

ARQUIVO TÉCNICO

8202
C338f(RCET)
016784



02067



016784

FORMAÇÃO E OCORRÊNCIA DE OXIDAN-
TES FOTOQUÍMICOS NA REGIÃO DA
GRANDE SÃO PAULO - PJ 5.3/79 -
1ª. e 2ª. fase

CETESB, São Paulo

DAV



FORMAÇÃO E OCORRÊNCIA DE OXIDANTES FOTOQUÍMICOS

NA REGIÃO DA GRANDE SÃO PAULO

PJ 5.3/79 - 1ª e 2ª FASE

CETESB - CIA. DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL

DEPARTAMENTO DE SANEAMENTO

Av. Prof. Frederico Horta, 170 - CEP. 05459 - Pinheiros

SÃO PAULO - BRASIL

27/04/79

GEE-AR/DAID/DMT

GQAR/DAV/DST

Superintendência de Tecnologia do Ar
Diretoria de Tecnologia de Saneamento
do Ar e de Controle de Fontes
de Poluição.

ASS.	8202
TUTOR	2338 $\frac{1}{2}$
1980	1678 $\frac{1}{4}$

I N D I C E

- 1 - Resumo
- 2 - Objetivos
- 3 - Aspectos Gerais
 - 3.1 - Introdução
 - 3.2 - Caracterização dos Oxidantes Fotoquímicos
 - 3.3 - Fontes Naturais e "Background"
 - 3.4 - Formação dos Oxidantes Fotoquímicos
 - 3.5 - Efeitos de Fatores Meteorológicos
 - 3.6 - Ocorrência em Regiões Urbanas
- 4 - Aspectos da Região da Grande São Paulo
 - 4.1 - Condições Sinóticas
 - 4.2 - Transporte Atmosférico
 - 4.3 - Fontes de Emissão
 - 4.4 - Topografia
- 5 - Localização das Estações e Período de Amostragem
 - 5.1 - Determinação dos Locais de Amostragem
 - 5.2 - Descrição dos Locais de Amostragem
 - 5.3 - Período de Amostragem
- 6 - Apendice
- 7 - Bibliografia

1 - RESUMO

O PJ 5.3 - STAR/79 destina-se a determinar a formação e ocorrência de oxidantes fotoquímicos na Região da Grande São Paulo.

Neste primeiro relatório são apresentados os resultados dos estudos preliminares referentes às fases iniciais do Projeto e que são:

- Levantamento de pesquisa bibliográfica sobre os modelos da formação dos oxidantes fotoquímicos ressaltando a participação dos precursores.
- Caracterização dos aspectos meteorológicos que influenciam na formação e ocorrência de oxidantes fotoquímicos.
- Análise dos fatores meteorológicos e topográficos da região da Grande São Paulo tentando satisfazer as necessidades levantadas no item anterior.
- Levantamento das principais fontes de emissão tanto móveis como fixas na Região da Grande São Paulo.
- Definição das regiões onde devem ser instaladas as estações de amostragem.
- Definição do período de amostragem.

2 - OBJETIVOS

O presente relatório visa atender às duas primeiras fases do PJ 5.3 - STAR/79. O objetivo global do projeto é determinação da ocorrência dos oxidantes fotoquímicos na Região da Grande São Paulo bem como a sua formação.

Dado o fato de os oxidantes fotoquímicos serem poluentes secundários, os objetivos iniciais deste estudo diferem basicamente dos estudos efetuados para poluentes primários. Com poluentes primários admite-se uma fonte emissora e encontrando-se próximo a ela as maiores concentrações de poluentes, concentrações que diminuem com o aumento da distância devido a processos de diluição. Já com os poluentes secundários, devido a estes se formarem na atmosfera, não se sabe "a priori" em qual local deve ocorrer a máxima concentração. Isto posto, definiu-se como objetivo primeiro, a medição de oxidantes em locais pré-determinados, visando localizar as áreas onde ocorrem as concentrações máximas de oxidantes.

As características de emissão de precursores e seu transporte além de auxiliar a determinação prévia dos locais onde se espera concentração máxima, permitiu que se estabelecesse outro objetivo inicial que seria o estudo da propagação destes poluentes através de um eixo que corta toda a região, possibilitando desta maneira, uma primeira interpretação das condições de formação dos oxidantes nesta região.

Os estágios seguintes deste Projeto visam a obtenção de dados nos locais aqui determinados, bem como a interpretação dos mesmos.

3 - ASPECTOS GERAIS

3.1 - INTRODUÇÃO

A presença de oxidantes na atmosfera, especialmente o ozônio, é constatada independentemente da atividade humana. Na atmosfera, emanações naturais de reagentes formadores dos oxidantes fotoquímicos tem sido estudadas, assim como é conhecida a presença do ozônio na camada denominada ozonoesfera. O progresso industrial tem feito com que emita-se cada vez mais gases, que de acordo com sua natureza agem de forma oposta, no que diz respeito à concentração do ozônio atmosférico. Enquanto que as emissões cada vez maiores de hidrocarbonetos e óxidos de nitrogênio na atmosfera tem acarretado a presença de concentrações altas de oxidantes, a liberação de compostos orgânicos halogenados faz destruir o ozônio^(1,2) que compõe uma das camadas da estratosfera.

A diminuição da concentração de ozônio na estratosfera permite que a superfície da terra receba uma quantidade maior de radiação ultravioleta já que o ozônio age com um "filtro" deste tipo de radiação e prevê-se alterações no clima e efeitos nocivos à saúde devido a este distúrbio. O problema da destruição do ozônio na estratosfera tanto no que diz respeito a efeitos como a controle é um problema em macroescala e foge aos objetivos deste trabalho.

O enfoque do trabalho restringe-se aos oxidantes formados na troposfera de uma determinada região; tanto a formação como o controle dos oxidantes podem ser estudados de maneira local.

Nestas considerações de caráter geral, cabe ressaltar três aspectos sobre os estudos de oxidantes fotoquímicos dadas as controvérsias que os mesmos apresentam.

O primeiro deles refere-se às transformações químicas de formação dos oxidantes fotoquímicos que são muito complexas e ainda não completamente esclarecidas embora o mecanismo geral de formação já se encontre estabelecido⁽³⁾.

O segundo aspecto diz respeito aos Padrões de Qualidade do Ar para o ozônio que norteiam as atitudes dos organismos de controle. Embora reconhecendo que o ozônio seja o oxidante fotoquímico que se apresenta em maior concentração (o NO_2 neste caso não é considerado) outros componentes de difícil quantificação podem ser mais tóxicos e no entanto o padrão refere-se apenas ao ozônio. Estas discussões tem aumentado de intensidade a partir de janeiro deste ano (79) visto que o EPA alterou os padrões de ozônio de 0,08 ppm para 0,12 ppm nesta data (4,5).

O terceiro aspecto diz respeito aos métodos de calibração dos equipamentos de medida. Os usuais são: iodeto de potássio tamponado neutro, iodeto de potássio não tamponado, iodeto de potássio acidificado com ácido bórico, titulação em fase gasosa com padrão de NO e espectroscopia no ultra violeta, sendo que este último é o que tem recebido recentemente a maior preferência. A calibração de equipamento efetuada com os diferentes métodos citados, tem frequentemente apresentado discrepância o que necessariamente acarreta discrepâncias nas medidas.

A definição de um método de calibração reveste-se de importância fundamental e exemplo disto é a posição do EPA que discutiu a necessidade de alteração retrospectiva dos dados já coletados ou mesmo uma proposição de novos padrões de ozônio pelo fato de ter descartado o método do iodeto de potássio tamponado como método de referência (6).

De forma resumida podemos então dizer que a complexidade do estudo de oxidantes na atmosfera entre outros aspectos se deve a:

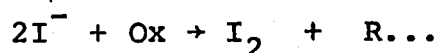
- 19) - A forma antagônica com que os diferentes produtos lançados na atmosfera agem na troposfera e na estratosfera.
- 29) - O não conhecimento detalhado das reações químicas que ocorrem na formação dos oxidantes fotoquímicos.
- 39) - As constantes discussões sobre um padrão de qualidade do ar para oxidantes fotoquímicos.
- 49) - A dificuldade de estabelecimento definitivo de métodos de calibração para os instrumentos de medida.

Apesar do estudo dos oxidantes ser bastante complexo como foi apresentado até aqui, muito já se tem feito em relação a avaliação e o controle dos oxidantes presentes na atmosfera. Em termos de avaliação apresentaremos alguns dados obtidos nos Estados Unidos da América que mostraram que o problema dos oxidantes pode adquirir grandes proporções. Assim em San Bernardino National Forest níveis que ultrapassaram até 6 vezes o padrão foram observados e causaram dano econômico de tal monta, que ainda não foi possível quantificá-lo⁽³⁾.

Ainda nos Estados Unidos em 1975, dos 416 locais onde se mediu ozônio, 356 apresentaram valores que excederam ao padrão estabelecido⁽⁷⁾. Medidas de controle foram tomadas no sentido de diminuir a emissão de hidrocarbonetos nas áreas urbanas e é descrito que a redução de 18% nestas emissões acarretaram uma diminuição de 19% na concentração média de ozônio na região de Los Angeles⁽⁸⁾. A importância que se dá ao problema também pode ser apreciada do ponto de vista econômico. Em recente publicação⁽⁹⁾ estima-se um gasto de até 6 bilhões de dólares, em 1987 nos Estados Unidos, com as medidas que visam controlar as fontes de emissão que causam problemas de oxidantes fotoquímicos.

3.2 - CARACTERIZAÇÃO DOS OXIDANTES FOTOQUÍMICOS

Define-se "Oxidantes Fotoquímicos" como sendo o conjunto de substâncias formadas na atmosfera em reações onde há a participação de luz e que oxidam a iodo os ions iodeto presentes em uma solução neutra segundo a reação:



Este conjunto de substâncias é preponderantemente formado por ozônio, dióxido de nitrogênio e peroxiacetilnitrato e em quantidades menores de outros peroxiacilnitratos, peróxido de hidrogênio, ácido nitroso, ácido nítrico e perácidos.

Nas observações já efetuadas da formação dos oxidantes fotoquímicos concluiu-se que a formação do NO_2 sempre precede aos outros oxidantes e participa da formação dos mesmos. É esta a razão de sua predominância no início do dia e a queda de concentração a partir do meio dia. Devido a esta característica de formador dos outros oxidantes fotoquímicos o NO_2 é um poluente tratado de forma independente⁽³⁾.

Do conjunto de oxidantes fotoquímicos, excluindo-se o NO_2 , é o ozônio que se apresenta com concentração dominante e por isso é tratado como o único representante do conjunto e costuma-se algumas vezes confundir conscientemente os termos "Oxidantes Fotoquímicos" e "Ozônio".

O fato de se tratar o problema dos oxidantes fotoquímicos basicamente em termos de NO_2 , Ozônio e Hidrocarbonetos não implica na consideração de que outros poluentes não sejam importantes. Estes poluentes são os considerados devido a sua relativamente alta concentração o que facilita a sua quantificação e em termos de controle admite-se que a diminuição de poluição causada por eles implica na diminuição de problemas causados pelos oxidantes fotoquímicos como um todo.

Os oxidantes são vistos como um problema de poluição do ar devido a estudos dos danos causados por estes gases em pessoas, animais, plantas e materiais tanto em áreas, que são conhecidas devido ao alto nível de oxidantes, como em atmosferas sintéticas de mesmas características⁽⁶⁾. É extremamente vasta a literatura em que se verifica a frequência de ocorrência de concentrações elevadas de oxidantes fotoquímicos, o que bem mostra a importância de estudos como este ora iniciado.

3.3 - FONTES NATURAIS, "BACKGROUND"

A maior fonte natural de ozônio é a atmosfera superior (estratosfera), onde o O_3 é formado devido a incidência de raios ultravioletas de grande conteúdo energético ($\lambda < 2450 \text{ \AA}$) sobre as moléculas de oxigênio.

As maiores concentrações de O_3 estão a altitudes que variam de 15 a 37 Km, sendo máximas (em torno de 0,20 ppm) em camadas próximas a 20 Km de altura⁽¹⁰⁾.

Segundo Reiter⁽¹¹⁾, a circulação de ar entre a estratosfera e a troposfera ocorre através de quatro mecanismos principais: Circulação meridional média, flutuações do nível da tropopausa, mudanças estratosféricas entre os hemisférios e acentuados redemoinhos ao redor de correntes de ar tipo "JET STREAM". O primeiro mecanismo é responsável por cerca de 50% do ozônio troposférico "Background", transportado da estratosfera.

Reiter estima a total concentração de O_3 de origem estratosférica, tendo uma média anual variando de 19 a 29 ppb.

Pesquisas realizadas em regiões remotas (Groelândia, Antártica, etc) indicaram uma variação de 0,01 a 0,05 ppm (10 a 50 ppb) na concentração de O_3 , ocorrendo maior frequência entre 0,01 e 0,03 ppm⁽¹⁰⁾.

Outra fonte natural que tem despertado acentuado interesse é o relâmpago, tanto pela formação de O_3 devido a descarga elétrica, quanto a proporcionar um meio de transporte de ozônio das camadas superiores para a troposfera.

Fankhauser⁽¹²⁾ admite ser geralmente moderada a ocorrência de O_3 devido relâmpago, tendo sido observada a concentração máxima de 0,065 ppm durante tempestades.

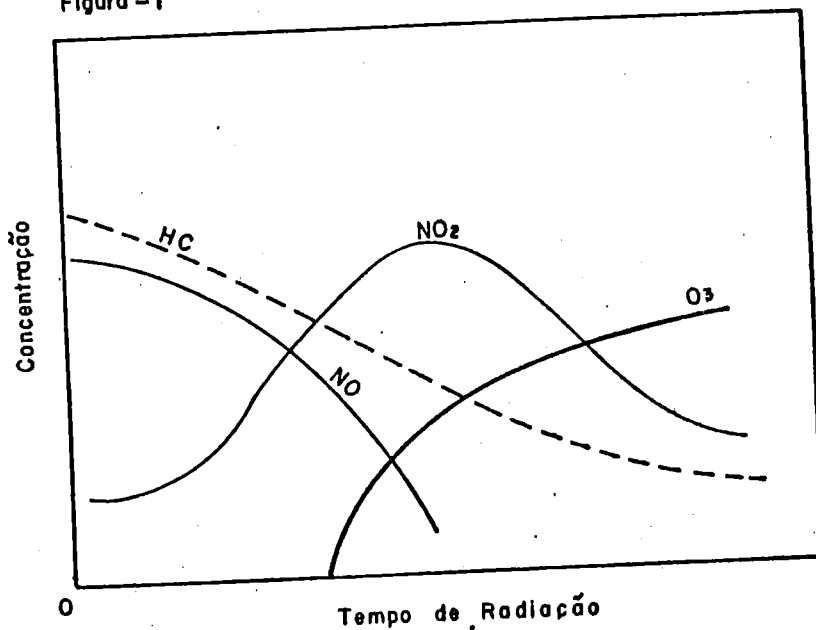
3.4 - FORMAÇÃO DOS OXIDANTES FOTOQUÍMICOS

O trabalho pioneiro nesta área deve-se a Haagen-Smit e seus colaboradores⁽³⁾ quando em 1975 através de experiências em laboratório demonstraram que os oxidantes fotoquímicos presentes em uma atmosfera urbana, podiam ser formados através de reações fotoquímicas envolvendo poluentes orgânicos e inorgânicos. A partir de 1952, inúmeros estudos sobre a formação de oxidantes fotoquímicos foram realizados, fornecendo valiosas informações sobre a estequiometria, cinética e mecanismos das reações de hidrocarbonetos, óxidos de nitrogênio e luz solar (13-16).

As experiências nas quais se tentou estabelecer o mecanismo de formação dos oxidantes fotoquímicos na atmosfera, foram realizadas em laboratórios onde se procurou reproduzir de modo semelhante, embora de forma menos complexa, as condições em que ocorriam as reações em atmosfera ambiente. Estas simplificações nas experiências foram e são necessárias, a fim de que as pesquisas se tornem menos complexas embora, em decorrência destas simplificações, hajam limitações quanto a validade de extrapolação da pesquisa para as condições ambientais. Por isso, muitas evidências mecânicas obtidas, pertencem somente ao processo de formação de oxidantes em condições experimentais. O que se pode considerar é que todas as etapas de reações já conhecidas em laboratórios, devem certamente ocorrer na atmosfera ambiente, embora esta ocorrência se dê com variações significativas. Entretanto, não se pode afirmar que etapas de reações identificáveis que possam ocorrer na atmosfera ambiente, ocorram também nas simulações de laboratório.

O aspecto geral das transformações químicas observadas quando uma mistura de poluentes contendo hidrocarbonetos (HC) e óxidos de nitrogênio (NO_x) é submetida a irradiação de luz, é mostrado na figura 1.

Figura - 1



Comportamento de uma mistura de poluentes contendo HC, NO_x quando submetida a irradiação de luz.

A figura descreve processos fotoquímicos gerais constituídos de dois estágios, nos quais reações distintas ocorrem simultaneamente. Durante o primeiro estágio, NO é convertido em NO₂ sem haver formação apreciável de O₃ ou outro oxidante, que não NO₂.

O segundo estágio inicia-se quando apreciável quantidade de NO foi convertido em NO₂ e é caracterizado por uma rápida acumulação de O₃ e outros produtos, oxidantes ou não.

Levando-se em consideração que as condições nas quais estas transformações obtidas são semelhantes às da atmosfera ambiente, supõe-se que processo semelhante deva ocorrer na atmosfera. Com dados gerados a partir de medidas destes poluentes em cidades de grandes tráfegos de veículos, comprovou-se que tais transformações ocorriam conforme ilustra a figura 2. (3)

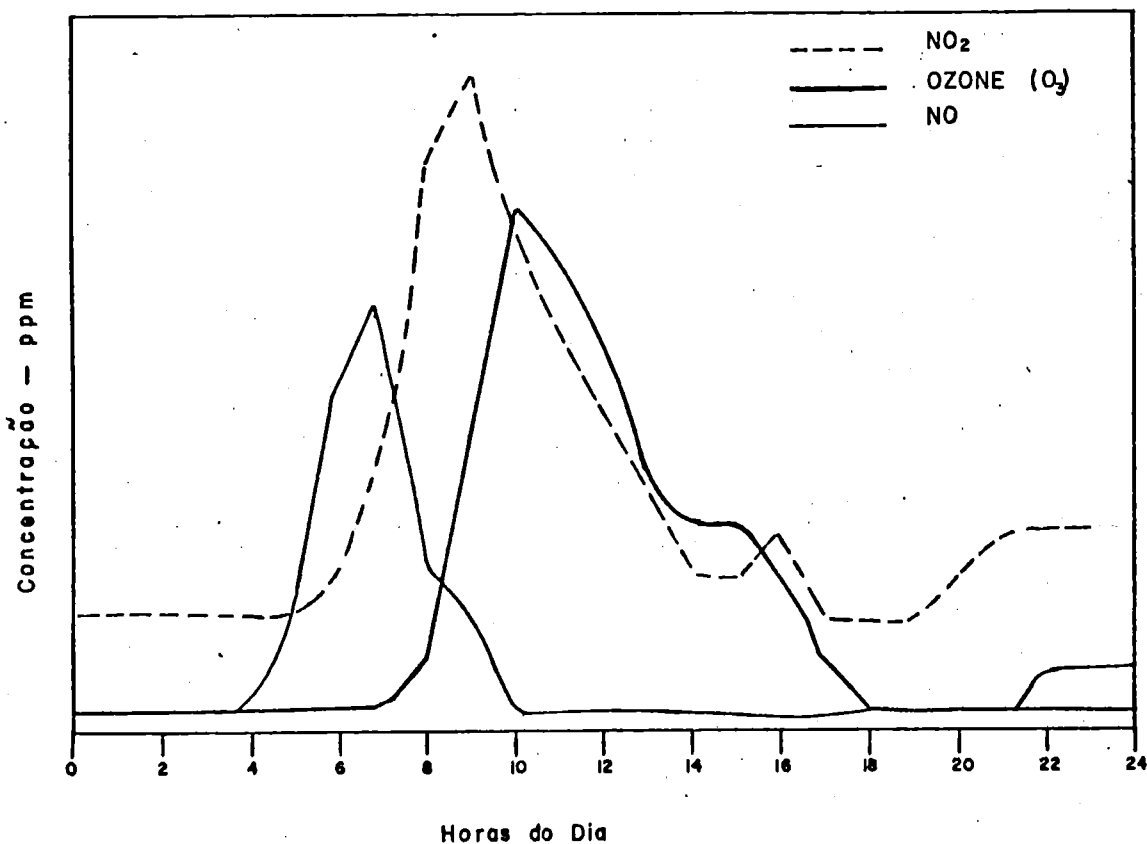
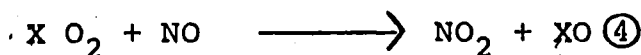
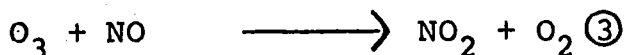
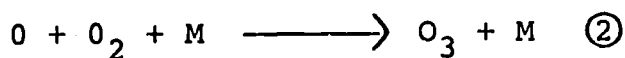
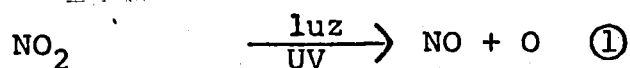


Figura 2 - Variação diurna nas concentrações de NO, NO₂ e O₃ em cidade de alto tráfego de veículos.

Com relação a esta figura, pode-se acrescentar que, as concentrações de NO e NO₂ permanecem relativamente estáveis durante o início do dia em concentrações baixas. Como a atividade humana e consequentemente o tráfego de veículos iniciam-se em torno das 5 horas, a partir deste momento começa a aumentar a concentração de NO. A luz solar já então presente, faz com que aumente a concentração de NO₂ até que aproximadamente, todo NO primário seja convertido em NO₂. Como a concentração de NO aproxima-se de níveis bastante baixos, começa a haver acúmulo de oxidantes fotoquímicos (O₃), os quais alcançam sua concentração máxima. Durante a tarde, há diminuição da intensidade de luz solar e consequentemente, a diminuição dos fenômenos fotoquímicos. Ao final da tarde, devido ao aumento de tráfego de veículos (entre 17 - 20 hs), há consequente aumento da concentração de NO. Como não há energia solar suficiente para transformar o NO₂ em NO, o O₃ presente continua a oxidar NO para NO₂ até que todo O₃ seja consumido. Assim, durante a noite a concentração de NO₂ pode continuar a subir.

Com o objetivo de esclarecer as observações descritas acima, propôs-se vários mecanismos envolvendo reações químicas. Estes mecanismos diferem substancialmente quanto aos detalhes químicos, embora todos eles expliquem a formação de O₃ na atmosfera através principalmente das seguintes reações:



Nota: M - molécula, cujo choque com oxigênio, facilita a formação de O₃.

X - corresponde ao hidrogênio (H) ou a radicais orgânicos (R ou RCO).

A reação ① envolve a presença de luz, sendo que o NO_2 absorve praticamente toda a faixa do visível e ultravioleta do espectro solar, com decréscimo em absorção na parte visível de comprimento de onda mais longo, ocasionando ao gás NO_2 uma cor marrom-avermelhada. Esta reação requer para a quebra da molécula de NO_2 , energia mínima próxima a 72 kilo calorias/g-mol a 25°C , ou seja, luz com comprimentos de onda próximas a $4.000 \text{ \AA}^{(17)}$. Em torno de 4.200 \AA° , não há energia suficiente para causar a dissociação, ocorrendo outros processos fotoquímicos tais como fluorescência. Em dias de luz solar intensa, a meia vida de NO_2 é cerca de 2 minutos ⁽¹⁸⁾.

Portanto, através do mecanismo acima mencionado, o produto NO formado pela fotólise de NO_2 , reage rapidamente e consome ozônio, regenerando o NO_2 fotolizado.

Deste modo, não é permitido que haja acumulação de ozônio para níveis significantes; a não ser que outros processos convertam NO em NO_2 . Entretanto, existe outras conversões de NO , principalmente através da reação de NO com RO_x , e com oxigênio molecular em grau menor. A reação com RO_x ocorre quando estão presentes compostos orgânicos fotoquimicamente reativos, de modo que a reação pode ser suficientemente rápida causando acumulação atmosférica de ozônio a níveis significativos. Na ausência destes compostos orgânicos, o processo de conversão de NO paralela a reação $\text{O}_3 - \text{NO}$ é a reação de NO com O_2 ; entretanto, como esta reação é relativamente lenta, ela não é significativa na acumulação de O_3 .

Em termos cinéticos, a formação de ozônio na atmosfera, obedece a equação $(\text{O}_3) = KI \frac{[\text{NO}_2]}{[\text{NO}]}$, que é aplicada para a hipótese do

estado estacionário para as etapas de reação ①, ② e ③. ⁽¹⁴⁾

Nesta equação, I representa a intensidade de luz solar e K é uma constante. Devido a constante variação da intensidade de luz durante o dia, torna-se difícil a determinação do produto KI .

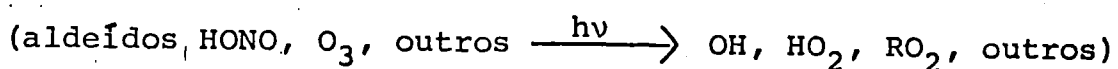
Esta equação deixa claro que uma alta relação $\frac{[\text{NO}_2]}{[\text{NO}]}$ implica na formação de altas concentrações de ozônio.

Assim, qualquer processo que transforme NO em NO₂ (por exemplo reação 4) é extremamente importante na intensificação do problema dos oxidantes fotoquímicos.

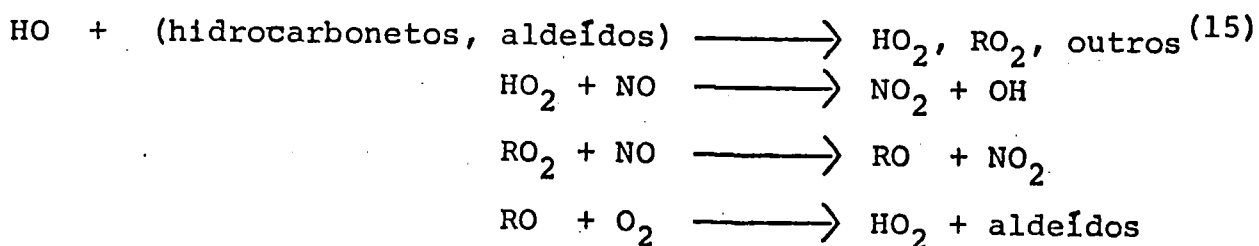
Enquanto que o esquema de mecanismo global representado anteriormente entre as etapas ① e ⑤ foi estabelecido há muito tempo, as reações detalhadas, explicando o consumo dos reagentes orgânicos e inorgânicos, e a formação dos radicais RO_x (por exemplo reação ④) ainda são obscuras. Ainda assim, o estudo dos mecanismos de reação tem tido nestes últimos anos um importante desenvolvimento quanto aos novos conhecimentos adquiridos sobre as reações atmosféricas.

O estabelecimento do mecanismo mais importante nestes anos recentes, pertence a identificação, fontes e papéis dos radicais responsáveis pela oxidação dos reagentes orgânicos e inorgânicos. Ao contrário da ênfase dada inicialmente ao átomo de oxigênio excitado e ao papel do ozônio, atualmente atribui-se ao radical hidroxil (OH), o grande consumo dos hidrocarbonetos e aldeídos^(19 - 20).

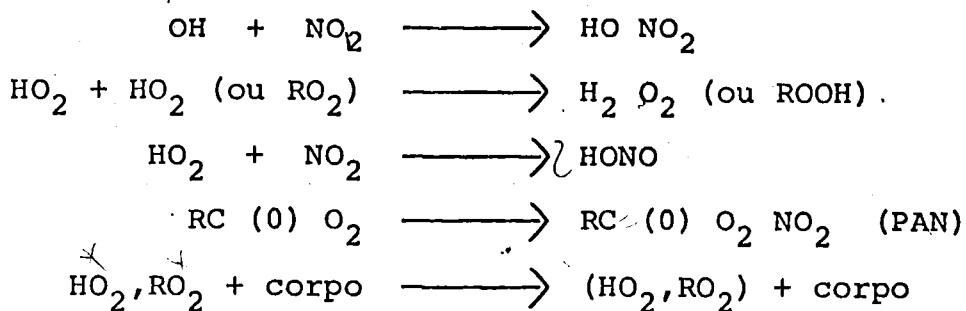
Outros radicais (principalmente átomos de oxigênio e RO₂) podem também atacar e consumir significativamente os reagentes. Os radicais OH, HO₂ e RO₂ também foram identificados como tendo um papel importante na oxidação de NO em NO₂ (reação ④)⁽¹³⁾. As fontes destes radicais importantes procedem das seguintes reações:



A oxidação de NO em NO₂ ocorre através de um mecanismo em cadeia, de acordo com a seguinte sequência:



Este processo só termina quando radicais reagem para formar produtos estáveis como por exemplo:



Outra importante descoberta, é que alguns produtos nitrogenados do sistema dos oxidantes fotoquímicos, tais como peroxiacetilnitrato (PAN) e possivelmente ácido peroxinitrico possuem importante papel nos mecanismos citados acima. Recentes ^{investigadores da química} investigadores da química do PAN, revelaram que PAN pode ser termicamente decomposto em radical acilperóxido e NO_2 (21 - 22). A velocidade de decomposição depende muito da temperatura e devido a isto, níveis significantes de PAN podem ser formados antes do meio dia, no caso da temperatura estar relativamente baixa. Ao fim da tarde, se a temperatura ambiente foi alta, a decomposição de PAN pode ocorrer a uma velocidade tão rápida, que libera moléculas de NO_2 , aumentando deste modo, a produção de ozônio.

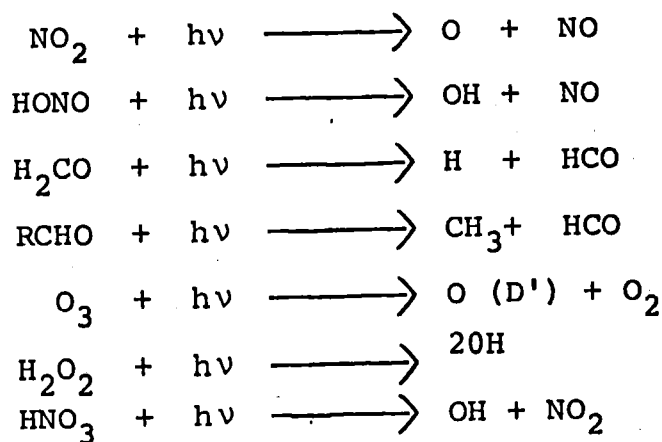
A descoberta de que PAN pode decompor-se termicamente, e aumentar a formação de ozônio, sugere que neste caso pode haver outros peroxinitratos que também podem afetar a velocidade de formação dos oxidantes. Recentemente, foi identificado o ácido peroxinitrico (HOONO_2) como um intermediário do sistema dos oxidantes fotoquímicos (23² - 24). Estas espécies e os peroxinitratos (ROONO_2) podem atuar como radical de terminação das reações e afetar a taxa de formação dos oxidantes. A importância dos radicais livres HO_2 e RO_2 , bem como NO_2 , é que podem ser temporariamente armazenados como peroxinitratos e então liberados (através da decomposição térmica do peroxinitrato) para estágios da reação, para aumento na produção de ozônio. Recentes experimentos, evidenciam entretanto que a decomposição térmica de HOONO_2 prossegue tão rapidamente a temperatura ambiente, que estas espécies não serão terminadores significantes para NO_2 ou HO_2 (25 - 27). Consequentemente, HOONO_2 provavelmente, não seja significativo na formação dos oxidantes fotoquímicos.

3.5 - EFEITOS DE FATORES METEOROLÓGICOS NA FORMAÇÃO E OCORRÊNCIA DE OXIDANTES FOTOQUÍMICOS.

As concentrações de oxidantes fotoquímicos observadas na atmosfera de área urbana e rurais, são resultados de dois processos definidos: 1º, um processo físico envolvendo dispersão e transporte dos precursores dos oxidantes emitidos, e 2º, um processo químico envolvendo reação dos poluentes dispersados sob estímulo da luz solar.

1 - LUZ SOLAR

A importância da luz solar está relacionada com a intensidade e sua distribuição espectral, cujas consequências, são os efeitos diretos sobre as diversas etapas das reações químicas que iniciam e mantêm a formação dos oxidantes. Essas etapas com importâncias variáveis são:



Possivelmente há outras reações aqui não descritas. Observa-se que vários produtos destas reações fazem parte do início do processo de oxidação fotoquímica do ar, conforme descrição anterior.

2 - TEMPERATURA E UMIDADE RELATIVA

Nestes últimos anos, através de estudos em laboratórios, foi possível verificar quais os efeitos da temperatura sobre a formação de oxidantes fotoquímicos^(28 - 29). Os estudos foram realizados em câmaras contendo hidrocarbonetos e óxidos de nitrogênio em duas faixas de temperatura entre 4, a 15°C e 27 a 32°C.

A porcentagem de formação de oxidantes foi muito maior na faixa de 27 a 32°C, mostrando deste modo a influência da temperatura.

Entretanto, o efeito da umidade relativa permanece ainda sem conclusões definitivas devido a falta de consistência nos dados disponíveis (16, 36).

3 - IMPORTÂNCIA DO FENÔMENO DE TRANSPORTE

Em termos cinéticos foi citada anteriormente a equação que rege a formação de ozônio para a hipótese do estado estacionário. Entretanto, como a formação de ozônio está sujeito aos fenômenos de intensidade de luz, temperatura e transporte por parte de ventos, torna-se necessário uma citação sobre o efeito de fenômeno de transporte sobre a formação de ozônio.

Inicialmente é necessário esclarecer que o termo "transporte de oxidantes" normalmente é utilizado para referir-se tanto ao transporte dos oxidantes, como aos precursores dos oxidantes. Esta distinção entre oxidantes e precursores é necessária para possibilitar o entendimento da natureza, mecanismos e implicações do problema.

Sabe-se que o transporte de oxidantes ocorre em escalas que levam em consideração as distâncias geográficas ou áreas sujeitas aos efeitos de transporte. Consideraremos o problema em escala urbana e áreas rurais próximas.

Recentes estudos sobre a ocorrência de oxidantes indicam que as maiores concentrações não devem ser esperadas na região central da cidade (onde se emite a maior parte dos reagentes precursores) e sim nas regiões suburbanas, atingidas pelas emissões provenientes da metrópole (30 - 35). A explicação é baseada em dois fatores: a destruição do ozônio na região central devido a emissão contínua de NO⁽³³⁾ e o transporte da massa de ar contendo NO_x e HC para as regiões distantes das principais fontes de emissão.

O transporte em escala urbana foi observado em várias cidades dos Estados Unidos^(37 - 39), medidas feitas em várias destas cidades em dias com ventos de velocidades variadas, mostraram que as concentrações máximas ocorreram a distância de até 136 Km a jusante do centro de emissão. Durante os dias de estagnação, quando altíssimos níveis de ozônio foram alcançados, a distância entre onde ocorreu a máxima concentração e o centro de emissão, foi estimada entre 15 e 25 Km⁽⁴⁰⁾.

O monitoramento de ozônio na pluma da cidade de St. Louis (U.S.)⁽⁴¹⁾, também nos fornece boas indicações quanto ao transporte de oxidantes, ocorrendo concentrações máximas de O₃ a distância de até 66 Km. Neste monitoramento, as altas velocidades do vento (6,0-10,0m/s) registradas, indicam um tempo de 1,8 a 3,3 horas para formação da máxima concentração de ozônio.

Fankhauser⁽¹²⁾ cita que o tempo necessário para que a concentração de O₃ seja máxima, tem sido estimado entre 0,5 a 3,0 horas; admitindo a velocidade do vento entre 3 a 5 m/s, pode-se esperar a ocorrência das maiores concentrações a distâncias de 5 até 50 Km do centro de emissão.

3.6 - OCORRÊNCIA EM REGIÕES URBANAS

Foi desenvolvido um estudo sobre a ocorrência de oxidantes nos principais sítios urbanos dos E.U.A em 1974. O trabalho, reportado pela EPA⁽⁴²⁾, mostrou que a ocorrência das maiores concentrações de ozônio foi registrada na região de Los Angeles (CA), igualmente responsável pela maior frequência de ultrapassagem do padrão de 0,08 ppm.

Altos níveis foram também observados no corredor Nordeste, entre Washington (DC) e Boston (MASS).

Outras cidades como Houston (TEX) St. Louis (MO), Denver (COLO) e Cincinnati (KY) igualmente apresentaram alta frequência de ultrapassagens do padrão.

Aquelas áreas urbanas de uma forma geral estiveram sob concentração de O_3 tão alta como 0,30 ppm. Los Angeles, por exemplo, teve o valor máximo horário superior a 0,60 ppm. Denver, Filadélfia, Houston e outras cidades, tiveram a concentração máxima superior a 0,30 ppm. A maioria das áreas urbanas estudadas registraram concentrações de O_3 superior a 0,20 ppm.

A ocorrência de oxidantes, como tem sido reportada está relacionada a tres aspectos principais (12,30,31,42,43)

- 1 - taxa de emissão dos reagentes precursores (NO_x e HC)
- 2 - topografia da região
- 3 - condições meteorológicas

Devido a pouca variação nos dois primeiros itens, a ocorrência de períodos de altas concentrações de O_3 é via de regra, subordinada às condições meteorológicas observadas no período.

Há dois enfoques na análise das concentrações meteorológicas visando a interpretação de picos nas ocorrências de ozônio. O primeiro relaciona os eventos que proporcionam condições de estagnação da massa de poluentes, tais como anticiclones, baixa velocidade dos ventos, inversões térmicas etc. O segundo enfoque é quanto ao aumento da atividade química dos poluentes primários, dessa forma relacionando fatores como intensidade e duração da radiação solar, temperatura, vento etc.

4 - ASPECTOS DA REGIÃO DA GRANDE SÃO PAULO

4.1 - CONDIÇÕES SINÓTICAS

No estudo de amostragem e interpretação de oxidantes fotoquímicos é importante considerar-se os efeitos causados pelas oscilações sinóticas sobre a região em questão, por se tratar de um tipo de concentração, cuja sua variação nem sempre obedece aos mesmos critérios observados nos demais poluentes (SO_2 , MP, etc.)

Segundo Guicherit⁽⁴⁴⁾ et al. os oxidantes são sensíveis ao tipo de massa de ar, aos sistemas frontais, as condições de estabilidade atmosférica, a insolação, intensidade de radiação solar, condições de ventilação, etc.. Ainda considerando estes efeitos Harned⁽⁴⁵⁾ et al. reportaram que no estudo de condições sinóticas locais os problemas de níveis elevados de oxidantes podem sobexistir com a atmosfera ventilando a tal grau, capaz de dispersar outros tipos de poluentes. Hawke⁽⁴³⁾ observou que num certo intervalo de horas que antecede a penetração de uma frente fria, conduz a condições favoráveis para picos elevados de oxidantes e que esta ocorrência esta ligada ao alto grau de mistura turbulenta vertical redistribuindo o ar ao longo da frente em toda camada troposférica que transporta o ozônio da baixa estratosfera para superfície terrestre.

Admitindo-se a ocorrência destes efeitos sinóticos sobre a concentração de ozônio na nossa latitude e os objetivos preliminares deste estudo apresenta-se a seguir, de forma sucinta, as condições sinóticas que, em média, devem ocorrer na nossa região.

As condições sinóticas da Grande São Paulo são caracterizadas por fenômenos meteorológicos de larga escala (sistemas ciclônicos, anticiclônicos, frente e massas de ar predominante, etc.) que influenciam diretamente os efeitos de mesoescala da região (brisas marítimas e terrestres, precipitações locais, rajadas de vento, inversões térmicas, etc.) associados com a topografia local e a altitude da região em relação ao nível médio do mar.

Devido a localização da região da Grande São Paulo no continente ela sofre a atuação da presença de três massas atmosféricas: subtropical, Polar (marítima e continental) e a Equatorial (continental quente e úmida). A Massa Subtropical domina frequentemente esta região. Este sistema é deslocado pela passagem de massas polares. A massa equatorial tem sua atuação máxima nos meses de verão no continente a qual é caracterizada por sistema de baixa pressão quente e úmido (Fig.3) e se estende até as latitudes de 27° S; as Massas Polares têm sua atuação com maior frequência no período do inverno.

A atuação dos Anticiclones Subtropicais marítimos na região da Grande São Paulo no período do inverno (Fig.4), implicam na redução da nebulosidade proporcionando maior penetração de luz solar, acarretando um índice de insolação maior e intensidade menor no inverno e o inverso ocorrendo no período do verão. Com relação ao efeito da nebulosidade sobre a radiação solar, a maior parte da reflexão atmosférica se dá na superfície superior das nuvens, elas apresentam um elevado índice de refletividade que varia com a espessura e a quantidade de água existente. A maior parcela dessa reflexão se faz diretamente de volta ao espaço, sendo assim considerada perdida pela superfície terrestre, uma certa parte se reflete pela superfície inferior das nuvens em direção a superfície terrestre. Um pouco do calor e luz recebido em dias de céu parcialmente nublado provém justamente dessa radiação refletida. Foi verificado em Montpelier na França que 71% da radiação solar recebida atinge a terra no período do inverno (pouca nebulosidade) e 48% nos meses de verão. Mas a redução da umidade específica nos meses de verão diminui de vários graus a temperatura da estação.

A energia solar que atinge a terra sob forma de radiação é absorvida, refletida e difundida. O oxigênio e o nitrogênio são praticamente transparentes a radiação e a absorção que ocorre no ar, excetuando-se à devida as poeiras e a umidade, fica mais por conta do CO_2 sobre os raios caloríficos de ondas longas e pelo ozônio sobre as radiações ultravioleta.

Entretanto variações anuais, sazonais e locais poderão alterar o comportamento do sistema e conduzir a resultados observacionais completamente diferentes.

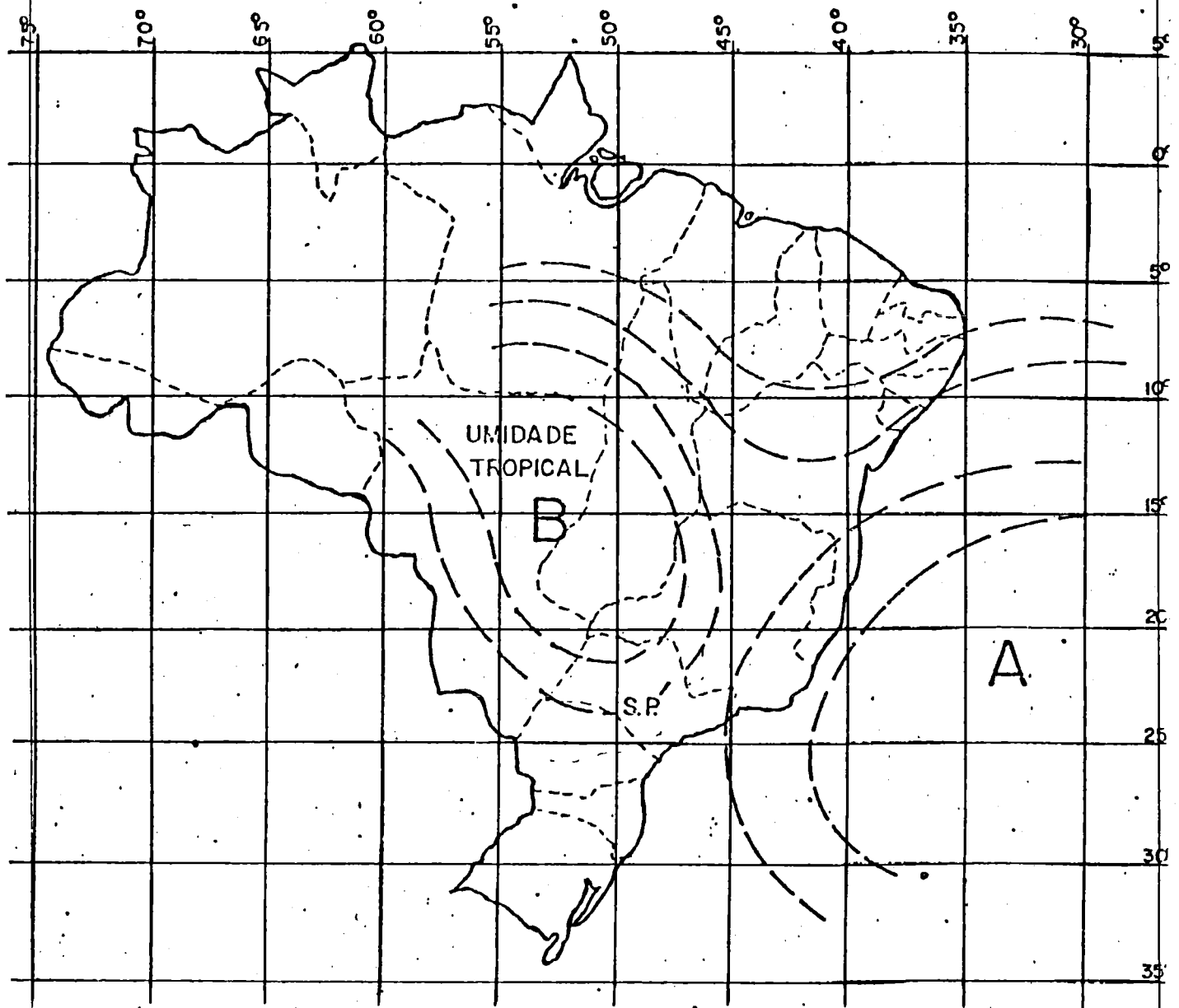


FIG. 3 - SITUAÇÃO SINÓTICA DO ESTADO DE SÃO PAULO NO PERÍODO DO VERÃO

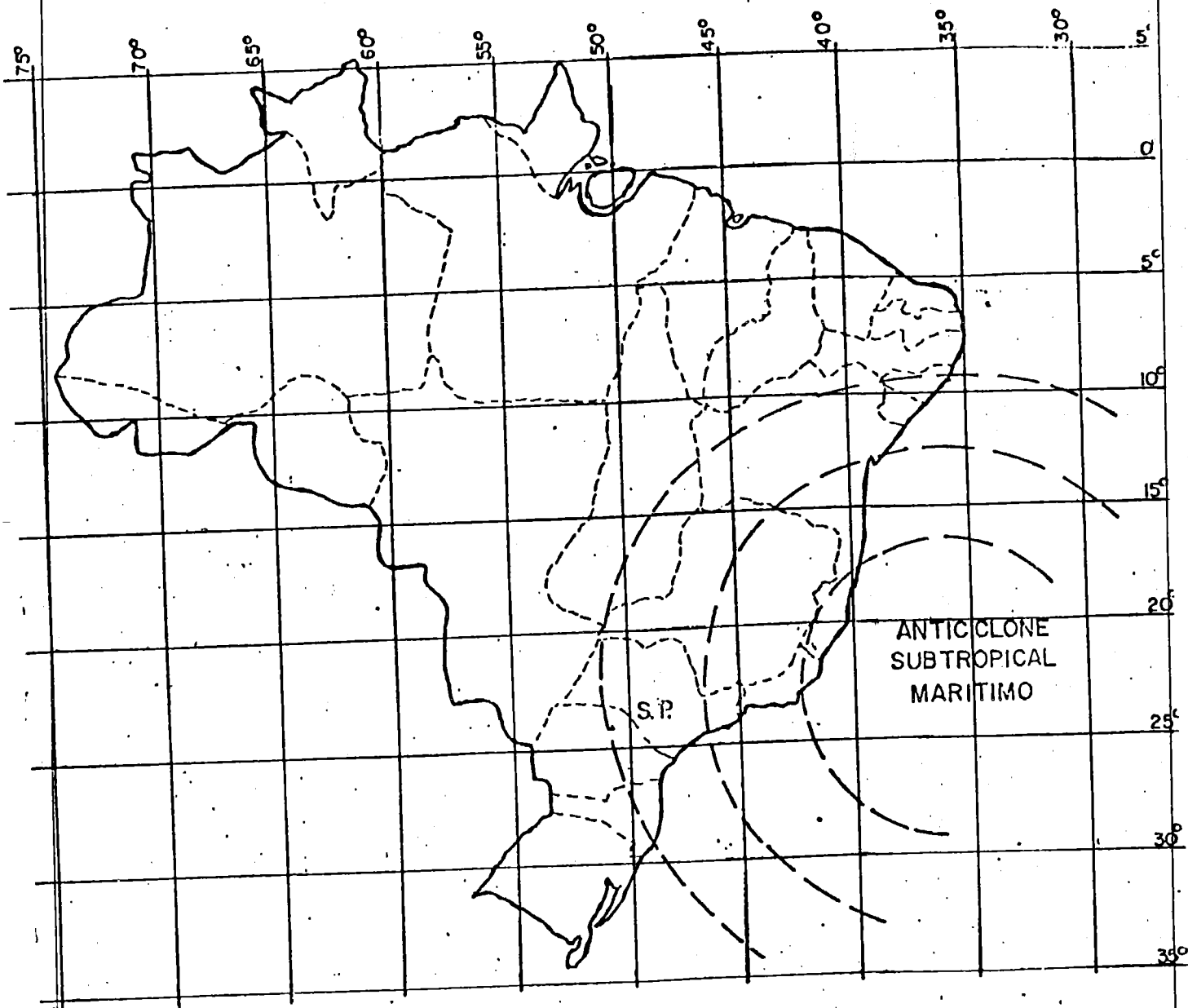


FIG. 4 - SITUAÇÃO SINÓTICA DO ESTADO DE SÃO PAULO NO PERÍODO DO INVERNO

4.2 - TRANSPORTE ATMOSFÉRICO

As condições de ventilação numa determinada região exercem um dos papéis mais importantes para análise da qualidade do ar, uma vez que traduzem o transporte influenciando a dispersão dos poluentes entre o sistema fonte e receptor. A presença deste fenômeno é caracterizada, na atmosfera, pela trajetória desenvolvida por uma partícula de ar traduzida por sua velocidade e direção. Segundo Whelpdale⁽⁴⁶⁾ a direção de uma pluma de contaminantes na atmosfera, poderá ser estimada através do conhecimento do campo dos ventos utilizando-se uma densa rede de medição de vento de superfície e altitude, os resultados são mais positivos quando existe um sistema bem definido cuja variação com o tempo seja razoavelmente lenta. Neste caso um dos erros observáveis é devido a inexistência de informações sobre a altura inicial do centro de gravidade da pluma e o desconhecimento sobre o comportamento tridimensional do vento médio da região.

Diante do exposto, a condição sobre a definição da trajetória seguida pelo campo dos ventos dentro da Grande São Paulo ainda é um caso indefinido. Entretanto para os nossos propósitos preliminares utilizou-se os dados do vento médio horizontal da estação do Aeroporto de Congonhas, referente ao período de maio-agosto de 1976-1978 e admitiu-se que a mesma não é representativa para toda região da Grande São Paulo.

Os dados são representados na figura 5 (a-c) em forma de rosa dos ventos as quais traduzem direção, velocidades divididas em várias faixas de variações e o total de calmarias no centro de cada figura. Em relação a calmaria verificou-se dos dados de 1976, do referido período, que do total de frequências 54% foi associada com direções e 45% com calmarias. Por outro lado em 1977 a frequência de direções e calmaria foi quase equilibrada; o mesmo não ocorreu em 1978 onde 54% da frequência total ocorreu na calmaria e 46% nas direções, logo de 1976 a 1978, neste período, observou-se uma tendência do aumento gradativo do grau de calmaria. Considerando-se as direções dos ventos a primeira predominância neste período é a

SSE cuja maior frequência é mantida durante 1976 a 1978. Ao longo desta direção a faixa de velocidades dominantes manteve-se entre os valores de 1.6 a 2.5 m/s e uma segunda faixa nesta direção está entre 2.6 a 5.5 m/s, logo pode-se classificar o vento aqui entre calmo e fraco.

Uma segunda predominância de vento é a direção Leste (E), cuja sua maior frequência é observada nos anos de 1977 e 1978, e em 1976 a sua frequência foi um pouco menor. O vento nesta direção em termos de velocidade também está classificado entre calmo e fraco.

Uma terceira predominância é observada na direção Noroeste (NNW), cuja frequência máxima foi obtida em 1976 e a mínima em 1978 e a média em 1977, quanto a velocidade do vento nesta direção pode-se classificá-la entre calmo e fraco.

O comportamento do vento repetitivo nestas direções provavelmente poderá estar associado a três fatores:

- a) a penetração e saída de sistemas frontais;
- b) a influência do relevo da região (vales dos rios que influem na circulação regional); e
- c) a grande frequência de anticiclones subtropicais marítimos posicionados na nossa latitude no período do inverno.

Pode-se descrever de modo aproximado à luz dos dados do Aeroporto de Congonhas que as predominâncias de ventos de SSE e NNW tendem a seguir uma trajetória ao longo do vale do Rio Tamanduateí; enquanto os ventos do quadrante Leste (E) devem escoar ao longo do Vale do Alto Tietê. A evidência destes efeitos, sobre a direção do vento medido no Aeroporto, não é definitiva por esta análise preliminar. É possível que um exame de persistência horária dos ventos em vários locais, possa mostrar um quadro de conclusões diferentes devido ao efeito local sobre o campo dos ventos.

Portanto supõe-se serem estas as direções de transporte horizontal traduzidas preliminarmente através da análise dos dados de a penas um período (maio-agosto) de 1976-1978.

FREQUÊNCIA DE VENTO
NO PERÍODO II DE
1976, 1977 e 1978

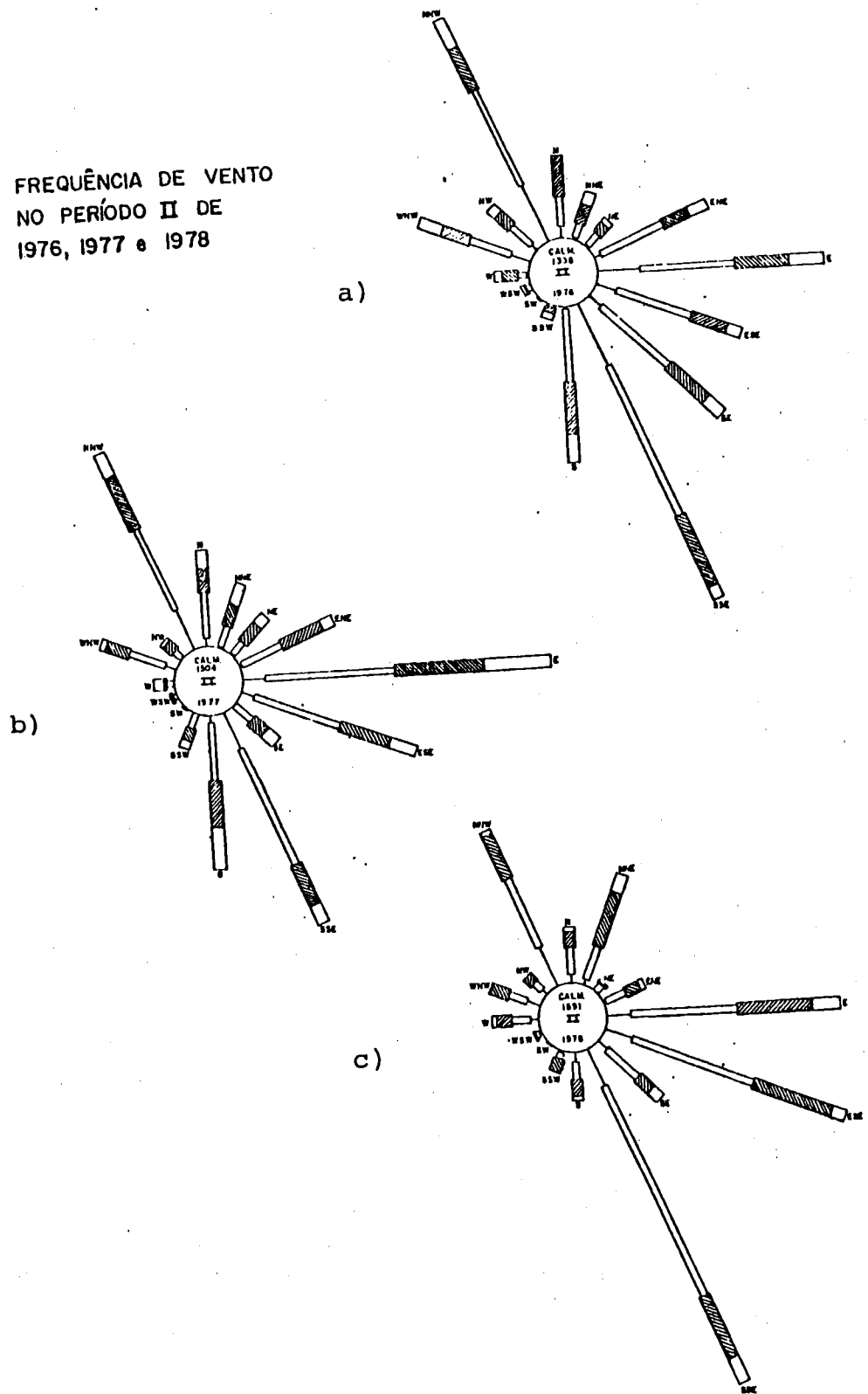


Fig. 5 (a-c) - Rosas de Vento referentes ao quadrimestre
(maio-julho/1976-1978).

4.3 - FONTES DE EMISSÃO

Como já foi dito anteriormente, os precursores dos oxidantes fotoquímicos são basicamente os hidrocarbonetos e os óxidos de nitrogênio. Os hidrocarbonetos são lançados na atmosfera por processos de evaporação nos reservatórios de combustíveis onde se destacam os postos de gasolina; são emitidos também em todos os processos de combustão visto que a combustão dos mesmos se dá de maneira incompleta.

São os processos de combustão também os responsáveis pela emissão dos óxidos de nitrogênio. As fontes fixas responsáveis pelas emissões dos precursores são principalmente as indústrias e em escala bem menor os incineradores de lixo.

Para se determinar a ocorrência dos oxidantes na área da Grande São Paulo, uma das informações necessárias é a distribuição dessas fontes emissoras na região. E duas são as principais fontes de emissão desses compostos: fontes móveis e fontes fixas. Uma terceira fonte é a proveniente de aeronaves.

Atribui-se, porém, às fontes móveis a maior carga na emissão dos reagentes fotoquímicos. O trabalho de M.F. Brunelle et al em Los Angeles⁽³¹⁾ e A. J. Haagen - Smith também sobre Los Angeles⁽³⁷⁾ mencionaram os veículos como responsáveis por quase toda concentração de CO, 70% da concentração de NO_x e 70% da concentração dos hidrocarbonetos totais na área. D. J. Ball e R. F. Bernard⁽³⁰⁾ concluíram que em Londres 80% da concentração de hidrocarbonetos é atribuída a veículos. Embora tenha havido um controle de emissões de hidrocarbonetos nas indústrias em Los Angeles, o autor do estudo mencionado acima atribuiu às fontes fixas, 28.5% das emissões de Hc.

A concentração dos contaminantes na atmosfera da emissão de veículos está vinculada à densidade de tráfego, que por sua vez está condicionada aos fatores meteorológicos e topográficos, que determinam a extensão da difusão e transporte dos contaminantes e o grau

de reações atmosféricas que podem ocorrer. A distribuição de veículos na área urbana em qualquer hora também é governada por um número de fatores; distribuição do centro comercial e industrial, distribuição de áreas residenciais, da topografia, ocorrência de eventos especiais, etc..

O departamento de Operação do Sistema Viário - DSV tem realizado semestralmente através da Companhia de Engenharia de Tráfego-CET, pesquisa de desempenho do sistema viário no Município de São Paulo. Obtivemos dessa pesquisa as rotas de maior fluxo de tráfego no Município em número de 15, detalhadas na figura 6.

Área de maior tráfego, conseqüentemente com menor velocidade, implica em maiores emissões de hidrocarbonetos e monóxido de carbono nessas áreas, em virtude da dependência da emissão com a velocidade.

Dados de volume de tráfego foram obtidos do relatório "Evolução do Tráfego" do CET. Desses valores destacamos dentre as 15 rotas as 5 de maior fluxo. Os dados foram coletados em março e outubro de 1977 em três períodos diferentes do dia, na figura 6 estão assinaladas as 5 rotas, e no apêndice estão listados os dados obtidos pelo CET e ruas pertencentes as rotas.

Aziz A. Siddigi e Frank L. Worley Jr. (48), num estudo em Houston-Texas, avaliaram a variação dos hidrocarbonetos com o tempo em relação as fontes de emissão. O estudo indicou que tanto os veículos quanto os processos industriais são importantes no tocante a hidrocarbonetos em Houston.

Podemos deduzir que a contribuição das fontes fixas ou móveis depende da caracterização da área assim como do tipo de indústrias envolvidas. Em relação à Grande São Paulo só poderemos chegar a um resultado após o término do inventário quanto as fontes do NO_x e com os dados gerados por este trabalho.

A área atualmente mais industrializada na Grande São Paulo, é a

região do ABC e parte do Município de São Paulo como foi esquematizado na figura 7.

A distribuição das indústrias nessa figura foi tirada dos relatórios "Método ABC para Planejamento e Controle de Material Particulado na Região da Grande São Paulo" e "Método ABC para o Planejamento e Controle de Óxido de Enxofre na Região da Grande São Paulo" realizado pelo DER/GIFP/SUAL em outubro de 1978. A distribuição das indústrias em termos prioritários foi executada sobre as informações extraídas do Inventário de Fontes de Poluição do Ar, obtidas na própria indústria durante a "Operação Branca" e selecionadas do inventário por processos e operações unitárias e queima de combustível. As curvas ABC estão anexadas no apêndice. Na figura 7 estão esquematizadas as indústrias pertencentes a faixa AB da curva.

4.4 - TOPOGRAFIA DA GRANDE SÃO PAULO

A região da Grande São Paulo está localizada no Planalto Atlântico com uma área de aproximadamente 8.000 km². Apresenta uma topografia dominada por colinas com altitudes que variam de 650 a 1200m. Essa área possui ao Sul como limite as escarpas da Serra do Mar e da Serra de Paranapiacaba. A área está representada na figura 8 com todos os acidentes geográficos que a limitam.

A área correspondente ao sítio urbano e arredores, com 5000 km² de extensão denomina-se Planalto Paulistano, aqui as altitudes variam de 715 a 900m. O relevo nessa região apresenta-se suavizado com morros e espigões de modesta altura e ao redor, as unidades topográficas giram em torno de 1100m de altitude.

As mais importantes formações serranas do Planalto Paulistano são as Serras da Cantareira, ao Norte, as de Taxaquara e Itaquí, a Oeste, de Itapeti, a Nordeste. O morro do Jaraguá na Serra da Cantareira atinge altitudes de 1100m a 1250m. O Centro Norte é dominado por bacia de origem tectônica em torno da qual formaram-se as planícies. Essa região é drenada pela Bacia do Tietê que corta a região de Leste para Oeste e tem como seus dois principais afluentes da margem esquerda o rio Pinheiros e o Tamanduateí.

Ao longo desses rios ficam as várzeas com altitudes entre 720 a 725m, ladeadas por terraços com altitudes entre 725 a 735m e, mais acima, ficam as colinas atingindo 750m. No interflúvio dos rios Tietê e Pinheiros encontram-se altitudes superiores a 800m, de forma que os vales dos rios formam os corredores topográficos na região de São Paulo. (49)

Ao longo das planícies se instalaram numerosas indústrias atraídas pelo bom preço dos terrenos e pela rede hidrográfica ali existente; posteriormente foram aí construídas residências e importantes vias de acesso.

O tipo de relevo, caracterizado por corredores topográficos é de

importância fundamental para o estudo do comportamento da circulação atmosférica da região.

5 - LOCALIZAÇÃO DE ESTAÇÕES E PERÍODO DE AMOSTRAGEM

5.1 - DETERMINAÇÃO DOS LOCAIS DE AMOSTRAGEM

Baseado nos parâmetros expostos, que influenciam na formação e ocorrência de oxidantes fotoquímicos, foram levantados os pontos mínimos necessários ao monitoramento da GSP.

Foram definidos três eixos, prováveis caminhos de ozônio e precursores, apoiados em três levantamentos de dados disponíveis até o momento:

- 1 - Distribuição de fontes móveis e fixas de poluentes primários.
- 2 - Topografia da região.
- 3 - Frequência de vento.

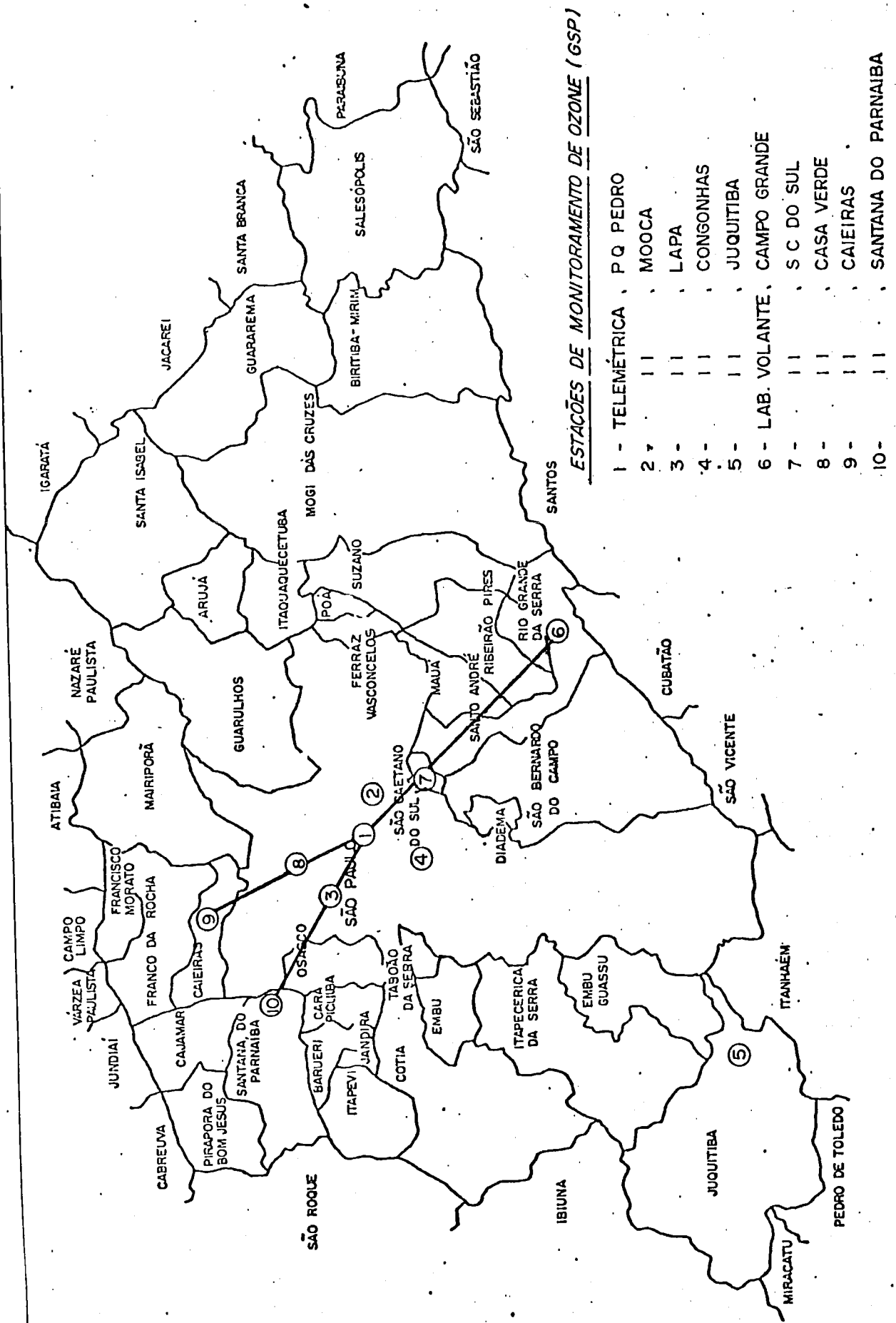
Os três eixos são centralizados na região central da cidade de São Paulo (maior densidade de emissão) e assume um formato de Y (ver figura 9). O eixo principal tem o sentido São Paulo - ABC, onde são observadas as maiores concentrações de fontes de emissão da GSP. Seguindo a direção dos ventos dominantes, partindo do ABC e passando pelo centro, definimos o segundo eixo, dirigido para a região de Caieiras e Franco da Rocha. O terceiro eixo acompanha o vale do Tietê.

Foi definido, também, que cada eixo deveria ter, no mínimo dois pontos de amostragem.

Por conseguinte, deveremos ter no total sete pontos (ver figura 9) ; os demais três pontos não integrados a qualquer eixo fazem parte da rede telemétrica) um no monitoramento do centro e os demais distribuídos do seguinte modo:

Eixo 1 : São Caetano do Sul e Campo Grande.

A estação em Campo Grande deve monitorar a massa de ar que entra na região proposta ao estudo.



ESTACIONES DE MONITORAMENTO DE OZONE (GSP)

- 1 - TELEMÉTRICA , P Q PEDRO
- 2 - MOOCA
- 3 - LAPA
- 4 - CONGONHAS
- 5 - JUQUITIBA
- 6 - LAB. VOLANTE, CAMPO GRANDE
- 7 - S C DO SUL
- 8 - CASA VERDE
- 9 - CAIEIRAS
- 10 - SANTANA DO PARNAIBA

Fig. 9

Eixo 2 : Casa Verde (Alta) e Caieiras.
Eixo 3 : Lapa (Baixa) e Santana do Parnaíba.

Com essa distribuição das estações, admitimos monitorar ozônio a distância de 5 até 40 Km das principais fontes de emissão dos precursores (Centro - Casa Verde ou Lapa ~ 5 Km; Santo André - Caieiras ou Santana do Parnaíba ~ 40 Km), que estaria de acordo com o estudo efetuado sobre transporte de oxidantes e o levantamento de frequência e velocidade do vento medido na GSP.

Admitindo que, ao início da amostragem, apenas a estação do Parque D. Pedro da rede telemétrica esteja monitorando ozônio, a localização preliminar dos laboratórios volantes deverá ser em Caieiras e Santana do Parnaíba.

Caso não se tenha, na ocasião, nenhuma estação da rede telemétrica monitorando o ozônio, os laboratórios volantes deverão operar no centro (Parque D. Pedro) e em Campo Grande.

A sequência de operação dos laboratórios volantes propostas é a seguinte:

- 1 - Centro e Campo Grande
- 2 - " e S. C. do Sul
- 3 - " e Casa Verde
- 4 - " e Lapa
- 5 - " e Caieiras
- 6 - " e Santana do Parnaíba

O objetivo é se manter um ponto de referência (Centro - Parque D. Pedro) durante a pesquisa, para com isso se poder comparar cada local monitorado com esse ponto, contornando-se desse modo o fato de locais diferentes serem monitorados em meses diferentes.

A estação de Campo Grande poderá operar um período maior em função dos dados obtidos.

Caso a estação do Centro, pertencente à rede telemétrica entre em funcionamento no decorrer da pesquisa, os pontos equidistantes ao centro situados na parte superior do Y, passarão a ser monitorados simultaneamente pelos LV.

Qualquer outra opção de monitoramento será vista em função da disponibilidade das estações telemétricas citadas neste estudo e dos resultados obtidos nas primeiras amostragens.

5.2 - DESCRIÇÃO DOS LOCAIS DE AMOSTRAGEM

Ao longo do rio Tamandateí foram instaladas, à margem direita, a estação da Moóca e à margem esquerda a estação do Parque D. Pedro II e São Caetano do Sul. A estação da Moóca encontra-se em colinas cujas altitudes variam entre 740 e 745 m. A do Parque D. Pedro II e a da Lapa localiza-se nos terraços com altitudes entre 725 e 735 m.

A estação do Aeroporto de Congonhas foi localizada no interflúvio dos rios Pinheiros e Tamandateí e encontra-se numa área de colinas com uma altitude de 780 a 800 m. À margem direita do rio Tietê ficará a estação da Casa Verde e à margem esquerda a da Lapa e a de Santana do Parnaíba.

Fora da área dos vales do Tietê e Tamandateí foram instaladas as estações de Campo Grande no Município de Santo André e a de Caieiras (no Município de Caieiras).

O Município de Caieiras está localizado em uma faixa de relevo acidentado onde ocorrem altitudes variáveis de 850 a 1100 m. A estação foi localizada às margens do Rio Juqueri, numa região de planície, ao Norte da região serrana.

A partir do Município de São Paulo desenvolve-se para Sul e Sudeste até as ramificações da Serra do Mar um peneplano que sobe até a cota de 840 m descendo a seguir até 800 m nas proximidades da Serra do Mar⁽⁵⁰⁾. Nessa região situa-se o Município de Santo André. A estação meteorológica foi também localizada em uma região de planície ao Sul dessa área serrana a ao norte da Serra de Paranapiacaba.

5.3 - PERÍODO DE AMOSTRAGEM

Teve-se por finalidade determinar um período de amostragem tal , que permitisse comparações entre as séries de dados de O₃ obtidas na atmosfera de São Paulo.

Utilizou-se então resultados observados em amostragens anteriores, como orientação quanto à valores médios, desvios padrões e varia bilidade das principais medidas devido à localização da estação amostradora.

Os dados utilizados referem-se à máximas concentrações diárias de 1 hora ocorridas em São Caetano do Sul e Tatuapé no período de junho à setembro de 1977 e 1976 respectivamente.

A informação importante obtida desses dados foi a caracterização da distribuição lognormal como sendo a forma de distribuição das máximas concentrações de 1 hora de O₃ para os locais e períodos referidos acima. O teste utilizado nesta conclusão foi o de Lilliefors à 95% de confiança.

Para se calcular o tamanho da amostra utilizou-se a fórmula (1)⁽⁵¹⁾ que determina o tamanho de amostra para distribuições lognormais e impôs-se as seguintes condições:

- probabilidade fixada de 95% de confiança.
- diferença entre a média geométrica observada e real, não poden do exceder 10% da média geométrica observada.

$$n = \frac{z^2 S^2 N}{N \ln^2 (P+1) + z^2 S^2} \quad (1)$$

n = tamanho da amostra.

Z = desvio normal correspondente ao ponto superior da percentagem para específico nível de confiança. Para 95%, Z = 1,96.

S = desvio padrão geométrico.

N = tamanho da população.

P = fração da média geométrica observada que pode diferir da real média geométrica com probabilidade especificada.

Com base nos dados de O_3 obtidos no Tatuapé, período junho a sentembro de 1976 e nas condições expostas acima, chegou-se à conclusão que um período amostral de 48 dias seriam suficientes para se estudar o comportamento entre séries de concentrações de O_3 .

Mas para as condições de São Caetano do Sul, período junho a sentembro de 1977 seriam necessários 70 dias.

Achou-se então razoável admitir 60 dias ou seja, 2 meses como o período amostral mínimo necessário para determinar concentrações de O_3 .

A P E N D I C E

15 dos principais corredores de tráfego de São Paulo.

Corredores:

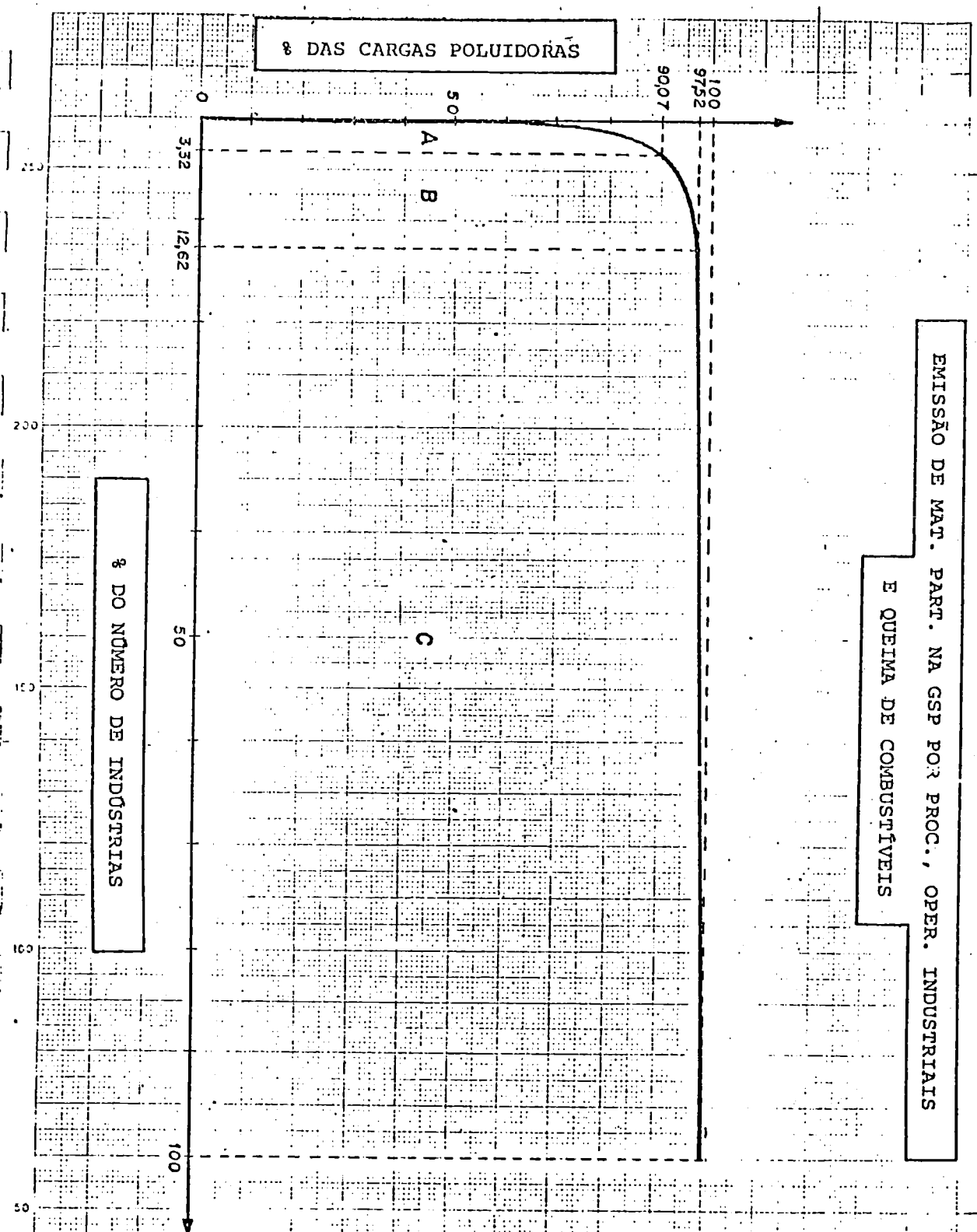
- 1 - Av. Eusébio Matoso, Av. Rebouças, Av. Consolação.
- 2 - Av. Francisco Matarazzo, Av. Gen. Olimpio da Silveira, Av. S. João
- 3 - Av. Brás Leme, Av. Rudge, Av. Rio Branco.
- 4 - Av. Santos Dumont, Av. Tiradentes, Av. Prestes Maia.
- 5 - Av. Cruzeiro do Sul, Av. do Estado (até Av. Sen. Queiroz).
- 6 - Av. Rangel Pestana, Av. Celso Garcia.
- 7 - Radial Leste, Av. Alcantara Machado.
- 8 - Av. D. Pedro I, Av. do Estado (até Sen. Queirós).
- 9 - Av. Jabaquara, Av. Domingos de Moraes, Av. Vergueiro, Av. Liberdade
- 10 - Av. Rubem Berta, Av. 23 de Maio.
- 11 - Av. Santo Amaro, Av. São Gabriel.
- 12 - Av. Cidade Jardim, Av. 9 de Julho.
- 13 - Av. Heitor Penteado, Av. Dr. Arnaldo, Av. Paulista.
- 14 - Elevado Costa e Silva, Interligação L-O.
- 15 - Rótula Central (rua Amaral Gurgel, Av. Duque de Caxias, rua Mauá
Av. do Estado e Interligação Leste - Oeste).

Total de Km - 268 Km

Volume equivalente de tráfego nas 15 rotas, no período março e outubro 1977. A pesquisa foi feita durante os cinco dias úteis da semana e usou-se como critério o maior valor de um dos trechos no sentido bairro centro.

Corredor	VE-pico da manhã		VE- pico da tarde		VE - fora do pico		TOTAL Março e Outubro
	Março	Outubro	Março	Outubro	Março	Outubro	
1	3502	3743	3992	4675			
2			3348	3813	3347	3367	
3	4662	4688	2328	2989	2891	3561	21119
4	7263	6183	4382	3744	3988	4420	29980
5	4669	5135	2569	3223	3443	4759	23798
6	4486	4939	4172	4837	4408	5102	27044
7	10663	10216	6251	6483	6336	6865	46814
8	5049	5686	4542	5246	4974	5175	30672
9	4023	4099	4410	2875	3401	3591	22399
10	9726	9425	6173	7333	5659	6360	44675
11	3163	3396	2842	3469	2763	2563	18196
12	5037	5970	3446	5248	3869	4771	28341
13	3882	4268	3121	3994	3297	3384	21946
14	7124	7687	6731	8782	5972	7202	43498
15	6015	6180	6160	5915	5906	5907	36083

VE (volume equivalente) = autos + 3x caminhões + 4x ônibus



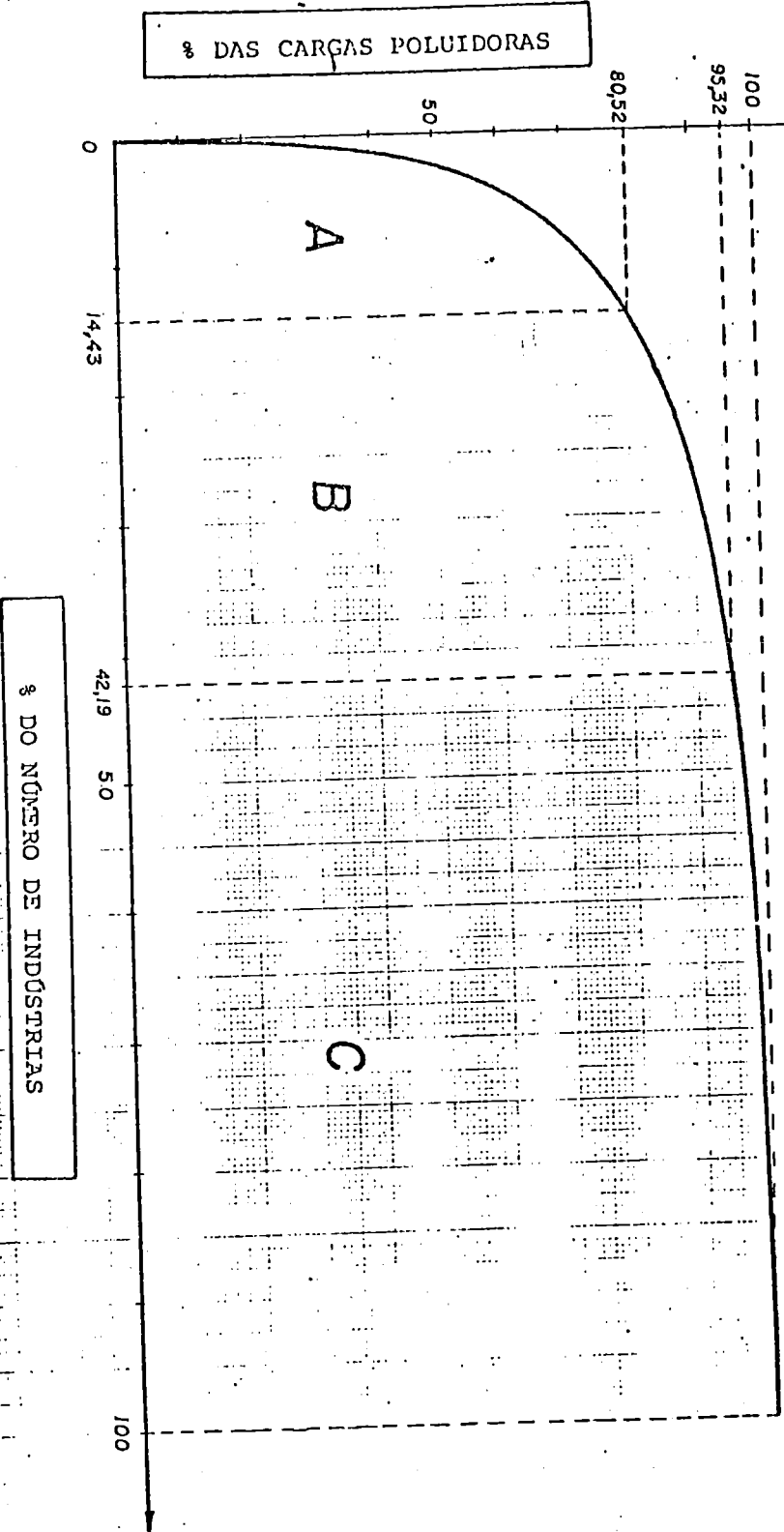
% DAS CARGAS POLUIDORAS

% DO NÚMERO DE INDÚSTRIAS

EMISSÃO DE MAT. PART. NA GSP POR PROC., OPER. INDUSTRIAIS E QUEIMA DE COMBUSTÍVEIS

	A	B	C	TOTAIS
Nº DE INDÚSTRIAS	69	193	1.813	2.075
%	3,32	9,30	87,38	100
EMISSÃO (TON/DIA)	384,44	31,80	10,56	426,80
%	90,07	7,45	2,48	100

EMISSÃO DE OX. ENXOFRE NA GSP POR PROC. E OPER. INDUSTRIAIS
E QUEIMA DE COMBUSTÍVEIS



% DAS CARGAS POLUIDORAS

% DO NÚMERO DE INDÚSTRIAS

	A	B	C	TOTAIS
Nº DE INDÚSTRIAS	208	400	833	1441
%	14,43	27,76	57,81	100
EMISSÃO (TCN/DIA)	443,01	81,42	25,75	550,18
%	80,52	14,80	4,68	100

- BIBLIOGRAFIA

- 1) - Hanst, P.L. "Noxious Trace Gases in the air - Photochemical Smog Part I". Chemistry 51 (1), 8 - 15 (1978)
- 2) - Hanst, P.L. "Noxious Trace Gases in the air - Halogenated Pollutants Part II". Chemistry 51 (2), 6 - 12 (1978)
- 3) - Air Quality Criteria for ozone and other Photochemical Oxidants - EPA 600/8 - 78-004 April - 1978
- 4) - Marshall, E. "EPA Smog Standard Attacked by Industry, Science Advisers". Science 202, 949 (1978)
- 5) - Smog's Not Bad, EPA Decides. Science 203, 529 (1979)
- 6) - Photochemical Oxidants; Measurement of Ozone in the atmosphere; Requirements for preparation, adoption and Submittal of Implementation Plans - Federal Register USA- Thursday June 22, 1978 Part II
- 7) - National Air Quality and Emissions Trends Report, 1976 - EPA - 450/1 - 77 - 002. December 1977
- 8) - Trijonis J., Peng T., Mac Rae G. e Lees L. "Oxidant and Precursor Trends in the Metropolitan Los Angeles Region" Atm Env. 12, 1413 - 1420 (1978)
- 9) - Cost and Economic Impact Assessment for Alternative Levels of the National Ambient Air Quality Standard for Ozone (1 - 14) - Economic Analysis Branch - EPA - 1978
- 10) - Gotz, F.W.P. "Ozone in the Atmosphere". in Compendium of Meteorology, Malone, T.F. (ed) Boston, American Meteorology Association, 1951, PP 275 - 291 cf " Air Quality Criteria for Photochemical Oxidants". March 1970, PP 4 -1

- 11) - E.R. Reiter and V. A. Mohnen, "International Conference on Oxidants, 1976 - Analysis of evidence and Viewpoints Part III. The Issue of Stratospheric Ozone Intrusion " EPA - 600/3 - 77 - 115, december, 1977 - cf "B. Dimitriades and A.P. Altshuller; APCA; 28 (03), 207 (1978)
- 12) - R. K. Fankhauser. "Ozone Levels in the Vicinity of 33 cities": APCA; 26, (08), 771 (1976)
- 13) - The National Research Council. Ozone and Other Photochemical Oxidants. Washington, D. C., National Academy of Sciences 1976 (cf - 3)
- 14) - Leighton, P. A. Photochemistry of Air Pollution New York, Academic Press, Inc. 1961
- 15) - Altshuller, A. P., and J. J. Bufalini. "Photochemical Aspects of Air Pollution. A review - Photochem". Photobiol. 4, 97 (1965)
- 16) - Altshuller, A. P., and J. J. Bufalini. "Photochemical aspects of air Pollution: A review". Environ Sci. Technol. 5 (1), 39 (1971)
- 17) - Air Pollution - Henry C. Perkins - International Student Edition pg 86 - Mc Graw-Hill, Inc - 1974
- 18) - Stephens, E. R. "Chemistry of atmospheric Oxidants" - J. Air Pollution Control Assoc. 19, PP 181 - 185 (1968)- (cf - 7)
- 19) - Stedman, D. H., F. D. Norvis, E. E. Daley, H. Niki, and B. Weinstock. "The role of OH radicals in Photochemical Smog Reactions" Paper presented at 160 th National Meeting of American Chemical Society, Chicago, September 1970 (cf - 3)

- 20) - Heicklen, J. K. Westberg, and N. Cohen. Center for air Environmental Studies. Pennsylvania State Univ, University Park, Pa. Publication n^o 115 - 69 - 1969 (cf -3)
- 21) - Hendry, D. G. and R. A. Kenley. "Generation of peroxy radicals from pernitrites ($\text{RO}_2 \text{NO}_2$). Decomposition of peracylnitrates". J. Amer. Chem. Soc. 99, 3198 (1977) (cf - 3)
- 22) - Pate, C. T., R. Atkinson, and J. N. Pitts, Jr. " Rate Constants for the gas phase reaction of peroxyacetyl nitrate With Selected atmospheric constituents". J. Environ Sci. Eng. A 11 (1), 19 (1976) (cf - 3)
- 23) - Levine, S. W., W. M. Uselman, W. H. Chan, J. G. Calvert, and J. H. Shaw. "The Kinetics and Mechanism of the $\text{HO}_2\text{-NO}_2$ reactions: the Significance of peroxy nitric acid formation in Photochemical Smog" Chem-Phys. Letters, 48, 528-535 (1977) (cf-3)
- 24) - Niki, H., P. D. Maker, C. M. Savage, and L.P. Breitenbach. "Fourier Transform IR Spectroscopic Observation of pernitric acid formed Via $\text{HO}_2 + \text{NO}_2 \longrightarrow \text{HOONO}_2$ ". Chem-Phys. Letters. 45 , 564 - 566 (1977) (cf -3)
- 25) - Graham, R. A., A. M. Winer, and J. N. Pitts, Jr. " Temperature dependence of the unimolecular decomposition of pernitric acid and its atmospheric implications". Chem-Phys. Letters, 51 (2), 215 - 220 (1977) (cf - 3)
- 26) - Cox, R. A., R. G. Dewent, and A. J. L. Hutton. "The Significance of peroxy nitric acid in the atmospheric Chemistry of the nitrogen oxides". Nature (In press). (cf -3)
- 27) - Simonaitis, R., and J. Heicklen. "The temperature Dependence of the Reactions of HO_2 With NO and NO_2 ". Pennsylvania State University, Univ. Park, Pa. Ionospheric Research Scientific Report n^o 454 March 7, 1977 (cf -3)

- 28) - Jeffries, H. "Simulations of Air Pollution Control Strategies". Progress Reports. Prepared by Univ. of North Carolina, Depto. of. Environmental Protection Agency. Research Triangle Park, N. C., under Grant n^o 800916. May and October, 1976 (cf - 3)
- 29) - Bach, W. D. "Investigation of Ozone and Ozone Precursor Concentrations in Nonurban Locations in the Eastern United States. Phase II. Meteorological Analyses" U.S. Environmental Protection Agency. Research Triangle Park, N. C. Publication N. EPA - 450/3 - 74 - 034 A - 1975 (cf-3)
- 30) - D. J. Ball and R. E. Bernard " An Analysis of Photochemical Pollution Incidents in the Greater London Area" *Atm. Env.* 12 , 1391 (1978)
- 31) - J. C. Mosher, M. F. Brunelle et All, "The Distribution of Contaminants in the Los Angeles Basin, Resulting From Atmospheric Reactions and Transport" *APCA*; 20 (01), 35 (1970)
- 32) - I. S. A. Isaksen et All, "Ozone Generation Over Rural Areas" *Env. Sci. & Tech.* 12 (12), 1279 (1978)
- 33) - T. E. Graedel et All, "Urban Kinetic Chemical Calculations With Altered Source Conditions"; *Atm. Env.* 12, 1403 (1978)
- 34) - Thomas R. Karl, "Ozone Transport in the St Louis Area", *Atm. Env.*; 12, 1421 - 1432 (1978)
- 35) - R. A. Rubino et All, "Ozone Transport" *J. A. P. C. A.* 26, (10), 1972 (1976)
- 36) - Quon, J. E., and R. A. Wadden. Oxidants in the Urban Atmosphere. 11 EQ Proj. n^o 10,032, State of Illinois, Institute of Environmental Quality. Springfield, Ill. 1975 (cf - 3)

- 37) - Tiao, G.C., G. E. P. Box and J. Hamming. Analysis of Los Angeles Photochemical Smog data: A statistical overview. J. Air Pollut. Control Assoc. 25, 260-268, 1975 (cf-3)
- 38) - Altshuller, A.P. Evaluation of Oxidant results at CAMP sites in the United States. J. Air Pollut. Control Assoc. 25, 19 - 24, 1975
- 39) - Coffey, P.E., and W. N. Stassiuk. Urban Ozone: Its local and extraregional components. Paper presented at the 79th National Annual Meeting of AIChE, Houston, Texas, March 1975 (cf-3)
- 40) - Guidance for Air Quality Monitoring Network Design and instrument Siting. U.S. Environmental Protection Agency. Research Triangle Park, N.C. Guideline n^o 1.2 - 012.1975 (cf - 3)
- 41) - White et Al., " Formation and Transport of Secondary Air Pollutants: Ozone and Aerosols in the St. Louis Urban Plume" Science; 194, 187 - 189 (1976)
- 42) - Air Quality Criteria for Ozone and Other Photochemical Oxidants - EPA 600/8 - 78 - 004 April - 1978 Sect.3.2.2, PP 3-4
- 43) - G. S. Hawker and D. Iverach, " A Study of High Photochemical Pollution Days in Sydney, N. S. W." Atm. Env. 08, 597 - 608 (1974)
- 44) - Guicherit, R., and Dop H. V., - "Photochemical Production of Ozone in Western Europe (1971 - 1975) and Its Relation to Meteorology". Atmospheric Environment 4, 145 - 155 (1977)
- 45) - Harned, S.W. and Laufer, T. - "Photochemical (Oxidant) Air Pollution Summary Information" - NOAA Technical Memorandum NWS. FCST - 22 - 1977 - PP. 1-15

- 46) - Whelpdale, D. M., and Munn, R. E., - Global Sources, Sinks, and Transport of Air Pollution - " Air Pollution V. 1 PP. 289-323 (Stern, A. C., ed), Academic Press, Inc. "(1976), New York, S. Francisco, London

- 47) - A. J. Haagen - Smit, "Photochemistry and Smog" APCA, 13 (09), 444 - 446 (1963)

- 48) - Aziz A. Siddiqi and Frank L. Worley, Jr., " Urban and Industrial Air Pollution in Houston, Texas - I. Hydrocarbon" Atm. Env. 11, 131 - 143 (1977)

- 49) - Ab' Sâber, Aziz Nacib. Geomorfologia do Sítio Urbano de São Paulo. USP, São Paulo, 1957, P. 343

- 50) - Plano Urbanístico Básico. Prefeitura Municipal Grupo Executivo do Planejamento. São Paulo, P. 169

- 51) - Wayne E. Hale, " Sample Size Determination for the Log-Normal Distribution" Atm. Env. 06, 419 - 422 (1972)

Data Aquis.: 27-08-87

Indic.: DAMAR - Claudio Alessi

Livraison: Knox

Prço: Cr\$ 53,00

Data Tomba: