

ESTUDO DA CONCENTRAÇÃO DE OZÔNIO DE SUPERFÍCIE, PRODUZIDO NA USINA TERMELÉTRICA WILLIAN ARJONA- CAMPO GRANDE-MS

H.G.Pavão (UFMS) e A Thielle (TRACTEBEL ENERGIA S/A)

Resumo: Neste trabalho apresentaremos um estudo sobre a concentração de ozônio de superfície, produzido pela Usina Termelétrica Willian Arjona, Campo Grande-MS. O ozônio é um gás produzido naturalmente na atmosfera terrestre, entretanto, espécies químicas produzidas antropogenicamente, 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 à 80 m das fontes de emissão, medimos durante 24 meses a concentração de ozônio de superfície e os valores obtidos foram comparados com os padrões nacionais de emissão de poluentes, conforme resoluções do CONAMA. Apresentamos também, neste trabalho as variações horárias, diárias e sazonais da concentração de ozônio de superfície.

Palavras chaves: ozônio, poluição, atmosfera, termelétrica, queimadas

I- INTRODUÇÃO

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: [1]

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 à uma maior compressão da influência de outras espécies químicas, no perfil de ozônio, constatou-se que o aumento excessivo de substâncias antropogênicas, poderia ter um papel fundamental na destruição da camada de ozônio (ozônio estratosférico) e ironicamente exercerem 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.

II- PROCESSOS DE FORMAÇÃO E DESTRUIÇÃO DO OZÔNIO

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.

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 ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$), tem energia suficiente para dissociar a molécula de ozônio, na troposfera, segundo a reação (1):



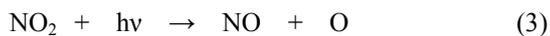
Onde hv representa o fóton de energia radiante, e $O(^1D)$ é o átomo excitado de oxigênio atômico. O átomo excitado $O(^1D)$ é muito reativo e tem energia suficiente para reagir com o vapor d'água para produzir o radical oxidrila OH , segundo a reação (2), que por sua vez, reage com inúmeros constituintes.



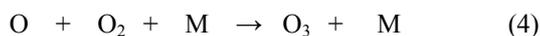
Os compostos gasosos emitidos da superfície normalmente não reagem com O_2 e são poucos solúveis em água. Nestas condições, estes gases teriam vida muito longa na atmosfera e não seriam dissolvidos pela água da chuva, se não fosse a reação com o radical OH . Após a reação com OH , os produtos resultantes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



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):



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:



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

III- 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.

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 nº. 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 (SO₂), monóxido de carbono (CO), ozônio (O₃) e dióxido de nitrogênio (NO₂)

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.

IV- TÉCNICA UTILIZADA NAS MEDIDAS DA CONCENTRAÇÃO DE OZÔNIO.

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 dentro dos limites da Usina, a 80 m da fonte de emissão, sendo que outras fontes possíveis de emissão, situam-se a aproximadamente 5 km da limites da Usina. O Analisador de Ozônio, utilizado para a realização das medidas 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.

V- RESULTADOS

V-1. Variação Horária

O gráfico I mostra a variação horária da concentração de ozônio, para o mês de novembro/2003.

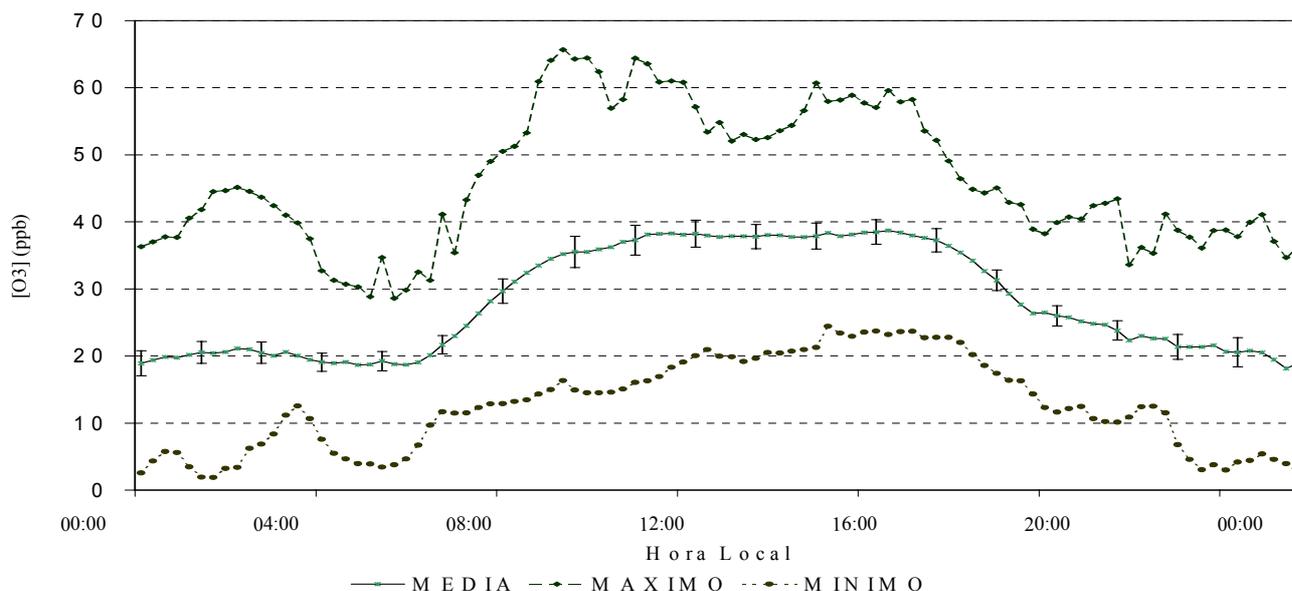


Gráfico I: Variação horária da concentração de ozônio

Escolhemos aleatoriamente este mês, visto que em todos os meses do período de medidas, este é o comportamento padrão, ou seja: baixos valores durante a noite e amanhecer e valores mais altos 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.

V-II- 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 II apresenta um típico comportamento diário da concentração de ozônio para o mês de outubro de 2004. Pelo gráfico podemos notar uma grande variabilidade da concentração de ozônio com um mínimo de 8,96 ppb e um máximo de 35,25 ppb. 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 conseqüentemente, uma menor produção de ozônio. Escolhemos aleatoriamente o mês de outubro/2004, para mostrarmos esta variabilidade, entretanto durante todo o período de medidas, este comportamento é observado.

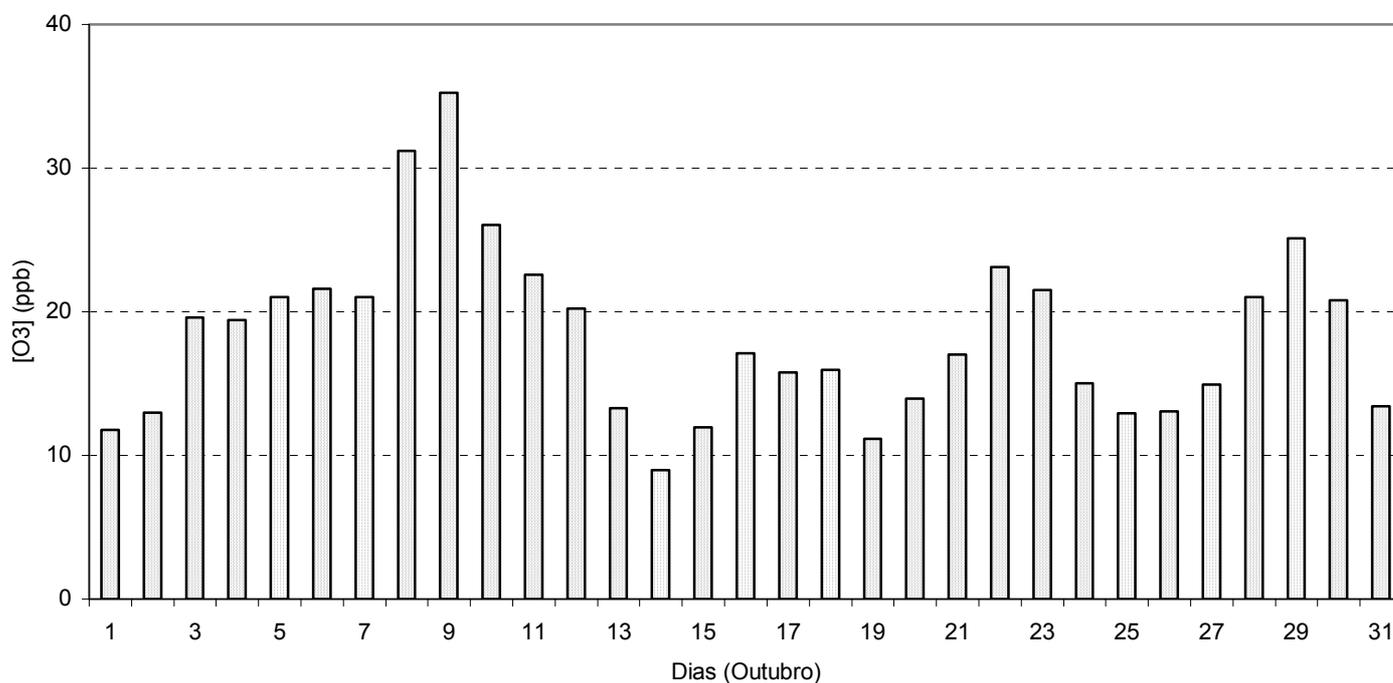


Gráfico II- Concentração de Ozônio de Superfície- UTWA- Média Diária- outubro/2004

V.III- Variação Sazonal

Os gráficos III e IV mostram a variação sazonal da concentração média de ozônio de superfície durante o período de medidas: maio de 2003 à maio de 2005. Ambos os gráficos 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.

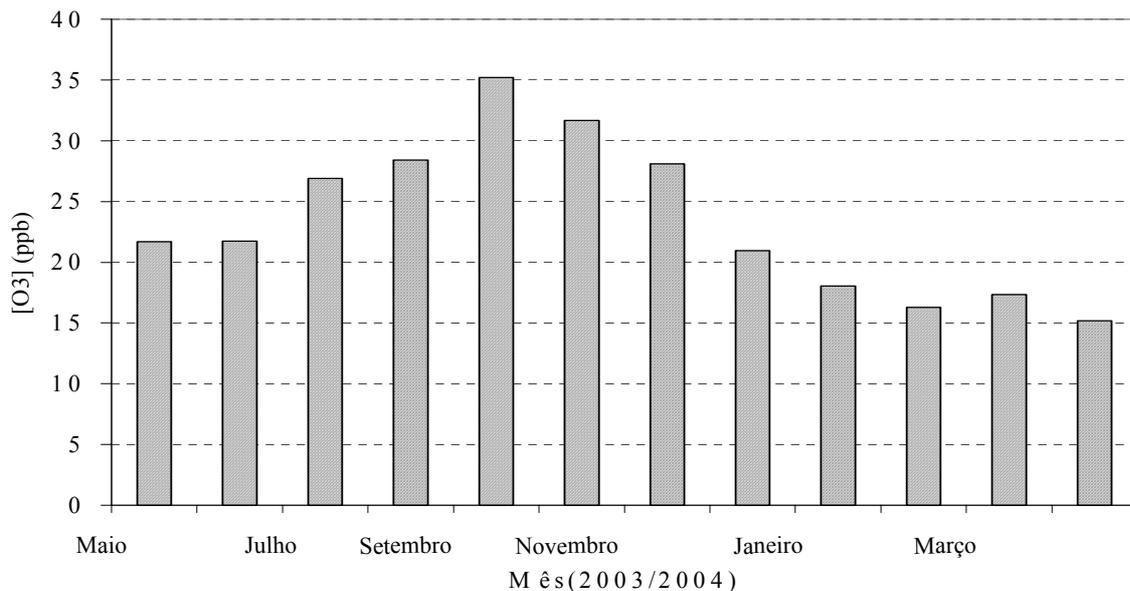


Gráfico III- Variação sazonal da concentração média de ozônio de superfície 2004/2005

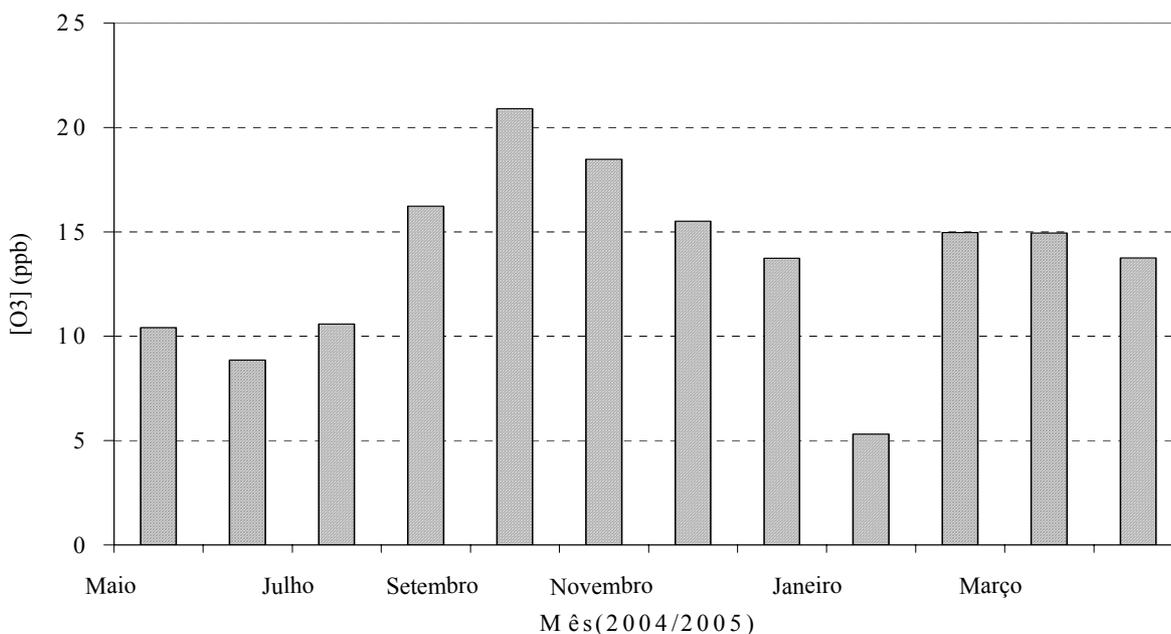


Gráfico IV- Variação sazonal da concentração média de ozônio de superfície 2004/2005

V-III Valores máximos da concentração de ozônio

Como citado no início deste trabalho, o nosso principal objetivo 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 V e VI. Os dois gráficos 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 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.

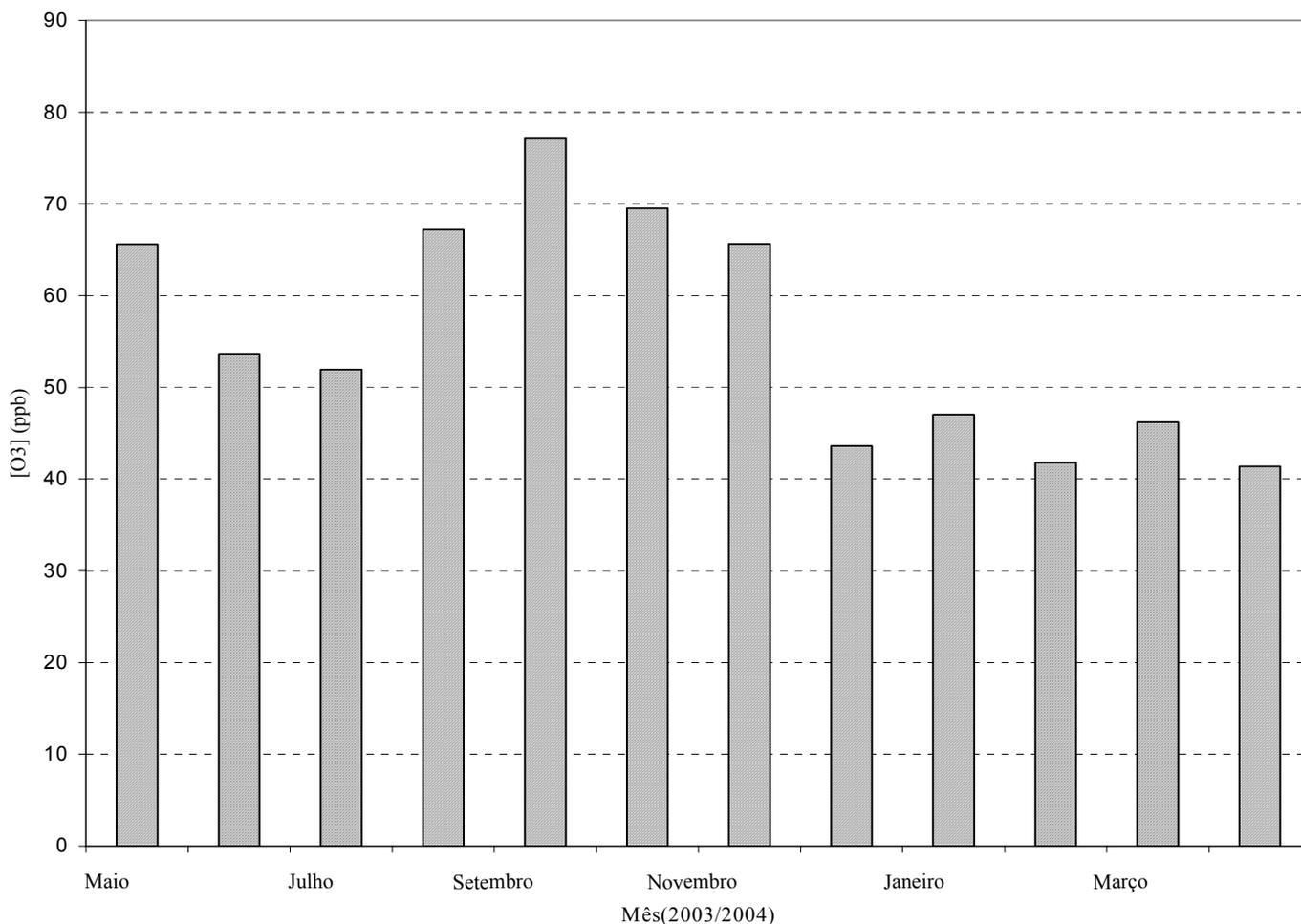


Gráfico V- Variação da concentração máxima de ozônio para 2003/2004.

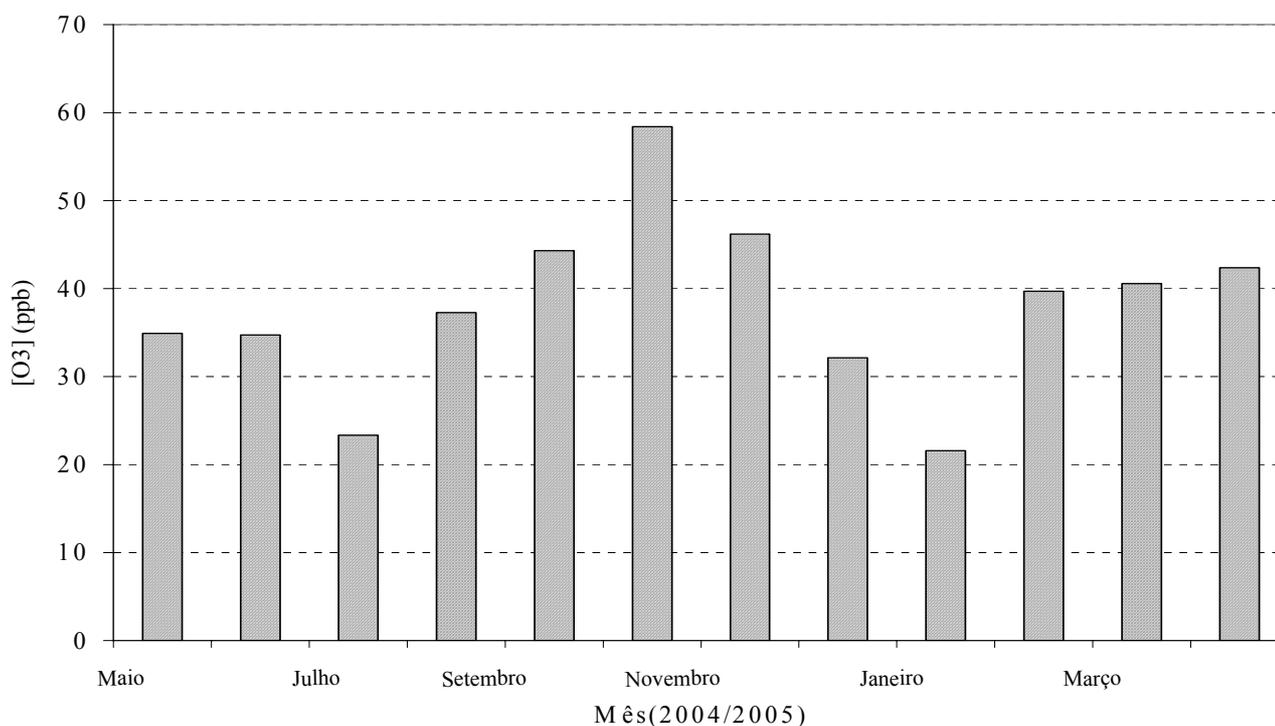


Gráfico VI- Variação da concentração máxima de ozônio para 2004/2005.

VI- DISCUSSÕES

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 VII. O gráfico VII 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.

VII- CONCLUSÕES

Após 24 meses de medidas da concentração de ozônio, concluímos que as emissões de ozônio de superfície pelas chaminés da Usina Termelétrica Willian Arjona, encontram-se abaixo dos valores recomendados pelo CONAMA, e que a variabilidade sazonal, com um aumento da concentração de ozônio durante os meses de setembro e outubro, se deve principalmente ao aumento do número de focos de calor, provocado pelas queimadas

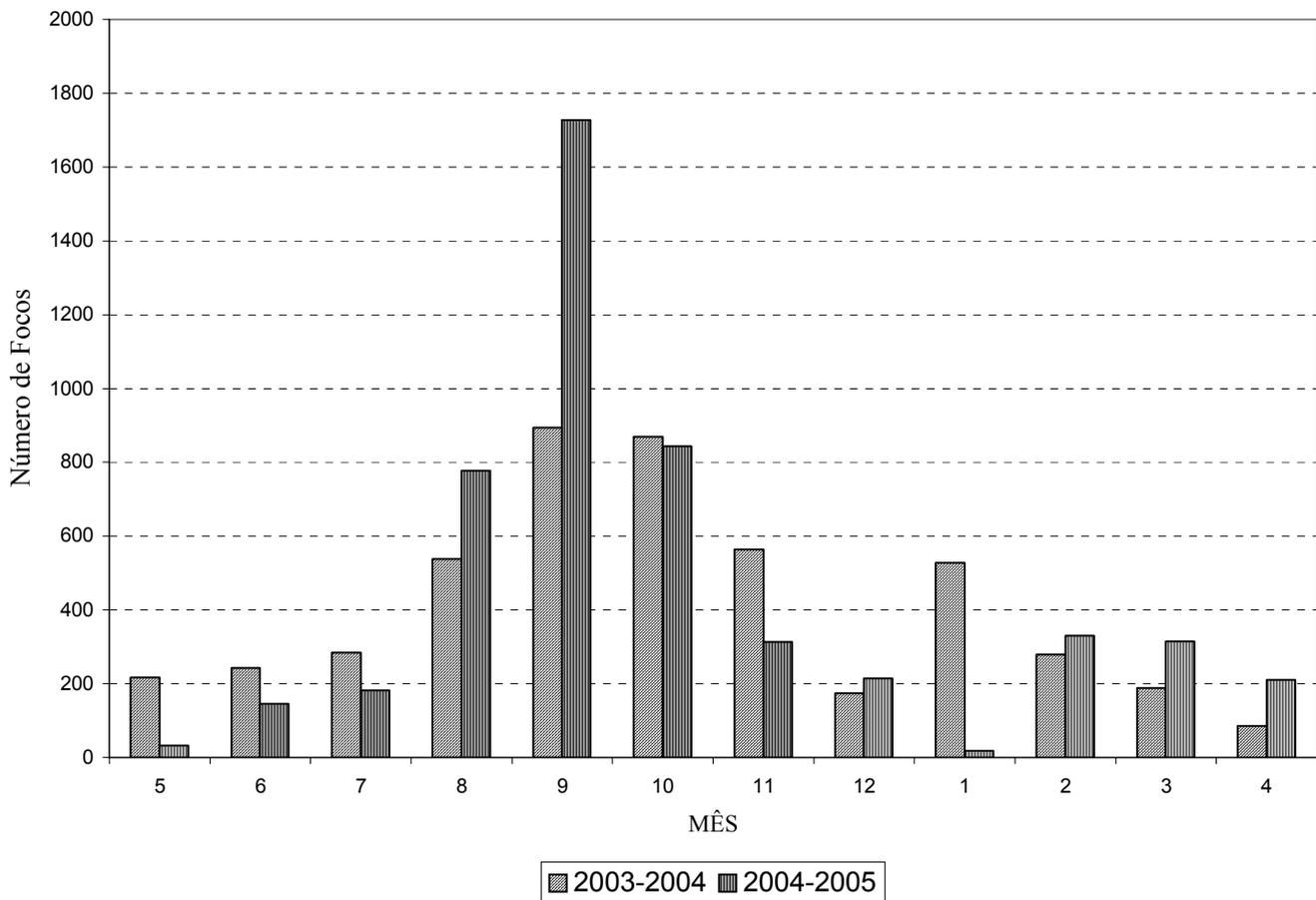


Gráfico VII- Variação mensal do número de focos de calor, para Mato Grosso do Sul: período:2003/2005

TABELA I

Padrões Nacionais de Qualidade do Ar- Resolução CONAMA n.º 3 de 28/06/90

POLUENTE	TEMPO AMOSTRAGEM	DE	PADRÃO PRIMÁRIO $\mu\text{g}/\text{m}^3$	PADRÃO SECUNDÁRIO $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Partículas totais em suspensão	24 horas		240	150
Partículas inaláveis	24 horas		150	150
Fumaça	24 horas		150	100
Dióxido de enxofre	24 horas		365	100
Dióxido de nitrogênio	1 hora		320	190
Monóxido de carbono	1 hora ¹		40.000	40.000
			35 ppm	35 ppm
	8 horas ¹		10.000	10.000
			9 ppm	9 ppm
Ozônio	1 hora ¹		160	160
			81,5 ppb	80 ppb

1- Não deve ser excedido mais que uma vez ao ano

TABELA II.

Critérios para episódios agudos de poluição do ar. Resolução CONAMA n.º. 3 de 28/06/90

PARÂMETROS	ATENÇÃO	ALERTA	EMERGÊNCIA
Partículas totais em suspensão ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)-24h	375	625	875
Partículas inaláveis ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)-24h	250	420	500
Fumaça ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)-24h	250	420	500
Dióxido de enxofre ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)-24h	800	1600	2100
Dióxido de nitrogênio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)-1h	1130	2260	3000
Monóxido de carbono (ppm)- 8h	15	30	40
Ozônio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)-1h	400	800	1000

VII- AGRADECIMENTOS

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

VIII- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo- 2000- Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental- CETESB- São Paulo- SP, 2000.
- [2] Variações Temporais da Concentração de Ozônio de Superfície, V.W. J.H. Kirchhoff. Revista Brasileira de Geofísica, Vol.6, (1), p.3-8, 1988.
- [3] CONAMA- Resolução N.º. 03 de 28/06/90.
- [4] Estação Meteorológica da Usina William Arjona
- [5] INPE: www.inpe.br