Anais 1º Simpósio de Geotecnologias no Pantanal, Campo Grande, Brasil, 11-15 novembro 2006,
Embrapa Informática Agropecuária/INPE, p.106-115.

O ozônio de superfície: variações diárias e sazonais, para Campo Grande, MS.

Hamilton Germano Pavão [1]
Talita Ferreira Robaina [2]
Alexandre de Souza Thielle [3]

[1,2] Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Departamento de Física-CCET
Cidade Universitária- Caixa Postal 549
79070-900 – Campo Grande, MS
pavao@dfi.ufms.br
talitafr@brturbo.com.br

[2] Tracatebel Energia S/A
Av. Paulo Santos de Mello, S/Nº.
88745-000 - Capivari de Baixo, SC
athiele@tractebelenergia.com.br

***Resumo*:** Neste trabalho apresentaremos um estudo sobre o comportamento da concentração de ozônio de superfície e a influência das queimadas no aumento desta concentração. O ozônio é um gás produzido naturalmente na atmosfera terrestre, entretanto, espécies químicas produzidas antrogênicamente, também interferem na produção e destruição de ozônio. Na troposfera, espécies químicas, principalmente o monóxido de carbono (CO) e óxidos de nitrogênio (NOx), produzidos na queima de biomassa e de combustíveis fósseis, usinas termelétricas e outros processos industriais, produzem o ozônio de superfície, que acima de determinadas concentrações é um gás nocivo aos seres humanos e vegetação. Utilizando-se um analisador de Ozônio, instalado nas proximidades de Campo Grande-MS, medidas da concentração de ozônio de superfície foram realizadas durante o período: 2004 e 2005. Os resultados mostraram um aumento da concentração durante o período de maior incidência de queimadas, porém os maiores valores não atingiram os padrões nacionais de emissão de poluentes, conforme resoluções do CONAMA.

Palavras chaves: ozônio, poluição, atmosfera, queimadas

Abstract. This I work we'll present a study above the behavior from concentration of ozone of surface and the influence of the forest fires in the increase of this concentration. The ozone that's a gas producing naturally on terrestrial atmosphere , however , species chemistry produced by human also interferes on production and destruction of ozone. In the troposphere , species chemistry , principally the monoxide of carbon (CO) and oxides of nitrogen (NOx), produced in the burning of biomass and combustion of fuels fossils , factories termelétricas and another processes industries , produces surface ozone , of that above of determined concentrations are hazard aos beings humans and vegetation. By using an analyzer of Ozone , installed on the proximities of Campo Grande-MS , measures from concentration of ozone of surface have been realized during the period : 2004 and 2005. The results showed an increase concentration during the period of major incidência of burns , but the major values no arrive the templates national of emission of poluentes , as per resolutions of the CONAMA.

Key-words: ozone, atmospheric pollution, biomass burning.

1- Introdução

O objetivo deste trabalho é estudar o comportamento da concentração de ozônio de superfície e a influência das queimadas no aumento de sua concentração. A importância de tal estudo reside não só no fato de que o ozônio troposférico é um gás tóxico ao seres vivos, quando em altas concentrações, como também sua presença na atmosfera pode indicar a presença de diferentes espécies químicas precursoras do ozônio.

Considera-se poluente qualquer substância presente no ar e que pela sua concentração possa torná-lo impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, inconveniente ao bem estar público, danoso aos materiais, à fauna e flora e principalmente aos seres humanos.

A variedade de substâncias que podem estar presentes na atmosfera é muito grande, no entanto, com relação a sua origem, os poluentes podem ser classificados em: Relatório CETESBE (2000): Poluentes primários: aqueles emitidos diretamente pelas fontes de emissão;
Poluentes secundários: aqueles formados na atmosfera através de reações químicas entre poluentes primários e/ou constituintes naturais da atmosfera

Dentre os poluentes secundários, encontra-se o ozônio de superfície, pois além de produzido naturalmente na atmosfera, ele também pode ser formado através de reações químicas entre algumas espécies químicas.

O ozônio é um gás reativo e oxidante produzido naturalmente na atmosfera terrestre. Em meados do século XIX, C.F. Schönbein detectou a existência de um gás na atmosfera, cujo odor era peculiar atribuindo o nome ozônio, da palavra grega para cheiro`` ozein´´. Estudos de espectroscopia, do fim do século XIX, já constatavam que a presença desse gás é muito maior na alta atmosfera do que nas proximidades do solo. Nos últimos 30 anos, devido á uma maior compressão da influência de outras espécies químicas, no perfil de ozônio, constatou-se que o aumento excessivo de substâncias antropogênicas, como por exemplo os CFCs, poderia ter um papel fundamental na destruição da camada de ozônio(ozônio estratosférico), enquanto outras substâncias (CO, NOx), produzidas principalmente pela queima de combustíveis fósseis e queima de biomassa, ironicamente exercem um papel relevante no aumento da concentração do ozônio troposférico. Tal fato está intimamente ligado à saúde dos seres vivos

na Terra, já que o ozônio estratosférico atua como um filtro à radiação ultravioleta, nociva à saúde, e em concentrações elevadas, na troposfera, pode causar problemas respiratórios aos seres humanos e danos a vegetação.

O ozônio é um dos membros da chamada família do oxigenados, O_2, O_3, O e $O(^1D)$. O ozônio é o mais abundante, depois do oxigênio molecular, O_2, e tem grande destaque na fotoquímica da troposfera. Sua existência na estratosfera impede a penetração de radiação ultravioleta indesejável até a superfície. Kirchhoff (1988).

Grande parte das reações químicas que ocorrem na troposfera tem início com a fotólise do ozônio. Radiação eletromagnética solar, na faixa entre 300 e 310 nm (1 nm = 10^{-9} m), tem energia suficiente para dissociar a molécula de ozônio, na troposfera, segundo a reação (1):

$$O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O(^1D) \qquad (1)$$

Onde hν representa o fóton de energia radiante, e O (^{1}D) é o átomo excitado de oxigênio atômico. O átomo excitado O (^{1}D) é muito reativo e tem energia suficiente para reagir com o vapor d´água para produzir o radical oxidrila OH, segundo a reação (2), que por sua vez, reage com inúmeros constituintes.

$$O(^1D) + H_2O \rightarrow OH + OH \qquad (2)$$

Os compostos gasosos emitidos da superfície normalmente não reagem com O_2 e são poucos solúveis em água. Nestas condições, estes gases teriam vida muito longa na atmosfera e não seriam dissolvidos pela água da chuva, se não fosse a reação com o radical OH. Após a reação com OH, os produtos resultantes são altamente solúveis em água e portanto facilmente lavados da atmosfera por ação das chuvas.

A radiação UV em comprimentos de onda menor que 240 nm, que pode dissociar a molécula de O_2, não é suficientemente intensa na troposfera para realizar esta dissociação. O único processo conhecido de produção de átomos de oxigênio atômico, é a fotodissociação do nitrogenado NO_2, que ocorre no comprimento de onda entre 300 e 400 nm. este processo é representado pela reação (3):

$$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O \qquad (3)$$

Onde o NO é em seguida transformado em NO_2, mas é o átomo de O, que , imediatamente, pode produzir ozônio na troposfera através da reação (4):

$$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M \qquad (4)$$

As principais fontes de produção de ozônio na troposfera são, portanto a fotólise de NO_2 e o transporte da estratosfera. Outra fonte indireta pode ocorrer com a oxidação dos hidrocarbonetos na presença dos nitrogenados, principalmente NO e NO_2.

As perdas principais de O_3 ocorrem através de reações com os nitrogenados, como mostram as reações 5.a e 5.b:

$$O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2 \qquad (5.a)$$
$$NO_2 + O \rightarrow NO + O_2 \qquad (5.b)$$

cujo efeito global é a destruição de O e O_3, para produzir duas moléculas de O_2.

1.a- Padrões de qualidade do ar.

Um padrão de qualidade do ar define legalmente o limite máximo para a concentração de um componente atmosférico que garanta a proteção da saúde e do bem estar das pessoas. Os padrões de qualidade do ar são baseados em estudos científicos dos efeitos produzidos por poluentes específicos e são fixados em níveis que possam propiciar uma margem de segurança adequada (CETESB, 2000).

São estabelecidos dois tipos de padrões de qualidade do ar: os primários e os secundários. São padrões primários de qualidade do ar as concentrações de poluentes que, ultrapassadas poderão afetar a saúde da população. Podem ser entendidos como níveis máximos toleráveis de concentração de poluentes atmosféricos, constituindo-se em metas de curto e médio prazo.

São padrões secundários de qualidade do ar as concentrações de poluentes atmosféricos abaixo das quais se prevê o mínimo efeito adverso sobre o bem estar da população, assim como o mínimo dano à fauna e à flora, aos materiais e ao meio ambiente em geral. Podem ser entendidos como níveis desejados de concentração de poluentes atmosféricos, constituindo-se em metas de longo prazo.

Para os padrões nacionais, a portaria que estabelece os padrões de qualidade do ar é a Resolução CONAMA n^{o}. 03/90, elaborada pelo IBAMA.conforme mostra a tabela I. Os parâmetros regulamentados são os seguintes: partículas totais em suspensão (PTS), fumaça, partículas inaláveis, dióxido de enxofre (SO_2), monóxido de carbono (CO), ozônio (O_3) e dióxido de nitrogênio (NO_2)

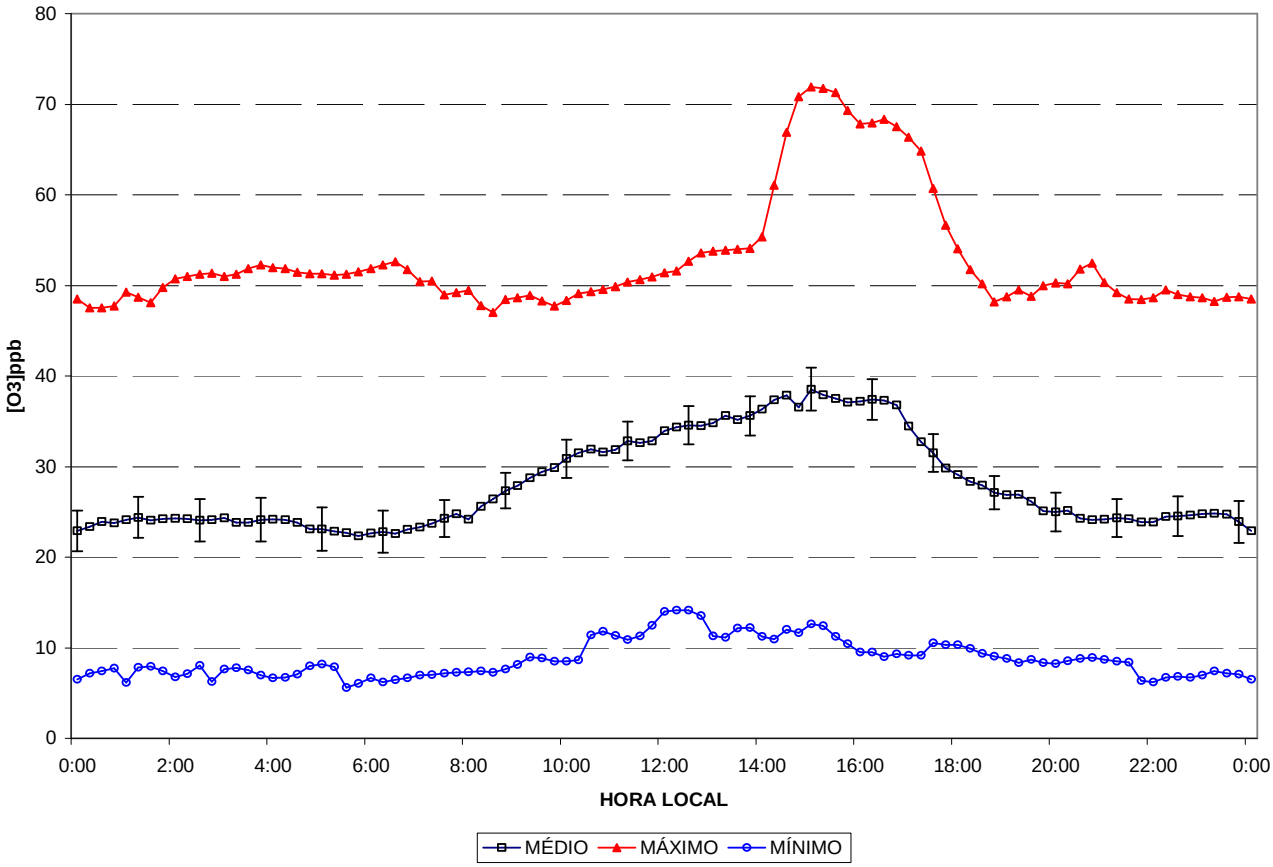
A mesma resolução estabelece ainda os critérios para episódios agudos de poluição do ar, onde também devem ser consideradas as condições meteorológicas, principalmente a dispersão destes poluentes. Estes critérios são apresentados na tabela II.

3. Material e Métodos

O modelo utilizado nestas medidas é o UV-ABSORPTION OZONE ANALYZER MODEL O342 M de fabricação de: ENVIRONMENT S.A, com intervalo de medidas entre 0,4 ppb (partes por bilhão) e 10 ppm (partes por milhão). O analisador de ozônio está localizado à aproximadamente 20 km, à sudoeste, do centro da cidade de Campo Grande- MS (54^{o},23’ O; 19^{o},35’ S), numa área rural de muito pouca influência antropogênica. O Analisador de Ozônio, utilizado nas medidas da concentração de ozônio, tem como princípio de funcionamento a absorção de radiação ultravioleta, pela molécula de ozônio. Radiação ultravioleta, é produzida por uma fonte de luz, que incide sobre duas células no interior do aparelho: uma contendo o ar a ser amostrado e uma outra, cuja concentração de ozônio é nula. A luz ao incidir na amostra contendo ao ar a ser amostrado, é absorvida proporcionalmente à concentração de ozônio, ou seja quanto maior for a concentração de ozônio, mais luz será absorvida e portanto menos luz atingirá o detetor. Através da diferença de sinal que chega ao detetor, o equipamento fornece a concentração de ozônio. Estas medidas são realizadas ininterruptamente 24 h por dia, sendo que a cada 15 minutos, são fornecidos valores da concentração de ozônio. Os dados de focos de calor, utilizado neste trabalho, são fornecidos pelo Centro de Previsão do Tempo e Estudos Climáticos, (CPTEC), centro vinculado ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE). Estes dados são obtidos através de sensores instalados à bordo de satélites, que após captarem as radiações emitidas pelos focos de calor, enviam os dados para antenas receptoras, dados que após serem analisados e decodificados, fornecem os números de focos de calor todas as regiões do Brasil. Setzer et. al. (1992).

4. Resultados e Discussão

4.1- Variação Horária



O **gráfico 1** mostra a variação horária da concentração de ozônio, para o mês de setembro/2005.

Gráfico 1. Concentração de Ozônio de Superfície- Média Horária- setembro/2005

Escolhemos aleatoriamente este mês, visto que para todos os meses do período de medidas, este é o comportamento padrão da concentração de ozônio, ou seja: baixos valores durante a noite e amanhecer, com um valor mínimo de 5,59 ppb (partes por bilhão) e valores mais altos (71,92 ppb) durante o dia com o pico sendo atingido, na maior parte, entre 12:00 e 16:00 h. Este comportamento está associado à incidência de radiação solar na superfície da Terra, ou seja, a produção de ozônio ocorre pelo processo fotoquímico, portanto depende da incidência da radiação solar.

4.2- Variação Diária

Um outro aspecto observado na concentração de ozônio é a sua variabilidade diária, ou seja, os valores da concentração podem variar muito de um dia para o outro. O **gráfico 2** apresenta um típico comportamento diário da concentração de ozônio para o mês de setembro/2005. Pelo gráfico podemos notar uma grande variabilidade da concentração de ozônio com um valor mínimo de 12,85 ppb (no dia 13 de setembro) e um máximo de 48,93 ppb (23 de setembro).

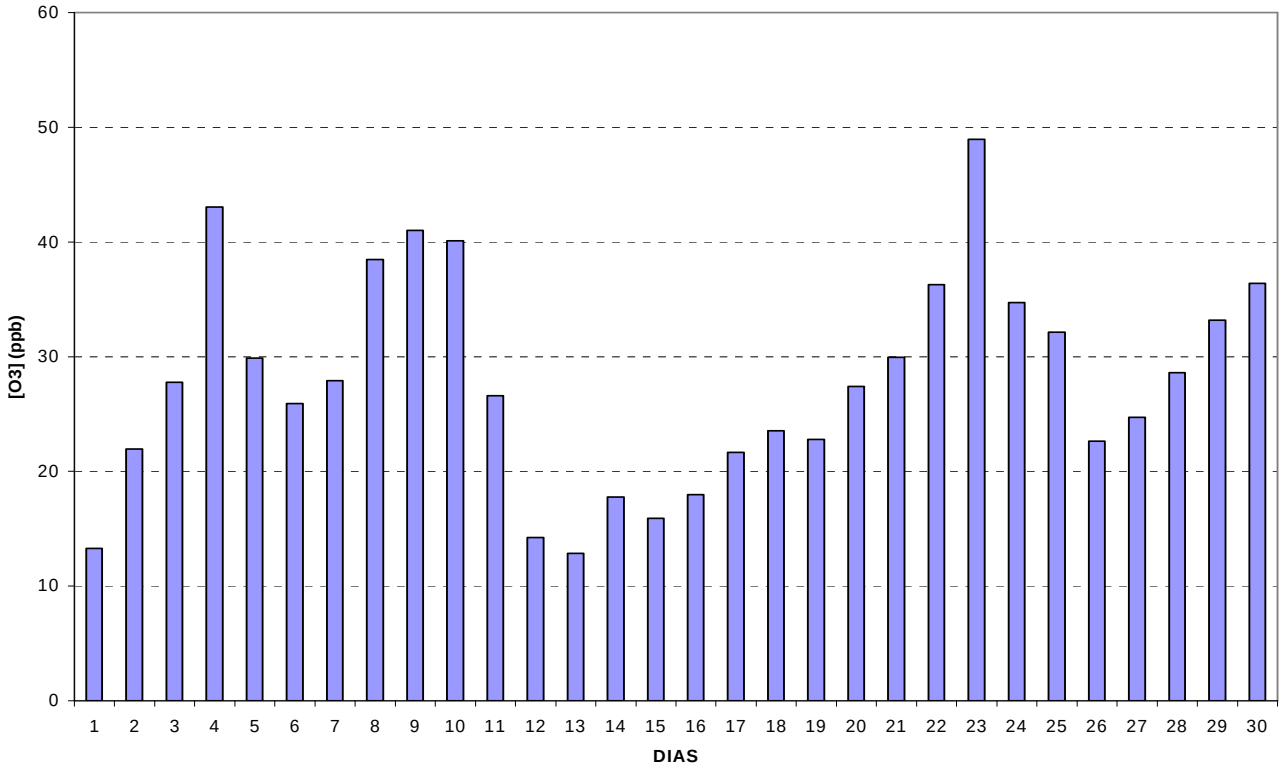


Gráfico 2- Concentração de Ozônio de Superfície- UTWA- Média Diária- setembro/2005.

Esta variabilidade está associada às condições climáticas, ou seja: dia claro, sem cobertura de nuvens, há uma maior incidência de radiação solar e portanto uma maior produção de ozônio, enquanto que nos dias nublados ou chuvosos, há uma maior atenuação da radiação solar e consequentemente, uma menor produção de ozônio. Escolhemos aleatoriamente o mês de setembro/2005, para mostrarmos esta variabilidade, entretanto durante todo o período de medidas, este comportamento é observado.

4.3- Variação Sazonal

O **gráfico 3** mostra a variação sazonal da concentração média de ozônio de superfície durante o período de medidas: maio de 2004 à maio de 2006. Ambos os períodos apresentam um comportamento similar, ou seja, valores mais baixos durante o período que vai de janeiro a junho; começando a aumentar durante o mês de julho, atingindo valores máximos entre agosto e outubro. Este aumento da concentração de ozônio, no período compreendido entre agosto e outubro, coincide com o aumento do número de focos de calor, que emitem para a atmosfera, gases precursores do ozônio, como o monóxido de carbono (CO) e portanto existe uma relação direta entre o número de focos de calor (queimadas) e a concentração de ozônio de superfície. Este comportamento para a concentração de ozônio foi verificado durante o Experimento TRACE-A, realizado durante o ano de 1992. Os dados deste experimento mostraram que a concentração de ozônio foi muito mais alta no mês de setembro, quando comparada com o mês de abril. Para as localidades de Porto Nacional (TO) e Goiânia (GO), as concentrações máximas de ozônio, para o mês de abril, foram respectivamente 10 ppb e 18 ppb, enquanto que em setembro este valor foi de 45 ppb. (Kirchhoff, et al., 1996).

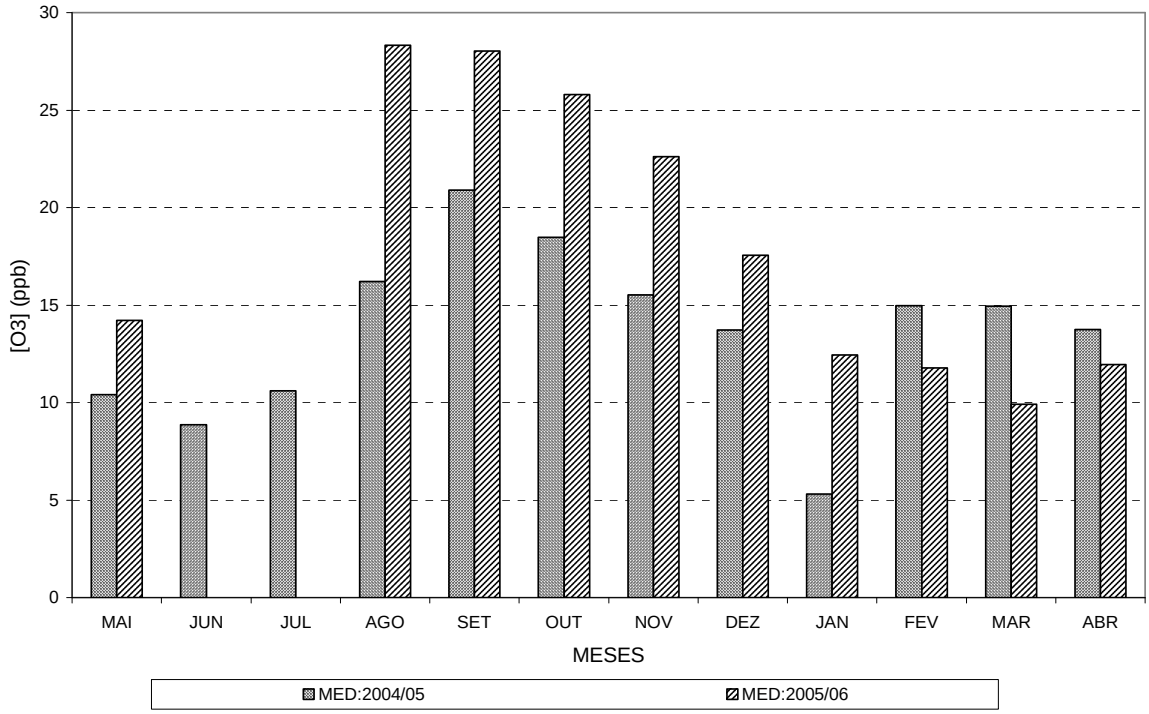


Gráfico 3- Variação sazonal da concentração média de ozônio de superfície 2004/2006

4.4- Valores máximos da concentração de ozônio

Como citado no início deste trabalho, uma preocupação, é de verificar se os níveis máximos da concentração de ozônio, encontram-se dentro dos padrões de emissão de poluentes, conforme resolução do CONAMA. Para fazermos esta verificação, selecionamos os valores máximos da concentração de ozônio para cada mês do período de medidas. Estes valores são mostrados nos **gráficos 4**. Os dois períodos de medidas apresentam comportamentos bastantes similares, com valores bem próximos entre janeiro e julho, com pequenas variações e com um aumento substancial entre os meses de agosto a dezembro, com

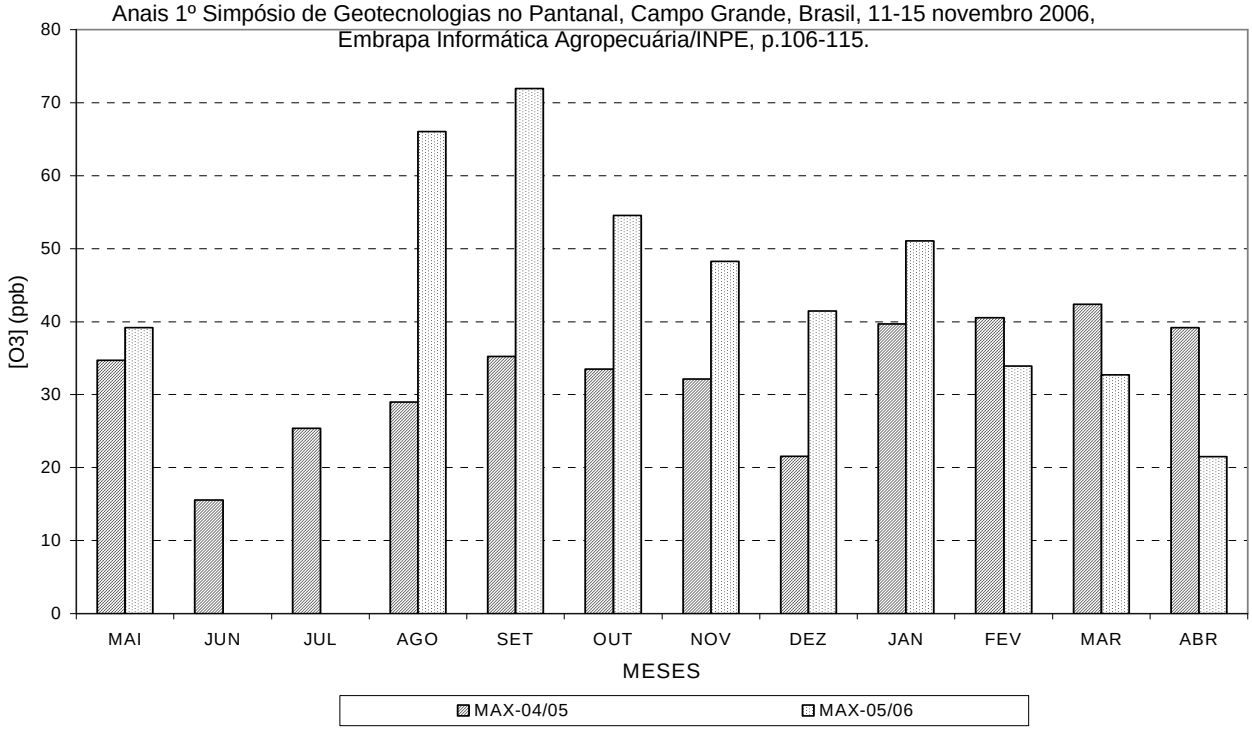


Gráfico 4- Variação sazonal da concentração máxima de ozônio de superfície 2004/2006

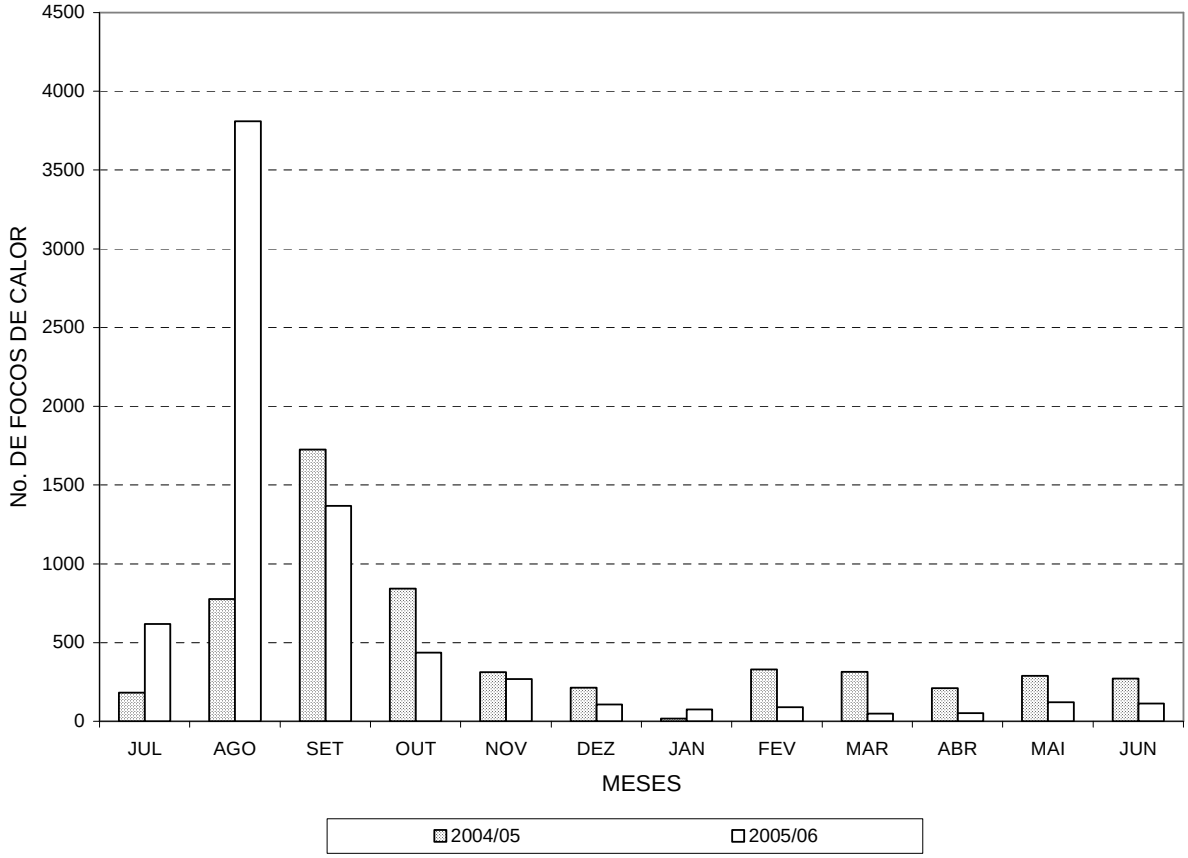


Gráfico 5: Variação do número de focos de calor para os períodos: 2004/05 e 2005/06.

Fonte: INPE: www.cptec.inpe.br

um pico de concentração nos meses de setembro e outubro. Apesar de termos verificado altos valores da concentração de ozônio, 77,2 ppb, em setembro de 2003 e 58,4 ppb, em outubro de 2004, estes valores encontram-se abaixo do valor recomendado pela resolução do CONAMA, que é de 81,5 ppb.

A variabilidade diária da concentração de ozônio de superfície está relacionada com os processos meteorológicos, como radiação solar, precipitação pluviométrica, direção e velocidade dos ventos. Verificamos que nos dias em que as concentrações de ozônio tiveram valores mínimos, coincidiram com os dias em que se registraram os maiores índices pluviométricos, para o respectivo mês. Durante os dias chuvosos, devido à uma maior cobertura de nuvens, há uma diminuição na radiação ultravioleta que atinge a superfície terrestre e portanto uma diminuição das reações fotoquímicas, que são responsáveis pela produção de ozônio.

Quanto à variação sazonal das concentrações: médias e máximas de ozônio, verificamos um pico, entre os meses de setembro e outubro, o que coincide com o aumento de números de focos de calor , conforme mostrado no gráfico V. O **gráfico 5** mostra a variação mensal do número de focos de calor, para Mato Grosso do Sul, para o período de medidas. Este gráfico apresenta o mesmo comportamento da variação sazonal da concentração de ozônio, com o pico ocorrendo entre o mês de setembro e outubro (coincidindo com o pico da concentração de ozônio). A partir deste mês, o número de focos de queimadas vai diminuindo, o mesmo ocorrendo com a concentração de ozônio.

5. Conclusões

Após 24 meses de medidas da concentração de ozônio, concluímos que as emissões de ozônio de superfície medidas em Campo Grande-MS, encontram-se abaixo dos valores recomendados pelo CONAMA. Verificamos também uma forte variação sazonal, com um aumento da concentração de ozônio durante os meses de agosto a outubro, período este que coincide com o aumento do número de focos de calor, provocado pelas queimadas.

6. Agradecimentos

Agradecemos o apoio logístico e financeiro da TRACTEBEL ENERGIA S/A, bem como a Universidade Federal de Mato Grosso do Sul.

7. Referências Bibliográficas

Centro de Previsão do Tempo e Estudos Climáticos: www.cptec.inpe.br

CETESB- **Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo**- 2000- Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental- - São Paulo- SP, 2000.

CONAMA- **Resolução** Nº. 03 de 28/06/90.

Estação Meteorológica da Usina William Arjona

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais- : www.inpe.br

Kirchhoff V.W. J.H. Variações Temporais da Concentração de Ozônio de Superfície,. **Revista Brasileira de Geofísica**, Vol.6, (1), p.3-8, 1988.

Kirchhoff V.W. J.H, J.R. Alves, F.R. da Silva and J. Fishman. Observations of ozone concentrations in the Brasilian cerrado during the TRACE-A field expedition. **Journal of Geophysical Research**, Vol. 101, No. D19, October 30, 1996.

Setzer, A. , Pereira, M.C.; Pereira, JR. A C. O uso de satélites na detecção de queimadas no Brasil. **Climanálise** 7 (8), 40-53. Agosto 1992.