

TENDÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE OZÔNIO NO ENTORNO DE UMA REFINARIA DE PETRÓLEO

Julia Marly Pinheiro Americo¹

Lethicia Nicioli²

Daniela Montanari Migliavacca Osorio³

Danilo Covaes Nogarotto⁴

Simone Andréa Pozza⁵

Poluição atmosférica

Resumo

As alterações da qualidade do ar são mais relevantes em grandes centros urbanos ou em área de impacto de atividade industriais de elevado potencial poluidor em relação a qualidade do ar. O ozônio (O₃) é um dos principais poluentes atmosféricos em centros urbanos, principalmente devido ao tráfego veicular e processos industriais. As refinarias de petróleo são consideradas fontes de emissão de elevado potencial poluidor de precursores de O₃. Assim, o objetivo deste estudo foi verificar a tendência da concentração de O₃ durante uma década (2010-2019), na cidade de Paulínia (SP), que possui uma importante refinaria de petróleo. Os dados estão disponíveis online e foram coletados pela Companhia Ambiental do estado de São Paulo (CETESB). Foi utilizado o pacote *Openair* do software R para realizar as análises de comportamento do poluente, ao longo dos anos. As maiores concentrações médias de O₃ foram encontradas entre 12:00 e 18:00 horas. Os menores valores foram detectados nos meses de inverno, devido à menor incidência solar. E foi possível constatar, ainda, que as concentrações de O₃ tem reduzido, ao longo dos anos, incentivadas pela atuação do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), como a Resolução CONAMA 436/2011, e consequente fiscalização do órgão ambiental. É necessário continuar com as ações fiscalizatórias em processos industriais, mas também com ações de redução de emissão de poluentes por outras fontes, como a veicular.

Palavras-chave: Poluição atmosférica; Ozônio; *Openair*; Refinaria.

¹ Aluna de Tecnologia em Saneamento Ambiental, Faculdade de Tecnologia (FT), Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), j238253@dac.unicamp.br.

² Aluna de Tecnologia em Saneamento Ambiental, Faculdade de Tecnologia (FT), Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), l252835@dac.unicamp.br.

³ Pesquisadora Colaboradora, Faculdade de Tecnologia (FT), Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), migliava@unicamp.br.

⁴ Pesquisador Colaborador, Faculdade de Tecnologia (FT), Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), danilocn@unicamp.br.

⁵ Profa. Dra. Faculdade de Tecnologia (FT), Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), spozza@unicamp.br.



INTRODUÇÃO

A crescente degradação do ar trouxe danos à saúde pública e ao meio ambiente, devido aos seus impactos relacionados a poluição e ao clima. Através de diversos estudos, constatou-se que as principais fontes dos poluentes atmosféricos nas regiões metropolitanas possuem origem na queima de combustíveis fósseis e nas indústrias de transformação, como refinarias (ALVES et al., 2015). A exposição da população urbana aos poluentes atmosféricos pode ocasionar danos à saúde atrelados a manifestação de doenças pulmonares e cardiovasculares, devido a inalação destes compostos.

De acordo com os estudos realizados por Alvim et al. (2011), Carvalho et al. (2014) e Santos et al. (2018), mesmo com as reduções nas emissões veiculares, devida a implementação dos programas de melhoria da tecnologia dos motores (PROCONVE), as concentrações de O₃ frequentemente ultrapassam os padrões nacionais de qualidade do ar (BRASIL, 2018) na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), onde uma elevada porcentagem de óbitos está relacionada à poluição atmosférica (CORÁ, LEIRIÃO & MIRAGLIA, 2020).

Sabe-se que a formação de O₃ em áreas urbanas ocorre, principalmente, através de uma série de reações químicas entre, óxidos de nitrogênio, monóxido de carbono e compostos orgânicos voláteis (COVs) na presença de radiação solar (CETESB, 2017, SEIENFELD & PANDIS, 2006). Quando presente na estratosfera, o O₃ forma uma camada de proteção aos efeitos nocivos da radiação ultravioleta, contudo, quando presente na baixa troposfera, possui efeitos tóxicos a saúde (SILVA JÚNIOR et al., 2008). Em grandes centros urbanos no Brasil existem problemas com elevados índices de concentração de ozônio, devido ao grande número de fontes emissoras, relacionadas ao crescimento industrial e ao aumento da frota veicular, que quando estão aliados a incidência de radiação solar, tornam essas regiões propícias à formação deste poluente (CARVALHO, 2006).

Como fontes industriais podemos citar as emissões proveniente dos processos de refino de petróleo, como por exemplo hidrocarbonetos voláteis, monóxido de carbono, óxidos de enxofre, óxidos de nitrogênio, material particulado, amônia e sulfeto de hidrogênio, além de metais e outros compostos orgânicos tóxicos, proveniente das área de

tancagem(emissões fugitivas), das unidade de processo, e nos eventuais vazamentos e também nas unidade de queima de combustíveis fósseis que fornecem calor e energia para o consumo da refinaria (MARIANO, 2005; GARCIA, MIRLEAN & BAISCH, 2010; SILVA et al., 2015). No Brasil, temos a Resolução CONAMA 436/2011(BRASIL, 2011) que define limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas de poluição, que no seu anexo VI estabelece limites de emissão para as atividades provenientes de processos de refinarias de petróleo, auxiliando na gestão e fiscalização de fontes potencial poluidora relacionada a poluição atmosférica.

Assim, avaliar e entender o comportamento de poluentes atmosféricos suas relações com as diversas fontes de emissão é um desafio para a comunidade científica. Devido a isso, com o passar dos anos, houve a implementação de ferramentas estatísticas nos estudos de qualidade do ar, para avaliar as relações entre os parâmetros ambientais e os poluentes, para obter resultados dinâmicos de alta precisão. O pacote *Openair*, do software R, apresenta uma ampla gama de análises estatísticas aplicado para dados de qualidade do ar (CARSLAW e ROPKINS, 2012). A escolha deste pacote foi pelo seu crescente uso para a avaliação de tendências de concentração de poluentes atmosféricos em vários países.

No Brasil, alguns estudos já utilizaram o pacote *Openair*, entre eles, podem citar o estudo realizado por Almeida et al. (2019), que usando o *Openair* compararam a qualidade do ar em duas Regiões Metropolitanas do Rio de Janeiro, uma industrial e outra urbana. Este estudo mostrou a importância do uso de softwares estatístico para o tratamento dos dados, apresentando os resultados de estações de qualidade do ar. Outro estudo com a aplicação de ferramentas estatísticas foi realizado por Castelhana (2019), que usando o *Theilsen*, gerou gráficos que indicaram o sentido e a intensidade da tendência média mensal do ozônio troposférico, para introduzir uma discussão a respeito das mudanças no clima junto aos níveis de ozônio troposférico, usando a cidade de Curitiba no estado do Paraná como estudo de caso.

Portando, objetiva-se com este trabalho, a avaliação dos impactos causados pelas emissões atmosféricas de uma refinaria de petróleo, utilizando dados de O₃ e temperatura do ar ao longo de 10 anos (2010 a 2019) proveniente do monitoramento da qualidade do ar da cidade de Paulínia, SP.



METODOLOGIA

1. Área de Estudo

Para o projeto, foi selecionada uma área próxima a uma refinaria de petróleo, em Paulínia (SP) na região Sudeste do Brasil. O município é a maior cidade da região metropolitana de Campinas (RMC), com área territorial de aproximadamente 138 km², localizada cerca de 119 km da capital do estado, São Paulo. A população de 2020 foi estimada em 112.003 habitantes (IBGE, 2021) A cidade sedia o maior polo petroquímico da América Latina, com a refinaria de Paulínia (REPLAN), que pode ser considerada uma importante fonte de poluição (CETESB, 2021). Além disso, o município possui influências ambientais relacionadas a urbanização de Campinas, junto a uma frota de 76.832 mil veículos (IBGE, 2021; NOGAROTTO, DE LIMA & POZZA, 2020).

2. Aquisição e tratamento dos dados de qualidade do ar

A base de dados de qualidade do ar usadas foram do QUALAR (Qualidade do Ar) (QUALAR, 2021), para o município de Paulínia, fornecida pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB). A estação de monitoramento da qualidade ao ar é classificada como bairro e está localizada na Praça Oadil Pietrobon, s/nº, Vila Bressani (UTM Zona 23, N 278829, E 7480128). O período de estudo foi de 10 anos, com dados de 2010 a 2019, utilizando os dados de O₃ e temperatura do ar.

Para compreender melhor o impacto da poluição atmosférica na região de Paulínia, usamos o pacote *Openair*, disponível para o programa R, na versão 4.1.0 (R CORE TEAM, 2018). Dentro do pacote *Openair* foi usada a função *timeVariation* que traça as alterações para diferentes variáveis analisadas. Os dados de O₃ foram divididos em 2 períodos, antes de depois da Resolução CONAMA 436/2011 (BRASIL, 2011), para avaliar se as medidas de controle e fiscalização, estabelecidas pelo CONAMA, mostraram resultados na qualidade do ar.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O pacote *Openair* apresenta diversas ferramentas para auxiliar na interpretação e relações entre os dados de qualidade do ar e variáveis meteorológicas, no presente trabalho serão apresentados os resultados gerados através da ferramenta *timeVariation*, onde é possível avaliar os dados de O₃ em relação aos dias da semana, finais de semana, hora e estações do ano.

A Figura 01 apresenta a visualização dos dados médios de O₃, para o período estudado (2010 a 2019), em relação as horas do dia e as estações do ano, observa-se que no horário entre 12:00 e 18:00 horas são encontradas as maiores concentrações médias de O₃. Carvalho (2006) e Santos et al (2018) reportaram comportamento semelhante para as concentrações de O₃, com registros das maiores concentrações entre 13:00 e 15:00 horas, justamente o período do dia com a maior incidência solar no hemisfério sul.

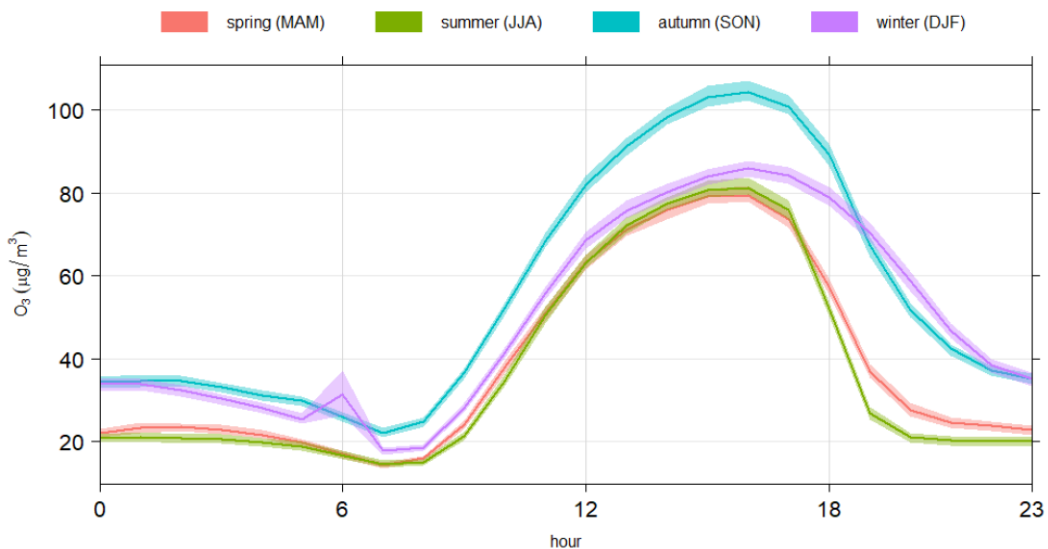


Figura 01: Concentrações médias de O₃ versus hora em relação as estações do ano, período de 2010 a 2019, Estações de Monitoramento da qualidade do ar de Paulínia.

A Figura 02 mostra a relação entre a temperatura do ar e a concentração de O₃, como esperado observa-se uma correlação positiva entre a temperatura e as concentrações de O₃ ($R^2 = 0,9901$), isso significa que quanto maior a temperatura maior a concentração de O₃



presente no ar ambiente. Santos et al (2018) em um estudo que relacionou dados de O₃ e material particulado com variáveis atmosféricas no estado de São Paulo, para o período de 2005 a 2014, indicou uma forte relação entre o O₃ e a temperatura do ar, inclusive no mesmo local do presente estudo. Como o O₃ é um poluente secundários, sendo formado na atmosfera por reações fotoquímicas com poluentes como NO, CO e COV, este poluente está diretamente relacionada a temperatura (SEINFELD e PANDIS, 2006; CARVALHO 2006; SANTOS et al., 2018).

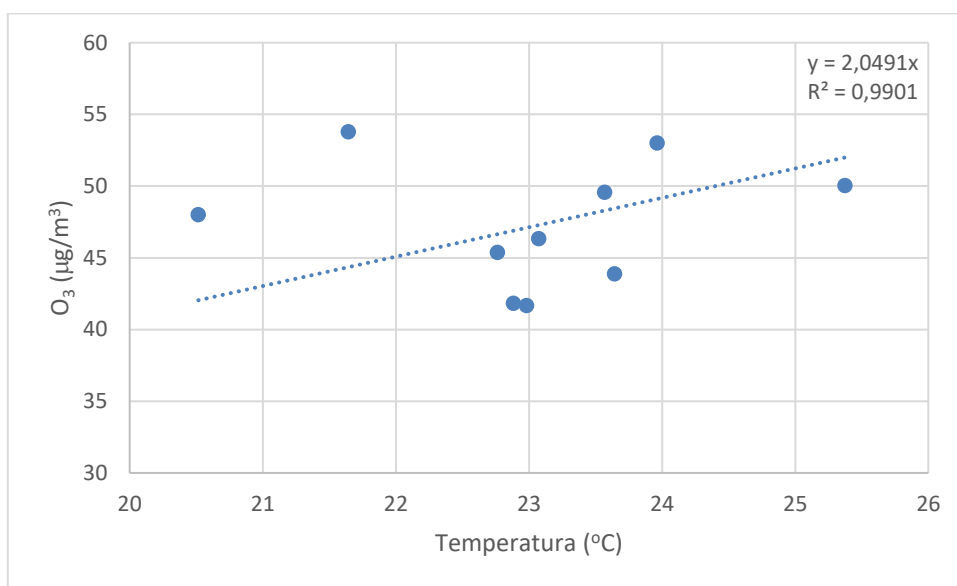


Figura 02: Relação entre O₃ e temperatura, período de 2010 a 2019, Estações de Monitoramento da qualidade do ar de Paulínia.

A variação das concentrações médias de O₃ durante os dias da semana (*weekday*) e os finais de semana (*weekend*) para os meses dos anos, durante o período estudado, é mostrado na Figura 03. Observa-se que as menores concentrações de O₃ foram nos meses de maio, junho e julho, corroborando com estudos indicando que nos meses de inverno as concentrações de O₃ são menores devido a menor incidência solar (SILVA JÚNIOR et al., 2008, ZHOU et al., 2017; SANTOS et al., 2018). Estudo realizado por Carvalho et al (2012) avaliou a influência das condições meteorológicas na ocorrência e manutenção de picos de O₃ sobre a Região Metropolitana de São Paulo através de simulação com a utilização do modelo BRAMS concluindo que condições de céu claro, elevados valores de temperatura

do ar, incidência solar e baixos índices de umidade relativa do ar são fatores meteorológicos importantes que estão relacionadas a manutenção de elevadas concentrações de O₃ na troposfera.

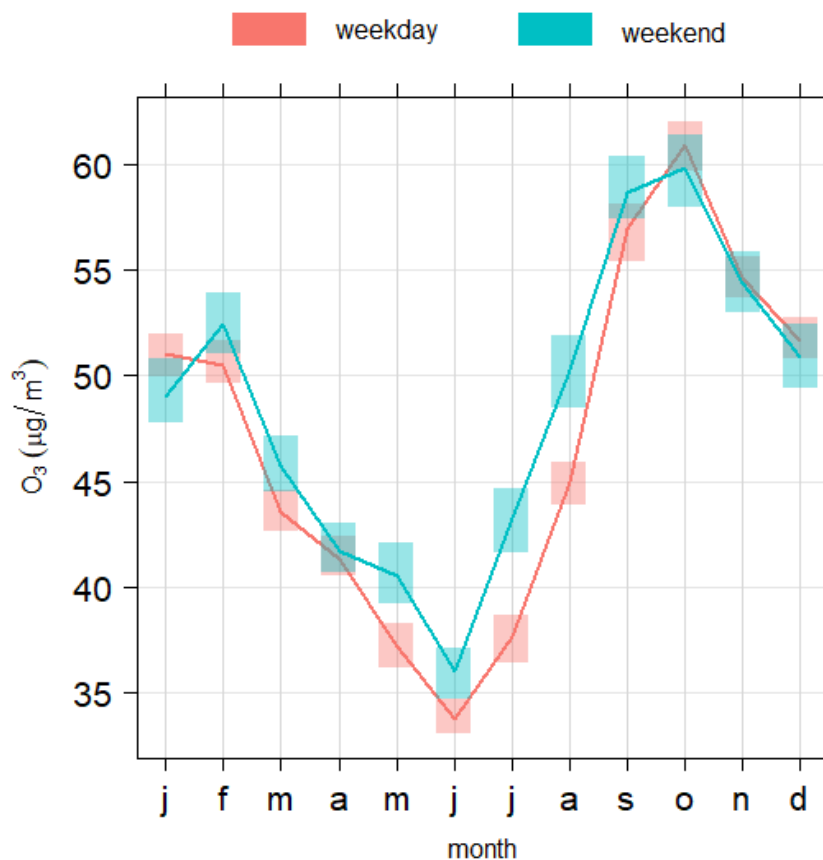


Figura 03: Concentração média de O₃ para dias da semana (*weekday*) e os finais de semana (*weekend*), período de 2010 a 2019, Estações de Monitoramento da qualidade do ar de Paulínia.

Já a Figura 04 apresenta a variação do O₃ mensal em relação as horas do dia divididos antes e depois da publicação da Resolução CONAMA 436/2011 (BRASIL, 2011), observa-se um decréscimo das concentrações de O₃, demonstrando que políticas de controle ambiental podem ser eficazes para melhoria da qualidade ambiental. A gestão de fontes estacionários de poluição atmosférica é uma ferramenta que engloba não somente a questão de atendimento ou não dos padrões de emissão estabelecidos pelos órgãos fiscalizadores, mas sim um planejamento amplo, que pode ser definido através de medidas direta e indiretas, como por exemplo localização geográfica de comunidade vizinhas,



distritos indústria e sistema viários, até mesmo medidas mais diretas como a altura da chaminé, parâmetros de processo e sistema de controle da fonte de poluição atmosférica. As refinarias de petróleo são consideradas fontes de emissão de elevado potencial poluidor, estando associada a emissões de NO_x, compostos orgânicos voláteis e SO₂, sendo que os 2 primeiros estão presentes como precursores na formação do O₃ troposférico (CARVALHO et al., 2012; SILVEIRA & CARVALHO, 2018)

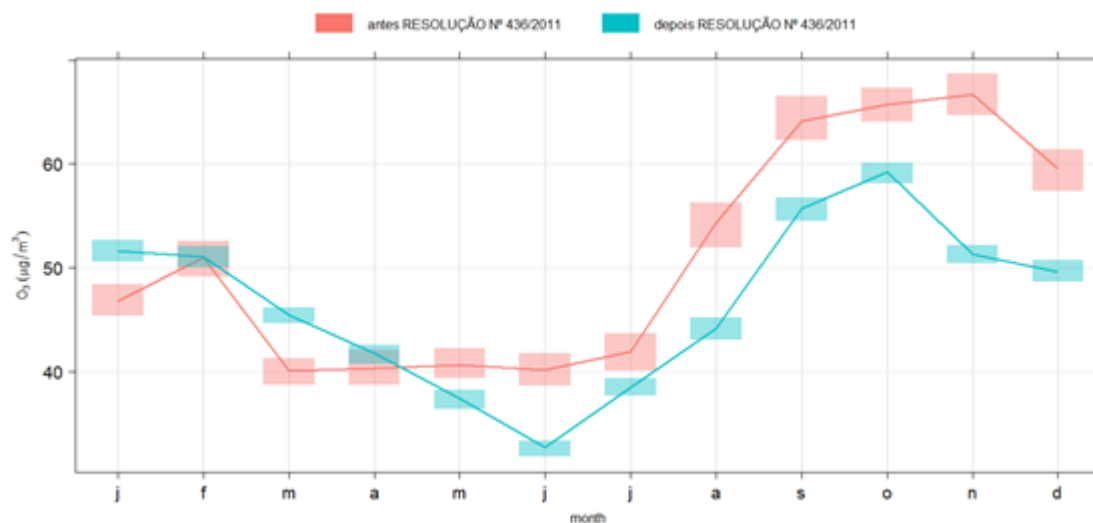


Figura 04: Concentração média de O₃ antes e depois da Resolução CONAMA 436/2011, período de 2010 a 2019, Estações de Monitoramento da qualidade do ar de Paulínia.

A gestão e fiscalização de fontes de emissão de poluentes atmosféricos é um desafio, tanto para os órgãos reguladores como para a indústria, pois o controle da poluição do ar ainda é tratado de forma limitada na área ambiental, mas novos estudos e políticas públicas devem ser tratadas de forma mais ampla, pois os impactos da poluição atmosférica ultrapassam fronteiras físicas e afetam de forma significativa setores da economia, saúde e clima (SANT'ANNA et al., 2021).

CONCLUSÕES

Da análise dos dados de concentração de ozônio entre os anos de 2010 e 2019 em Paulínia, pudemos constatar que: (i) os maiores valores ocorrem entre 12:00 e 18:00 horas;

(ii) os menores foram em meses de inverno e (iii) observou-se decréscimo, ao longo dos anos.

Apesar da diminuição da concentração do poluente, ao longo dos anos, é necessário o acompanhamento, por parte do órgão ambiental das emissões de todos os processos que emitam precursores de O₃, não apenas das refinarias. Além disso, são necessárias políticas públicas para diminuição de emissão e em outros processos, como a emissão veicular, que ainda é citada como uma importante fonte para geração de O₃ nos ambientes urbanos.

A AGRADECIMENTOS

Agradecemos à CETESB pela disponibilização, por meio da base de dados QUALAR (2021), dos dados usados neste estudo.

R REFERÊNCIAS

ALMEIDA, R. P. S.; SOUZA, T.C.; SOUZA, S. L.Q.; MARTINS, E.M.; CORRÊA, S.M. **Comparação da Qualidade do Ar em Localidades Industrial e Urbana**. Revista Internacional de Ciências, [S.L.], v. 9, n. 3, p. 47-62, 30 dez. 2019. Universidade de Estado do Rio de Janeiro. <http://dx.doi.org/10.12957/ric.2019.42897>.

ALVES, D. D., MONTANARI, D.M.M., RODRIGUES, M. A.S., SCHUCK, S. 2015. **Morfologia e composição do material particulado atmosférico da bacia hidrográfica do Rio dos Sinos (RS) analisados por microscopia eletrônica de varredura**. Geochimica Brasiliensis, 29(2), 45–57. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.21715/GB2358-2812.2015292045>

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. 2018. **Resolução CONAMA Nº 491**, de 19 de novembro de 2018. Diário Oficial da União, Brasília.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. 2011. **Resolução CONAMA Nº 436**, de 26 de dezembro de 2011. Diário Oficial da União, Brasília.

CARSLAW, D.C., ROPKINS, K. **openair — an R package for air quality data analysis**. Environmental Modelling & Software, 27-28, 52–61, 2012.

CARVALHO, Vanessa Silveira Barreto. **Meteorologia da Qualidade do Ar no que Tange as Concentrações de Ozônio e dos Óxidos de Nitrogênio na Região Metropolitana do Rio de Janeiro**. 2006. 146 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.



CARVALHO, V.S.B.; FREITAS, E. D.; MAZZOLI, C.R.; ANDRADE, M.F. **Avaliação da influência de condições meteorológicas na ocorrência e manutenção de um episódio prolongado com altas concentrações de ozônio sobre a região metropolitana de São Paulo.** Revista Brasileira de Meteorologia, v.27, n.4, 463 - 474, 2012. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/rbmet/a/bWgkgjvNrmBpYdGH7BKBC/?lang=pt&format=pdf>. Acesso em: 21 jul. 2021.

CASTELHANO, F.J. **Ozônio Troposférico e Mudanças Climáticas.** Revista de Geografia - PPGeo - UFJF, [S.L.], v. 8, n. 2, p. 35-43, 28 ago. 2019. Universidade Federal de Juiz de Fora.

CASTRO, H. A.; GOUVEIA, N.; ESCAMILLA, J. A. **Questões metodológicas para a investigação dos efeitos da poluição do ar na saúde.** Revista Brasileira Epidemiologia, v. 6, n.2, 2003.

CETESB – Companhia Ambiental de São Paulo. **Apostila de Poluição do Ar: Gerenciamento e Controle de Fontes.** São Paulo, 2017. 254 p.

CETESB – Companhia Ambiental de São Paulo. **Relatório da Qualidade do Ar para o Estado de São Paulo – 2020.** Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/ar/wp-content/uploads/sites/28/2021/05/Relatorio-de-Qualidade-do-Ar-no-Estado-de-Sao-Paulo-2020.pdf>>. Acesso em: julho/2021

CETESB – Companhia Ambiental de São Paulo. **Qualidade do ar: poluentes.** São Paulo, 2018. Disponível em:<<http://cetesb.sp.gov.br/ar/poluentes/>>. Acesso em: julho/2021

CORÁ, B.; LEIRIÃO, L.; MIRAGLIA, S. 2020. **Impacto da poluição do ar na saúde pública em municípios de alta industrialização do estado de São Paulo.** Revista Brasileira de Ciências Ambientais (Online), 55(4), 498-509. <https://doi.org/10.5327/Z2176-947820200671>

GARCIA, F.A.P.; MIRLEAN, N.; BAISCH, P.R. **Marcadores metálicos como avaliação do impacto crônico de emissões petroquímicas em zona urbana.** Química Nova, [s. l], v. 33, n. 3, p. 716-720, ago. 2010. Disponível em: http://static.sites.sbg.org.br/quimicanova.sbg.org.br/pdf/Vol33No3_716_39-NT09017.pdf. Acesso em: 21 jul. 2021.

MARIANO, J. B. **Impactos Ambientais do Refino de Petróleo**, 1a. Edição, p. 228, 2005.

NOGAROTTO, D.; DE LIMA, M. R. G.; POZZA, S. A. 2020. **Análise de componentes principais para verificar relação entre variáveis meteorológicas e a concentração de MP10.** HOLOS, [S.l.], v. 1, p. 1-17. <https://doi.org/10.15628/holos.2020.8649>.

QUALAR, 2021 - **Qualidade do ar no Estado de São Paulo** (Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/ar/qualar/>> Acesso em: 21 jul. 2021.

R CORE TEAM, 2018. **A language and environment for statistical computing.** R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. Disponível em: <<<https://www.R-project.org/>>>. Acesso em: 21 jul. 2021.

SANT'ANNA, A.; ALENCAR, A.; PINHEIRO, B.; ARAÚJO, C.; VORMITTAG, A.; WICHER, H.; BORGES, K.; FARIA, M.; ANDRADE, M.F.; PORTO, P.; ARTAXO, P.; ROCHA, R.; ESTURBA, T.; DE SIMONI, W.F. **O estado da qualidade do ar no Brasil**. 2021. WRI Brasil. Disponível em: <https://wribrasil.org.br/sites/default/files/wri-o-estado-da-qualidade-do-ar-no-brasil.pdf>. Acesso em: 21 jul. 2021.

SANTOS, T. C.; REBOITA, M.S.; SA CARVALHO, V. S. B. 2018. **Investigação da Relação entre Variáveis Atmosféricas e a Concentração de MP10 e O₃ no Estado de São Paulo**. Rev. Revista Brasileira de Meteorologia, vol.33, n.4º. p. 631 – 645. <https://doi.org/10.1590/0102-7786334006>

SEINFELD, J. H. e PANDIS, S. N. **Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 2006.

SILVA, C. M. M. A.; CHIANCA, C. G.C.; ANDRADE, I. M. 2015. **Estimativa dos impactos ambientais da extração e refino do petróleo no Rio Grande do Norte**. Anais CONEPETRO... Campina Grande: Realize Editora. Disponível em: <<https://www.editorarealize.com.br/artigo/visualizar/10306>>. Acesso em: 21 jul. 2021.

SILVA JÚNIOR, R.; OLIVEIRA, M.G.L.; ANDRADE, M.F. **Weekend/weekday differences in concentrations of ozone, NO_x, and nonmethane hydrocarbon in the metropolitan area of São Paulo**. Revista Brasileira de Meteorologia, São Paulo, v. 24, n. 1, p. 100-110, jan. 2008. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/rbmet/a/VCcfQjYZFqKzh84sDkG6btz/?lang=en&format=pdf>. Acesso em: 21 jul. 2021.

ZHOU, Y., MAO, H., DEMERJIAN, K., HOGREFE, C., LIU, J. 2017. **Regional and hemispheric influences on temporal variability in baseline carbon monoxide and ozone over the Northeast US**. Atmos. Environ. 164, 309–324. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.06.017>