

## EPISÓDIOS DE CONCENTRAÇÕES DE ÓXIDOS NITROGENADOS NO<sub>x</sub> (NO+ NO<sub>2</sub>) NA CIDADE DE MACEIÓ EM FUNÇÃO DA EMISSÃO VEICULAR E VARIÁVEIS METEOROLÓGICAS

Cássia Monalisa dos Santos Silva <sup>1</sup>  
Wagner Sobrinho Rezende <sup>2</sup>

### INTRODUÇÃO

As diversas atividades antrópicas vêm alterando significativamente a temperatura local e regional de diversas áreas do globo. Tais alterações proporcionam a criação de possíveis cenários com impactos ambientais a curto, médio e longo prazo pela comunidade científica.

As fontes de poluição do ar podem ser compreendidas como naturais ou antropogênicas. Quando naturais são emitidas por vulcões, por materiais em decomposição em forma de metano e outros. Mas quando são antropogênicas seus tipos de fontes são diversos, como estacionárias ou fixas, fontes móveis, fontes em área e fontes pontuais.

No Brasil as principais fontes de emissões são veiculares, industriais e queima de biomassa. Dando ênfase a fontes móveis notasse que dentre os principais poluentes emitidos por veículos automotores estão o monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (HC), óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>), óxidos de enxofre (SO<sub>x</sub>), aldeídos e materiais particulados como fuligem, poeira, metal, etc.

O óxido de nitrogênio (NO<sub>x</sub>) é um composto formado pela soma do monóxido e dióxido de nitrogênio (NO+NO<sub>2</sub>). São gases produtos da exaustão de queima de combustíveis fósseis, constituindo-se principalmente de NO, ou seja, cerca de 90% do total do NO<sub>x</sub> emitido, que posteriormente em escala que pode levar minutos a horas vem a se oxidar em NO<sub>2</sub> (CETESB, 2007). Por se tratar de gases, sempre oscilam em um espaço de tempo relativamente curto, as medições são bem complicadas de serem obtidas e as concentrações podem ser altas ou baixas dependendo da distância e do tipo de emissão e sua relação com a saúde do homem é extremamente importante dependendo do tempo de exposição e do tipo de poluente que o mesmo estiver exposto.

Contudo, este trabalho tem por finalidade observar à relação dos compostos nitrogenados e as variáveis meteorológicas em dois dias específicos, além de enfatizar a influência direta ou indireta que a fonte de emissão tem para o aumento ou a redução das concentrações de NO e NO<sub>2</sub>.

### METODOLOGIA

A observação foi realizada dentro de uma área de Mata Atlântica secundária na sede do Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e Recursos Naturais Renováveis – IBAMA na cidade de Maceió, Alagoas, no período de 20 de abril a 20 de maio de 2011. O município Maceioense está localizado no litoral do Nordeste Brasileiro, entre as coordenadas 9° 39'57" S e 35°45'07" W, no Estado de Alagoas. Às margens do oceano Atlântico e do Complexo Estuarino Lagunar Mundaú – Manguaba – (CELM) a cidade de Maceió abrange uma área de 503.069 km<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Graduada em Geografia Bacharelado e Mestre em Meteorologia pela Universidade Federal de Alagoas-UFAL, atualmente Doutoranda em Geografia pela Universidade de Brasília-UnB e Docente da Universidade Estadual de Goiás [cassia.silva@ueg.br](mailto:cassia.silva@ueg.br);

<sup>2</sup>Graduando do Curso superior de Tecnologia em Mineração da Universidade Estadual de Goiás -UEG, [wagnersobrinho23@gmail.com](mailto:wagnersobrinho23@gmail.com);

possuindo uma população de 932.748 habitantes, segundo Censo Oficial do ano de 2010 com estimativa de 943.110 hab. em 2011 (IBGE, 2010).

O monitoramento dos parâmetros químicos e físicos foi mensurado com frequência a cada 10 minutos. A medição das concentrações de óxido de nitrogênio ocorreu de forma contínua, por um analisador NITROGEN OXIDE ANALISER 200A (Teledyne – API, EUA), pelo método de quimiluminescência.

Para o monitoramento das variáveis meteorológicas foi utilizada uma estação automática da VantagePro2 Davis. Os dados eram transmitidos via Wireless para uma console (receptor), que por sua vez, eram acumulados em um Datalogger interno e, posteriormente transferidos para um computador via cabo elétrico.

Foi realizado registro a cada 10 minutos dos níveis de concentração de NO, NO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub>, porém, para melhor análise foram realizadas tabelas com médias horárias. Posteriormente foi feita a variância pela equação  $S^2 = \frac{\sum (x_i - \text{Média})^2}{(n-1)}$  para poder calcular o desvio padrão a cada hora. O desvio padrão foi realizado para demonstrar dispersão estatística horária das concentrações, o mesmo calculado através da seguinte expressão:  $\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \text{Média})^2}{(n-1)}}$ . A partir dessas equações foram gerados gráficos utilizando o software Origin versão 8.5.

Para o estudo de caso foram necessários dois dias distintos (um dia durante a semana e um dia durante o final de semana), esses dias foram escolhidos por alguns motivos em específico respectivamente, o primeiro por apresentar maiores níveis de concentrações e alto fluxo veicular e o segundo por apresentar menores níveis de concentrações e pouco fluxo veicular. Dessa forma, foi realizado desvios das dispersões horariamente, além de analisar o comportamento das variáveis em função dos compostos NO e NO<sub>2</sub>. Ainda assim, para explicar melhor o que pôde definir esses dias como os mais e menos poluído foi necessário realizar uma contagem de veículos que transitava em proximidades da área de estudo.

Para a contagem de veículos foram feitas duas contagens através de um medidor em dois dias distintos uma durante a semana vista na tabela 16 e a outra ao final de semana demonstrada na tabela 17, logo em seguida, foi realizada média horária dos dados coletados, esses dados foram tabelados e relacionados com dados informados pela Secretaria Municipal de Transporte e Trânsito – SMTT. Com os resultados dos dados individuais, foram realizados estudos, relacionando as concentrações, as variáveis meteorológicas e os resultados da média horária do número de veículos que transitam em proximidades da área de estudo, tendo como razão obterem os resultados e gerar perspectivas a respeito.

## DESENVOLVIMENTO

De acordo com (Teixeira, 2010), o estudo das reações químicas da atmosfera é relativamente complexo. Uma das dificuldades é a redução das concentrações que muitos compostos apresentam, baixa o suficiente para realização de sua medição e monitoramento, mas alta o suficiente para reagir entre si de modo a alterar a composição química natural do ar.

A atmosfera da terra tem uma composição diferente quando comparada com a de 3,5 bilhões de anos atrás. Segundo (Teixeira et. al., 2010) a atmosfera tem em sua composição química nitrogênio, oxigênio e outros vários tipos de gases nobres que permanecem estáveis ao longo de um determinado tempo. A formação dos gases é através de processos químicos na parte interna da própria atmosfera, atividade biológica, vulcânica, exalação, decaimento radioativo, atividades industriais e humanas.

O conceito de poluição atmosférica engloba uma gama de atividades, fenômenos e substâncias que contribuem para o desequilíbrio e a deterioração da qualidade natural da atmosfera, afirma (Dallarosa, 2005). Sendo assim, a poluição do ar pode ser definida como resultado das características físicas, químicas e biológicas normais da atmosfera de forma a

causar danos à sociedade e ao meio ambiente. Dentre as propriedades citadas, as características físicas e químicas são essenciais para compreender o processo de formação da poluição. Na área física envolvem fenômenos dinâmicos, como movimento e dispersão atmosférica, difusão turbulenta e redução das concentrações dos poluentes por diluição (TEIXEIRA et. al., 2010).

Contudo, as transformações químicas, compreendem as mais diversas reações, como oxidações catalíticas, processos fotoquímicos, reações ácido-base, etc, todos envolvendo os mais diversos compostos químicos presentes no meio (ALTWICKER et al, 1999).

No Brasil as emissões são advindas principalmente de veículos, indústrias e queima de biomassa. Nas décadas de 70 e 80, observou-se a partir de estimativas em inventários de emissão que as fontes móveis-veículos tinham impacto significativo na emissão de poluentes nas regiões metropolitanas (CETESB, 2006).

Entre as 1,1 mil cidades avaliadas no mundo, a situação mais crítica é a do Rio de Janeiro, na 144ª colocação entre as mais poluídas, superando Istambul, Tijuana, Seul e Dar Al Salaam, por cada metro cúbico de ar, foram encontradas uma taxa de 64 microgramas de poluição. Porém, a Organização Nacional da Saúde - OMS, declara que o ideal seria uma taxa de apenas 20 por metros cúbicos de ar. Essas micropartículas, uma vez no pulmão, pode passar ao sangue e causar asma, câncer e doenças cardíacas. Uma parcela do interior paulista ainda seria considerada como o 204ª local mais poluído, rivalizando com Chennai, na China. Mas grande parte do interior paulista tem uma taxa de poluição perto do que pede a Organização Nacional da Saúde – OMS (WHO, 2005).

A região metropolitana de São Paulo vem na 268ª posição no mundo, com uma taxa de 38 microgramas por metro cúbico. A taxa é quase duas vezes superior aos níveis recomendados pela OMS, mas está na mesma posição que Paris e Buenos Aires São Paulo ainda é mais poluído que Caracas e Roma. Um paulistano respira quatro vezes mais partículas de poluição que alguém em Ottawa, Dublin ou na Finlândia. A partir dessa afirmação surgem programas de incentivo para melhoria de manutenção dos veículos de motores ciclos Otto e diesel proporcionando a redução da emissão desses poluentes (WHO, 2005). Além desse programa de incentivo para melhoria de manutenção, existiram alguns programas de apoio governamental para diminuição das emissões desses poluentes, o Programa Nacional do Álcool - (*PRO-ÁLCOOL*) e o Programa de Controle de Poluição por Veículos Automotores - (*PROCONVE*), respectivamente, o primeiro foi criado pelo governo brasileiro em 14 de novembro de 1975 (decreto nº 76.5930) e visava à substituição dos combustíveis derivados do petróleo para o álcool e o segundo determinava os limites para os níveis de emissão de poluentes para os veículos automotores (CETESB, 2010).

Segundo a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB, 2005), os poluentes atmosféricos são classificados em duas categorias: poluentes primários e poluentes secundários. Os poluentes primários são os contaminantes emitidos diretamente no ambiente e os poluentes secundários são resultados das reações dos poluentes primários na atmosfera. Para esta pesquisa será enfatizado apenas os óxidos de nitrogênio (poluente primário e secundário) (CETESB, 2005).

Os óxidos de nitrogênio  $\text{NO}_x$ , em especial o dióxido de nitrogênio  $\text{NO}_2$ , são emitidos a partir da queima de combustíveis fósseis a altas temperaturas, constituindo-se principalmente de NO, cerca de 90% do total do  $\text{NO}_x$  emitido, que vem a se oxidar em  $\text{NO}_2$ , afirma (SILVA JÚNIOR, 2009).

O gás mais abundante na atmosfera é o nitrogênio molecular ( $\text{N}_2$ ), mas são as várias outras formas de compostos nitrogenados que se encontram na atmosfera que participam de importantes ciclos químicos, mesmo que esses componentes existam apenas como traçadores (da ordem de ppbv) ou ultratraçadores (da ordem de pptv). Durante o processo de combustão o nitrogênio do ar ou contido no combustível é convertido em vários poluentes que provém desse

composto. Essas espécies poluentes formadas dependem principalmente da temperatura e da relação combustível/oxigênio na zona de combustão (FILHO, 1989).

Segundo W.C.Jr. Gardiner (1999), essa formação do  $\text{NO}_2$  tende a ocorrer na região onde existe rápido resfriamento, tais como na região da mistura de gases quentes de combustão da entrada do ar. De acordo com (IRIBARNE.; CHO, 1980) o  $\text{NO}_2$  tem um papel fundamental na fotoquímica da poluição do ar. Sua quantidade e distribuição são de significância direta para a qualidade do ar e atua indiretamente como precursor do ozônio ( $\text{O}_3$ ).

O monóxido de nitrogênio é um forte oxidante que reage no ar para formar o corrosivo ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) e os nitratos orgânicos tóxicos. O mesmo desempenha um papel importante na atmosfera com reações que produzem ozônio ( $\text{O}_3$ ), dando origem ao Smog (fumaça + neblina) fotoquímico. Esse termo pode ser concluído como (poluição atmosférica derivada de emissões de veículos de combustão interna e fumos industriais que reagem na atmosfera com a luz solar para formar poluentes secundários que por sua vez se combinam com as emissões primárias), nesse caso, o  $\text{NO}_2$  absorve energia do sol ( $h\nu$ ) e produz espécies ativas (\*) ( $\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO}_2^*$ )(SHIMAZAKI, 1985). Uma vez que o dióxido de nitrogênio é um poluente relacionado com o tráfego, as emissões são geralmente mais elevadas nas zonas urbanas (Saldiva et.al., 1994); (CETESB, 2007).

A média anual das concentrações de dióxido de nitrogênio ( $\text{NO}_2$ ) em áreas urbanas esta geralmente no intervalo de 10 a 45 ppbv de ar, e é menor nas zonas rurais. Geralmente os níveis variam consideravelmente ao longo do dia, com picos ocorrendo duas vezes por dia como uma consequência da hora de fluxo veicular, principalmente veículos movidos a diesel, (CETESB, 2010). Os veículos contribuem com, aproximadamente 60% de monóxido de carbono (CO), 50% de óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ), 40% dos compostos orgânicos (HC) e material particulado (MP), (USEPA, 1998).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para análise de estudo de caso foram selecionados dois dias em especial (05/05/2011 quinta-feira e 08/05/2011 domingo). Inicialmente foi analisado os dados do dia 05/05/2011, onde o valor máximo da média horária de concentração de NO ocorreu às 18:00 horas com 58ppbv e desvio padrão de 29ppbv, enquanto que o mínimo ocorre as 08:00 horas com 2,6 ppbv e desvio padrão de 0ppbv. Observa-se que no período noturno obteve maior concentração, duas vertentes podem explicar essa situação, a primeira, por se tratar de um horário de grande fluxo de veículos pesados, pois se pode deduzir que nesse horário, boa parte do expediente de trabalho de muitas pessoas chega ao fim e os mesmos tendem a se locomover para suas residências. Essa é uma via de acesso para diversos bairros da cidade de Maceió, tendo como consequência nesse período constante engarrafamento.

Com base em relatórios da (CETESB, 2006) e dados coletados pela mesma fonte, o monóxido de nitrogênio (NO) é um poluente que não possui padrão legal de qualidade e sua maior parte é originada de veículos movidos a diesel. Porém é muito importante no ciclo fotoquímico do ozônio ( $\text{O}_3$ ).

Segundo a (CETESB,2008) os veículos pesados são responsáveis por 67,2% do  $\text{NO}_x$  emitido na atmosfera. Quando relacionado com os dados de concentração de monóxido de nitrogênio verificado em resultados anteriores, notasse a influência que o fluxo de veículos tem durante todo o dia e em horários onde o fluxo está mais acentuado.

Os dois horários de maior influência da emissão dos veículos pesados são no início da manhã as 07:00 horas e ao final da tarde as 18:00 horas, onde tem-se dois picos bem definidos e bem relacionados aos níveis de concentração do (NO).

Nos veículos leves o número é bem elevado quando comparado ao número de veículos pesados. Seu pico ocorre no período da noite as 18:00 horas com uma quantidade de 9.000

veículos transitando por hora, já pela manhã as 08:00 horas seu número chega a 6.000 veículos por hora.

Para o  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO} + \text{NO}_2$ ) os veículos leves não apresentam grande relevância, pois segundo a CETESB, (2008) os níveis de emissão são considerados baixos, chegando a 13,3% de  $\text{NO}_x$  emitido, sua maior participação é a produção do monóxido de carbono (CO) com 75,6% e compostos orgânicos (HC) com 56,6%.

Outro fator que condiciona essa situação segundo (LEDBETTER, J. O 1972) é que no período em que se tem alta umidade esses compostos tendem a se acumular devido às baixas temperaturas e ausência de radiação solar.

Além disso, a baixa velocidade do vento também pode influenciar nesse acúmulo, e nesse período (abril-maio) ao qual foi realizado o estudo a velocidade tende a ser mais baixa. Essa baixa velocidade não permitiu a dispersão desse material para outras áreas, para esse dia o registro da média da velocidade foi de 2,73 m/s e para o intervalo onde foi registrado o pico máximo às 18:00 horas a velocidade apresentada foi de 4,1 m/s, e declina mais durante a noite, proporcionando ainda mais o acúmulo desses poluentes.

O comportamento dessas emissões no dia 05/05/2011 onde seu nível máximo de concentração ocorreu as 14:00 e chegou a 14ppbv com desvio padrão de 2,31 ppbv, o mínimo desse dia ocorre as 09:00 horas com valor de 1,5ppbv e desvio padrão de 2ppbv. Esse aumento da concentração de  $\text{NO}_2$  no período noturno entre (17:00-19:00 horas) pode estar relacionado a ausência de radiação solar.

Porém, a diminuição da concentração do  $\text{NO}_2$ , no intervalo de 20:00 horas pode ser relacionado a reações fotoquímicas, por exemplo, reação com radicas para produzir ácido nítrico, que posteriormente pode sofrer remoção por deposição seca ou úmida ao longo da noite, FINLAYSON-PITTS E PITTS JR, (2000).

Para o dia 08/05/2011 o pico máximo medido pelo instrumento para esse dia ocorreu às 23:00 horas com o valor de 12,1 ppbv e seu desvio padrão de 0ppbv, o seu pico mínimo ocorre às 02:00 horas com valor de 0 ppbv e desvio padrão de 0ppbv. O dia 08/05/2011 obteve monóxido de nitrogênio (NO) abaixo do nível de concentração encontrado no dia (05/05/2011) onde consequentemente o fluxo foi relevante.

Durante os finais de semana os fluxos de veículos são menos expressivos o que ocasiona menos emissão de NO na atmosfera favorecendo a formação de ozônio ( $\text{O}_3$ ), uma vez que, o ozônio consome os óxidos nitrogenados. Como é visto na figura 29 o maior valor apresentado durante o final de semana ocorre as 09: 00 horas da manhã com 207 veículos pesados transitando por hora, sendo esse fluxo ainda mais negativo ao decorrer do dia.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Durante o estudo foi analisado que existe influência significativa da emissão veicular nos valores das concentrações NO e  $\text{NO}_2$ , essa diferença foi observada quando comparado os níveis de concentrações obtidos com o fluxo veicular no local de estudo. Durante a semana as concentrações obtiveram valores relativamente maiores essencialmente nos horários onde o fluxo de veículo era relevante, diferentemente dos finais de semana onde os níveis apresentaram valores baixos. A análise do NO revelou um máximo noturno de concentração de NO, relacionado com a diminuição da altura da Camada Limite Planetária - CLP indicando condições desfavoráveis à dispersão desse poluente durante a noite. Para o  $\text{NO}_2$  foi visível observar picos noturno devido o fim da atividade fotoquímica, porém, notasse que os valores relevantes que ocorrem no período diurno ocorrem em função de dois motivos, primeiro pela interação da formação desses óxidos devido aos resquírios químicos formadas no ciclo noturno do dia anterior e segundo aproximação da fonte de emissão e intensificação do fluxo de veículos automotores, principalmente os veículos do ciclo a diesel.

**Palavras-chave:** Atividade fotoquímica; ciclo a diesel, Óxidos nitrogenados, Concentrações.

## REFERÊNCIAS

- ALTWICKER, ER.; CANTER, L W.; CHA, S. CHUANG, K. T.; RAMACHANDRAN, G.; RAUFER, R. K.; REIST, P.C.; SANGER, A.R.; TURK, A WAGNER, C.P.. Environmental Engineer's Handbook. Boca Raton: CRCpressLLC. 1999 cap.05 (air Pollution).
- CETESB (2005) - Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo - 2006, Secretaria do Meio Ambiente, Série Relatórios – ISSN0103-4103, São Paulo.
- CETESB (2006) - Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo - 2007, Secretaria do Meio Ambiente, Série Relatórios – ISSN0103-4103, São Paulo.
- CETESB (2007) - Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo - 2008, Secretaria do Meio Ambiente, Série Relatórios – ISSN 0103-4103, São Paulo.
- CETESB (2008) - Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo - 2009, Secretaria do Meio Ambiente, Série Relatórios – ISSN 0103-4103, São Paulo.
- CETESB (2010) - Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo - 2011, Secretaria do Meio Ambiente, Série Relatórios – ISSN 0103-4103, São Paulo.
- DALLAROSA J.B. 2005 Estudo da Formação e dispersão de ozônio troposférico em áreas de atividades de processamento de carvão aplicando modelos numéricos em áreas de atividades de processamento de carvão. Mestrado em Sensoriamento Remoto- UFRGS.
- IRIBARNE, JV.; CHO, RH. Atmospheric Physics. Holland. D. Reidel Publishing Company. 1980. 212p.
- JÚNIOR, R.S.S. Sensibilidade na estimativa da concentração de poluentes fotoquímicos com a aplicação de diferentes parametrizações de Camada Limite Planetária utilizando o modelo de Qualidade do Ar WRF/Chem, Universidade de São Paulo – USP/IAG; São Paulo- SP, 2009
- FILHO, J.B.G Aspectos técnicos e econômicos do meio ambiente. São Paulo, 1989.
- FINLAYSON-PITTS, B.J., Pitts Jr., J.N., Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications, 2000, Academic Press, pgs, 265-266.
- GARDINER, W.C.Jr. Gas-phase combustion chemistry publisher: springer, 2nd ed. Edition (Dec 10 1999).
- LEDBETTER, V. J. O, DEKKER M. Air Pollution. Part A: Analysis., New York 1972. 1. Aufl., XII, 424 S.
- SALDIVA, P. Poluição do ar e saúde humana, 1994 Disponível em: <<http://www.ambiente.sp.gov.br/EA/adm/admarqs/PauloSaldiva.pdf>>. Acesso em: 13 junho 2019.
- SHIMAZAKI. T. Minor constituents in the atmosphere. Tokyo: Terra Scientific, 1985. 443p.
- USEPA, 1998. National air pollutant Emission Trends. 1990-1996, EPA-454/ R-98-008.
- WHO Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide. Global update 2005. World Health Organization.