



X-037 - FONTES DE O₃ TROPOSFÉRICO EM RIBEIRÃO PRETO (SP)

Simone Andréa Pozza*

Engenheira Química pela Universidade Federal do Rio Grande (FURG). Mestrado e Doutorado em Engenharia Química pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Livre-docente em Ciências Ambientais pela Unicamp. Professora Associada na Faculdade de Tecnologia (FT) da Unicamp.

Jordi Gimbernau Gimenez

Engenheiro Ambiental pela Unicamp.

Danilo Covaes Nogarotto

Estatístico pela Unicamp. Mestre em Estatística pela Unicamp. Doutor em Tecnologia na área de Ambiente pela Unicamp.

Endereço: Rua Paschoal Marmo, 1888 – Jardim Nova Itália - Limeira - SP - CEP: 13484-332 - Brasil - Tel: (19) 981084039 – *e-mail: spozza@unicamp.br

RESUMO

Estudos relacionados à avaliação da concentração de poluentes atmosféricos como o ozônio (O₃) são relevantes, pois a depender de seus valores, podem ocasionar efeitos adversos à saúde humana. Tendo em mente que para estabelecer medidas de controle e monitoramento deste poluente é necessário identificar as suas fontes, torna-se relevante a utilização de modelos matemáticos que permitem uma aproximação das regiões que podem ser fontes em potencial de poluentes que foram transportados até um local de estudo por meio de massas de ar. Durante o período de estudo, de janeiro de 2018 a setembro de 2021, as maiores concentrações de O₃ registradas foram durante a primavera e o verão, não sendo possível observar um aumento da amplitude relacionada às médias diárias, mas com um aumento no número de ultrapassagens ao parâmetro de referência definido pelo o Decreto Estadual nº 59.113, de 23 de abril de 2013, do ano de 2019 para o ano de 2020. O modelo receptor híbrido PSCF foi utilizado para a identificação de prováveis fontes deste poluente, sendo que a região do Triângulo Mineiro foi a principal atribuída como possível fonte do poluente, associada a valores de probabilidade PSCF altos (> 0,5).

PALAVRAS-CHAVE: Poluição atmosférica, Ozônio, PSCF.

INTRODUÇÃO

Ozônio (O₃) troposférico é um poluente secundário formado através de uma série de reações fotoquímicas envolvendo compostos orgânicos voláteis (COVs) e óxidos de nitrogênio (NO_x). Tais compostos podem ser emitidos pela queima de combustíveis fósseis (para uso veicular, por exemplo), ou pela queima de biomassa para geração de energia, em incêndios florestais ou queimadas para fins agrícolas (TARGINO et. al, 2019).

SQUIZZATO et al. (2021) reportaram que a formação de O₃ na região metropolitana da cidade de São Paulo, é responsável pelo aumento de aproximadamente 80% das concentrações em municípios vizinhos em uma distância de até 200 km. O mesmo estudo também reportou a existência de altas concentrações de O₃ na cidade de Botucatu, SP, associadas com a queima de biomassa no norte e centro-oeste do Brasil. TARGINO et al. (2019) também reportaram o aumento das concentrações de O₃ em todos os locais analisados no Estado de São Paulo nos meses de setembro e outubro e associaram esse evento às condições climáticas no período e à queima de biomassa nas regiões central e norte do país.

Os compostos chave para a formação de O₃ na troposfera são o óxido nítrico (NO), NO₂ e os COVs (BAIRD e CANN, 2011). Estes compostos são poluentes primários emitidos por atividades antropogênicas como queima de combustíveis fósseis e queima de biomassa (SQUIZZATO et al., 2021; TARGINO et al., 2019). A formação de ozônio ocorre a partir da associação de átomos de oxigênio (O) com o O₂ presente na atmosfera, sendo que estes átomos têm como principal fonte a dissociação de NO₂ na presença de luz solar (BAIRD e



CANN, 2011). O NO_2 , por sua vez, é formado pela reação do NO e dos COVs com auxílio dos chamados radicais livres.

O modelo conhecido como Potential Source Contribution Function (PSCF) (HOPKE, 2016) relaciona a quantidade de poluentes identificada em um local de amostragem com as massas de ar que chegaram ao mesmo local no período de estudo, realizando o cálculo da probabilidade de regiões em que estas massas de ar passaram serem as possíveis fontes de geração do poluente (WANG et al., 2018). ZHAO et al. (2019) utilizaram o PSCF na análise do transporte de $\text{MP}_{2.5}$ e O_3 na China, concluindo que os eventos relacionados a alta concentração de poluentes se deram por conta do transporte de poluentes entre as cidades da bacia de Sichuan.

O objetivo geral deste trabalho é avaliar quais as possíveis fontes de O_3 que contribuem para eventos de má qualidade do ar no município de Ribeirão Preto (SP).

Os objetivos específicos são: i) Verificar a concentração do O_3 , entre 2018 e 2021, em Ribeirão Preto; e, ii) Identificar as possíveis fontes do O_3 , para o município, utilizando o modelo estatístico PSCF.

MATERIAIS E MÉTODOS

O município de Ribeirão Preto possui mais de 700 mil habitantes e está localizado no Estado de São Paulo e, no ano de 2020, segundo relatório de qualidade do ar para o estado de São Paulo (CETESB, 2020), a cidade ultrapassou o padrão de qualidade do ar, por seis vezes, para o parâmetro O_3 . A estação de monitoramento da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), está localizada na região central (latitude -21,176797° e longitude -47,818867°). Foi utilizada a base de dados QUALAR de onde foram obtidos os dados da concentração do O_3 , durante os anos de 2018 a 2021.

PSCF_{ij} é a probabilidade condicional da ij -ésima célula ser a origem de uma emissão de poluente e contribuiu para alta concentração registrada no local de amostragem (ZHAO et al., 2019). O software usado para determinar o valor de PSCF foi o Trajectory-based Potential Source Apportionment (TRAPSA, 2021). Para a função PSCF, o TraPSA se baseia em um critério (C), que determina se uma trajetória será considerada como contribuinte para um evento de poluição acima de C, que é um percentual da maior concentração obtida para o período (ZHOU, 2016). Aqui, C (Equação 1) foi definido como o 75° percentil dos valores do O_3 para o período de medição.

$$p_k = \begin{cases} 1 & C_k \geq C \\ 0 & C_k < C \end{cases} \quad (1)$$

onde:

p_k : resultado do valor de contribuição na trajetória k

C_k : Concentração da trajetória k no ponto receptor

Assim, o valor do PSCF considerando se uma trajetória é contribuinte para uma concentração maior do que C, é dado na Equação 2.

$$\text{PSCF}_{i,j} = \frac{\sum_{k=1}^K p_k \times T_{i,j,k}}{\sum_{k=1}^K T_{i,j,k}} \quad (2)$$

onde:

$\text{PSCF}_{i,j}$: Valor PSCF da grade i,j

K : número de trajetórias reversas que passaram na célula i,j

$T_{i,j,k}$: contagem da trajetória de número k, que passou pela célula i,j

Para compensar a limitação de poucas trajetórias passarem numa célula de grade, com altas concentrações do O_3 , usa-se uma função peso, cujo resultado é multiplicado pelo valor de PSCF de uma determinada célula de grade. WANG et al. (2018) estabelecem a função peso de acordo com o número total de trajetórias que passam em uma célula (n_{ij}) e com a média dos números de trajetórias que passaram em todas as células (média_n) (Equação 3).

$$W(n_{ij}) = \begin{cases} 1,00 & \text{se } 3 \times \text{média}_n < n_{ij} \\ 0,70 & \text{se } 1,5 \times \text{média}_n < n_{ij} \leq 3 \times \text{média}_n \\ 0,40 & \text{se } \text{média}_n < n_{ij} \leq 1,5 \times \text{média}_n \\ 0,20 & \text{se } n_{ij} < \text{média}_n \end{cases} \quad (3)$$

Os dados meteorológicos, usados neste estudo, foram obtidos na base de dados NCEP/NCAR disponibilizada pelo NOAA e as trajetórias reversas de massas de ar foram geradas pelo modelo HYSPLIT (DRAXLER e ROLPH, 2015). O tempo de trajetória reversa foi definido em 48 h e a altura escolhida em relação ao nível do solo foi de 500 m (LI et al., 2020).

RESULTADOS OBTIDOS

Os diagramas de caixa relativos à média diária para O_3 são apresentados na Figura 1, sendo que as estações em rosa apresentaram percentuais acima de 25% de dados faltantes e não possuem representatividade estatística, ou seja, foram desconsideradas nas discussões. Optou-se por não usar os dados de 2021 devido a apresentar disponibilidade apenas no inverno.

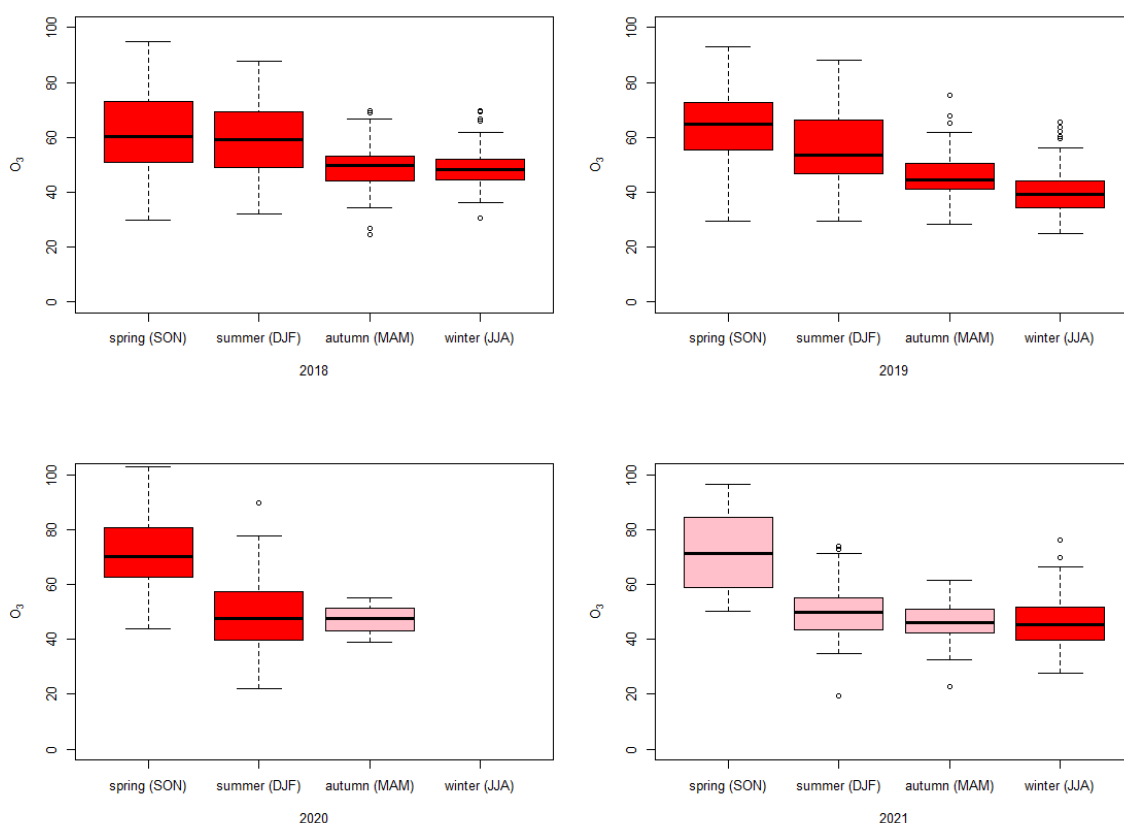


Figura 1 - Diagramas de caixa da média diária para O_3 , por estações do ano. Os dados em rosa não apresentam representatividade estatística.

A maior amplitude e as maiores concentrações registradas estão na primavera para 2018, 2019 e 2020, sendo que 2020 apresentou concentrações máximas maiores do que os anos anteriores. O verão é a segunda estação com as maiores medições e amplitudes para 2018, 2019 e 2020. Em seu Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo, a CETESB (2020), relata que as maiores concentrações de O_3 ocorrem nos meses de



setembro a março por conta da maior incidência de radiação solar, com maiores níveis registrados no período de transição entre as estações secas e chuvosas, justamente o período no começo da primavera. Nota-se que, no geral, não houve aumento ou diminuição expressiva nas concentrações encontradas em cada estação, de um ano para outro.

A quantidade de ultrapassagens dos padrões da CETESB e OMS, calculados pela média de 8 h máxima diária está apresentada na Tabela 1. A média de 8 h máxima diária é um parâmetro usado tanto pela OMS, quanto pela CETESB para a caracterização de episódios de poluição de O₃. O dia é dividido em períodos de 8 horas e são tiradas as médias destes períodos, para a computação dos valores referentes a este dia e apenas o valor máximo destas médias é considerado.

Durante o ano de 2018 e 2019, houveram, respectivamente, 10 e 6 ultrapassagens no valor estabelecido pela CETESB de 140 µg/m³ e houve uma diminuição dos dias que ultrapassaram o valor estabelecido pela OMS de um ano para o outro, bem como da sua porcentagem em relação ao número de medições válidas. Já no ano de 2020, nota-se um aumento dos valores acima de 140 µg/m³, representando 11,05% do número de medições válidas. Porém, o número de medições totais acima de 100 µg/m³ diminuiu consideravelmente, então faz sentido dizer que o número de ultrapassagens, no geral, diminuiu, mas a ocorrência de casos mais graves de poluição aumentou. Como o ano de 2020 apresenta uma porcentagem válida de dados disponíveis para o período de verão e primavera, cuja formação de O₃ troposférico costuma ser mais recorrente, faz sentido dizer que esta piora diz respeito a estas estações do ano. O ano de 2021 não foi considerado nas análises para o parâmetro O₃, pois só possui representatividade de dados para o inverno.

Tabela 1 – Quantidade de ultrapassagens dos padrões para a média de 8 horas máxima diária de O₃, e sua porcentagem relativa ao número medições válidas.

| | CETESB (140 µg/m ³) | % | OMS (100 µg/m ³) | % |
|-------------|---------------------------------|-------|------------------------------|-------|
| 2018 | 10 | 2,87 | 157 | 44,99 |
| 2019 | 6 | 1,67 | 118 | 32,78 |
| 2020 | 20 | 11,05 | 74 | 29,74 |

A Tabela 2 apresenta o 75° percentil obtido para as concentrações horárias de O₃. As trajetórias são consideradas contribuintes quando são associadas a valores maiores ou iguais a este no ponto receptor.

Tabela 2 - 75° percentil das concentrações horárias obtidas, em µg/m³, para cada estação do ano, para o parâmetro O₃.

| | Primavera | Verão | Outono | Inverno |
|-------------|-----------|-------|--------|---------|
| 2018 | 82 | 78 | 69 | 76 |
| 2019 | 89 | 74 | 70 | 64 |
| 2020 | 98 | 63 | | |
| 2021 | | | | 73 |

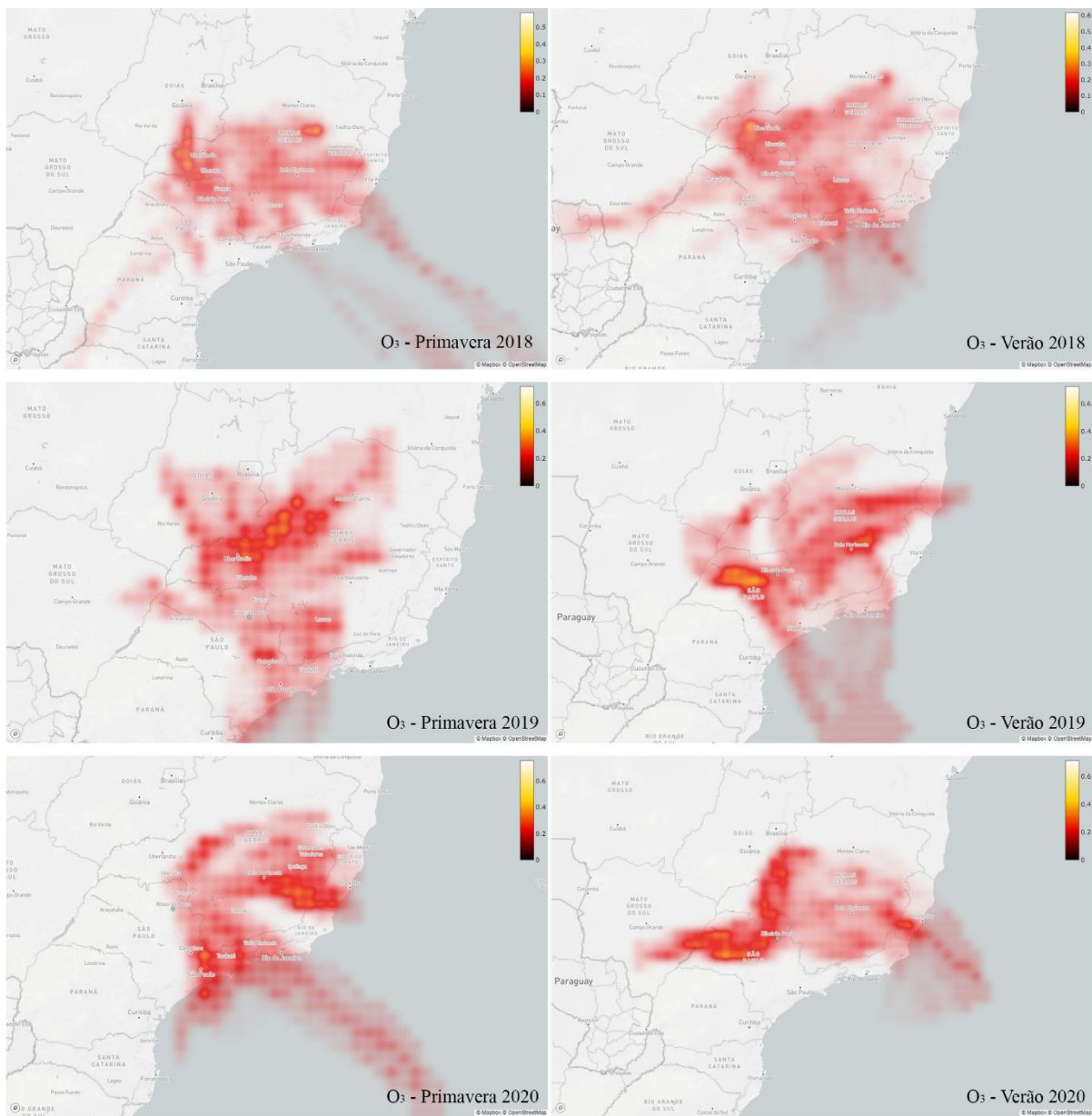


Figura 2 - Mapas dos valores de PSCF obtidos para as medições horárias de O₃ para a primavera e verão de 2018, 2019 e 2020

Quanto maiores os valores de PSCF obtidos, maior a probabilidade de a região ser a fonte geradora do O₃. Regiões com PSCF de 0,0 a 0,4 foram consideradas regiões de baixa probabilidade de poluição, as com PSCF de 0,4 a 0,5 foram consideradas de média probabilidade, e as com valores PSCF acima de 0,5, de alta probabilidade de poluição (REN et. al; 2021).

Os mapas dos valores de PSCF obtidos para o verão e primavera de 2018 a 2020 estão na Figura 2. Como ambas as estações foram as que tiveram maiores valores para O₃, (Figura 1), a identificação de possíveis fontes nesta estação pode ser referente a fontes que realmente são contribuintes para a má qualidade do ar em Ribeirão Preto. Como O₃ é um poluente secundário, formado a partir da reação fotoquímica de NO_x com COVs na presença de luz solar, as altas concentrações reportadas no local podem estar associadas ao



transporte de O_3 já formado em outras regiões, que não foi degradado por conta de condições não favoráveis para a reação de degradação na cidade de estudo (BAIRD e CANN, 2011).

Na Figura 3 são apresentados os valores PSCF encontrados para outono e inverno de 2018 e 2019, sendo que, segundo a CETESB (2020), as concentrações de O_3 registradas durante estas estações do ano não costumam ser expressivas.

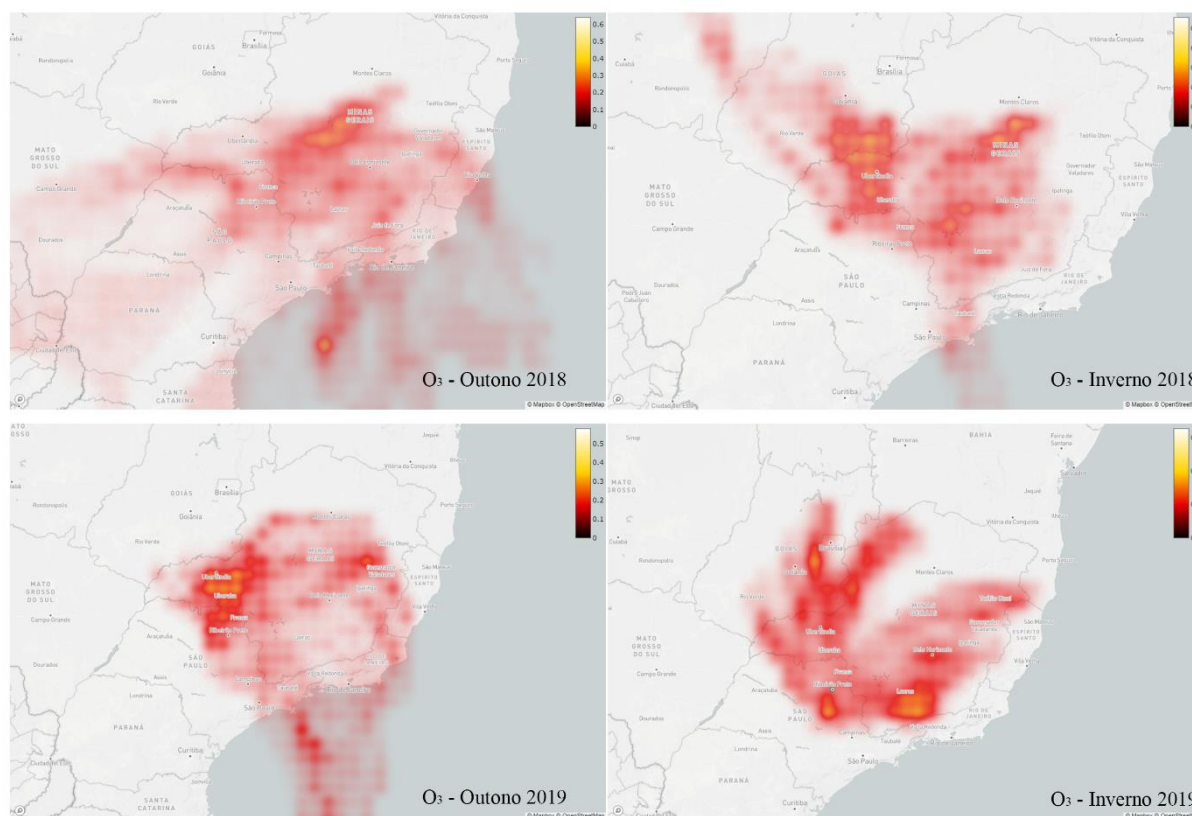


Figura 3 - Mapas dos valores de PSCF obtidos para as medições horárias de O_3 para o outono e inverno de 2018 e 2019

ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A maior amplitude e as maiores concentrações registradas estão na primavera, sendo que 2020 apresentou concentrações máximas maiores do que os anos anteriores (Figura 1), e o verão é a segunda estação com as maiores medições e amplitudes em todos os anos. No geral, ao longo dos anos, não houve aumento ou diminuição expressiva nas concentrações encontradas em cada estação. No Relatório de Qualidade do Ar, aponta-se que as maiores concentrações de O_3 ocorrem nos meses de setembro a março por conta da maior incidência de radiação solar, com maiores níveis registrados no período de transição entre estações secas e chuvosas, no começo da primavera (CETESB, 2020). Além disso, o 75º percentil (Tabela 1) das concentrações correspondentes a primavera é muito próximo de $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$, valor de referência da OMS, sendo assim as possíveis fontes identificadas podem ser contribuintes para eventos de má qualidade do ar.

A primavera e verão de 2018 apresentaram os maiores valores PSCF na região de Uberlândia, sendo entre 0,5 e de 0,6 (Figura 2). Quanto a primavera de 2019, também apresentou PSCF em torno de 0,4 para a região de Uberlândia, mas os valores máximos (de 0,6), apontando ao norte de MG. A primavera de 2020 indica valores de até 0,6 para duas regiões diferentes. A primeira, ao leste de MG e sul do ES, e a segunda correspondendo à região metropolitana de Campinas. Quanto ao verão, embora haja valores médios, de 0,4 a 0,5 no sul do ES e



na região de Uberlândia, os maiores valores foram encontrados na região de Araçatuba similar ao verão de 2019.

Para o outono de 2018, os maiores PSCF apontam para nordeste de Ribeirão Preto, na região central de MG, caracterizando-a com probabilidade alta de contribuição (Figura 3). O inverno de 2018 apresenta somente valores médios de probabilidade, associados à mesma região central de MG e à região de Uberlândia. Por fim, com relação à 2019, PSCF de 0,4 a 0,5 foram atribuídos também à região de Uberlândia.

Em geral, destaca-se valores PSCF médios e altos atribuídos na região de Uberlândia, principalmente na primavera/verão (Figura 2). Há a probabilidade, portanto, de parte dos poluentes associados à formação de O_3 em Ribeirão Preto serem provenientes do transporte por massas de ar vindas da região de Uberlândia. Tal região é apontada como um polo de logística e transportes, portanto a movimentação de carros, caminhões e aviões pode ser uma ação geradora dos poluentes relacionados à formação de O_3 troposférico.

CONCLUSÕES

A falta de dados a respeito da concentração dos poluentes sem dúvida dificultou as conclusões sobre as possíveis fontes de poluentes que chegam a cidade de Ribeirão Preto, visto que se houvessem estes dados, o período de estudo de 4 anos seria o suficiente para chegar a conclusões mais sólidas a respeito da origem do ozônio. Não obstante, a utilização do PSCF permitiu identificar regiões que se repetem como possíveis fontes, independentemente da sazonalidade e do passar dos anos. A região conhecida como Triângulo Mineiro (no entorno de Uberlândia), se destacou como contribuinte ora de alta probabilidade, ora de média probabilidade, destacando-se, a possível geração de O_3 na primavera de 2018 e 2019, e no verão de 2018 e 2020.

Os resultados, da análise com PSCF, fornecem uma noção de quais áreas podem estar associadas com a ocorrência de concentrações acima do 75º percentil registrado nos dados horários adquiridos, porém sua interpretação acaba sendo complicada, pois o resultado obtido é somente uma probabilidade. A utilização de modelos que trabalham com valores de concentração, como o *Concentration-Weighted Trajectory* (CWT), pode facilitar a interpretação dos resultados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BAIRD, C.; CANN, M. **Química Ambiental**. 4ª Edição. Porto Alegre: Bookman, 2011.
2. CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Qualidade do ar no estado de São Paulo 2020**. São Paulo: CETESB, 2021.
3. DRAXLER, R.; ROLPH, G. **HYSPLIT (Hybrid Single-particle Lagrangian Inte-grated Trajectory) Model Access via NOAA ARL READY Website**. NOAA Air Resources Laboratory, College Park, MD, 2015. Disponível em: <<http://www.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>> Acesso em 15 de junho de 2021.
4. HOPKE, P. K. **Review of receptor modeling methods for source apportionment**. Journal of the Air & Waste Management Association. v. 66, nº 3, p. 237-259, 2016.
5. LI, H.; HE, Q.; LIU, X. **Identification of long-range transport pathways and potential source regions of PM_{2.5} and PM₁₀ at Akedala station, central Asia**. Atmosphere, v. 11, n. 11, 2020.
6. REN, B.; XIE, P.; XU, J.; LI, A.; TIAN, X.; HU, Z.; HUANG, Y.; LI, X.; ZHANG, Q.; REN, H.; JI, H. **Use of the PSCF method to analyze the variations of potential sources and transports of NO₂, SO₂, and HCHO observed by MAX-DOAS in Nanjing, China during 2019**. Science of the Total Environment, v. 782, p. 146865, 2021.
7. SQUIZZATO, R. NOGUEIRA, T.; MARTINS, L. D.; MARTINS, J. A.; ASTOLFO, R.; MACHADO, C.B.; ANDRADE, M. F.; FREITAS, E. D. **Beyond megacities: tracking air pollution from urban areas and biomass burning in Brazil**. npj Climate and Atmospheric Science, v. 4, n. 1, p. 1–7, 2021.
8. TARGINO, A. C.; HARRISON, R. M.; KRECL, P.; GLANTZ, P.; HATADA DE LIMA, C. BEDDOWS, D. **Surface ozone climatology of South Eastern Brazil and the impact of biomass burning events**. Journal of Environmental Management, v. 252, n. September, p. 1–12, 2019.
9. TRAPSA. **Trajectory-Based Potential Source Apportionment**. Disponível em: <<https://trapsa.herokuapp.com/>>. Acesso em: 08 de junho de 2021.
10. WANG, W.; YU, J.; CUI, Y.; et al. **Characteristics of fine particulate matter and its sources in an industrialized coastal city, Ningbo, Yangtze River Delta, China**. Atmospheric Research, v. 203, n. November 2017, p. 105–117, 2018.



SIMPÓSIO LUSO-BRASILEIRO
DE ENGENHARIA SANITÁRIA
E AMBIENTAL



11. ZHAO, S.; YU, Y.; QIN, D.; YIN, D.; DONG, L.; HE, J. **Analyses of regional pollution and transportation of PM 2.5 and ozone in the city clusters of Sichuan Basin, China.** Atmospheric Pollution Research, v. 10, n. 2, p. 374–385, 2019.
12. ZHOU, C. **Trajectory-based Potential Source Apportionment Project (TraPSA) - Userguide.** The Center Air Resource Engineering & Science (CARES). Clarkson University, 2016. https://webspaces.clarkson.edu/projects/TraPSA/public_html/en/userguide.html.