

Apêndice A

Ozônio: um exemplo atual de poluente secundário

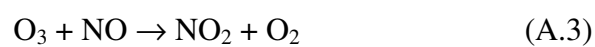
Apêndice A - Ozônio: um exemplo atual de poluente secundário.

O ozônio não é um poluente emitido diretamente pelas fontes, o que o caracteriza como um poluente secundário. Ele é formado na atmosfera através da reação entre os compostos orgânicos voláteis (COV's) e óxidos de nitrogênio (NO_x) em presença de luz solar. Estes últimos são os chamados poluentes primários ou precursores.

Os óxidos de nitrogênio, NO e NO₂, são principalmente lançados na atmosfera através de processos de combustão (veicular e industrial). Já os compostos orgânicos voláteis (COV's) são emitidos através de processos evaporativos, da queima incompleta de combustíveis automotivos e em processos industriais (CETESB, 2000).

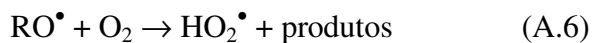
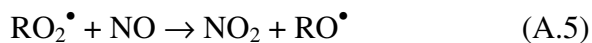
Segundo a CETESB (2002), as emissões veiculares desempenham hoje um importante papel de destaque no nível de poluição do ar na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP).

A formação do ozônio na troposfera inicia-se pela fotólise do NO₂, o produto desta reação, o NO, reage rapidamente com O₃ para regenerar o NO₂. (CETESB, 2000).



Desta maneira, o O₃ mantém-se num estado estacionário que depende da velocidade de fotólise do NO₂ e da razão [NO₂]/[NO]. Assim, se nenhum outro processo convertesse NO em NO₂, a concentração de ozônio não aumentaria significativamente. No entanto, na presença dos compostos orgânicos voláteis, as concentrações de ozônio aumentam uma vez que NO é convertido a NO₂, via formação de radicais. A velocidade de formação do ozônio depende da quantidade e da reatividade de cada um desses compostos. Muitas são as reações químicas envolvendo os COV's presentes na atmosfera, sendo o mecanismo principal representado resumidamente pelas reações a seguir (CETESB, 2000):





Os compostos orgânicos reagem com os radicais $\bullet\text{OH}$ ou sofrem fotólise para formar peróxi radicais (RO_2^\bullet) que posteriormente reagem com NO formando NO_2 (CETESB, 2000).

Observa-se pelas equações (A.4) a (A.6) que o ciclo fotoquímico inicia-se com a conversão de NO a NO_2 (equação A.5) pela reação com o COV já com radical livre (equação A.4). No decorrer do dia, conforme a intensidade da radiação solar aumenta, a fotólise do NO_2 e, conseqüentemente, a concentração de O_3 no sistema aumenta (equações (A.1) e (A.2)). A diminuição na concentração de NO_2 somente ocorre após todo NO ter sido consumido (CETESB, 2000).

Além da complexidade do sistema de reações químicas, fatores meteorológicos e topográficos fazem com que os gases precursores emitidos sejam transportados a vários locais, às vezes distantes das fontes, resultando em níveis altos de ozônio em locais distintos da área onde ocorreram as emissões.

Segundo a literatura (Kley et al., 1999 e Fowler et al., 1999 em CETESB, 2000), a formação de ozônio ocorre também, com menor velocidade de reação, devido à oxidação do monóxido de carbono (CO) na presença de óxidos de nitrogênio.

A figura A.1 mostra as diversas isopleias (curvas de mesma concentração) de O_3 . Pode-se observar que para reduzir a concentração de ozônio na atmosfera pode-se optar por alguns caminhos. Todos os caminhos seguem o sentido indicado na figura A.1a. Para exemplificar, são ilustrados na figura A.1b alguns destes caminhos.

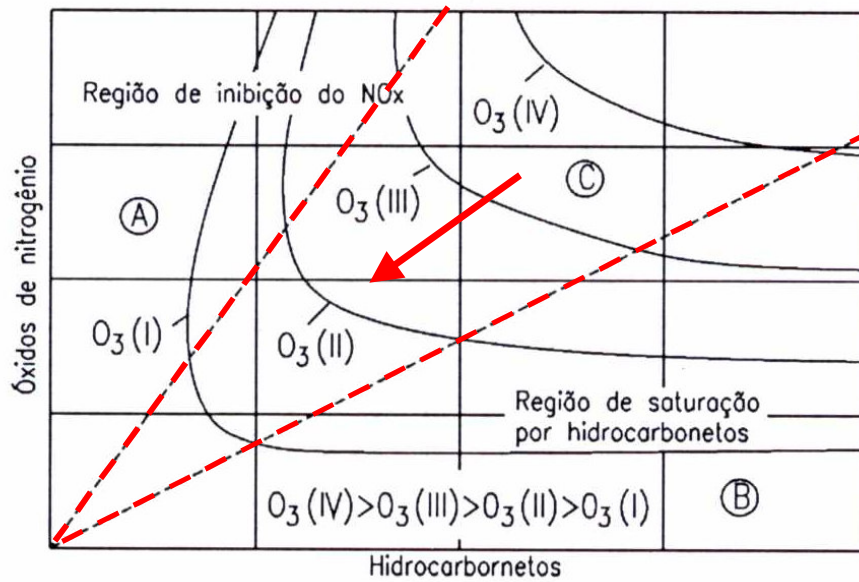


Figura A.1 a - Diagrama isopleta (curvas de isoconcentração) de O_3 (Wolff & Korsog, 1992). Reproduzido da revista *The Air and Waste Management Association*, com autorização da A&WMA.

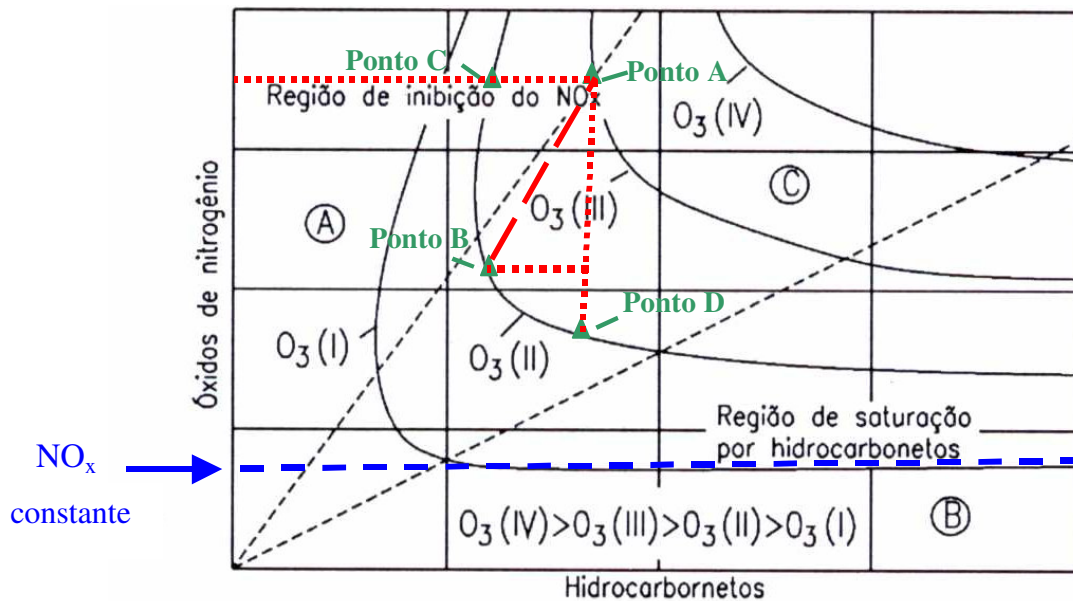


Figura A.1 b - Diagrama isopleta (curvas de isoconcentração) de O_3 (Wolff & Korsog, 1992). Reproduzido da revista *The Air and Waste Management Association*, com autorização da A&WMA.

Partindo de um ponto A, na isopleta $O_3(III)$, e tendo como objetivo a redução da concentração de ozônio na atmosfera, sendo obtido um ponto pertencente a isopleta $O_3(II)$ (pontos B, C e D), pode-se utilizar, dentre vários caminhos possíveis:

- Caminho AB: reduzir NO_x e reduzir COV's (hidrocarbonetos);
- Caminho AC: reduzir os COV's;
- Caminho AD: reduzir NO_x .

Cabe-se ressaltar que é necessário verificar qual dos caminhos é o mais viável para cada caso. Todos os caminhos acima citados atingem o objetivo de redução da concentração de ozônio, para um mesmo valor de ozônio. Todavia, às vezes é mais fácil diminuir significativamente NO_x do que fazer uma redução de menor porcentagem de COV's. Por outro lado, às vezes é necessário reduzir tanto o NO_x quanto o COV's.

Também como ilustra a linha paralela ao eixo hidrocarbonetos, de NO_x constante, para diversas concentrações de hidrocarbonetos, é observado que para grande faixa de concentração de hidrocarbonetos, a concentração de ozônio é a mesma, estando na mesma isopleta I.