

Medidas de Dióxido de Enxofre utilizando um Espectrofotômetro Brewer em Cubatão - SP, Brasil

Mariano, E.V.C.¹; Paes Leme, N.M.¹; Alvalá, P.C.¹

1 Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE - Divisão de Geofísica Espacial
erickavoss@gmail.com

ABSTRACT: The study of atmospheric trace gases is increasing over the years. One of these gases is sulfur dioxide (SO₂), which is found in the troposphere and stratosphere, as a result of both natural and anthropogenic emissions. A campaign was made in Cubatão-SP, from 04/12/2007 to 08/07/2007, to measure the total column of this gas with a Brewer Spectrophotometer. With this instrument the total column of SO₂ was calculated. Since this region is highly industrialized, high total columns of SO₂ were expected, which indeed occurred, with a daily average of 6.4 DU during the whole period.

Palavras-chave: dióxido de enxofre, Espectrofotômetro Brewer, poluição

1- INTRODUÇÃO

Um dos poluentes mais estudados tanto em áreas remotas e urbanas é o dióxido de enxofre (SO₂). Estudar as mudanças no SO₂ atmosférico é importante para compreender seus efeitos sobre a química atmosférica e o campo de radiação, além das consequências sobre o clima. O SO₂ é emitido para a atmosfera como resultado tanto dos fenômenos naturais quanto atividades antrópicas, por exemplo, a queima de combustíveis fósseis, a oxidação da matéria orgânica do solo, erupções vulcânicas e queima de biomassa. A maior parte do SO₂ emitido por fontes naturais é produzida por vulcões e pela oxidação de gases de enxofre originados da decomposição de plantas. A maior fonte antropogênica de SO₂ é a combustão do carvão, o que corresponde cerca de 50% das emissões anuais, bem como a queima de óleo de 25 a 30% (Baird, 2002). O SO₂ de atividades antrópicas foi reconhecido como sendo a principal fonte de ácido sulfúrico e aerossóis de sulfato sobre os continentes (Thornton et al., 1999). O tempo de permanência de SO₂ na atmosfera varia de 1-4 dias (Rocha et al., 2004).

De acordo com Georgoulas et al. (2009), quando próximo ao solo em altas concentrações, esse gás tem um efeito direto sobre a saúde humana, provocando doenças respiratórias, mortes prematuras em casos extremos, e inibem o crescimento das plantas. O SO₂ também é precursor de ácido sulfúrico (H₂SO₄), sendo depositado como chuva ácida. O gás também tem um papel significativo na física de formação de nuvens, levando a nuvens de alta refletividade. Na estratosfera, o SO₂ é oxidado e combina-se com água para formar aerossóis de sulfato (Bekki, 1995). Estes aerossóis dispersam a radiação solar e absorvem a radiação de onda longa, que aquece a região estratosférica e provoca resfriamento na superfície da Terra (Georgoulas et al., 2009).

A cidade de Cubatão, localizada no estado de São Paulo (figura 1), é conhecida por seu complexo industrial, com muitas fábricas de produtos químicos, ferro/siderurgia, petroquímicas e fertilizantes. A localização da cidade possui características que não favorecem a dispersão de poluentes atmosféricos. As condições meteorológicas sobre Cubatão incluem períodos de estagnação de massas de ar sobre a área, associada com inversões de temperatura, circulação de brisa marítima, sistemas frontais e sistemas convectivos isolados (Gonçalves et al., 2000).

Vários métodos têm sido desenvolvidos para medir não apenas concentrações em superfície, mas também o conteúdo total atmosférico dos gases utilizando instrumentos em solo (Georgoulias et al, 2009). O espectrofotômetro Brewer foi desenvolvido no início dos anos 1980 para medir precisamente o ozônio (O_3) (Kerr et al., 1981), e também calcular o dióxido de enxofre (SO_2), dióxido de nitrogênio (NO_2) e irradiância espectral na faixa do ultravioleta. Este instrumento é amplamente utilizado pela Global Atmosphere Watch (GAW), programa da Organização Meteorológica Mundial (OMM) para medir as colunas de O_3 . Hoje, existem mais de 180 instrumentos instalados ao redor do globo (Fioletov et al., 2005).



Figura 01 – Localização do estudo

Neste artigo apresentamos os resultados das medições da coluna total de SO_2 a partir de um espectrofotômetro Brewer na cidade de Cubatão ($23,89^{\circ}S$, $46,43^{\circ}W$), no interior de São Paulo.

2 – MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Espectrofotômetro Brewer

O espectrofotômetro Brewer (Figura 02) é um instrumento de solo que faz medições de radiação solar, permitindo inferir a coluna total dos seguintes gases atmosféricos: ozônio (O_3), dióxido de enxofre (SO_2) e dióxido de nitrogênio (NO_2). Também pode medir a radiação solar global na banda ultravioleta B (UVB). Este instrumento utiliza a unidade Dobson (UD) para expressar as colunas totais de O_3 , NO_2 e SO_2 . Os cinco comprimentos de onda de operação estão localizados na faixa ultravioleta do espectro de absorção de O_3 e SO_2 , que têm uma forte e variável absorção nas seguintes regiões: 306,3; 310 e 313,5, 316,8; 320nm.



Figura 02 – O Espectrofotômetro Brewer

A medição da coluna total de um gás atmosférico feita por um instrumento em solo é baseada no princípio da absorção da radiação incidente sobre a quantidade de matéria. Métodos de medições em superfície usam a medida de radiância de uma fonte externa, como o Sol ou a Lua, depois da radiação sofrer extinção, como resultado da absorção atmosférica, espalhamento molecular e de aerossóis (partículas), todos eles dependentes do comprimento de onda (Whitten, 1985).

Como as quantidades de SO₂ na atmosfera são geralmente baixas, as medições feitas pelo Brewer necessitam de uma relação sinal-ruído alta para ser válida, como no caso analisado por Sahai et al. (1997), que estudaram os efeitos do SO₂ e O₃ sobre o Brasil após a erupção do Monte Pinatubo, em junho de 1991.

2.2 Coleta e tratamento de dados

O Laboratório de Ozônio, que pertence ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), tem uma rede de Espectrofotômetros Brewer na América do Sul (Figura 03). Os dados apresentados neste estudo foram obtidos em Cubatão-SP, através do método direto ao sol, usando o feixe solar direto como fonte de radiação, em uma campanha no período de 12 de Abril a 07 de Agosto de 2007. Primeiro, os dados coletados pelo Brewer precisam ser reduzidos para que possam ser avaliados. Isso é feito por um programa de análise desenvolvido especialmente para o instrumento. Este programa lê os arquivos do Brewer de acordo com os dados de calibração de cada instrumento. Para a análise dos dados coletados para esta pesquisa, técnicas de estatística descritiva foram utilizadas.



Figura 03 – A rede de Espectrofotômetros Brewer na América do Sul.

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas regiões onde a poluição do ar é pequena, a concentração de SO₂ esperada é inferior a 2 UD, enquanto que em regiões poluídas, esse valor chega a 4-6 UD (Fioletov et al., 1998), e em casos extremos, chegando a 20 UD ou mais, o que acontece, por exemplo, quando ocorrem erupções vulcânicas (De Backer e De Muer, 1992). A média diária da coluna total de SO₂ sobre Cubatão (Figura 04) variou de um mínimo de 0,3 UD em apenas um dia, o que pode ter sido devido à precipitação, mas a maioria dos valores foram superiores a 3,2 UD. A coluna máxima total foi de 13,3 UD, com uma média de 6,4 UD. Isso indica que a região está poluída quando a concentração de SO₂ é considerada. Num estudo que incluiu vários locais diferentes na União Européia e Índia, Georgoulas et al. (2009) encontraram colunas totais de SO₂ que variaram de $-0,354 \pm 0,619$ UD em Arosa (Suíça) a $3,593 \pm 3,158$ em Nova Delhi (Índia), uma cidade com mais de 14 milhões de habitantes. Cubatão, com cerca de 130.000 habitantes, devido à industrialização mostra uma coluna total de quase o dobro do valor encontrado para Nova Deli.

O SO₂ na coluna vertical de ar está concentrado na baixa troposfera, principalmente presa na camada de mistura (Cappelani e Bieli, 1994). De Backer e De Muer (1992) afirmam que, ocasionalmente, maiores quantidades de SO₂ na estratosfera, resultantes de erupções vulcânicas, podem ser observadas, o que não é o caso de Cubatão; em geral, quase todo o SO₂ na vertical é encontrado na baixa troposfera. Isso indica que na cidade estudada o principal responsável pela concentração de gás é a emissão antropogênica em superfície. É importante salientar que a maior parte destas medições foram feitas durante o período de inverno, o que pode contribuir para o acúmulo de poluentes na camada limite.

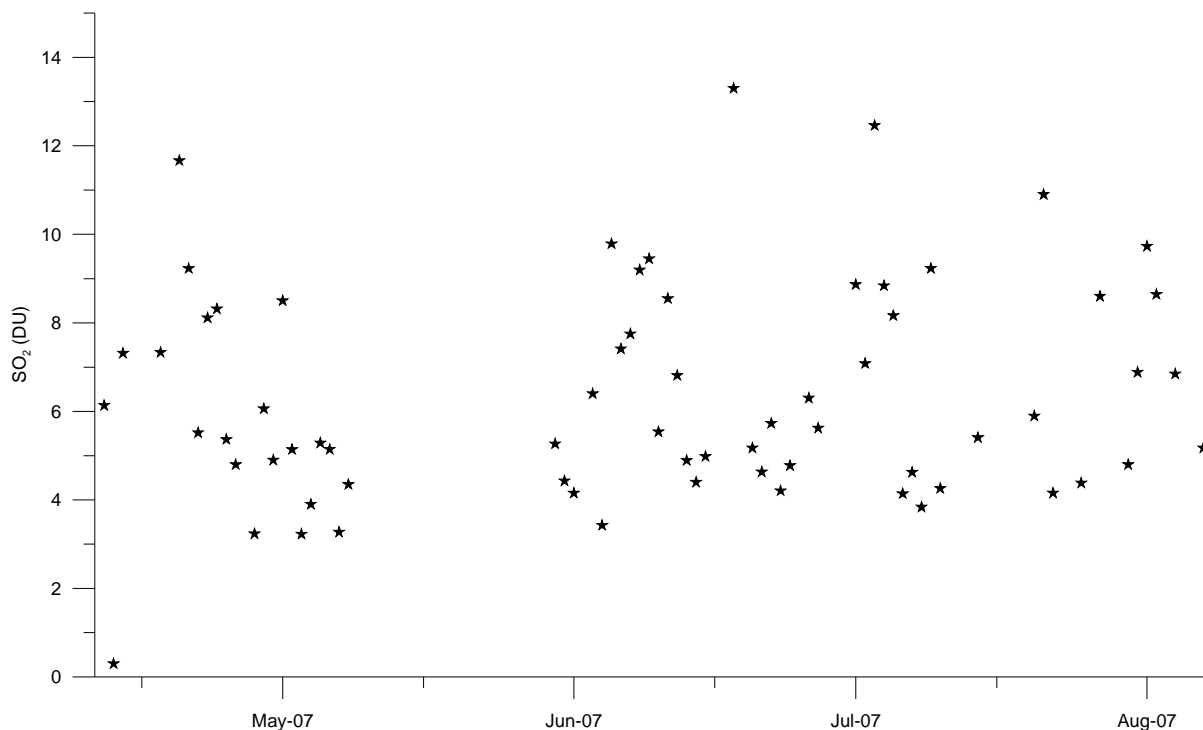


Figura 04 – Coluna total de SO₂ na cidade de Cubatão – SP, no período de 12/04/2007 a 07/08/2007

4 – CONCLUSÕES

Medições feitas com o Espectrofotômetro Brewer são essenciais para ajudar a melhorar as medições por satélite, uma vez que a poluição que ocorre na camada limite atmosférica não é facilmente detectada do espaço. As medições feitas na cidade de Cubatão-SP, sendo um local industrializado, indicaram altas colunas totais diárias de SO₂. Isto tem implicações sobre a saúde dos habitantes, bem como sobre a vegetação e o solo da região. Também é necessário realizar uma campanha durante o verão, para comparar com os resultados encontrados para esta campanha de inverno. Séries temporais mais longas em outros locais também serão avaliadas e publicadas posteriormente.

5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BAIRD, C. 2002. Química ambiental. 2ª edição. Porto Alegre: Bookman. 622p.
- BEKKI, S. 1995. Oxidation of volcanic SO₂: a sink for stratospheric OH and H₂O. *Geophysical Research Letters*, vol. 22, 913–916.
- CAPPELLANI, E.; BIELLI, A. 1995. Correlation between SO₂ and NO₂ measured in an atmospheric column by a Brewer spectrophotometer and at ground-level by photochemical techniques. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 35.
- DE MUER, D.; DE BACKER, H. 1992. Revision of 20 Years of Dobson Total Ozone Data at Uccle (Belgium)' Fictitious Dobson Total Ozone Trends Induced by Sulfur Dioxide Trends. *Journal of Geophysical Research*, vol. 97, n. D5.
- FIOLETOV, V.E.; GRIFFIOEN, E.; KERR, J.B.; WARDLE, D.I. 1998. Influence of volcanic sulfur dioxide on spectral UV irradiance as measured by Brewer spectrophotometers *Geophysical Research Letters*, vol. 25.
- FIOLETOV, V.E.; KERR, J.B.; MCELROY, C.T.; WARDLE, D.I.; SAVASTIOUK, V.; GRAJNAR, T.S. 2005. The Brewer Reference Triad. *Geophysical Research Letters*, V. 32.
- GEORGOULIAS, A.K.; BALIS, D.; KOUKOULI, M.E.; MELETI, C.; BAIS, A.; ZEREFOS, C. 2009. A study of the total atmospheric sulfur dioxide load using ground-based measurements and the satellite derived Sulfur Dioxide Index. *Atmospheric Environment*, v.43.
- GONÇALVES, F.L.T.; MASSAMBANI, O.; BEHENG, K.D.; VAUTZ, W.; SCHILLING, M.; SOLCI, M.C.; ROCHA, V.; KLOCKOW, D. 2000. Modeling and measurements of below cloud scavenging processes in the highly industrialized region of Cubatão-Brazil. *Atmospheric Environment*, v. 34, p. 4113 – 4120.
- KERR, J. B.; MCELROY, C.T.; OLAFSON, R.A. 1981. Measurements of ozone with the Brewer spectrophotometer, in *Proceedings of the Quadrennial International Ozone Symposium*, edited by J. London, pp. 74– 79, Natl. Cent. for Atmos. Res., Boulder, Colo.
- ROCHA, J.C.; ROSA, A.H; CARDOSO, A.A. 2004. Introdução à Química Ambiental. Porto Alegre: Bookman. 154p.
- SAHAI, Y.; KIRCHHOFF, V.W.J.H; ALVALÁ, P.C. 1997. Pinatubo eruptions: effects on stratospheric O₃ and SO₂ over Brasil. *Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics*, v. 59, n. 3, p. 265 – 269.
- THORNTON, D.C.; BANDY, A.R.; BLOMQUIST, B.W.; DRIEDGER, A.R.; WADE, T.P. 1999. Sulfur dioxide distribution over the Pacific Ocean 1991-1996. *Journal of Geophysical Research*, vol. 104, no. D5.
- WHITTEN, R.C.; PRASAD, S.S. 1985. Ozone photochemistry in the stratosphere. In: WHITTEN, R. C.; PRASAD, S. S. ed. *Ozone in the free atmosphere*. New York: Van Nostrand Reinhold. cap. 2, p. 81 - 122.