais distantes, devido à ausência de NO_x.

O terceiro componente associa O₃, SO₂ e MP₁₀ e pode indicar transporte de pluma de áreas distantes, fotoquimicamente envelhecidas, conforme discutido anteriormente. Neste caso, MP₁₀ estaria basicamente associado à formação de aerossol secundário.

Tabela 6.7 - ACP – Efeitos fotoquímicos- João Aranha – meses quentes

	CP1	CP2	CP3
O ₃	-0,433	0,200	-0,414
NO	0,547	-0,036	0,187
NO ₂	0,544	-0,044	-0,152
SO ₂	0,243	-0,578	-0,657
CO	0,371	0,490	0,115
MP ₁₀	0,143	0,619	-0,571
Autovalor	2,530	1,166	0,916
% da variância	42,2	19,4	15,3
% da variância acumulada	42,2	61,6	76,9

6.4.2.2 Meses frios

Para esta análise foram utilizados os valores obtidos nos meses de maio a agosto de 2001, no período entre as 7 e 18 h, o que resultou em um total de 1426 casos completos.

Os três primeiros componentes (tabela 6.8) são responsáveis por 79,2% da variância dos dados originais.

O primeiro componente relaciona os poluentes decorrentes da queima de combustível em veículos e ozônio, o que pode indicar o fenômeno fotoquímico devido às emissões veiculares.

O segundo componente relaciona ozônio a SO₂ e partículas inaláveis, e pode indicar transporte de pluma de uma região para o bairro João Aranha; as partículas podem estar associadas à formação de aerossol secundário, decorrentes dos precursores de ozônio (por exemplo, nitrato) ou do próprio SO₂ (formação de sulfato) ou então podem ser decorrentes da queima de combustível fóssil, emitidas na forma de carbono. Porém, como já comentado anteriormente, resultados de especiação de partículas seriam fundamentais para esta compreensão.

O último componente associa SO₂ e partículas inaláveis e, devido ao caráter industrial da região, pode ser característico da queima de combustível fóssil, sendo que partículas podem ser decorrentes de sulfato e/ou carbono ou apresentar outras composições (hipótese mais provável).

Tabela 6.8- ACP – Efeitos fotoquímicos –João Aranha - meses frios

	CP1	CP2	CP3
O ₃	-0,386	0,487	-0,081
NO	0,529	-0,247	-0,060
NO ₂	0,468	0,333	0,091
SO ₂	0,222	0,526	0,692
CO	0,524	-0,091	-0,152
MP ₁₀	0,169	0,553	-0,692
Autovalor	2,589	1,268	0,897
% da variância	43,1	21,1	15
% da variância acumulada	43,1	64,3	79,2

Comparando-se a ACP quando se utilizou apenas os dados de concentração de poluentes entre 7 e 18 h (“fotoquímicos”) e quando utilizou-se o banco de dados total, no Bairro João Aranha, não foram observadas grandes diferenças. No período dos meses frios, o qual apresenta um banco de dados mais completo, a maior diferença é no primeiro componente do banco de dados total, que, como nos casos anteriores, não apresenta um claro significado físico, porém, quando analisado com dados obtidos apenas durante o dia, apresentou uma melhor possibilidade de interpretação.

6.4.3 CPQBA

No CPQBA o monitoramento foi realizado no período de 04/10/2001 a 28/02/2002 o que, pela definição adotada neste trabalho, corresponde apenas à situação meses quentes. Neste local foram avaliados os dois fenômenos, a poluição do ar como um todo e a decorrente dos efeitos fotoquímicos.

6.4.3.1 Poluição do ar

6.4.3.1.1 Meses quentes

Para esta análise foram utilizadas as concentrações horárias de poluentes, obtidas nos meses de outubro de 2001 a fevereiro de 2002, o que resultou em um total de 2846 casos completos, correspondendo assim ao segundo maior banco de dados completo deste trabalho.

Os três primeiros componentes obtidos explicam 74,6% da variância dos dados (tabela 6.9).

O primeiro componente é atribuído às emissões veiculares, especialmente devido à combustão da gasolina; MP_{10} neste componente pode estar relacionado ao tráfego de veículos, resultando em predominantemente ressuspensão de partículas do solo. É importante ressaltar que o CPQBA está localizado a cerca de 1 km de uma rodovia, a qual liga Campinas à Paulínia, e emissões provenientes do tráfego de veículos e caminhões certamente impactam o local.

O segundo componente apresenta uma grande significância para ozônio, e em segundo NO , o que pode ser decorrente do fenômeno fotoquímico de formação e consumo de O_3 . SO_2 apresenta-se com menor significância (0,390) e não foi considerado neste componente.

O terceiro componente apresenta alto grau de significância apenas para SO_2 (coeficiente igual a 0,887) e acredita-se que represente o efeito de uma fonte específica de SO_2 existente nas proximidades do CPQBA, na qual este poluente está associado principalmente, às emissões de processo. Esta consideração é feita, pois ele não está correlacionado com os poluentes relacionados à queima de combustível fóssil, como NO_x .

Tabela 6.9- ACP – Poluição do ar – CPQBA – meses quentes

	CP1	CP2	CP3
O ₃	-0,146	0,707	-0,180
NO	-0,397	-0,472	0,214
NO ₂	-0,585	-0,226	0,093
SO ₂	-0,125	0,390	0,887
CO	-0,515	0,111	-0,162
MP ₁₀	-0,446	0,249	-0,315
Autovalor	2,193	1,342	0,938
% da variância	36,5	22,4	15,6
% da variância acumulada	36,5	58,9	74,6

6.4.3.2 Efeitos fotoquímicos

6.4.3.2.1 Meses quentes

Para este banco de dados foram utilizados os valores obtidos nos meses de outubro de 2001 a fevereiro de 2002, entre 7 e 18 h, o que resultou em um total de 1413 casos completos.

Os três primeiros componentes explicam 76,2% da variância dos dados (tabela 6.10).

O primeiro componente, da mesma forma que na situação anterior, é atribuído às emissões veiculares, associadas a um grau de incerteza quanto à origem de MP₁₀, assumindo-se principalmente como efeito de ressuspensão.

O segundo componente apresenta forte significância para as variações nas concentrações de O₃ e em menor grau NO e MP₁₀. Este componente pode ser atribuído ao fenômeno fotoquímico de produção e consumo de O₃, enquanto a presença de partículas associadas a O₃ e NO pode ser um indicativo de formação de aerossol secundário, devido aos próprios precursores de ozônio (HIDY *et al.* (2000)). Os valores de radiação solar favorecem os processos de oxidação destes precursores, enquanto a alta umidade relativa no período de monitoramento no CPQBA favorece a absorção de água por elementos higroscópicos presentes na atmosfera, causando assim o aumento no tamanho das partículas.

O terceiro componente novamente apresenta grau de significância apenas para SO₂ e, conforme discutido no item anterior, está relacionado às emissões de processo de uma indústria da região.

Tabela 6.10- ACP – Efeitos fotoquímicos – CPQBA – meses quentes

	CP1	CP2	CP3
O ₃	-0,122	0,698	-0,191
NO	-0,455	-0,485	-0,002
NO ₂	-0,609	-0,170	0,058
SO ₂	-0,166	0,207	0,934
CO	-0,487	0,075	-0,289
MP ₁₀	-0,378	0,447	-0,066
Autovalor	2,167	1,431	0,974
% da variância	36,1	23,9	16,2
% da variância acumulada	36,1	60,0	76,2

No caso do monitoramento no CPQBA houve uma melhor caracterização do fenômeno de poluição, tanto na análise total dos dados quanto na análise de fenômenos fotoquímicos. Acredita que isto se deve aos seguintes fatores: maior quantidade de dados completos e localização do ponto de monitoramento anteriormente às principais fontes, em relação à direção predominante do vento (a montante), o qual permitiu identificar efeitos isolados de fontes específicas (como no caso da avaliação de SO₂). Também, a grande ocorrência de elevadas concentrações de ozônio neste local favoreceu a identificação do fenômeno fotoquímico de maneira mais evidente.

6.4.4 Parque Brasil 500

No Parque Brasil 500 o monitoramento foi realizado no período de 06/03 a 30/04/2002 o que, conforme definição adotada neste trabalho, corresponde apenas à situação “meses quentes”. Foram avaliados os dois fenômenos, a poluição do ar como um todo e influenciada pelos efeitos fotoquímicos.

6.4.4.1 Poluição do ar

6.4.4.1.1 Meses quentes

Para esta análise foram utilizados os valores obtidos nos meses de março e abril de 2002, o que resultou em um total de 1220 casos completos.

Foram retidos três componentes principais, que explicam 76,6% da variância dos dados (tabela 6.11).

O primeiro componente apresenta significância para todos os poluentes, exceto SO_2 , e pode ser atribuído ao efeito do tráfego de veículos (NO , NO_2 , CO –queima de combustível e MP_{10} – ressuspensão) associado ao fenômeno fotoquímico de produção e consumo de O_3 . Não se pode excluir a hipótese das partículas inaláveis serem decorrentes da formação de aerossol secundário e, como na grande maioria dos casos analisados até o momento, ressalta-se que este poluente apresenta dificuldades para atribuição de significado, devido à ausência de dados de especificação.

O segundo componente apresenta significância apenas para SO_2 e atribui-se este componente à presença de pluma de indústrias da região. Conforme discutido na análise de “*outliers*” neste local, foram identificados eventos com valores elevados de concentrações horárias de SO_2 , associados à direção predominante de vento no sentido da refinaria para o Parque Brasil 500 (ambos localizados a uma altitude mais elevada, em relação ao município de Paulínia); estes eventos estão, portanto, representados no componente 2.

O terceiro componente é mais difícil de ser identificado: pode estar associado ao transporte de pluma da região industrial de Paulínia, pois apresenta componentes de queima de combustível fóssil (SO_2 , MP_{10} e CO), associada a ozônio. Neste caso, a presença de ozônio pode indicar o transporte e formação do mesmo em plumas envelhecidas fotoquimicamente, com origem em outras áreas. Atribui-se esta característica de plumas

envelhecidas porque ozônio não está a seus precursores, como NO_x . Uma outra possível explicação é que este componente esteja associado à queima de óleo diesel, devido à proximidade deste local com uma rodovia de intenso tráfego de caminhões, sendo que O_3 estaria presente devido a emissões locais e transporte de pluma de outra região. Devido ao baixo número de eventos para esta análise e às características do mês de abril, o qual é um dos meses que apresenta eventos mais severos de poluição do ar, nota-se uma certa dificuldade para identificação dos fenômenos representados neste componente.

Tabela 6.11- ACP – Poluição do ar – Parque Brasil 500 – meses quentes

	CP1	CP2	CP3
O_3	0,333	0,142	0,592
NO	-0,513	0,217	-0,240
NO_2	-0,581	0,120	-0,119
SO_2	-0,150	0,819	0,374
CO	-0,392	-0,359	0,395
MP_{10}	-0,335	-0,344	0,531
Autovalor	2,543	1,036	1,018
% da variância	42,4	17,3	17,0
% da variância acumulada	42,4	59,6	76,6

6.4.4.2 Efeitos fotoquímicos

6.4.4.2.1 Meses quentes

Para este banco de dados foram utilizadas as concentrações obtidas nos meses de março e abril de 2002, entre 7 e 18 h, o que resultou em um total de 597 casos completos.

Foram identificados 3 componentes principais, que são responsáveis por 78,5% da variância dos dados (tabela 6.12).

O primeiro componente está associado à emissão de poluentes por veículos e ao fenômeno fotoquímico de produção e consumo de ozônio, possivelmente devido a estas emissões.

O segundo componente apresenta significância para MP_{10} , O_3 e, em menor grau, SO_2 . Os dois primeiros podem estar associados entre si, devido à formação de aerossol

secundário, conforme relatado por HIDY *et al.* (2000), enquanto SO₂ pode ter origem na região de emissão de precursores de O₃. Portanto, pode-se inferir que este componente é resultante do transporte de pluma de emissões industriais da região para o Parque Brasil 500. Nestas plumas há o fenômeno de produção de ozônio, assim como o transporte de poluentes provenientes de emissões associadas à queima de combustível fóssil.

O terceiro componente apresenta significância para SO₂ e CO, e pode estar associado à queima de combustível fóssil.

Tabela 6.12 - ACP – Efeitos fotoquímicos- Parque Brasil 500 – meses quentes

	CP1	CP2	CP3
O ₃	-0,324	0,549	0,294
NO	0,554	-0,170	0,058
NO ₂	0,602	-0,015	0,011
SO ₂	0,213	0,373	-0,773
CO	0,386	0,204	0,558
MP ₁₀	0,176	0,699	0,033
Autovalor	2,478	1,252	0,978
% da variância	41,3	20,9	16,3
% da variância acumulada	41,3	62,2	78,5

Devido ao pequeno número de dados completos neste local, é muito difícil a caracterização precisa do fenômeno de poluição, tanto na análise como um todo como no caso de avaliação do fenômeno fotoquímico. Nota-se a presença de fonte de SO₂ interferindo no local em determinadas situações, sendo que as concentrações de SO₂ não estão associadas a nenhum outro poluente. Outro efeito observado foi o aumento da significância de CO em relação aos demais locais: apesar dos valores absolutos terem sido relativamente baixos (capítulo 3), este poluente está presente em mais de um componente e acredita-se que isto se deva principalmente às emissões veiculares.

6.4.5 Cosmópolis

Em Cosmópolis o monitoramento iniciou-se em 08/05/2002 e terminou em 30/09/2002, mas apenas até 25/07/2002 foram obtidos dados completos, uma vez que a partir desta data alguns monitores foram enviados para manutenção. Portanto, apenas o período de maio a julho de 2002 será considerado para ACP em Cosmópolis, o que pela definição aqui adotada corresponde aos meses frios. Em Cosmópolis, da mesma forma que nos locais anteriores, foram avaliados os dois fenômenos, a poluição do ar como um todo e devida aos efeitos fotoquímicos.

6.4.5.1 Poluição do ar

6.4.5.1.1 Meses frios

Para esta análise foram utilizados os valores obtidos nos meses de maio a julho de 2002, o que resultou em um total de 1245 casos completos.

Os três primeiros componentes explicam 72,5% da variância dos dados (tabela 6.13).

O primeiro componente é indicativo de emissões veiculares (NO, NO₂ e CO) e em menor grau, MP₁₀, que pode estar associado à ressuspensão de partículas do solo, por atividade veicular (baseando-se principalmente na proximidade de ruas ao local de monitoramento), ou simplesmente ressuspensão devido ao vento.

O segundo componente apresenta significância para O₃ (maior) e também SO₂ e da mesma forma que nos casos anteriores, é atribuído ao transporte de pluma de região industrial para Cosmópolis.

O terceiro componente é significativo para SO₂ e MP₁₀ e pode estar associado à queima de combustível fóssil. Como apresenta um elevado coeficiente para SO₂, pode estar relacionado também às emissões industriais de Paulínia, as quais emitem SO₂ no processo produtivo e não apenas na queima de combustível para geração de energia.

Tabela 6.13- ACP – Poluição do ar – Cosmópolis – meses frios

	CP1	CP2	CP3
O ₃	0,161	0,793	-0,318
NO	-0,447	-0,330	0,116
NO ₂	-0,558	0,247	0,016
SO ₂	-0,192	0,429	0,807
CO	-0,538	0,014	-0,189
MP ₁₀	-0,370	0,128	-0,446
Autovalor	2,285	1,056	1,01
% da variância	38,1	17,6	16,8
% da variância acumulada	38,1	55,7	72,5

6.4.5.2 Efeitos fotoquímicos

6.4.5.2.1 Meses frios

Para este banco de dados foram utilizados os valores das concentrações horárias dos poluentes nos meses de maio a julho de 2002, entre 7 e 18 h, o que resultou em um total de 620 casos completos.

Os três primeiros componentes explicam 74,7% da variância dos dados (tabela 6.14).

O primeiro componente apresenta significância para todos os poluentes, exceto O₃ (na maioria todas são ligeiramente superiores a 0,5). É difícil atribuir significado físico a este componente, e pode se dizer que aparentemente é decorrente de emissões veiculares (maiores coeficientes para NO, NO₂ e CO), associados a menores variações (SO₂ e MP₁₀), que podem estar associadas também à queima de combustível fóssil em veículos.

O segundo componente apresenta significância para O₃ (em maior valor), SO₂ e NO e pode estar associado ao fenômeno fotoquímico de formação de O₃ e transporte de pluma para Cosmópolis.

O terceiro componente está provavelmente associado à queima de combustível fóssil, pois associa SO₂ e MP₁₀.

Tabela 6.14- ACP – Efeitos fotoquímicos – Cosmópolis – meses frios

	CP1	CP2	CP3
O ₃	-0,203	0,704	-0,083
NO	0,467	-0,378	0,077
NO ₂	0,517	0,317	0,048
SO ₂	0,327	0,405	0,657
CO	0,515	-0,131	-0,113
MP ₁₀	0,319	0,283	-0,735
Autovalor	2,370	1,220	0,892
% da variância	39,5	20,3	14,9
% da variância acumulada	39,5	59,8	74,7

A análise de dados neste local em duas formas diferentes, isto é como um todo e apenas os fenômenos fotoquímicos, não possibilitou uma melhor compreensão do fenômeno da poluição, uma vez que os componentes identificados foram similares (CP3, tabelas 6.13 e 6.14) ou tornaram-se mais complexos para interpretação (CP1 e CP2 tabela 6.14).

6.5 Conclusões

O uso de Análise de Componentes Principais, neste trabalho, permitiu a caracterização das principais fontes de poluição do ar que afetam os diferentes locais de monitoramento. As possíveis fontes são apresentadas na tabela 6.15.

As expressões média incerteza e alta incerteza são devidas às seguintes considerações:

- Média incerteza – como não há dados de especiação de partículas inaláveis (MP_{10}) não se sabe sua origem, porém como foi identificada uma contribuição de emissões veiculares na poluição, pelo componente principal, assume-se que os veículos contribuem para a ressuspensão de partículas do solo, as quais muitas vezes predominam na composição de MP_{10} (ALONSO *et al.* (1997); MARCAZZAN *et al.* (2001)). Portanto, ao menos em parte a atividade veicular impactará na concentração de MP_{10} .

- Alta incerteza – assumiu-se que parte dos precursores de O_3 (NO_x e compostos orgânicos voláteis) foram oxidados, formando o aerossol secundário (SEINFELD E PANDIS (1998)), associado a O_3 e NO_x na forma de névoa fotoquímica. Porém apenas dados de especiação de MP_{10} poderiam confirmar esta hipótese, identificando produtos de oxidação de NO_x na forma particulada, como por exemplo NO_3^- .

Tabela 6.15- Fontes de poluição do ar identificadas por ACP em Paulínia e região

Local	Principais fontes	Observações
UNICAMP Meses quentes	Veículos Transporte de pluma de região industrial para o local Queima de combustível fóssil (veículos e/ou indústrias)	Média incerteza em MP ₁₀ Alta incerteza em MP ₁₀
UNICAMP Meses frios	Veículos e fenômeno fotoquímico de produção de O ₃ Transporte de pluma de região industrial para o local Queima de biomassa e/ou ressuspensão de partículas do solo	Média incerteza em MP ₁₀ Alta incerteza em MP ₁₀
Bairro João Aranha Meses quentes	Veículos e fenômeno fotoquímico de produção de O ₃ Queima de combustível fóssil (veículos e/ou indústrias) Transporte de pluma de poluentes para o local	Alta incerteza em MP ₁₀
Bairro João Aranha Meses frios	Veículos e fenômeno fotoquímico de produção de O ₃ Transporte de pluma de poluentes para o local Queima de combustível fóssil (veículos e/ou indústrias)	Alta incerteza em MP ₁₀
CPQBA Meses quentes	Veículos Fenômeno fotoquímico de produção de O ₃ (local) Emissão industrial de SO ₂ (processo)	Média incerteza em MP ₁₀ Alta incerteza em MP ₁₀
Parque Brasil 500 Meses quentes	Veículos Emissão industrial de SO ₂ (processo) Queima de combustível fóssil e transporte de ozônio	Média incerteza em MP ₁₀ Alta incerteza em MP ₁₀ e no próprio componente
Cosmópolis Meses frios	Veículos Transporte de pluma de região industrial Queima de combustível fóssil e emissão industrial de SO ₂ (processo)	Média incerteza em MP ₁₀ Alta incerteza em MP ₁₀

De maneira geral, em todos os locais monitorados foi possível estabelecer alguns componentes comuns:

- efeito da poluição devido às emissões veiculares (CO, NO e NO₂) decorrentes da queima de combustível fóssil, associadas ou não ao fenômeno fotoquímico de produção de O₃;
- queima de combustível fóssil (SO₂, MP₁₀ e CO), sendo que MP₁₀ estaria associado à queima de combustíveis viscosos (dificuldade de atomização do combustível em alguns casos leva à maior emissão de partículas);
- emissões de SO₂ (SO₂ apenas), provenientes de processo industrial, não relacionado à queima de combustível.

O fenômeno de produção de ozônio foi identificado algumas vezes associado às concentrações de SO₂. Devido à ausência de uma relação direta de SO₂ na produção de O₃, assumiu-se que este efeito era devido à pluma proveniente de regiões industrializadas, nas quais são emitidos SO₂ e precursores de O₃ simultaneamente. Esta pluma, envelhecida fotoquimicamente, daria origem ao O₃, e continuaria a apresentar parte do SO₂ emitido, ainda não oxidado.

Convém ressaltar que fontes veiculares apresentam uma relação entre as emissões de SO₂ e NO_x igual a 0,05 (BUHR *et al.* (1995)). Com base nesta relação, considerou-se que os componentes que apresentavam NO, NO₂ e CO estavam relacionados às emissões veiculares, uma vez que a emissão de SO₂ é muito baixa em veículos e com poucos efeitos na qualidade do ar em locais com baixo tráfego, como a maioria dos monitorados neste trabalho. Deve-se ressaltar ainda que algumas vezes a consideração sobre influência veicular em um determinado local deve incluir o efeito das emissões de veículos a diesel, uma vez que há grande fluxo de caminhões em algumas rodovias, relativamente próximas aos locais de monitoramento (como no Bairro João Aranha e no Parque Brasil 500). Muitas vezes veículos a diesel emitem maior quantidade de NO que veículos a gasolina.

Em relação à identificação das fontes algumas limitações foram observadas, as quais devem-se às seguintes razões:

- Baixa quantidade de casos completos em determinados locais, devido ao curto período de monitoramento no local e/ou problemas operacionais em alguns dos monitores durante o monitoramento. Sabe-se que a qualidade de um modelo estatístico está

relacionada, entre outros fatores, com a quantidade de dados medidos. Esperava-se que o quanto maior o número de casos avaliados, melhor a qualidade dos resultados, o que proporcionaria, em ordem decrescente de qualidade das avaliações: João Aranha – meses frios (2889 casos) > CPQBA (2846 casos) > João Aranha – meses quentes (1295 casos) \geq Unicamp – meses quentes (1277 casos) \geq Cosmópolis (1245 casos) \geq Brasil 500 (1220 casos) \geq Unicamp – meses frios (1065 casos), porém isto não foi observado. A mesma comparação é válida para os dados fotoquímicos, uma vez que contêm, respectivamente, um número de casos que é metade do banco de dados completo (12 h apenas).

- Características do local de monitoramento, pois muitas vezes os fenômenos de emissão de poluentes se sobrepõem. Por exemplo, ao mesmo tempo em que no Bairro João Aranha há um forte componente de poluição industrial, há também rodovias num raio de 2 km do local de monitoramento, o que pode implicar em emissões veiculares simultaneamente às industriais. As emissões veiculares apresentam menor velocidade e menor concentração de poluentes do que as industriais, além de serem emitidas em baixa altura, porém contribuem para o fenômeno fotoquímico.

- Ausência de especificação de dados de partículas inaláveis, o que forneceria uma melhor caracterização da poluição, uma vez que, em geral, cerca de 20 elementos ou mais são analisados. A obtenção de dados de poluentes gasosos em conjunto com dados de especificação de partículas, simultaneamente, seria, portanto, o mais recomendável para estudos de caracterização da região por ACP.

- Presença de precursores de ozônio em determinados locais, nos quais ocorrem fenômenos de produção e consumo de O₃, como, por exemplo, no Bairro João Aranha. Os compostos orgânicos voláteis provenientes de emissões de tanques de armazenamento (CLEMENTE (2000)) seguramente contribuem para a formação de ozônio na região, mas o mesmo não é necessariamente identificado no local monitorado. Devido a isto, o fenômeno fotoquímico não fica claramente identificado, diferentemente de outros locais (CPQBA), os quais apresentam menor concentração de precursores, como NO_x e COV.

De maneira geral, esta ferramenta mostrou-se útil, e acredita-se que quando não se consideram mais detalhadamente os efeitos meteorológicos (tais como presença de determinadas massas de ar provenientes de lugares poluídos), no mínimo os bancos de dados devem ser divididos em períodos de inverno e verão. Analisar os fenômenos fotoquímicos separadamente é uma abordagem interessante, porém, devido principalmente

ao tamanho do banco de dados resultante, acredita-se que não foi possível uma melhor caracterização do mesmo. Convém ressaltar que alguns eventos de elevadas ou baixas concentrações de óxidos de nitrogênio no período da noite, associadas a ozônio (de maneira inversamente proporcional), são excluídos quando é feita a análise no período das 7 às 18 h. De qualquer forma, estes eventos são abordados na análise da poluição do ar como um todo.

7 Ozônio em Paulínia

7.1 Introdução

A análise dos capítulos apresentados neste trabalho permite concluir que o maior problema de poluição do ar em Paulínia está relacionado ao ozônio. Através dos resultados de monitoramento da qualidade do ar em Paulínia (capítulo 3) e dos resultados de índices de poluição do ar (capítulo 5), em especial índices de exposição acumulada, nota-se que este poluente é o único responsável pela ultrapassagem do padrão de qualidade do ar na região e que, principalmente na região central do município, há um elevado valor de exposição acumulada a ele. O problema de ultrapassagem de padrão de ozônio foi observado na região central do município de Paulínia (monitoramento realizado pela CETESB) e em outros locais (monitoramento realizado neste trabalho) em várias ocasiões.

As condições favoráveis para formação de ozônio estão presentes em Paulínia em quase todo o ano: elevada radiação solar, baixa umidade relativa e, em determinados locais, baixas velocidades de vento. Em relação à emissão dos precursores de O_3 há as indústrias, que emitem NO_x e compostos orgânicos voláteis, além do município de Campinas, distante 20 km de Paulínia, que possui uma grande frota veicular, a qual contribui também com a emissão dos precursores de O_3 na região. Somado a estes fatores, ocorre na região a prática de queima de biomassa (já discutido no capítulo 2), a qual também emite precursores de ozônio. A poluição do ar proveniente do município de São Paulo (veicular e industrial) também deve ser considerada, uma vez que Paulínia está localizada a 120 km da capital na direção noroeste e considerando-se que os ventos predominantes sopram de São Paulo para Campinas e Paulínia (ventos de sudeste).

Neste capítulo é apresentada uma revisão mais detalhada dos principais fenômenos que contribuem para formação e consumo do ozônio, assim como uma análise dos precursores de ozônio em Paulínia. Sugestões de ações que visem melhorar o nível de compreensão do fenômeno de formação de O_3 na região são também apresentadas e discutidas em relação ao grau de complexidade das mesmas.

7.2 Análise do problema de O₃ em Paulínia

7.2.1 Precursores de Ozônio

Conforme comentado anteriormente (capítulo 2), a formação de ozônio troposférico ocorre apenas na presença de óxidos de nitrogênio e luz solar, por meio da fotólise de NO₂ (equações 2.4 e 2.5). Em uma troposfera não poluída, não há o acúmulo pois o ozônio formado é consumido na reação com NO, dando origem ao NO₂. Porém, a presença de hidrocarbonetos em uma troposfera poluída leva à formação dos radicais peroxi, por meio do ataque de OH favorecendo a oxidação de NO a NO₂ sem consumo de O₃ (SEINFELD (1989)). Em função da estrutura química do hidrocarboneto haverá a formação de uma determinada quantidade de radicais, com determinada estrutura, a qual determinará a taxa de formação de NO a NO₂.

Portanto, para avaliação do potencial de formação de ozônio em uma região é necessário analisar, em conjunto, a disponibilidade de NO_x e dos compostos orgânicos voláteis.

Deve-se ressaltar ainda o papel de CO na formação de ozônio por meio do ataque de radicais hidroxila, que dá origem aos peróxi-radicaís, que irão oxidar NO (JACOB (2000)):



Conforme anteriormente apresentado na equação 2.4, a fotólise de NO₂ dará origem ao oxigênio atômico, que reagirá com O₂ formando O₃,s egundo equação 2.5.



7.2.1.1 Compostos orgânicos voláteis em Paulínia

SOUSA (2002) em 2001 estudou os compostos orgânicos voláteis (COV) presentes na atmosfera de Paulínia, em 6 diferentes locais. A tabela 7.1 apresenta um

resumo dos principais COV identificados em Paulínia e suas concentrações médias semanais e máximas. As médias semanais foram obtidas a partir de concentrações médias de 6 h (período da amostragem). Nota-se que na atmosfera de Paulínia entre os 8 principais compostos identificados, as maiores concentrações médias semanais foram obtidas para m+p-xileno, tolueno, benzeno e cumeno, porém estes compostos foram observados em diferentes locais e diferentes períodos de amostragem.

Dados de hidrocarbonetos não-metano, obtidos em Paulínia em 2001 na estação da CETESB (CETESB (2002)), resultaram em média igual a 0,27 ppmC* no período das 7 às 9 h da manhã. (* - dados porém não atenderam ao critério de representatividade da CETESB).

Tabela 7.1 - Concentrações médias semanais máximas e máximas concentrações (6h) de COV em Paulínia (SOUSA (2002))

Composto	Concentração média semanal máxima ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Concentração máxima (6h) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Benzeno	29,7 ^(A)	97,4 ^(A)
n-heptano	2,1 ^(B)	22,5 ^(C)
Tolueno	38,6 ^(B)	374,5 ^(B)
Etilbenzeno	2,0 ^(B)	13,7 ^(B)
m + p-xileno	48,7 ^(A)	163,4 ^(A)
o-xileno	1,5 ^(A)	32,1 ^(A)
Cumeno	25,3 ^(A)	99,6 ^(A)
1,2,4 trimetilbenzeno	1,7 ^(A)	9,0 ^(A)

^(A) – Concentração obtida no local (A) do trabalho de SOUSA (2002) – Área de chácaras e cultivos. Período de amostragem – 13 a 20 de julho de 2001.

^(B) – Concentração obtida no local (B) do trabalho de SOUSA (2002) – Posto policial ao lado de uma rodovia de tráfego intenso. Período de amostragem – 24 a 31 de julho de 2001.

^(C) – Concentração obtida no local (C) do trabalho de SOUSA (2002) – Bairro residencial. Período de amostragem – 3 a 10 de agosto de 2001.

A partir das informações apresentadas na tabela 7.1 tem-se o conhecimento dos compostos orgânicos voláteis presentes em mais elevadas concentrações em Paulínia. Estes compostos possuem certas características e propriedades físico-químicas e alguns deles, quando presentes em determinadas concentrações, podem causar danos à saúde das pessoas (SOUSA (2002)), como por exemplo benzeno.

Estes COV também contribuem para a formação de ozônio de maneira diferente entre si, em função de sua estrutura e concentração na atmosfera. O U.S. EPA (1998 (a)) apresenta a escala de reatividade incremental máxima, desenvolvida por CARTER (1994) para uma série de hidrocarbonetos e compostos carbonilados. A tabela 7.2 apresenta os valores de reatividade incremental máxima (conhecida como MIR) para os 8 compostos da tabela 7.1

Tabela 7.2- Reatividade incremental máxima (U.S. EPA (1998 (a)) para COV encontrados em Paulínia

Composto	Classificação de reatividade (entre 59 espécies)	Reatividade incremental máxima (MIR)	
		g ozônio/g C	mol ozônio/mol C
1,2,4 trimetilbenzeno	10 ^o	8,8	2,45
m + p-xileno	13 ^o	7,4	2,05
o-xileno	17 ^o	6,5	1,8
Tolueno	23 ^o	2,7	0,74
Etilbenzeno	24 ^o	2,7	0,75
Cumeno (isopropilbenzeno)	27 ^o	2,2	0,6
n-heptano	48 ^o	0,81	0,24
Benzeno	55 ^o	0,42	0,11

Foram calculadas as médias das concentrações dos compostos orgânicos voláteis obtidas em todos os seis locais monitorados em Paulínia por SOUSA (2002), nos meses de julho a setembro de 2001, as quais são apresentadas na tabela 7.3. Conforme discutido por SOUSA (2002), devido ao monitoramento ter ocorrido em uma determinada época (inverno e primavera), as concentrações podem apresentar diferentes valores ao longo do ano, devido às condições meteorológicas, em especial devido ao aumento da radiação solar em outros períodos, o qual favorece as reações fotoquímicas.

Utilizando-se a escala de máxima reatividade incremental (MIR) e as concentrações dos COV, foi calculado o potencial de formação de O₃ (em termos de concentração) devido a cada um deles (tabela 7.3). Os compostos foram então classificados em função de sua contribuição para a formação de O₃ (em ordem decrescente): m+p-xileno, tolueno, cumeno, 1,2,4 trimetilbenzeno, benzeno, o-xileno, etilbenzeno e n-heptano.

Em um trabalho realizado em Porto Alegre (GROSJEAN *et al.* (1998)), entre 66 compostos identificados, os 8 que mais contribuíram para formação de ozônio (com base na escala MIR) foram (em ordem decrescente): etileno, m+p-xileno, propeno, 1,2,4-

trimetilbenzeno, tolueno, trans-2-penteno, 2-metil-2-buteno e isobuteno. Nota-se que alguns são os mesmos que os encontrados em Paulínia.

Tabela 7.3 – Concentrações e reatividade fotoquímica de compostos orgânicos voláteis em Paulínia – Julho a setembro de 2001

Composto	Concentrações $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (SOUSA (2002))	Reatividade fotoquímica	
		Formação de O_3 (MIR) $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Classificação
1,2,4 trimetilbenzeno	0,7	6,0	4
m + p-xileno	12,8	94,5	1
o-xileno	0,6	3,7	6
Tolueno	9,4	25,3	2
Etilbenzeno	0,7	1,9	7
Cumeno	5,5	12,2	3
n-heptano	0,9	0,8	8
Benzeno	11,1	4,6	5

7.2.1.2 Óxidos de nitrogênio em Paulínia

Em Paulínia, as principais emissões de óxido de nitrogênio são devidas às emissões industriais, que predominam quando comparadas àquelas devido à frota veicular uma vez que a cidade possui cerca de 50.000 habitantes e portanto uma baixa frota veicular. Conforme apresentado anteriormente, CLEMENTE (2000) estimou que 15,4 t/dia de NO_x eram liberadas na atmosfera de Paulínia em 2000. MORAIS (2002) estimou que em 2002 estas emissões eram iguais a 15,5 t/dia, incluindo emissões decorrentes do uso recente de gás natural como combustível em várias indústrias. Baseando-se em dados da estação de monitoramento da CETESB, na região central de Paulínia, a média anual obtida para NO_x em 2001 foi igual a 27 ppb. Em relação a NO_2 a média obtida no mesmo local foi igual a 28 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ *.

(* - este valor não atendeu ao critério de representatividade da CETESB, porém é aqui apresentado por fornecer informações sobre o local).

7.2.2 Influência da poluição do ar de Campinas em Paulínia

Campinas é uma cidade com cerca de 1.000.000 de habitantes (IBGE (2000), e com grande frota veicular (aproximadamente 400.000 veículos em circulação), a qual

contribui para a emissão de óxidos de nitrogênio e hidrocarbonetos. Em 2001 a concentração média anual de NO_2 na região central de Campinas foi igual a $47 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (CETESB (2002)) e não há resultados de monitoramento de hidrocarbonetos não-metano na cidade, mas supõe-se que a concentração seja similar àquela encontrada em grandes cidades, com mesmo tipo de frota veicular e combustíveis utilizados na frota.

Pode-se considerar, portanto, que há uma emissão de poluentes típica de um grande centro urbano em Campinas. Estas emissões atingem massas de ar que passam pelo município, as quais possivelmente estão com uma concentração de poluentes menor que as concentrações que passam a ter após a região das emissões. Utilizando-se o conceito de deslocamento de massas de ar, ao longo da direção de vento predominante, estas massas terão uma maior quantidade de poluentes após ter recebido as emissões urbanas, que irá se mover para as regiões que estão a jusante das emissões, no caso a região de Paulínia. Durante este deslocamento ocorrem várias reações, nas quais incluem-se o ataque de hidrocarbonetos por radicais hidroxila, formando peróxi-radicais; a oxidação de NO a NO_2 por estes radicais; a fotólise de NO_2 e a formação de ozônio. Todas estas reações demoram um determinado tempo para ocorrer e enquanto elas ocorrem há simultaneamente o fenômeno de mistura dos poluentes na atmosfera, o que aumenta a quantidade de ozônio formado. SEINFELD (1989) apresenta com maiores detalhes este conceito, mas a influência da pluma urbana de Campinas em Paulínia pode ajudar a explicar a razão das altas concentrações de O_3 , principalmente na região central de Paulínia e antes da mesma (em relação à direção predominante do vento).

Considerando-se que não houvesse uma emissão significativa de precursores de O_3 ao longo da trajetória, a concentração ambiente de O_3 iria diminuir devido à diluição, deposição superficial de O_3 (em plantas e outros materiais) e formação de HNO_3 (com aumento durante a noite, quando cessa o processo de fotólise de NO_2). Porém em Paulínia há a emissão de precursores de O_3 , o que implica em formação de O_3 no município, em função das condições meteorológicas e topográficas (capítulo 2) ou em locais a jusante (“*downwind*”) das emissões (em relação à direção predominante do vento).

Os efeitos das concentrações de O_3 com diferentes origens (transporte de outra região e formação local) não se somam, e sim, em função da região no próprio município irão resultar em concentrações muito diferentes, conforme apresentado no capítulo 3. Uma explicação para este fenômeno é a emissão contínua de NO_x pelas indústrias da região, que

nas proximidades da fonte de emissão podem ser consideradas emissões “frescas”, e atuarão como sumidouros de O_3 , por meio da reação entre NO e O_3 , conhecida como “*titration*” (titulação). Portanto, estes fatores são os responsáveis pelo padrão heterogêneo de concentração de O_3 sobre uma área relativamente pequena.

Em Paulínia, portanto, conclui-se que as concentrações ambiente de O_3 devem-se ao transporte de massas de ar poluídas provenientes de Campinas, à formação de O_3 devido à emissão de precursores de fontes locais e ao consumo de O_3 pelas emissões de NO_x .

Soma-se a isto a presença de partículas e nuvens, as quais influenciam na concentração de O_3 , por meio da produção e perda de HO_x e NO_x , perda de O_3 e produção de radicais halogenados (JACOB (2000)).

7.2.3 Relações entre O_3 , NO_x e COV

7.2.3.1 Definição de regime NO_x -sensível ou COV-sensível

Para que sejam tomadas ações que visem a redução na concentração ambiente de O_3 é fundamental que se conheça qual o regime químico dominante no local. Este pode ser classificado em NO_x - sensível ou COV - sensível, em função do aumento da concentração de O_3 , caso haja um aumento na concentração de NO_x ou COV, respectivamente. As respostas não são lineares e são obtidas por meio de modelos fotoquímicos. Devido a isto medidas de controle de O_3 não se constituem em uma tarefa simples. A figura 7.1 apresenta isopletas de concentração de O_3 , apresentadas por NARSTO (2000), em função das concentrações de NO_x e COV.

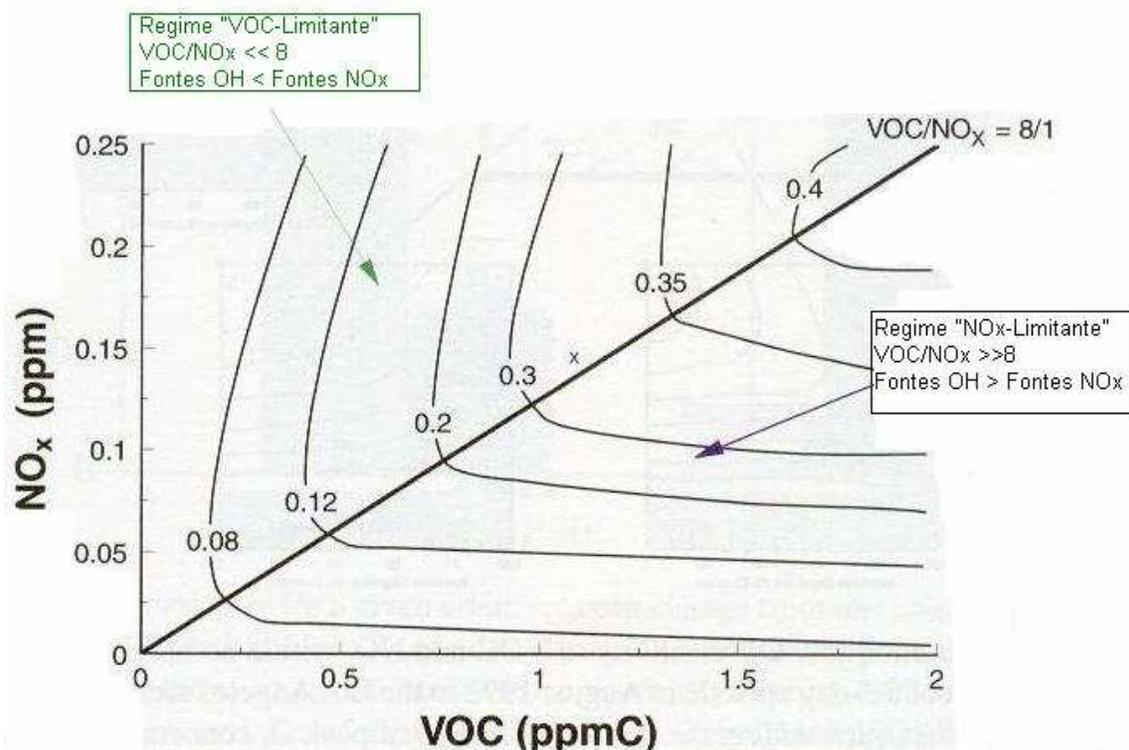


Figura 7.1 – Isopletas de NO_x e COV para a produção de O_3 (NARSTO (2000))

Nos anos 80, a relação entre as concentrações de compostos orgânicos voláteis e óxidos de nitrogênio, COV/NO_x , no início da manhã era utilizada para determinar o regime químico (SILLMAN (1999)). Relações menores que 10 implicavam em regimes COV-sensível e relações maiores que 20 em regimes NO_x – sensível. Porém, estas relações não consideram o impacto da reatividade do COV, os hidrocarbonetos biogênicos, o “envelhecimento” fotoquímico ou a severidade do evento e já apresentaram falhas no uso em modelos fotoquímicos mais sofisticados (SILLMAN (1999)).

A reatividade do COV é importante no que se refere à formação de radicais, por meio da reação do COV com OH, e um método utilizado para classificação dos compostos orgânicos voláteis é a escala MIR, apresentada anteriormente.

Em geral, modelos que utilizam as relações VOC/NO_x no início da manhã não levam em consideração as emissões de hidrocarbonetos biogênicos, especialmente isoprenos. Estes são emitidos pelas plantas no período das 12 às 16 h, e são extremamente reativos. Muitas vezes emissões de hidrocarbonetos biogênicos são desconsideradas ou subestimadas (SILLMAN (1999)).

O processo de envelhecimento fotoquímico pode implicar em regimes diferentes para uma determinada massa de ar em uma área de estudo, sendo VOC-sensível nas proximidades das emissões e NO_x sensível em locais mais afastados, na direção predominante do vento. A análise entre massas de ar envelhecidas e O_3 foi realizada por TRAINER *et al.* (1993), que correlacionaram O_3 e NO_y (denominação de todas as espécies reativas de nitrogênio oxidado, as quais incluem NO , NO_2 , HNO_3 , NO_3^- , PAN – nitrato de peroxiacetila e outras não identificadas) em 6 localidades rurais na região leste dos Estados Unidos e Canadá. Um aumento na concentração de O_3 foi observado associado ao aumento na concentração de NO_y , o que implica em grande contribuição de massas de ar “envelhecidas” na produção de O_3 em áreas rurais. Em alguns locais, a concentração de isopreno (hidrocarboneto de origem biogênica com alta reatividade) foi responsável por maior ou menor produção de O_3 .

7.2.3.1.1 Análise de regime em Paulínia: VOC- sensível ou NO_x sensível?

Em Paulínia não é possível estabelecer com precisão o tipo de regime dominante de produção de ozônio devido à complexidade envolvida neste processo.

Algumas informações importantes ainda não foram obtidas no município como identificação de compostos orgânicos voláteis de origem biogênica (SILLMAN (1999)) e identificação de produtos de oxidação de NO_x (TRAINER *et al.* (1993)). Apenas as relações NMHC/ NO_x no início da manhã (7 às 9h) nos dias de ultrapassagem de padrão de O_3 , na estação da CETESB, foram calculadas e são apresentadas nas figuras 7.2 e 7.3

Segundo os resultados apresentados na figura 7.2, as relações NMHC/ NO_x na região central de Paulínia em 2001 foram menores ou iguais a 10, o que fornece um indicativo de regime COV-sensível.

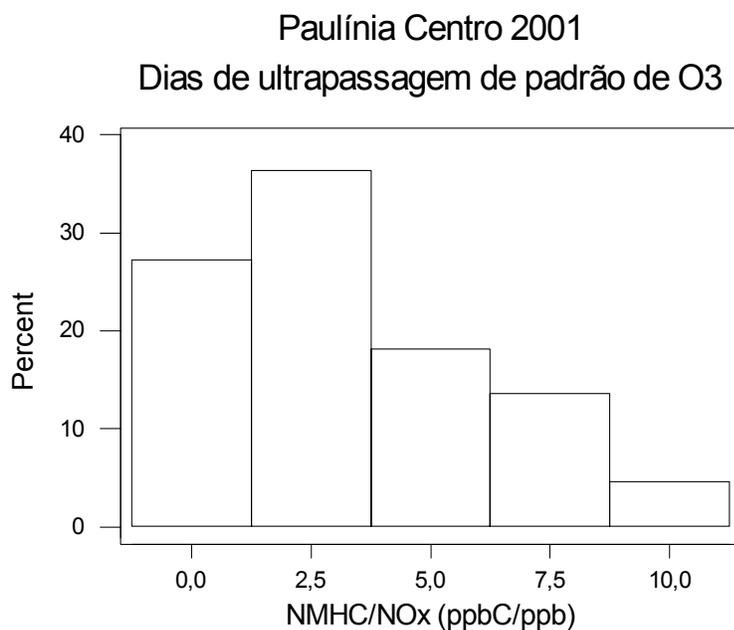


Figura 7.2- Relações NMHC/NO_x na região central de Paulínia – 2001

Nota-se na figura 7.3 que nos sete primeiros meses de 2002 as relações NMHC/NO_x foram predominantemente COV-sensível, da mesma forma que em 2001, pois regimes NO_x- sensível são caracterizados por relações NMHC/NO_x maiores que 20.

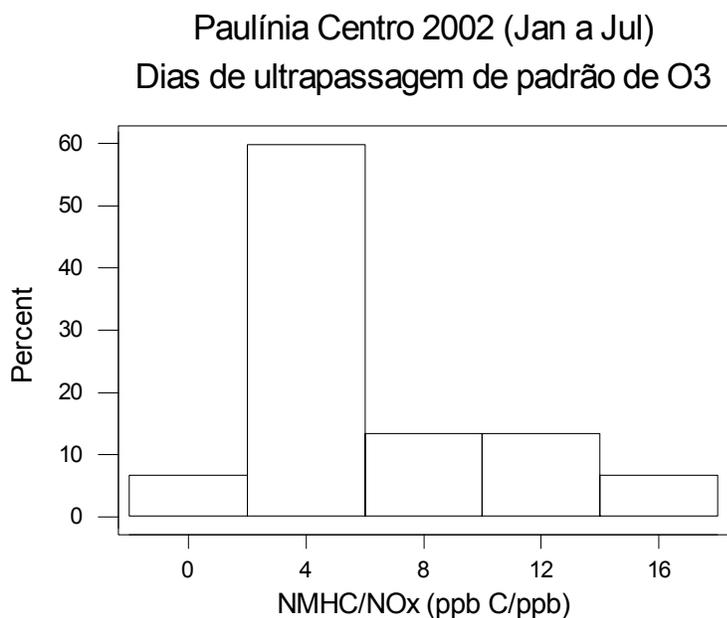


Figura 7.3- Relações NMHC/NO_x na região central de Paulínia – 2002 (Jan/Jul)

Estas relações foram obtidas apenas na região central (dados fornecidos pela CETESB) devido à falta de dados contínuos de concentrações de hidrocarbonetos não-metano nos locais monitorados neste trabalho. Convém ressaltar que, muitas vezes, a maior parte dos hidrocarbonetos não-metano são alcanos, os quais contribuem muito pouco para a formação de O_3 .

Segundo SILLMAN (1999), poluentes monitorados nas proximidades da fonte de emissão são em geral caracterizados como COV-sensível e há uma transição para NO_x sensível conforme a massa de ar envelhece fotoquimicamente. O autor resalta que uma região com COV altamente reativos (por exemplo xilenos ou isoprenos) será provavelmente NO_x sensível.

Portanto, levando-se em consideração as relações NMHC/ NO_x e a reatividade, ambas fornecem indicativos de diferente tipo de regime (COV e NO_x sensível, respectivamente). Porém, acredita-se que em Paulínia haja a influência de massas de ar poluídas (de Campinas ou outras regiões), o que somado à elevada concentração de m+p-xileno encontrada em Paulínia, leva à mais forte indicação de regime NO_x sensível isto é, ozônio poderia ser reduzido em função do controle das emissões de NO_x .

Em função do local, na região de Paulínia pode haver a presença de regime COV-sensível, mas apenas a relação NMHC/ NO_x não é suficiente para esta afirmação. Pode ainda ocorrer a transição de um regime para outro em função da época do ano, conforme observado por JACOB *et al.* (1995) em um parque no estado de Virgínia, nos Estados Unidos, o que só pode ser estabelecido por meio de estudos mais detalhados.

Mesmo assim acredita que seja fundamental medidas sejam tomadas visando o controle das emissões de COV. Ainda que alguns deles, em baixas concentrações, continuem contribuindo para a formação de O_3 , seu controle trará benefícios à população em razão de alguns deles apresentarem potencial de danos à saúde.

Apenas o uso de modelos fotoquímicos na região poderá fornecer informações sobre o impacto do controle dos precursores na formação de O_3 . Informações sobre medidas de controle adotadas nos países da América do Norte podem ser obtidas em NARSTO (2000), as quais podem fornecer diretrizes para medidas a serem tomadas no Brasil.

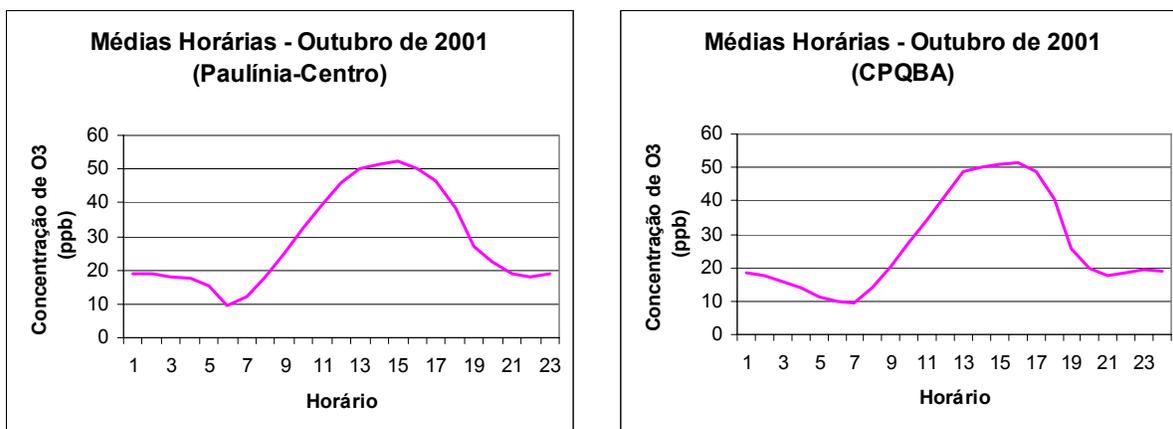
7.2.4 Máximas e mínimas concentrações de O₃ em Paulínia

No período de agosto de 2001 a julho de 2002 foram obtidos, para cada mês, os perfis de concentração de O₃ ao longo das 24 h do dia. Estes perfis foram obtidos na região central de Paulínia e no respectivo local monitorado neste trabalho, com o objetivo de se conhecer os meses com máximas e mínimas concentrações; o horário em que os máximos valores são obtidos; os valores no início da manhã e final da noite, além de outras informações, como presença de picos duplos.

Utilizou-se como referência a região central de Paulínia, onde o monitoramento é realizado continuamente. No período dos 12 meses considerado, o laboratório móvel da Unicamp realizou o monitoramento no bairro João Aranha, CPQBA, Parque Brasil 500 e Cosmópolis; havendo assim variação espacial e temporal, o que não possibilita a comparação entre os meses/locais.

A figura 7.4 (a) apresenta os máximos valores obtidos na região central de Paulínia no período. Estes valores foram observados no mês de outubro de 2001, o qual se sabe que apresenta condições meteorológicas mais favoráveis para a formação de O₃ (capítulo 2). Em outubro, o monitoramento com o laboratório móvel da Unicamp foi realizado no CPQBA e a figura 7.4 (b) apresenta o perfil de O₃ obtido neste mês no local. Nota-se que em Paulínia, na região central, o valor máximo encontrado, em média, foi 51,3 ppb, observado às 16 h. No CPQBA a máxima foi igual a 51,3 ppb, também às 16 h. Na região central, o valor mínimo foi igual a 9,5 ppb, obtido às 7h e no CPQBA o mínimo foi também 9,5 ppb, encontrado no mesmo horário. Nota-se que os dois gráficos são muito semelhantes, sendo a concentração noturna de O₃, em ambos locais, igual a aproximadamente 20 ppb. Durante a noite a produção fotoquímica de O₃ cessa, ocorre sua deposição e sua reação com NO emitido nas proximidades (CHAMEIDES et al. (1992)), o que diminui a concentração de O₃, podendo chegar a aproximadamente zero em alguns locais. Este fato está relacionado também com a altura da camada de inversão noturna, que “confina” O₃ e NO numa determinada região, possibilitando estas reações. Caso no mês de outubro a camada de inversão noturna tenha sido mais baixa e tenha havido uma maior estabilidade da atmosfera, os fenômenos de mistura podem não ter sido tão favoráveis às reações entre O₃ e NO, impedindo assim o consumo total de O₃ gerado durante o dia. Nota-se que no período entre 1 h e 4 h, em Paulínia-Centro, a concentração de O₃ é mais

constante que no CPQBA, o que pode estar relacionado com a maior disponibilidade de NO nas proximidades do CPQBA neste horário.



(a)

(b)

Figura 7.4- Concentrações de O₃ em Paulínia em outubro de 2001 (a) Paulínia – Centro
(b) CPQBA

No mês de fevereiro de 2002 foram obtidas as mais baixas concentrações de O₃ na região central, as quais são apresentadas na figura 7.5 (a). Nota-se que às 16 h foi obtida a concentração máxima na região central, igual a 33,3 ppb, enquanto que no CPQBA o máximo foi igual a 25,6 ppb, verificado às 15 h. Durante a noite a concentração na região central foi igual a aproximadamente 10 ppb, enquanto no CPQBA foi em torno de 7 ppb. O mês de fevereiro é caracterizado pelo aumento dos eventos de chuva, com ocorrência de maior cobertura de nuvens, o que pode influenciar a concentração de O₃ na região. A altura média da camada de mistura, em fevereiro pode ser considerada como aproximadamente 700 m, enquanto em outubro é aproximadamente 100 m (CLEMENTE (2000)). Portanto é provável que as melhores condições para dispersão dos poluentes possibilitem as reações entre O₃ e NO na atmosfera no mês de fevereiro.

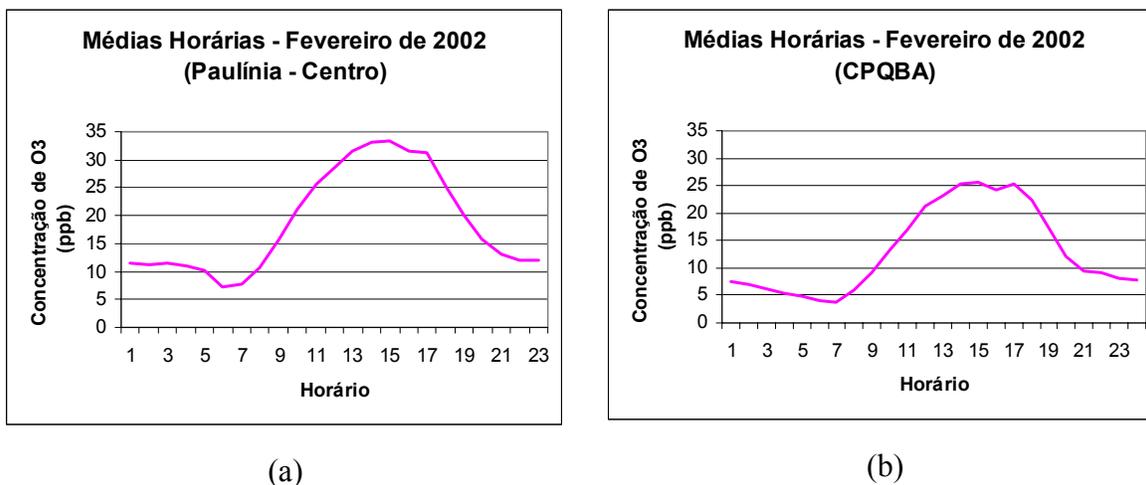


Figura 7.5 - Concentrações de O₃ em Paulínia em fevereiro de 2002 (a) Paulínia – Centro (b) CPQBA

7.2.5 Tempo de vida de O₃

O tempo de vida de O₃ está relacionado à uma série de fatores e, portanto, não pode ser estabelecido como o mesmo para diferentes regiões. Porém, é fundamental que se conheça o tempo de vida na camada limite planetária (até aproximadamente 3 km de altura ou 700 hPa) para ser possível estabelecer a concentração de O₃ típica de uma região

FIORE *et al.* (2002) calcularam o tempo de vida de O₃ em diferentes regiões dos Estados Unidos e encontraram um tempo de vida entre 3 e 5 dias na região oeste e de 2 dias na região leste. As diferenças devem-se à altura da camada de mistura, velocidades de deposição e perdas químicas devido às reações com hidrocarbonetos, em especial os biogênicos na região leste.

De modo geral, segundo JACOB (2000), o tempo de vida químico de O₃ na baixa troposfera de uma região tropical é cerca de uma semana. Portanto, para o cálculo do tempo de vida de O₃ em Paulínia seriam necessárias informações como as utilizadas por FIORE *et al.* (2002), que considera emissões de precursores, cobertura vegetal, altura de inversão térmica etc. Assim é possível diferenciar uma região de outra e se calcular o tempo de vida de O₃.

7.3 Conclusões

A atmosfera de Paulínia apresenta em sua composição compostos orgânicos voláteis com alta reatividade como m+p-xileno, os quais podem contribuir para a formação de O₃ no local.

Acredita-se que os eventos de alta concentração de O₃ no município devam-se, principalmente, às indústrias locais e ao transporte de massas de ar poluídas de Campinas, (origem urbana) para Paulínia. Portanto, o estudo do problema é bastante complexo e deve ser estendido à análise dos precursores em Campinas e à avaliação de ultrapassagem de padrão de O₃ em Campinas. Assim será possível melhor esclarecer os efeitos da poluição com origem urbana em uma área industrial e estabelecer objetivos conjuntos para redução de precursores.

Utilizando-se apenas a relação entre hidrocarbonetos não-metano e óxidos de nitrogênio (NMHC/NO_x) no início da manhã, nos dias de ultrapassagem de padrão de O₃, obteve-se regime COV-sensível para a região central de Paulínia, porém esta relação não é suficiente para a caracterização da região pois não fornece informações sobre a reatividade dos hidrocarbonetos. Sabendo-se que há elevada concentração de m+p-xileno na região e considerando-se a influência de plumas “envelhecidas” fotoquimicamente no município, acredita-se que o regime seja NO_x sensível ou uma combinação de ambos.

Os perfis de concentração de O₃ obtidos para o período de um ano, na região central de Paulínia, demonstraram que o mês com concentrações mais elevadas foi outubro de 2001 e o com concentrações mais baixas foi fevereiro de 2002. Valores similares foram obtidos no CPQBA, por meio do monitoramento realizado neste trabalho. As máximas concentrações diárias ocorreram às 16 h e as mínimas por volta de 7 h, em outubro e fevereiro. Na região central, a amplitude entre as máximas nos meses de outubro e fevereiro foi igual a 17 ppb (16 h) e entre as mínimas foi igual a 3 ppb (7 h), o que demonstra o efeito das condições meteorológicas na concentração de O₃.

Faltam informações para o cálculo do tempo de vida de O₃ na região de Paulínia. Como estimativa supõe-se que seja próximo de 2 dias, baseando-se nos valores encontrados nos Estados Unidos na região leste. Acredita-se que esta informação seja importante para o gerenciamento das concentrações elevadas de ozônio troposférico e que a mesma deveria ser calculada para políticas de controle de precursores.

7.3.1.1 Sugestões para uma análise mais detalhada de O₃ em Paulínia

O uso de modelos fotoquímicos é uma ferramenta importante para compreensão do problema de O₃ em uma região e acredita-se que modelos deste tipo deveriam ser utilizados em Paulínia. Prioritariamente a este uso, algumas necessidades devem ser levadas em consideração, tais como:

- Atualização do inventário de emissões de NO_x em Campinas, o qual deve contemplar as emissões veiculares e industriais.
- Atualização do inventário de emissões de NO_x em Paulínia .
- Realização de um inventário de emissões de hidrocarbonetos em Campinas e Paulínia, incluindo-se as emissões biogênicas de ambos os locais.

Seria interessante também a análise dos produtos de oxidação de NO_x em Paulínia (conforme realizado por TRAINER *et al.* (1993)), os quais incluem NO₃⁻, HNO₃ e PAN. Desta forma seria possível determinar qual o grau de “envelhecimento” fotoquímico de massas de ar que estão presentes em Paulínia nos eventos de alta concentração de O₃.

Outra atividade que poderia ser desenvolvida diz respeito à análise de uma maior gama de compostos orgânicos voláteis em Campinas e Paulínia. Estes deveriam então ser classificados em relação à escala MIR de reatividade (CARTER (1994)). Para tanto seria fundamental a utilização de métodos analíticos que permitam a identificação de hidrocarbonetos de origem biogênica.

Em relação ao monitoramento de O₃ seria fundamental implantar uma rede de monitoramento de O₃ de Campinas a Paulínia, na direção do vento predominante. O ideal seria a presença de um monitor de O₃ antes de Campinas, para que fosse possível a análise da influência de massas de ar provenientes de São Paulo em Campinas; um mínimo de dois monitores no município, em locais afastados de avenidas com grande fluxo de veículos e um monitor após a região central de Campinas, antes de Paulínia. Já existe o monitor de O₃ na região central de Paulínia, o qual completaria a rede. Um monitor após a região central de Paulínia, no município de Cosmópolis ou mais distante, possibilitaria verificar até onde os eventos de altas concentrações de O₃ persistem e quais os efeitos da pluma “fresca” emitida em Paulínia em outras localidades. Desta forma, o possível “cone” sob influência de São Paulo / Campinas / Paulínia seria estudado e o problema de ozônio no estado de São Paulo seria melhor compreendido.

Ainda, considerando-se o problema em maior escala, poderiam ser realizados vôos sobre o estado de São Paulo, de forma a obter medidas de ozônio e seus precursores em camadas mais elevadas da troposfera para entender até onde o problema se estende.

Todas as informações obtidas por meio destas sugestões seriam úteis para que as políticas de redução de emissão de precursores de O₃ no estado de São Paulo ou, em menor escala, na região de Paulínia, fossem implementadas.

8. Conclusões

As conclusões relativas a cada etapa desenvolvida nesta tese foram apresentadas nos seus respectivos capítulos, porém serão aqui discutidas de uma forma sucinta, visando a interpretação conjunta das mesmas.

8.1 Monitoramento

Quanto ao planejamento do monitoramento, acredita-se que os dados de qualidade do ar obtidos por CLEMENTE (2000), por meio de um modelo de dispersão, foram adequados como base para a escolha dos locais. Porém é interessante ressaltar que devido a algumas necessidades para o funcionamento contínuo dos equipamentos, esta escolha nem sempre pôde ser viabilizada. A maior dificuldade encontrada para realização deste trabalho foi o estabelecimento de parcerias com as prefeituras, visando o fornecimento de energia elétrica, em um local seguro, sem obstruções ao fluxo de ar em suas imediações. Após as parcerias terem sido firmadas, nenhum problema foi encontrado. A principal conclusão desta etapa é que é melhor que haja um interesse mútuo por parte dos envolvidos (universidade e município), para que a pesquisa seja realizada sem entraves. Além disso, o contato estabelecido neste trabalho com o órgão ambiental estadual (CETESB) foi de fundamental importância para troca de experiências. Dados obtidos ao longo do monitoramento foram fornecidos à CETESB e esta, por sua vez, também forneceu seus dados da região central de Paulínia, os quais foram utilizados na complementação das análises da tese.

Quanto aos resultados do monitoramento nos diferentes locais e a comparação com os padrões de qualidade do ar da legislação CONAMA (BRASIL (1990)), notou-se que:

- O padrão primário de qualidade do ar para ozônio (1 h) foi excedido na UNICAMP, no Bairro João Aranha e no CPQBA, sendo que nos dois últimos em mais de uma ocasião;
- O padrão secundário de qualidade do ar para SO₂ (24 h) foi excedido uma vez no CPQBA;

- O padrão secundário de qualidade para NO₂ (1h) foi excedido três vezes no Parque Brasil 500.

Além destes, no Bairro João Aranha, CPQBA e Parque Brasil 500 foram observadas concentrações horárias de SO₂ superiores ao padrão horário de 350 µg/m³ estabelecido pela OMS. Apesar deste padrão não ser adotado no Brasil, pode ser utilizado como um valor de referência, indicando potencial de danos às pessoas e meio ambiente em geral. Outro problema indireto, associado à presença de altas concentrações de SO₂ é a subsequente oxidação do mesmo a SO₄⁻² (sulfato), o qual pode resultar na formação de H₂SO₄ que na presença de água de chuva resulta em chuva ácida (SEINFELD E PANDIS (1998)). Sulfato pode ainda reagir com NH₄⁺, proveniente das emissões de amônia, dando origem à formação do aerossol secundário, (NH₄)₂SO₄. Ambos os produtos de reações de sulfato na atmosfera causam danos ao meio ambiente.

Apesar de em apenas uma ocasião NO₂ ter tido seu padrão de qualidade do ar ultrapassado, as maiores implicações de elevadas concentrações deste poluente estão relacionadas ao seu potencial de contribuição para a formação de O₃ troposférico, uma vez que NO₂ é um precursor de ozônio.

Embora não haja padrão de qualidade do ar na legislação nacional para H₂S, altas concentrações do mesmo foram observadas no Bairro João Aranha e em Cosmópolis (médias horárias superiores a 100 ppb). Estes dois locais estão localizados posteriormente a Paulínia, considerando-se a direção do vento predominante, e é provável que estes eventos estejam relacionados às emissões industriais de Paulínia .

Quanto à análise dos dados fornecidos pelas CETESB, obtidos em sua estação na região central de Paulínia, os mesmos demonstraram que no ano de 2001 ozônio teve seu padrão de qualidade do ar ultrapassado em diversas ocasiões (em 15 dias, sendo que em alguns deles por mais de 1 h) e MP₁₀ apresentou média anual igual a 44 µg/m³. No mesmo local, concentrações horárias de SO₂ superiores a 350 µg/m³ foram observadas por sete vezes no primeiro semestre de 2002.

Conclui-se, portanto, que ozônio é um poluente crítico para a qualidade do ar em Paulínia e região, por ter tido seu padrão ultrapassado em diferentes locais, em várias ocasiões. SO₂ e NO₂ já tiveram seus padrões secundários de qualidade do ar ultrapassados (no CPQBA e Parque Brasil 500, respectivamente), o que indica que apresentam potencial

de danos ao meio ambiente. Apesar de não ter tido seu padrão de 24 h ultrapassado, a concentração média anual de partículas inaláveis (MP_{10}) na região central foi igual a 90% do padrão anual de qualidade do ar, o que indica um potencial de ultrapassagem em função da tendência do aumento da atividade antrópica na região. Em relação a H_2S , o mesmo pode causar danos no Bairro João Aranha e em Cosmópolis, considerando-se as concentrações horárias observadas em ambos os locais, em algumas ocasiões.

8.2 Chuva ácida

Neste trabalho o pH da água de chuva foi monitorado (não simultaneamente) em quatro locais: UNICAMP, Bairro João Aranha, CPQBA e Parque Brasil 500. Para cada local foi calculado o pH médio volumétrico, que leva em consideração o volume de precipitação no evento em que o pH. Considerando-se que pH menor que 5,0 é indicativo de chuva ácida (SEINFELD E PANDIS (1998)) e avaliando-se os valores obtidos em cada local, pode-se concluir que foi verificada a ocorrência de chuva ácida em todos os locais. O menor valor foi observado na UNICAMP, igual a 4,6.

Resultados da análise de íons presentes nas amostras de água de chuva, coletadas no Bairro João Aranha e no Parque Brasil 500, indicaram elevadas concentrações de nitrogênio nas mesmas, presente na forma de NO_3^- (nitrato) e NH_4^+ (amônio).

Considerando-se as razões entre as concentrações de NO_x e SO_2 em cada local monitorado, observou-se que elas variaram entre 6,6 (UNICAMP) e 3,5 (Parque Brasil 500), o que indica a predominância de óxidos de nitrogênio em relação a dióxido de enxofre na atmosfera de Paulínia.

Portanto, com base nos resultados de pH, concentração iônica (obtida em dois locais) e dados de monitoramento da qualidade do ar, há uma grande possibilidade que a ocorrência de chuva ácida se deva, principalmente, à formação de ácido nítrico na atmosfera de Paulínia e região. Considerando-se as elevadas concentrações de amônio encontradas, possivelmente há a formação dos aerossóis secundários como nitrato de amônio e sulfato de amônio na região.

8.3 Índices de qualidade do ar

Três diferentes índices de qualidade do ar foram utilizados para interpretação dos dados obtidos nos locais monitorados neste trabalho. Para uma avaliação mais completa, os dados obtidos pela CETESB em sua estação de monitoramento em Paulínia foram também avaliados por meio dos mesmos índices. Desta forma, foi também possível o estabelecimento de uma comparação entre os locais, no mesmo período: local monitorado neste trabalho x Paulínia – Centro.

Quanto à avaliação dos índices foi possível concluir que:

- Índices CETESB são de fácil compreensão para o público em geral, uma vez que atribuem uma classificação à qualidade do ar (por exemplo boa, regular etc). Porém, sua estrutura linear, com uma ampla faixa de concentrações para cada classificação, pode implicar na mesma classificação para dias com diferentes níveis de concentração de poluentes. Por exemplo, dois dias, um com concentração de um poluente próxima ao limites inferior e outro com concentração próxima ao limite superior da faixa apresentarão a mesma classificação.
- Índices AOT (exposição acumulada a ozônio) são muito úteis do ponto de vista de gerenciamento urbano de uma região, uma vez que explicitam de maneira quantitativa o grau de exposição acumulada ao poluente, acima de um determinado valor limite. Porém, foram desenvolvidos em países do hemisfério norte e talvez os danos causados por ozônio em regiões tropicais sejam potencializados, em função da radiação solar mais intensa. Os limites de exposição deveriam, portanto, ser avaliados para verificar se no Brasil deveriam ser mais restritivos ou não. Além disto, devem ser utilizados em conjunto com outros índices, para uma avaliação completa da qualidade do ar em uma região, uma vez que só consideram os efeitos de um poluente (no caso, ozônio).
- Índices Bezuglaya são interessantes para uso, pois consideram os poluentes em conjunto, assim como os efeitos causados pelos mesmos, por meio de coeficientes: quanto maior o dano causado por um poluente, maior o seu peso no cálculo do índice. Neste trabalho estes índices foram modificados, de forma

a possibilitar sua aplicação aos dados e poluentes utilizados. A maior dificuldade está relacionada à sua interpretação, uma vez que um valor numérico é obtido, o qual diz respeito à uma combinação de fatores daquele local e período. Acredita-se que sua maior utilidade esteja no uso para comparação entre regiões, uma vez que indica a carga de poluentes a que a população e o meio estão expostos.

Quanto à comparação entre as regiões, nos respectivos períodos, as seguintes conclusões foram obtidas:

- Novembro de 2000 a setembro de 2001 (Bairro João Aranha x Paulínia – Centro)

A qualidade no ar no Bairro João Aranha foi classificada, segundo índices CETESB, como *boa* em 62% do período, enquanto a qualidade do ar na região central foi classificada como *boa* em 22% do período. As maiores diferenças deveram-se às concentrações de ozônio na região central, responsáveis pela maioria dos eventos de classificação *regular* e *inadequada* no local. Este fato é reforçado pelos valores dos índices AOT40 obtidos na região central, quando em um trimestre (dez/fev) o valor acumulado foi igual a 7920 ppb, mais que duas vezes superior ao valor limite de 3000 ppb estabelecido pela OMS. O maior valor obtido no Bairro João Aranha foi 1482 ppb, no trimestre jul-set (porém os dados não foram calculados para todo o período por problemas no monitor de O₃). Quando se utiliza os índices Bezuglaya, nota-se que estas diferenças não são tão discrepantes, levando-se em consideração, principalmente, os padrões primários de qualidade do ar. O índice obtido no Bairro João Aranha foi igual a 0,90 e na região central foi igual a 1,15 (28% superior ao primeiro). Logo, segundo os 3 índices, a região central encontrou-se mais poluída no período do que o Bairro João Aranha.

- Outubro de 2001 a fevereiro de 2002 (CPQBA x Paulínia – Centro)

Segundo índices CETESB a qualidade do ar foi classificada como *boa* em 56% do período de monitoramento no CPQBA, enquanto obteve a mesma classificação em 41% do período de monitoramento em Paulínia – Centro. Entre todos os locais monitorados neste trabalho, o CPQBA foi aquele que

apresentou maior similaridade com a região central de Paulínia. Quanto aos índices de exposição acumulada a ozônio (AOT40), em ambos os locais o valor de referência da OMS foi ultrapassado no trimestre out/dez: atingiu 4125 ppb no CPQBA e 5650 ppb em Paulínia – Centro. Avaliando-se os índices Bezuglaya (para padrões primários) tem-se que no CPQBA o valor foi igual a 0,72, enquanto em Paulínia – Centro foi igual a 0,95, o que indica um valor 32% superior ao primeiro. Considerando-se os três índices a poluição na região central foi inferior à do CPQBA neste período.

- Março e abril de 2002 (Parque Brasil 500 x Paulínia – Centro)

A qualidade do ar foi classificada como *boa* em 53% do período de monitoramento no Parque Brasil 500 e em apenas 23% do período na região central (índices CETESB). Esta diferença se deve, principalmente, às concentrações de ozônio. Devido ao fato do Parque Brasil 500 estar localizado muito próximo de uma rodovia vicinal, acredita-se que o NO emitido pelos veículos reaja com o O₃, consumindo-o, resultando assim em menor número de ocorrências de qualidade do ar regular no Parque Brasil 500. Quanto aos índices de exposição acumulada, eles foram calculados para o período de dois meses apenas, e na região central o AOT40 foi igual 2829 ppb, o que indica que certamente este valor seria ultrapassado no trimestre no centro. No Parque Brasil 500 o valor acumulado foi igual a 3658 ppb. Os valores dos índices Bezuglaya (primários) no Parque Brasil 500 e Paulínia foram 0,86 e 1,06, respectivamente, o que implica em um valor 23% superior na região central. A região central, portanto, apresentou qualidade do ar inferior à do Parque Brasil 500 no período.

- Maio a julho de 2002 (Cosmópolis x Paulínia – Centro)

Em 57% do período a qualidade do ar foi considerada como *boa* em Cosmópolis, enquanto em apenas 15% a qualidade do ar foi considerada como *boa* em Paulínia – Centro. Em Cosmópolis, a característica de poluição é diferente da de Paulínia – Centro, uma vez que no primeiro, partículas inaláveis foram as principais responsáveis pela qualidade do ar *regular*, enquanto que em Paulínia – Centro, ozônio e partículas inaláveis, em

conjunto, dominaram os eventos classificados como *regular*. Considerando-se o trimestre avaliado, em nenhum dos locais o índice AOT 40 atingiu o valor de 3000 ppb, tendo sido igual a 580 ppb em Cosmópolis e igual a 1818 ppb em Paulínia – Centro. Quanto aos índices Bezuglaya (primário), em Cosmópolis o valor obtido foi igual a 0,68 e em Paulínia-Centro igual a 1,19, o que indica que em Paulínia – Centro a “carga” poluentes, no período, foi 75% superior a Cosmópolis. No período avaliado, a qualidade do ar na região central de Paulínia foi inferior à qualidade do ar em Cosmópolis.

Nota-se, portanto, classificações de qualidade do ar bastante diferentes para locais que estão, de alguma forma, sob a influência da região industrial de Paulínia. Basicamente, as maiores diferenças estão relacionadas às concentrações de ozônio na região central do município, as quais são bastante elevadas em praticamente todo o ano, independentemente da estação. Acredita-se que os valores elevados de ozônio se devam à ausência de emissões frescas de NO_x na região central ou ainda à maior influência de plumas de NO_x sobre as massas de ar que atingem as demais localidades. Estas diferenças aparecem nas comparações entre as regiões, quando são utilizados os índices CETESB, AOT e Bezuglaya. A porcentagem do período com qualidade do ar *boa*, *regular*, *inadequada* ou *má*, foi uma ferramenta utilizada para que campanhas de monitoramento com diferente duração fossem avaliadas da mesma maneira.

É interessante ressaltar algumas considerações. Por exemplo, a avaliação do trimestre mai/jul de 2002 resultou em apenas 15% de qualidade do ar “boa” em Paulínia – Centro (índices CETESB), porém há uma forte influência das condições de dispersão associada à este resultado e não se pode afirmar, em hipótese alguma, que esta avaliação vale para todo o ano.

Não foram observados valores elevados de concentração de ozônio em Cosmópolis, porém os valores obtidos em Paulínia – Centro, para os índices AOT, indicam que esta época não é a que apresenta maiores concentrações deste poluente. Portanto não se afirmar que Cosmópolis não apresentará problemas relacionados a ozônio, uma vez que as condições meteorológicas do período monitorado não são as mais favoráveis para a formação do poluente.

8.4 Análise de Componentes Principais – Identificação das fontes de poluição

A aplicação da técnica de Análise de Componentes Principais aos dados de monitoramento da qualidade do ar, obtidos neste trabalho, foi de grande importância para identificação das fontes de poluição. Componentes principais foram obtidos a partir da combinação do banco de dados de monitoramento em um determinado período (meses quentes e/ou meses frios), no local avaliado. A cada componente foi atribuído um significado físico, baseando-se na correlação entre as variáveis. As associações de determinados poluentes foi atribuída a um determinado tipo de fonte de emissão.

Algumas fontes foram comuns a praticamente todos os locais como, por exemplo, as fontes veiculares. Também a queima de combustível fóssil, associado a SO_2 , MP_{10} e CO , de maneira conjunta ou em diferentes combinações dos mesmos, foi identificada. Porém não se pode afirmar sua origem com certeza, uma vez que não havia dados de composição de partículas inaláveis.

O fenômeno fotoquímico de produção de O_3 foi identificado em vários locais e associado, muitas vezes, às emissões veiculares, uma vez que O_3 estava presente no mesmo componente que apresentava poluentes associados às mesmas (NO , NO_2 , CO e, algumas vezes, MP_{10}).

Em determinados locais, como UNICAMP, Bairro João Aranha e Cosmópolis as variações nas concentrações de O_3 estiveram associadas às variações nas concentrações de SO_2 , resultando em um componente principal. Este fenômeno foi atribuído ao transporte de pluma de regiões industrializadas para o local, associada principalmente à queima de combustível fóssil. A premissa para esta caracterização se baseia na oxidação de NO_x por meio de radicais derivados de hidrocarbonetos, ao longo do transporte entre a fonte e o receptor, dando origem à formação de O_3 . Esta pluma seria, então, uma pluma envelhecida fotoquimicamente (SEINFELD (1989)), uma vez que não se nota a presença de NO e NO_2 no componente.

No CPQBA e no Parque Brasil 500 foram identificadas fontes de emissão de SO_2 , o qual não estava associado a nenhum outro poluente. Acredita-se que isto se deva à influência de indústrias que emitem SO_2 durante o processo produtivo, não associado apenas à queima de combustível fóssil.

A principal incerteza associada ao uso desta técnica se refere às suposições feitas quanto à origem das variações das concentrações de MP_{10} simultaneamente às variações de outros poluentes. Por diversas vezes foram enfatizadas as possíveis causas, as quais podem ou não ter fundamento. Algumas, mais evidentes, dizem respeito à influência da atividade veicular na ressuspensão de partículas do solo e são referenciadas com um médio grau de incerteza. Outras hipóteses, quanto à presença de SO_2 e MP_{10} em um mesmo componente, assumem que as partículas são em grande parte compostas de carbono e/ou sulfato (produto de oxidação de SO_2 na atmosfera), fato este que necessita confirmação experimental, e é referenciado com um alto grau de incerteza quanto à composição de MP_{10} . Convém ressaltar que a presença de partículas associadas a ozônio, pode indicar a formação de aerossol secundário, como por exemplo NO_3^- , devido à oxidação dos precursores de ozônio (NO_x) ou derivados de compostos orgânicos voláteis.

Quanto à avaliação dos fenômenos fotoquímicos utilizando-se apenas o banco de dados do período do dia com a presença de radiação solar, conclui-se que não foram observadas grandes vantagens na identificação das fontes. Apenas algumas vezes o fenômeno fotoquímico foi melhor evidenciado. Associado a isto, a presença de fontes emissoras de NO nas proximidades do monitoramento pode ter impedido a melhor caracterização da formação de ozônio. Ainda, baseando-se nestes resultados e nos trabalhos realizados sobre este assunto, verifica-se a necessidade de concentrações de outros precursores (alguns COV) e de produtos de oxidação de NO_x (NO_3^- , HNO_3 e PAN) para análise de componentes principais do fenômeno fotoquímico. Assim, seria possível determinar se O_3 está associado à influência de fontes locais, transporte de massas de ar de outras regiões ou ambos.

8.5 Ozônio em Paulínia

A determinação das causas das elevadas concentrações de ozônio em Paulínia e região é muito complexa, uma vez que neste trabalho ficou evidente a influência das emissões de fontes locais assim como o transporte de massas de ar poluídas de outras regiões para o município, provavelmente provenientes de Campinas.

Quanto à determinação do regime dominante para formação de O_3 no município, utilizou-se a relação entre hidrocarbonetos não-metano e óxidos de nitrogênio

(NMHC/NO_x) no início da manhã, nos dias de ultrapassagem de padrão de O₃, e obteve-se regime COV-sensível na região central do município. Porém, apenas esta informação não é suficiente, pois ela não considera o grau de reatividade dos hidrocarbonetos. Com base nos resultados de análise das concentrações de COV em Paulínia, obtidos por SOUSA (2002), e na escala de reatividade MIR (CARTER (1994)), foi realizada a classificação dos COV da atmosfera de Paulínia. Concluiu-se que m+p xilenos são compostos orgânicos voláteis presentes em Paulínia em elevadas concentrações e, assim, em muito contribuem para a formação de ozônio.

Portanto, a partir das duas considerações anteriores conclui-se que em Paulínia a atmosfera é NO_x sensível (uma vez que a reatividade do COV é muitas vezes mais importante que a sua concentração) ou uma mistura NO_x-sensível e COV-sensível.

A análise dos dados do período de um ano (agosto de 2001 a julho de 2002), obtidos na região central de Paulínia, demonstrou que o mês com as concentrações mais elevadas de O₃ foi outubro de 2001, enquanto o mês com as concentrações mais baixas foi fevereiro de 2002. A diferença entre as máximas concentrações diárias nestes dois meses foi igual a 16 ppb (às 16 h). Esta diferença pode ser atribuída às diferentes condições meteorológicas nos respectivos meses, sendo que o primeiro é dominado por altas temperaturas, baixa cobertura de nuvens, alta radiação solar e menor altura de inversão térmica, enquanto o segundo apresenta maior cobertura de nuvens, maior precipitação volumétrica e maior altura de inversão térmica.

Ainda há muito a ser analisado quanto ao problema de O₃ em Paulínia, mas é fundamental que se conheça a contribuição de Campinas para as elevadas concentrações deste poluente, fato este que só pode ser possível a partir da obtenção de dados de monitoramento de O₃ no município de Campinas, assim como de seus precursores (NO_x e COV). Também, uma avaliação mais completa dos COV em Paulínia, envolvendo uma maior faixa de compostos seria fundamental, de forma a se estabelecer políticas de controle dos mesmos. Assim uma vantagem direta seria obtida: um menor potencial de danos ao meio ambiente em geral.

Portanto, como conclusões gerais da tese tem-se que:

1. Ozônio é um problema de qualidade do ar em Paulínia e região, MP_{10} apresenta potencial de se tornar um problema, principalmente em relação à ultrapassagem de padrão para média anual e SO_2 pode ser considerado como um poluente que merece atenção no CPQBA, Parque Brasil 500 e João Aranha, em função das elevadas concentrações horárias observadas nos mesmos.
2. A chuva é ácida na região de Paulínia, sendo o pH em torno de 4,8. Porém é fundamental o conhecimento dos íons responsáveis por esta característica, para avaliação dos reais efeitos.
3. O uso de índices de poluição do ar, para comparação entre regiões monitoradas, mostrou que a região central de Paulínia apresentou qualidade do ar inferior às demais e isto se deve principalmente ao efeito de ozônio no local; fontes pontuais e/ou veículos em determinados locais exercem a função de sorvedouros de ozônio.
4. As principais fontes de poluição de ar, identificadas por análise de componentes principais, que influenciam os locais monitorados são veículos, queima de combustível fóssil, fontes pontuais de SO_2 e transporte de pluma de região industrializada.
5. Entre os compostos orgânicos voláteis presentes na atmosfera de Paulínia, m+p xilenos são os que mais contribuem para a formação de O_3 . Devido a isto o regime de formação de ozônio pode ser considerado NO_x limitante ou uma mistura NO_x limitante e COV limitante. Para um melhor entendimento do problema de O_3 em Paulínia é fundamental que o mesmo seja monitorado em Campinas, assim como seus precursores.

9 Sugestões para trabalhos futuros

A partir da experiência obtida neste trabalho e de algumas incertezas encontradas para confirmação de hipóteses do mesmo, são apresentadas a seguir sugestões para a realização de pesquisas na área de monitoramento da qualidade do ar na região.

9.1 *Em relação ao estudo de ozônio na região de Paulínia*

Supõe-se que parte do ozônio presente em Paulínia tenha origem na emissão de precursores em Campinas e que enquanto a pluma é transportada de Campinas para Paulínia, ocorram as reações de formação de ozônio.

Portanto, para o entendimento do fenômeno de formação de ozônio na região de Paulínia, seria fundamental:

- A implantação de uma rede de monitoramento de ozônio na região, uma vez que atualmente não há monitoramento do mesmo em nenhum local em Campinas.
- A realização de monitoramento de NO_x posteriormente à Campinas, considerando-se a velocidade do vento predominante (de Campinas para Paulínia) para se verificar o aporte de óxidos de nitrogênio em Paulínia devido às emissões urbanas de Campinas.
- A realização de campanhas de monitoramento de COV em Campinas e Paulínia, de forma a determinar a concentração dos compostos mais reativos em relação ao potencial de formação do ozônio; a utilização de um modelo receptor, de forma a identificar as principais fontes de COV.
- A realização de um inventário de emissões de NO_x da forma mais completa possível, em Campinas e Paulínia, que contemple as emissões industriais e veiculares (fontes móveis).
- A realização de um inventário de emissões de compostos orgânicos voláteis em Paulínia e Campinas, o qual deve contemplar as emissões biogênicas e as fontes veiculares.

- A utilização de modelos fotoquímicos para a região, de forma a se compreender os processos de formação e remoção de ozônio; esta etapa seria mais completa e possível a partir dos inventários de emissões.
- A realização do monitoramento de produtos de oxidação de NO_x em Paulínia, como NO_3^- , HNO_3 e PAN.
- A realização de um estudo mais detalhado dos processos industriais da região, de forma a se obter um melhor conhecimento de suas emissões para verificar o potencial de contribuição para formação de ozônio de demais substâncias que não foram contempladas nos inventários de NO_x e COV (CO, por exemplo, ou outros oxidantes).

Acredita-se que estas atividades sejam importantes para o estabelecimento de políticas de controle dos precursores de ozônio. Além disto, como o problema de ozônio troposférico é aparentemente um problema estadual, as atividades desenvolvidas em Campinas e Paulínia poderiam servir como modelo de política de controle de formação de O_3 , o qual poderia ser aplicado em outras regiões com o mesmo problema.

9.2 Em relação às partículas inaláveis

Sugere-se que o monitoramento de partículas inaláveis seja realizado em Paulínia e Campinas, de preferência no mesmo local de monitoramento de poluentes gasosos. Desta forma, será possível a realização de um trabalho mais completo, no que se refere à identificação do impacto de fontes de poluição do ar no receptor, na região.

Sugere-se também que as partículas $\text{MP}_{2,5}$ sejam monitoradas e analisadas, as quais em função de seu tamanho (diâmetro menor ou igual a $2,5 \mu\text{m}$) causam maiores danos à saúde da população. Desta forma, a partir do conhecimento de sua composição, medidas de controle podem ser implantadas, quando cabível. A análise de produtos de oxidação de emissões gasosas, como nitrato e sulfato, nas mesmas, pode ajudar no esclarecimento dos processos que ocorrem na atmosfera de Paulínia.

9.3 Em relação ao monitoramento de poluentes em Paulínia

Sugere-se o monitoramento de amônia (NH_3) no Bairro João Aranha e no Parque Brasil, uma vez que foram identificadas elevadas concentrações (quando comparadas ao trabalho de LARA (2000)) do íon amônio (NH_4^+), em amostras de água de chuva coletadas nestes locais. Assim, seria possível avaliar se há a ocorrência eventos de concentrações elevadas provenientes de emissões industriais. Caso isto se confirme, poderiam ser adotadas medidas de controle de emissões, uma vez que há pouco a se fazer quanto às emissões naturais de amônia. Caso os valores sejam elevados, poderia ser realizado um balanço da quantidade de nitrogênio depositado na região, para posterior verificação dos efeitos do mesmo ao meio ambiente em geral.

Sugere-se também o monitoramento de SO_2 nas imediações do CPQBA e no Parque Brasil 500, uma vez que os padrões de qualidade do ar estabelecidos pela OMS foram excedidos nos dois locais. A partir deste monitoramento ficaria evidente a influência ou não de fontes específicas nos dois locais. Caso eventos como os observados persistam, o potencial de danos poderá ser identificado.

9.4 Em relação aos índices de poluição do ar

A utilização de índices AOT40 nos locais de monitoramento de ozônio na região de Paulínia possibilitaria a obtenção de um histórico de dados, o qual ajudaria na avaliação do grau de poluição por este poluente, ao longo do tempo, na região.

Também acredita-se que seria de grande importância a utilização de índices similares ao Bezuglaya modificado, em diferentes locais de monitoramento, de forma a se estabelecer a carga de poluentes (associada aos impactos causados pelos mesmos) a que os locais estiveram expostos, durante um mesmo período. Desta forma, haveria uma maneira quantitativa para comparação entre os locais, a qual poderia ser útil para planejamento urbano do município.

10 Referências Bibliográficas

- AKUTSU, Y.; TOYODA, F. *et al.* Effect of exhaust from alcohol fuel on ozone formation in the atmosphere. *Atmospheric Environment*, v.25A, nº 7, p. 1383-1389, 1991.
- ALONSO, C.D.; MARTINS, M.H.R.B. *et al.* São Paulo Aerosol Characterization Study. *Journal of the Air & Waste Management Association*, v. 47, p. 1297-1300, 1997.
- ANDREAE, M.O.; MERLET, P. Emission of trace gases and aerosols from biomass burning. *Global Biogeochemical Cycles*, v. 15, nº. 4, p. 955-966, 2001
- ATKINSON, R. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x. *Atmospheric Environment*, v. 34, p. 2063-2101, 2000.
- AZAD, A.K.; KITADA, T. Characteristics of the air pollution in the city of Dhaka, Bangladesh in winter. *Atmospheric Environment*, v. 32, nº11, p. 1991-2005, 1998.
- BEVERLAND, I. J.; CROWTHER, J.M., SRINIVAS, M.S.N. The influence of meteorology and atmospheric transport patterns on the chemical composition of rainfall in south-east England. *Atmospheric Environment*, vol. 32, nº6, p. 1039-1048, 1998.
- BEZUGLAYA, E.Y.; SHCHUTSKAYA, A.B.; SMIRNOVA, I.V. Air pollution index and interpretation of measurements of toxic pollutant concentrations. *Atmospheric Environment*, v. 27A, nº5, p. 773-779, 1993.
- BONASONI, P.; CRISTOFANELLI, P. Analysis of polluted ozone in a mountain area. In: Air Pollution IX, Ninth International Conference on Modelling, Monitoring and Management of Air Pollution, p. 579-585, WIT Press, Southampton, UK, 2001.
- BOWER, J.S.; STEVENSON, K.J. *et al.* Assessing recent surface ozone concentrations in the U.K. *Atmospheric Environment*, v. 28, nº 1, p. 115-128, 1994.

- BRASIL. Portaria normativa nº 348 de 14 de março de 1990. Estabelece os padrões nacionais de qualidade do ar. 1990.
- BUHR, M.; PARRISH, D. *et al.* Evaluation of ozone precursor source types using principal component analysis of ambient air measurements in rural Alabama. *Journal of Geophysical Research*, v. 100, nº D11, p. 22.853-22.860, 1995.
- CARTER, W.P.L. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds. *Journal of Air & Waste Management Association*, v. 44, p. 881-899, 1994 citado em U.S.EPA – U.S. Environmental Protection Agency – Guideline on ozone monitoring site selection, Research Triangle Park, 1998 (a).
- CARTER, W.P.L. Computer modeling of environmental chamber measurements of maximum incremental reactivities of volatile organic compounds. *Atmospheric Environment*, v.29, p. 2513-2527, 1995.
- CARTER, W.P.L., ATKINSON, R. An experimental study of incremental hydrocarbon reactivity. *Environmental Science and Technology*, v. 21, p. 670-69, 1987.
- CASTANHO, A.D.A, ARTAXO, P. Wintertime and summertime São Paulo aerosol source apportionment study. *Atmospheric Environment*, v. 35, p. 4889-4902, 2001.
- CATTELL, R.B. *Handbook of Multivariate Experimental Psychology*. Rand McNally, Chicago, pp. 174-243, 1966 citado em HOPKE, P.K. Receptor Modeling in Environmental Chemistry. John Wiley & Sons. New York, 319 p., 1985
- CETESB, Chuva ácida em Paulínia – Avaliação da deposição úmida e mista – 18º Congresso ABES, 1994. 9 p.
- CETESB, Avaliação da qualidade do ar em Paulínia – SP – Jun a Ago/98. São Paulo: CETESB, 1999, 16 p.

CETESB, Relatório da qualidade do ar no estado de São Paulo – 1999. São Paulo: CETESB, 2000 a, 63 p.

CETESB, Estudo do comportamento do ozônio na Região Metropolitana de São Paulo. São Paulo: CETESB, 2000 b, 63 p.

CETESB, Relatório da qualidade do ar no estado de São Paulo – 2000. São Paulo: CETESB, 2001, 94 p.

CETESB, Relatório da qualidade do ar no estado de São Paulo – 2001. São Paulo: CETESB, 2002, 117 p.

CHAMEIDES, W.L.; FEHSENFELD, F. *et al.* Ozone precursor relationships in the ambient atmosphere. *Journal of Geophysical Research*, v. 97, n^oD5, p. 6037-6055, 1992.

CHILD, D. “The essentials of factor analysis”, Hold, Rinehart & Winston Ltd, London, 1970 citado em GERAB, F. Técnicas analíticas nucleares aplicadas à medida em larga escala de aerossóis atmosféricos na região Amazônica. São Paulo: Instituto de Física, Universidade de São Paulo, 1996, 203 p. Tese (Doutorado).

CHUNG, Y. S.; KIM, T.K.; KIM, K.H., Temporal variation and cause of acidic precipitation from a monitoring network in Korea. *Atmospheric Environment*, v. 30, n^o 13, p. 2429-2435, 1996.

CLEMENTE, D. A. Estudo do impacto ambiental das fontes industriais de poluição do ar no município de Paulínia - SP empregando o modelo ISCST3. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2000. 179 p. Dissertação (Mestrado).

COFER III, W.R., LEVINE, J.S. *et al.* Gaseous emissions from Canadian boreal forest fires. *Atmospheric Environment*, v. 24, Part A, p.1653-1659, 1990.

- COX, W. M., CLARK, J. Ambient ozone concentration patterns among eastern U.S. urban areas using factor analysis. *Journal of Air Pollution Control Association*, v. 31, nº. 7, p. 762-766, 1981.
- DAVIS, M.L.; CORNWELL, D.A. Introduction to Environmental Engineering, 2 ed. New York: Mc Graw-Hill, 1991, 822 p.
- DAVIES, T.D.; SCHUEPBACH, E. Episodes of high ozone concentrations at the Earth's surface resulting from transport down from the upper troposphere/lower stratosphere: a review and case studies. *Atmospheric Environment*, v. 28, nº 1, p. 53-68, 1994.
- DEININGER, C.K.; SAXENA, V.K. A validation of back trajectories of air masses by principal component analysis of ion concentrations in cloud water. *Atmospheric Environment*, v. 31, nº 2, p.295-300, 1997.
- DERISIO, J.C. Introdução ao controle de poluição ambiental. CETESB / IMESP, São Paulo, 201 p., 1992
- ENVIRONNEMENT S.A. HC51M - LCD. Total and non methanic hydrocarbon analyzer by flame ionization detector. Technical Manual. Poissy, France. 1999, 136 p.
- ENVIRONNEMENT S.A. O341M – LCD. UV Photometry ozone analyzer. Technical Manual. Poissy, France. 1997 a, 187 p
- ENVIRONNEMENT S.A. AC31M – LCD. Chemiluminescent nitrogen oxide analyzer. Technical Manual. Poissy, France. 1997 b, 235 p.
- ENVIRONNEMENT S.A. CO11M – LCD. IR correlation carbon monoxide analyzer. Technical Manual. Poissy, France. 1997 c, 170 p.
- ENVIRONNEMENT S.A. AF21M – LCD. UV fluorescent sulfur dioxide analyzer. Technical Manual. Poissy, France. 1997 d, 198 p.

- ENVIRONNEMENT S.A. RACK H₂S. Rack convertisseur H₂S→SO₂ en complement de l'analyseur AF21M. Notice Technique. Poissy, France. 1995a, 56 p.
- ENVIRONNEMENT S.A. MP101M. Suspended particulate beta gauge monitor. Technical Manual. Poissy, France. 1995b, 189 p.
- FAST, J.D.; ZHONG, S. Meteorological factors associated with inhomogeneous ozone concentrations within Mexico City basin. *Journal of Geophysical Research*, v. 103, p. 18.927-18.946, 1998
- FIORE, A.M.; JACOB, D.J. *et al.* Background ozone over the United States in summer: Origin, trend, and contribution to pollution episodes. *Journal of Geophysical Research*, v. 107, n° D15, 10.1029/2001JD000982, 2002.
- FLUES, M.; HAMA, P. *et al.*, Evaluation of the rain water acidity of a rural region due to a coal-fired power plant in Brazil. *Atmospheric Environment*, v. 36, p. 2397-2404, 2002.
- FOLLOWS, M.J.; AUSTIN, J.F. A zonal average model of the stratospheric contributions to the tropospheric ozone budget. *Journal of Geophysical Research*, v. 97, p. 18047-18060, 1992
- GERAB, F. Técnicas analíticas nucleares aplicadas à medida em larga escala de aerossóis atmosféricos na região Amazônica. São Paulo: Instituto de Física, Universidade de São Paulo, 1996, 203 p. Tese (Doutorado).
- GILLETT, R.W.; AYERS, G.P. The use of thymol as a biocide in rainwater samples. *Atmospheric Environment*, v. 25A, n° 12, p. 2677-2681, 1991.
- GROSJEAN, E.; GROSJEAN, D.; RASMUSSEN, R. Ambient concentrations, sources, emission rates, and photochemical reactivity of C₂ – C₁₀ hydrocarbons in Porto Alegre, Brazil. *Environmental Science and Technology*, v. 32, p. 2061-2069, 1998.

- HENRY, R.C.; LEWIS, C.W.; HOPKE, P.K. Review of receptor model fundamentals. *Atmospheric Environment*, v. 18, nº8, p. 1507-1515, 1984.
- HIDY, G.M.; HALES, J.M. *et al.* Fine particles and oxidant pollution: developing an agenda for cooperative research. *Journal of Air & Waste Management Association*, v. 50, p. 613-632, 2000.
- HO, K.F.; LEE, S.C.; CHIU, G.M.Y. Characterization of selected volatile organic compounds, polycyclic aromatic hydrocarbons and carbonyl compounds at a roadside monitoring station. *Atmospheric Environment*, v. 36, p.57-65, 2002.
- HOPKE, P.K. Receptor modeling in environmental chemistry. New York: Wiley, 1985, 319 p.
- HUNOVA, I. Spatial interpretation of ambient air quality for the territory of the Czech Republic. *Environmental Pollution*, v. 112, p. 107-119, 2001.
- IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Censo Demográfico 2000. Capturado em 30/01/2002. Disponível na internet: <http://www.ibge.gov.br>.
- IPCC. Climate Change 2001: The Scientific Basis. Contribution of the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Houghton, J.T.; Ding, Y.; Griggs, D.J.; Noguer, M.; van der Linden, P.J.; Dai, X.; Maskell, K., and Johnson, C.A. (eds)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 881 p., 2001.
- JACOB, D.J.; HOROWITZ L.W. *et al.* Seasonal transition from NO_x- to hydrocarbon-limited conditions for ozone production over the eastern United States in September. *Journal of Geophysical Research*, v. 100, nºD5 p. 9315-9324, 1995.
- JACOB, D.J. Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone. *Atmospheric Environment*, v. 34, p. 2131-2159, 2000.

- JOLLIFFE, I. T. Principal Component Analysis. Springer-Verlag, New York. 271 p., 1986
- JOLLIFFE, I. T. Principal Component Analysis: A beginner's guide – I. Introduction and application. *Weather*, v. 45, p. 375-382, 1990.
- KEENE, W.C., GALLOWAY, J.N., HOLDEN, J.D. Jr. Measurements of weak organic acidity in precipitation from remote areas of the world. *Journal of Geophysical Research*, vol.88, p. 5122-5130, 1983. citado por SEINFELD, J. H; PANDIS, S.N. Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate changes. New York: John Wiley & Sons, 1998, 1326 p.
- KLEMM, O. Local and regional ozone: a student study project. *Journal of Chemical Education*, v. 78, nº 12, p. 1641-1646.
- KIRCHHOFF, V.W.J.H.; MARINHO, E.V.A. Layer enhancements of tropospheric ozone in regions of biomass burning. *Atmospheric Environment*, vol. 28, nº 1, p. 69-74, 1993.
- KULSHRESTHA, U.C.; SARKAR, A.K.; SRIVASTAVA, S.S. *et al.* Investigation into atmospheric deposition through precipitation studies at New Delhi (India). *Atmospheric Environment*, v. 30, nº 24, p. 4149-4154, 1996.
- LARA, L.B.L.S. Caracterização química da precipitação na Bacia do Rio Piracicaba: variabilidade espacial e temporal. Piracicaba: Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, 2000. 80 p. Tese (Doutorado).
- LARA, L.B.L.S.; ARTAXO, P. *et al.*, Chemical composition of rainwater and anthropogenic influences in the Piracicaba River Basin, Southeast Brasil. *Atmospheric Environment*, v.35, p.4937-4945, 2001.
- LAZUTIN, L.; BEZERRA, P.C. *et al.* Surface ozone study in Campinas, São Paulo, Brazil. *Atmospheric Environment*, v. 30, nº 15, p.2729-2738, 1996.

- LEVINE, J.S.; COFER, W.R., CAHOON, D.R. *et al.* Biomass burning: a driver for global change. *Environmental Science and Technology*, v. 24, nº 3, p. 120A-125A, 1995.
- LIOY, P.J.; DAISY, J.M. Volatile Organic Compounds at Urban Sites in New Jersey. In: Toxic Air pollution, p. 69-89. New York Lewis Publishers Inc., 1987
- LIU, C.M.; LIU S.C.; SHEN, S.H. The study of Taipei ozone pollution. *Atmospheric Environment*, v. 24A, nº 6, p.1461-1472, 1990.
- LIU, C.M.; HUANG, C.Y. *et al.*, Important meteorological parameters for ozone episodes experienced in the Taipei basin. *Atmospheric Environment*, v. 28, nº 1, p. 159-173, 1994.
- LORA, E.S. Prevenção e controle da poluição nos setores energético, industrial e de transporte. ANEEL. Brasília, DF, 503 p., 2000.
- MARCAZZAN, G.M.; VACCARO, S. *et al.* Characterization of PM10 and PM2.5 particulate matter in the ambient air of Milan (Italy). *Atmospheric Environment*, v. 35, p. 4639-4650, 2001
- MCGREGOR, G. R. Identification of air quality affinity areas in Birgmingham, UK. *Applied Geography*, vol. 16, nº 2, p. 109-122, 1996.
- MELLO, W.Z. Precipitation chemistry in the coast of the Metropolitan Region of Rio de Janeiro, Brazil. *Environmental Pollution*, v. 114, p. 235-242, 2001.
- MIRANDA, R. M.; ANDRADE, M.F. *et al.* Characterization of aerosol particles in the São Paulo Metropolitan Area. *Atmospheric Environment*, v. 36, p. 345-352, 2002.
- MORAIS, J.A.D. Estudo do impacto ambiental na utilização do gás natural em substituição ao óleo combustível nas fontes industriais no município de Paulínia – SP empregando o modelo ISCST3. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2002. 222 p. Dissertação (Mestrado).

- MORALES, J.A.; de GRATEROL, L.S.; VELASQUEZ, H. *et al.* Determination by ion chromatography of selected organic and inorganic acids in rainwater at Maracaibo, Venezuela. *Journal of Chromatography A*, v. 804, p. 289-294, 1998.
- MURAO, N.; OHTA, S. *et al.* The causes of elevated concentrations of ozone in Sapporo. *Atmospheric Environment*, v. 24A, nº 6, p.1501-1507, 1990.
- MUKERJEE, S.; SHADWICK, D.S.; SMITH, L.A. *et al.* Techniques to assess cross-border air pollution and application to a US- Mexico border region. *The Science of the Total Environment*, v. 276, p.205-224, 2001.
- NAJA, M.; LAL, S. Surface ozone and precursor gases at Gadanki (13.5°N, 79.2°E), a tropical rural site in India. *Journal of Geophysical Research*, v. 107, nº D14, 10.1029/2001JD000357, 2002.
- NARSTO (North American Research Strategy for Tropospheric Ozone). An Assessment of Tropospheric Ozone Pollution – A North American Perspective. 2000. 129 p.
- NESCAUM – Northeast States for Coordinated Air Use Management. Preview of 1994 Ozone Precursor Concentration Concentrations in the Northeast United States; Poirot, R. Ed.; NESCAUM: Boston, MA, 1995 citado em HIDY, G.M. *et al.* Fine particles and oxidant pollution: developing an agenda for cooperative research. *Journal of Air & Waste Management Association*, v. 50, p. 613-632, 2000.
- OTT, W.R. Environmental Indices – Theory and Practice, Ann Arbor Science, Michigan, 1978, 371 p.
- SAXENA, A. Characterization of precipitation at Agra. *Atmospheric Environment*, v. 30, nº 20, p. 3405-3412, 1996.
- SEINFELD, J.H. Air Pollution, Physical and Chemical Fundamentals, McGraw-Hill, New York, 1975, p.75, citado em DAVIS, M. L. AND CORNWELL, D. A. Introduction to Environmental Engineering, Second Edition, McGraw-Hill, New York, 1991, 822p.

- SEINFELD, J.H. Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution. John Wiley & Sons, New York, 1986, 738 p.
- SEINFELD, J.H. Urban air pollution: state of science. *Science*, v. 243, n^o 4892, p. 745-752, 1989.
- SEINFELD, J. H; PANDIS, S.N. Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate changes. New York: John Wiley & Sons, 1998. 1326 p.
- SEQUEIRA, R.; LAI, C.C. Small-scale spatial variability in the representative ionic composition of rainwater within urban Hong-Kong. *Atmospheric Environment*, v. 32, n^o 2, p. 133-144, 1998.
- SILLMAN, S. The relation between ozone, NO_x and hydrocarbons in urban and polluted rural environments. *Atmospheric Environment*, v. 33, p.1821-1845, 1999.
- SOUSA, K.R.P. Estudo sobre compostos orgânicos voláteis no ar do município de Paulínia. Universidade Estadual de Campinas. Dissertação. Mestrado. 240 p., 2002.
- STATHEROPOULOS, M.; VASSILIADIS, N. and PAPPA, A. Principal component and canonical correlation analysis for examining air pollution and meteorological data. *Atmospheric Environment*, v. 32, n^o 6, p. 1087-1095, 1998.
- SWAMEE, P.K.; TYAGI, A. Formation of an air pollution index. *Journal of Air & Waste Management Association*, v. 49, p.88-91, 1999.
- SWEET, C.W.; GATZ, D.F. Summary and analysis of available PM_{2.5} measurements in Illinois. *Atmospheric Environment*, v. 32, n^o 6, p. 1129-1133, 1998
- SWIETLICKI, E.; PURI, S. *et al.* Urban air pollution source apportionment using a combination of aerosol and gas monitoring techniques. *Atmospheric Environment*, v. 30, n^o 15, p. 2795-2809, 1996

- SWINBANKS, D. Air pollution index indicates danger levels. *Nature*, v. 389, p.321, 1997.
- TRAINER, M.; PARRISH, D.D. *et al.* Correlations of ozone with NO_y in photochemically aged air. *Journal of Geophysical Research*, v. 98, D2, p. 2917-2925, 1993.
- TRESMONDI, A.C.C.L; TOMAZ, E. Monitoring air quality in Paulínia and region using a mobile station. In: Air Pollution IX, Ninth International Conference on Modelling, Monitoring and Management of Air Pollution, p. 587-606, WIT Press, Southampton, UK, 2001.
- TUNCEL, S.G.; UNGÖR, S. Rain water chemistry in Ankara, Turkey. *Atmospheric Environment*, v. 30, n^o 15, p. 2721-2727, 1996.
- U.S. EPA - U.S. Environmental Protection Agency – Summaries of preferred air quality models – Appendix A to Appendix W of 40 CFR part 51. Research Triangle Park, 1993. Capturado em outubro de 1998. Disponível na internet: <http://www.epa.gov/>
- U.S.EPA – U.S. Environmental Protection Agency – Guideline on ozone monitoring site selection, Research Triangle Park, 1998 a. Capturado em 09/01/2000. Disponível na internet: <http://www.epa.gov/ttn/amtic/files/ambient/criteria/reldocs/r-98-002.pdf>
- U.S.EPA – U.S. Environmental Protection Agency – Guideline for reporting of daily air quality – pollutant standards index (PSI). Office of Air Quality Planning and Standards. 1998 b. Capturado em 20/06/2002. Disponível na internet: <http://www.epa.gov/ttn/oarpg/t1/memoranda/rg701.pdf>
- U.S.EPA – U.S. Environmental Protection Agency – Air Quality Index – A guide to air quality and your health – EPA-454/R-00-005. June, 2000. Capturado em 21/06/2002. Disponível na internet: http://www.epa.gov/airnow/aqi_bw.pdf.
- WMO – World Meteorological Organization- Report of the International Ozone Trends Panel: 1988. Global Ozone Research and Monitoring Project: Report n^o 18, Geneva

citado em SEINFELD, J. H; PANDIS, S.N. Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate changes. New York: John Wiley & Sons, 1998. 1326 p.

WERNER, B; SPRANGER, T. Manual on methodologies and criteria for mapping critical levels/loads and geographical areas where they are exceeded. UBA, Berlin, 1996 citado por HUNOVA, I. Spatial interpretation of ambient air quality for the territory of the Czech Republic. *Environmental Pollution*, v. 112, p. 107-119, 2001.

WILLIAMS, M.R; FISHER, T.R; MELACK, J.M. Chemical composition and deposition of rain in the central Amazon, Brazil. *Atmospheric Environment*, v. 31, nº2, p.207-217, 1997

WILLIAMSON, S.J. Fundamentals of Air Pollution. Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts, 1973, 472 p.

YAMASOE, M.A.; ARTAXO, P. *et al.* Chemical composition of aerosol particles from direct emissions of vegetation fires in the Amazon Basin: water-soluble species and trace elements. *Atmospheric Environment*, v. 34, p. 1641-1653, 2000.

YU, T.Y.; CHANG, L.F. W. Selection of the scenarios of ozone pollution at southern Taiwan area utilizing principal component analysis. *Atmospheric Environment*, v. 34, p. 4499-4509, 2000.

ZANNETTI, P. Air Pollution Modeling: Theories, Computational Methods and Available Software. Van Nostrand Reinhold, New York, 1990, 444 p.

**ANEXO A – IMAGEM DO MONITORAMENTO NO BAIRRO JOÃO
ARANHA**



Figura A1 – Monitoramento no Bairro João Aranha – Paulínia

ANEXO B – TRABALHOS PUBLICADOS

TRABALHOS PUBLICADOS DURANTE O DOUTORADO

Trabalho submetido para publicação em periódico internacional

A.C.C.L. Tresmondi; E. Tomaz *Air pollution and influence of sources on Paulínia (Brazil) and surroundings*. International Journal of Environmental Pollution (revisão em outubro de 2003 - em processo de análise por parte dos revisores)

A.C.C.L. Tresmondi; E. Tomaz *Paulínia and surroundings air quality evaluation: is the situation critical?* Brazilian Journal of Chemical Engineering (aceito para publicação, em processo de correção final).

Trabalho completo publicado em livro internacional

A.C.C.L. Tresmondi; E. Tomaz. *Monitoring air quality in Paulínia and region using a mobile station, pp597- 606*. In: Air Pollution IX - Series Advances in Air Pollution vol. 10. 675pp. Editors: G. Latini; C.A. Brebbia. ISBN: 1-85312-877-5, 2001.

Trabalhos completos publicados em anais de congresso nacional

A.C.C. L. Tresmondi; E. Tomaz; A. V. Krusche *Deposição úmida em Paulínia – SP e região*. Anais do III Congresso Interamericano de Qualidade do Ar – Canoas, RS – CD ROM- julho de 2003.

A. C. C. L. Tresmondi; E. Tomaz - *Avaliação da qualidade do ar em uma região utilizando-se uma estação móvel de monitorização* – Anais do XIV COBEQ – Congresso Brasileiro de Engenharia Química – Natal, RN, 2002. CD-ROM

Trabalhos publicados na forma de anais de resumos de encontros e congressos nacionais

C. E. A. Ferreira, E. Tomaz, A.C.C.L. Tresmondi *Ozônio em Paulínia e região – XI Congresso Interno de Iniciação Científica da UNICAMP – Resumo T577 (CD-ROM) – Campinas – SP, 2003*

A.C.C. L. Tresmondi; E. Tomaz. *Avaliação da Qualidade do Ar em Paulínia e Região por Meio de Um Laboratório Móvel de Monitorização*. II EPFEQ – Encontro de Pesquisa da Faculdade de Engenharia Química / UNICAMP – Resumos - p. 105 Campinas –SP, 2001

A.C.C. L. Tresmondi; E. Tomaz. *Qualidade do Ar em Paulínia e Região de Influência – IV Jornada Científica da AUGM sobre Meio Ambiente* – Resumos- p. 169, Campinas – SP, 2001.

A.C.C.L Tresmondi; E. Tomaz. *Avaliação da Qualidade do Ar no Campus da Unicamp utilizando-se uma Estação Móvel de Monitorização* – II CNMA - Congresso Nacional de Meio Ambiente na Bahia – Anais – p.181, Salvador-BA, 2000.

A.C.C. L. Tresmondi; E. Tomaz. *Estudo do Impacto das Fontes Industriais de Poluição sobre a Qualidade do Ar em Paulínia e Região*. I EPFEQ – Encontro de Pesquisa da Faculdade de Engenharia Química / UNICAMP – Resumos - p. 97 Campinas –SP, 1999