

Compostos Orgânicos Voláteis: Principais Precursores de Ozônio na Região Metropolitana de São Paulo

Débora Souza ALVIM¹, Luciana Vanni GATTI¹, Carlos Eduardo R. de SOUZA¹, João Paulo ORLANDO¹, Sergio Machado CORREA².

¹Inst. de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Laboratório de Química Atmosférica, São Paulo - SP, deborasalvim@gmail.com

²Universidade Estadual do Rio de Janeiro – Resende - RJ

RESUMO: O ozônio (O₃) representa o principal poluente atmosférico na cidade de São Paulo, sendo frequentes os dias em que sua concentração excede os padrões nacionais de qualidade do ar. A utilização de simulação computacional é uma importante ferramenta para avaliar quais fatores que afetam a formação de O₃, e assim, auxiliar na elaboração de estratégias para a redução deste poluente. Considerando o incremento de reatividade e a concentração de cada composto, os resultados mostram que os cinco principais COV precursores de O₃ na cidade de São Paulo são: formaldeído, eteno, acetaldeído, propeno e but-1-eno. As simulações mostram ainda que uma estratégia eficaz para se reduzir os níveis de O₃ na cidade de São Paulo é diminuir as emissões de COV.

ABSTRACT: Ozone (O₃) is the main air pollutant in the city of São Paulo, being frequent the days that its concentration exceeds the national standards for air quality. The use of computational simulation is an important tool to evaluate the factors that affect the formation of O₃, helping in developing strategies to reduce this pollutant. Considering the increment reactivity and concentration of each the compounds, the results show that the five major VOC precursors of O₃ in the city of São Paulo are: formaldehyde, ethylene, acetaldehyde, propylene and but-1-ene. The simulations also show that an effective strategy to reduce levels of O₃ in the city of São Paulo is to reduce VOC emissions.

1 - INTRODUÇÃO

São Paulo e sua região metropolitana, com aproximadamente 20 milhões de habitantes, é a sexta maior aglomeração urbana mundial. Os padrões de qualidade do ar na região metropolitana de São Paulo (RMSP) são violados, principalmente, pelos gases provenientes dos veículos, motivo pelo qual se tem dado grande ênfase ao controle das emissões veiculares (IBGE, 2010, CETESB, 2011).

Atualmente o ozônio (O₃) é o principal problema de poluição da RMSP, ultrapassando 96 vezes os padrões nacionais de qualidade do ar no ano de 2011, apresentando aumento nos últimos quatro anos (CETESB, 2011).

2 - MÉTODOS E DADOS DE ANÁLISES

Descrição do local de amostragem

As amostragens foram realizadas na estação CETESB Cerqueira César, localizada na Av. Dr. Arnaldo, durante o período de julho e agosto de 2008. Foram realizadas 43 coletas no período das 6 às 18 horas, a cada 2 horas de amostragem. Para as amostragens de hidrocarbonetos (HCs) foram utilizados globos de aço inox eletropolidos internamente e de aldeídos foram utilizados cartuchos de sílica. Os HCs foram analisados no LQA/IPEN, utilizando a técnica de cromatografia gasosa com espectrometria de massas e ionização de chama. E os aldeídos foram analisados pela CETESB através da técnica de cromatografia líquida de alta eficiência com detector UV.

Modelo de trajetórias OZIPR

Para a realização deste trabalho foi utilizado o modelo de trajetórias OZIPR (Ozone Isopleth Package for Research) em conjunto com o modelo químico SAPRC (Statewide Air Pollution Research Center). O modelo de trajetórias OZIPR (Gery and Crouse, 1990) é um modelo unidimensional que requer dados de concentrações iniciais e emissões de CO, NO_x e COV totais, especiação dos COV presentes na mistura e parâmetros meteorológicos, com resolução temporal, sem a necessidade de uma descrição espacial destes parâmetros.

Para alimentar os modelos foram utilizadas concentrações medianas de CO, NO_x, COV, medidas durante julho e agosto de 2008, na estação CETESB Cerqueira César, localizada na Av. Dr. Arnaldo, no período das 6 às 8 horas. Os valores para NO_x e CO foram obtidos pelos monitores automáticos da estação Cerqueira César da CETESB. Para os valores de COV, foram utilizadas as concentrações de hidrocarbonetos medidas pelo LQA do IPEN. Os aldeídos foram medidos pela CETESB e foi utilizada uma concentração mediana de etanol e metanol obtidos em estudo de Colón et al. (2001) na cidade de São Paulo. Dados meteorológicos de temperatura e umidade relativa do ar também foram obtidos da estação CETESB Pinheiros que está localizada a 4 km da estação Cerqueira Cesar e os valores de altura da camada de mistura, junto ao Laboratório de Aplicações Ambientais de Lasers – IPEN, que se utiliza do sistema de sensoriamento Lidar (Light Detection and Ranging).

3 - RESULTADOS

Estudos de COV na estação CETESB Cerqueira César em 2008

Na Tab.1. são apresentadas as concentrações em ppbv dos 10 COV mais abundantes na atmosfera da RMSP dos 69 compostos identificados neste estudo referentes às médias das 43 amostragens.

Durante o estudo de 2008 na estação CETESB Cerqueira César, as distribuições de massa de COV por classe de compostos mostrou que os alcanos representaram 46% do total dos COV, os alcenos 27%, aromáticos 14%, aldeídos 12% e alcadienos 1%.

Principais COV precursores de ozônio nos estudos de 2008

Após carregar o simulador com todos os dados citados na metodologia, foi feito o ajuste nas emissões horárias de CO, NO_x e COV, sendo as concentrações totais para o período de estudo em 2008 apresentadas na Tab.2. Foram utilizados parâmetros como a altura de camada de mistura e taxa de deposição de NO_x e O₃ e estes parâmetros foram ajustados para que o modelo reproduzisse as concentrações reais de CO, NO_x e O₃ medidas pelo monitor automático na estação CETESB Cerqueira Cesar durante as amostragens.

Após os ajustes das concentrações simuladas dos poluentes CO, NO_x e O₃ foram realizadas simulações onde as emissões horárias de COV e NO_x foram diminuídas em 5, 10, 20 e 30% independente e simultaneamente, Tab.3.

Conforme observado na Tab.3., os resultados destas simulações mostram que uma diminuição nas taxas de emissão de NO_x não seria eficaz para a redução dos níveis de ozônio, pelo contrário, esta redução acarretaria numa elevação das concentrações de ozônio, sendo que uma redução em 30% representaria um aumento de 20% nos níveis de ozônio. A diminuição de NO_x e COV simultaneamente também não seria uma alternativa muito eficaz. Já uma redução somente nas emissões de COV, se mostra uma alternativa mais efetiva, sendo que uma diminuição de 5% dos COV, mantendo os atuais níveis de NO_x, levaria a uma redução em torno de 6% na concentração de ozônio e para se conseguir uma redução de 35% nos níveis de ozônio, seria necessária uma diminuição na faixa de 30% nas taxas de emissão dos COV.

Na Fig.1. são apresentados os incrementos de reatividade (IR) para os 30 principais COV com maior capacidade na formação de O₃. Observa-se que o formaldeído apresenta um potencial de formação de ozônio em torno de três vezes maior que o segundo composto estudado.

Considerando a capacidade de formar ozônio (IR), para este estudo no inverno de 2008, os cinco primeiros compostos foram: formaldeído, trans-but-2-eno, cis-but-2-eno, acetaldeído e 1-metilciclopenteno. No entanto, quando é considerada sua capacidade de formar ozônio multiplicado por sua concentração na atmosfera resulta o papel real que cada espécie desempenhou na formação de ozônio. Neste cenário, observamos que o formaldeído foi responsável pela formação de 43% e o acetaldeído 14% do ozônio na atmosfera. Juntos ambos são responsáveis por 57% do ozônio na atmosfera de São Paulo. Este resultado é extremamente importante para apontar quais medidas seriam eficientes no controle da formação de ozônio na atmosfera. As classes seguintes de compostos em importância na formação do ozônio são os alcenos que foram responsáveis pela formação de 32% do ozônio na atmosfera seguido dos aromáticos que foram responsáveis por 10% da formação, alcadienos que formaram 1% e por

ultimo os alcanos que representam 46% em massa na atmosfera foram responsáveis por 0,03% na formação do O₃ na atmosfera, devido a sua baixa reatividade. Isto mostra que é extremamente importante trabalhar com o cenário local para a determinação do índice de reatividade.

4 - CONCLUSÕES

Os dez compostos orgânicos mais abundantes encontrados nas amostragens realizadas na Estação CETESB Cerqueira César em 2008, foram: eteno, propano, etano, formaldeído, acetaldeído, butano, tolueno, isopentano, pentano e propeno.

Considerando a capacidade de formar ozônio (IR), para o estudo realizado na Estação CETESB Cerqueira César no inverno de 2008, os cinco primeiros compostos mais reativos para formação de ozônio foram: formaldeído, trans-but-2-eno, cis-but-2-eno, acetaldeído e 1-metilciclopenteno. Porém, quando é considerada a capacidade de formar ozônio multiplicado por sua concentração na atmosfera, obtém o resultado que cada espécie desempenhou na formação de ozônio, sendo o formaldeído responsável pela formação de 43% e o acetaldeído 14% do ozônio na atmosfera. A medida mais eficaz para diminuição do O₃ na RMSP seria a diminuição da emissão dos compostos da classe dos aldeídos.

Tabela 1: Concentração média (ppbv) dos 10 COV mais abundantes referentes às 43 amostragens 2008 na estação CETESB Cerqueira César.

Compostos	Conc. ppbv (2008)
eteno	12,2±0,65
propano	8,83±0,11
Etano	5,76±0,15
formaldeído	5,70±0,01
acetaldeído	5,64±0,01
Butano	4,71±0,02
tolueno	4,39±0,18
isopentano	4,19±0,06
pentano	2,90±0,06
Propeno	2,77±0,02

Tabela 2: Concentrações iniciais de COV, NO_x e CO medidos em 2008 na estação CETESB Cerqueira César.

Compostos	Concentração Inicial
COV	1,55 ppmC
NO _x	0,27 ppm
CO	2,04 ppm

Tabela 3: Resultado do modelo para diminuição das concentrações de COV e NO_x para verificar a diminuição da concentração de ozônio para oito dias de amostragem em julho e agosto de 2008 na Estação CETESB Cerqueira Cesar, segundo metodologia SAPRC.

Diminuição das emissões	Variação de O ₃ (%)		
	(COV)	(NO _x)	(COV e NO _x)
5%	- 6.1	+ 4.1	- 2.8
10%	- 13.5	+ 6.1	- 7.9
20%	- 25.4	+ 14.3	- 12.5
30%	- 34.8	+ 20.4	- 19.0

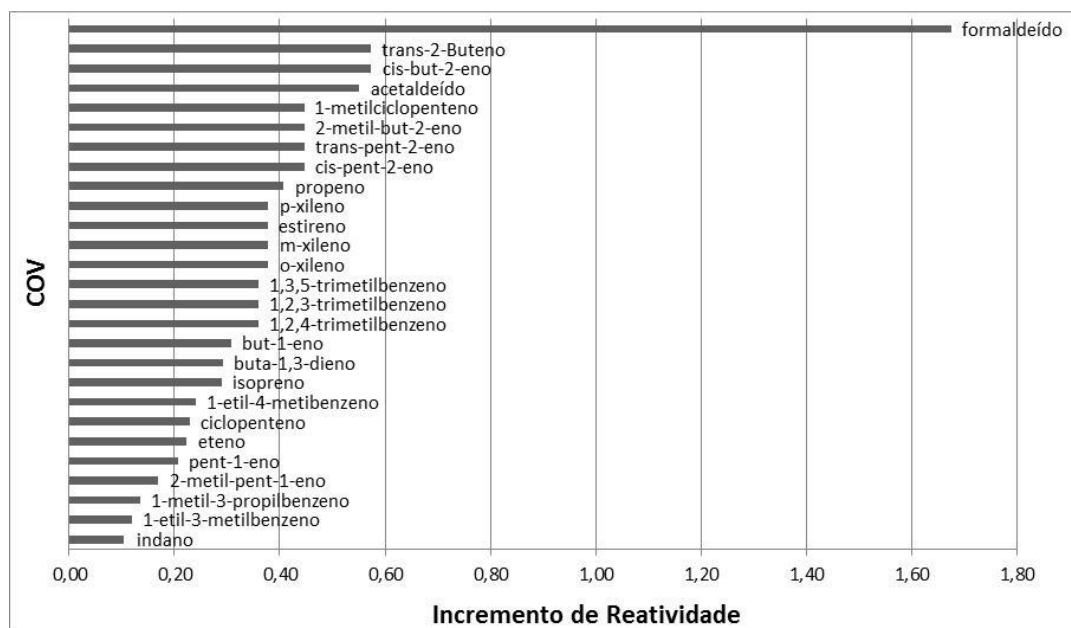


Figura 1: Reatividade Incremental (ppb de O₃/ppbC de COV) para os 30 principais precursores de ozônio na atmosfera de São Paulo – Estação CETESB Cerqueira César.

AGRADECIMENTOS:

CNPQ e CETESB.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

COLÓN, M.; PLEIL, J.D.; HARTLAGE, T.A; GUARDANI, M. L.; MARTINS, M.H. Survey of volatile organic compounds associated with automotive emissions in the urban airshed of São Paulo, Brazil. *Atmos Environ*, v.35. p. 4017-4031, 2001.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo – 2010. série ISSN 0103-4103, 2011.

GERY, M. W.; CROUSE, R. R. *User's Guide for Executing OZIPR*, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, N. C., EPA- 9D2196NASA, 1990

IBGE. Censo Demográfico 2010, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2011.