



## O Dióxido de Nitrogênio Troposférico sobre a América do Sul medido com Espectrofotômetros Brewers

Damaris Kirsch Pinheiro<sup>1</sup>(\*), Volker W. J. H. Kirchhoff<sup>2</sup> e Neusa Paes Leme<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal de Santa Maria, Laboratório de Ciências Espaciais de Santa Maria

<sup>2</sup> Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, Laboratório de Ozônio

Copyright 2003, SBGf - Sociedade Brasileira de Geofísica

This paper was prepared for presentation at the 8<sup>th</sup> International Congress of The Brazilian Geophysical Society held in Rio de Janeiro, Brazil, 14-18 September 2003.

Contents of this paper were reviewed by The Technical Committee of The 8<sup>th</sup> International Congress of The Brazilian Geophysical Society and does not necessarily represents any position of the SBGf, its officers or members. Electronic reproduction, or storage of any part of this paper for commercial purposes without the written consent of The Brazilian Geophysical Society is prohibited.

### Abstract

The Brewer Spectrophotometer is a ground-based instrument, which was developed to measure ozone – O<sub>3</sub> and ultraviolet radiation in the UV-B range. The measurement of other atmospheric gases, such as nitrogen dioxide - NO<sub>2</sub> and sulfur dioxide - SO<sub>2</sub>, is possible with some adaptations and procedures. It is possible to measure the nitrogen dioxide total column and the tropospheric and stratospheric NO<sub>2</sub> columns. The NO<sub>2</sub> tropospheric columns were measured using the twilight technique at morning and evening time with high solar zenith angles. The Ozone Laboratory of the Brazilian National Institute of Space Research - INPE has a Brewer Spectrophotometers network in South America. In this work, the tropospheric NO<sub>2</sub> measurements using the Brewer Spectrophotometers of the INPE network are presented for these cities: Natal (5.84°S, 35.21°W) - Brazil, La Paz (16.54°S, 68.06°W) - Bolívia, Cachoeira Paulista (22.68°S, 45.00°W) - Brazil and Punta Arenas (53.20°S, 70.90°W) - Chile. Temporal series of NO<sub>2</sub> data were obtained for these cities. Seasonal variations in the NO<sub>2</sub> tropospheric column were observed at all stations mentioned, with maximum in winter and minimum in summer. The higher values of the tropospheric columns were measured in La Paz and Natal, respectively. This is due to fact that the main effect over the NO<sub>2</sub> tropospheric columns is the atmospheric pollution.

### Introdução

O dióxido de nitrogênio – NO<sub>2</sub> é um dos mais importantes gases da atmosfera, desenvolvendo um papel fundamental na química da baixa e média atmosfera (troposfera, estratosfera e mesosfera), principalmente nos ciclos de produção troposférica de ozônio (Kirchhoff, 1984 e Bradshaw et al., 2000) e destruição estratosférica de ozônio (Crutzen, 1970). Nos últimos anos, a descoberta da forte influência do NO<sub>2</sub> na química das regiões polares, principalmente região Antártica, deu uma maior ênfase ao estudo deste importante gás atmosférico (Solomon, 1999 e World Meteorological Organization – WMO, 1999).

Os óxidos de nitrogênio representam um papel importante na química da baixa e média atmosfera (troposfera, estratosfera e mesosfera) por serem

altamente reativos e por participarem ativamente na produção e destruição de ozônio. Devido ao acoplamento fotoquímico entre o óxido nítrico (NO) e o dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>), a soma de suas razões de mistura são normalmente tratadas como uma simples variável, a qual é designada por NO<sub>x</sub>. As reatividades químicas que estão associadas a estes compostos levam a escalas de tempo que variam de minutos a meses, dependendo dos processos fotoquímicos e da região da atmosfera que se está analisando (Bradshaw et al., 2000; Staud et al., 2003). As principais fontes de NO<sub>x</sub> na troposfera são os processos de combustão (combustão de combustíveis fósseis e queima de biomassa) e os processos de nitrificação e denitrificação do solo, os quais ocorrem na superfície da Terra, e a descarga de relâmpagos (Bradshaw et al., 2000; Warneck, 2000). O maior mecanismo de remoção de NO<sub>2</sub> é a transformação para ácido nítrico seguida de deposição úmida ou seca, que ocorre principalmente na troposfera e baixa estratosfera (Jacob, 2000).

Na troposfera, os NO<sub>x</sub> são componentes chave em dois importantes ciclos de produção de ozônio troposférico, o que envolve o monóxido de carbono (Kirchhoff, 1984; Jacob, 2000) e o que envolve os hidrocarbonetos na formação do *smog* fotoquímico (Seinfeld e Pandis, 1998; Jacob, 2000). A absorção da radiação solar pela molécula de dióxido de nitrogênio é um fenômeno extremamente importante na baixa e média atmosfera terrestre. Isto se deve ao fato de que o NO<sub>2</sub> absorve a radiação solar não só na faixa do ultravioleta, mas também do visível, sendo fotodissociado em toda a atmosfera, inclusive na troposfera onde é o principal responsável pela presença do átomo de oxigênio proveniente de sua dissociação. Assim, a absorção pela molécula de NO<sub>2</sub> da radiação na faixa do visível é importante, por ser responsável pela formação do *smog* fotoquímico na troposfera e por ser efetiva na redução da intensidade da radiação solar que atinge o solo (Shimazaki, 1985).

A alta reatividade dos NO<sub>x</sub> e seu curto tempo de vida fotoquímico resultam em concentrações extremamente baixas de NO<sub>x</sub> na troposfera. Devido ao tempo de vida dos NO<sub>x</sub> ser substancialmente menor do que dos outros precursores de ozônio troposférico, tais como CO e alguns hidrocarbonetos, os NO<sub>x</sub> são os limitantes dos ciclos que formam ozônio na troposfera (Bradshaw et al., 2000). Assim, dependendo da concentração, a emissão de NO<sub>x</sub> leva a um aumento de ozônio troposférico. Os NO<sub>x</sub> também têm uma importante influência nos processos fotoquímicos troposféricos que direta ou indiretamente regulam a concentração do radical hidroxila (OH), um importante oxidante atmosférico (Bradshaw et al., 2000). Por este controle na abundância do O<sub>3</sub> e OH

troposféricos, os óxidos de nitrogênio têm uma significativa influência na capacidade oxidante global da troposfera e, portanto, na habilidade da troposfera de se “autolimpavar” de muitos compostos potencialmente tóxicos de origens geológica, antropogênica e biogênica (Thompson, 1992).

O dióxido de nitrogênio na troposfera apresenta uma variação sazonal, com máximo no inverno, a qual tem sido visualizada em diversas estações dos Estados Unidos e Europa e deve ser devida ao aumento da queima de combustíveis fósseis (Warneck, 2000). Outra razão para este comportamento pode ser a mais alta incidência de camadas de inversão no inverno do que no verão, fazendo com que os gases sejam dissipados mais lentamente da camada limite para a troposfera livre.

### Metodologia

O Espectrofotômetro Brewer é um dos instrumentos mais utilizados no mundo, atualmente, para medidas de ozônio e radiação ultravioleta do tipo B. Entretanto, ele também possibilita medidas especiais, como dos gases dióxido de nitrogênio e dióxido de enxofre, e das espessuras ópticas, tanto no visível quanto no UVB. O Brewer é um instrumento óptico projetado para medir a intensidade da atenuação da radiação solar ultravioleta incidente em cinco comprimentos de onda, de 306 a 320 nm, no espectro de absorção do ozônio e dióxido de enxofre atmosféricos. Uma modificação efetuada posteriormente permite ao equipamento operar na faixa do visível e, assim, utilizando absorção diferencial, desenvolver a análise do dióxido de nitrogênio atmosféricos em cinco comprimentos de onda de 430 a 454 nm.

O Brewer usa um espectrômetro Ebert modificado com comprimento focal de 16 cm e razão de abertura f/6, e uma grade de difração holográfica de 1200 linhas/mm, que opera em segunda ordem para ultravioleta e em terceira ordem para medidas no visível (SCI-TEC, 1999). O Sistema Brewer é formado por um espectrofotômetro e por um sistema de rastreamento do Sol, acoplados a um microcomputador o qual, através de software próprio, controla o funcionamento do espectrofotômetro, reduz e armazena os dados. O equipamento é totalmente automatizado. A Figura 1 apresenta foto do Espectrofotômetro Brewer 068 instalado na Estação Antártica Brasileira de Comandante Ferraz. Nesta foto, pode-se ver claramente o tripé com o sistema de rastreamento, a janela de entrada do feixe de luz solar, para medida dos gases atmosféricos, e o domo, acima da janela, para medida da radiação ultravioleta.

Neste trabalho utiliza-se o Espectrofotômetro Brewer para as medidas da coluna troposférica de NO<sub>2</sub> através do Método do Crepúsculo e da aplicação da Lei de Beer. Esta metodologia para obtenção de NO<sub>2</sub> troposférico é descrita em detalhes em Pinheiro (2003).

A medição da coluna total de um gás atmosférico (como O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> e NO<sub>2</sub>), efetuada por instrumento instalado na superfície terrestre, baseia-se no princípio da absorção da radiação incidente sobre uma quantidade de matéria. Quando se utiliza a atmosfera terrestre como uma célula de absorção para a luz solar, determina-se, a partir da intensidade de radiação incidente na superfície, a

quantidade total de moléculas do gás atmosférico no caminho do feixe solar a partir da Lei de Beer (Finlayson-Pitts, 2000). Esta Lei, em termos gerais, descreve a extinção de radiação eletromagnética em uma dada faixa espectral por um meio, através do qual a radiação atravessa, e determina a quantidade de matéria presente neste meio.



Figura 1 – Espectrofotômetro Brewer 068 instalado na Estação Antártica Brasileira Comandante Ferraz.

A intensidade da radiação solar medida pelo instrumento, nos comprimentos de onda da faixa do visível usados pelo Brewer, após passar pela atmosfera e ser absorvida pelo NO<sub>2</sub> e fracamente por ozônio, pode ser calculada por uma variante da Lei de Beer (Kerr, 1989; Syed e Harrison, 1980):

$$\log I_{\lambda} = \log I_{0\lambda} - \beta_{\lambda} m - \alpha_{\lambda} \text{NO}_2 \mu - \gamma_{\lambda} \text{O}_3 \mu' \quad (1)$$

onde  $I_{\lambda}$  = intensidade da luz medida no comprimento de onda  $\lambda$ ;  $I_{0\lambda}$  = intensidade da luz extraterrestre no comprimento de onda  $\lambda$ ;  $\beta_{\lambda}$  = coeficiente de espalhamento Rayleigh no comprimento de onda  $\lambda$ ;  $m$  = comprimento do caminho óptico para espalhamento Rayleigh, “massa” de ar calculada a 5 km;  $\alpha_{\lambda}$  = coeficiente de absorção da molécula de dióxido de nitrogênio no comprimento de onda  $\lambda$ ; NO<sub>2</sub> = coluna total de dióxido de nitrogênio;  $\mu$  = “massa” de ar óptica da camada de dióxido de nitrogênio calculada a 22 km;  $\gamma_{\lambda}$  = coeficiente de absorção da molécula de ozônio no comprimento de onda  $\lambda$ ; O<sub>3</sub> = coluna total de ozônio;  $\mu'$  = “massa” de ar óptica da camada de ozônio também calculada a 22 km.

O termo do lado esquerdo da equação (1) representa a intensidade da radiação no comprimento de onda  $\lambda$  medido pelo espectrofotômetro; o primeiro termo do lado direito representa a intensidade da radiação no comprimento de onda  $\lambda$  que seria medido fora da atmosfera terrestre; o segundo termo do lado direito representa a atenuação da intensidade da radiação, neste comprimento de onda, devido ao espalhamento Rayleigh; e os dois últimos termos são devido à absorção da radiação pelas moléculas de dióxido de nitrogênio e ozônio, respectivamente, no comprimento de onda  $\lambda$ .

De forma semelhante ao cálculo desenvolvido pelo Brewer para a coluna de ozônio, as intensidades da luz nos cinco comprimentos de onda de NO<sub>2</sub> também são pesados através de uma combinação linear, de maneira

a retirar os efeitos do espalhamento Rayleigh e da absorção pelas moléculas de ozônio dos cálculos da coluna.

$$N = N_0 - \Delta\alpha \text{NO}_2 \mu - \Delta\gamma \text{O}_3 \mu' - \Delta\beta m \quad (2)$$

Onde

$$N = 0,1 \log I_1 - 0,59 \log I_2 + 0,11 \log I_3 + 1,2 \log I_4 - 0,82 \log I_5$$

$$N_0 = 0,1 \log I_{01} - 0,59 \log I_{02} + 0,11 \log I_{03} + 1,2 \log I_{04} - 0,82 \log I_{05}$$

$$\Delta\alpha = 0,1 \alpha_1 - 0,59 \alpha_2 + 0,11 \alpha_3 + 1,2 \alpha_4 - 0,82 \alpha_5$$

$$\Delta\beta = 0,1 \beta_1 - 0,59 \beta_2 + 0,11 \beta_3 + 1,2 \beta_4 - 0,82 \beta_5$$

$$\Delta\gamma = 0,1 \gamma_1 - 0,59 \gamma_2 + 0,11 \gamma_3 + 1,2 \gamma_4 - 0,82 \gamma_5 \approx 0$$

Os valores dos coeficientes ponderados 0,1; - 0,59; 0,11; 1,2; - 0,82 foram obtidos de forma a zerar a combinação linear dos coeficientes de absorção de ozônio de maneira a retirar este termo da equação. Além disto, estes coeficientes ponderados fazem com que o efeito do Espalhamento Rayleigh seja pequeno e a combinação linear de uma função inversamente proporcional ao comprimento de onda seja nula (Kerr, 1989). Esta última condição faz com que os efeitos do espalhamento Mie sejam reduzidos e possam ser desprezados. Assim, conhecendo-se o valor de  $N_0$ , *offset* obtido por calibração do instrumento, consegue-se obter a coluna de  $\text{NO}_2$  atmosférico.

A técnica de crepúsculo (*Twilight Zenith-Sky*) é muito usada já há vários anos para estudos de aeroluminescência (Hunten, 1967) e para a obtenção das colunas troposféricas e estratosféricas de  $\text{NO}_2$ . O primeiro trabalho a utilizar a região de absorção de  $\text{NO}_2$  no visível com esta técnica foi desenvolvido por Brewer et al. (1973). Outros trabalhos importantes são: Noxon (1975), Noxon et al. (1979), Syed e Harrison (1980), Kerr et al. (1982), Solomon et al. (1987), Cappellani e Bielli (1995) e Preston et al. (1998).

No caso da determinação das concentrações de gases atmosféricos tal como dióxido de nitrogênio, a técnica consiste em observar a atmosfera quando o ângulo solar de zênite encontra-se entre  $84^\circ$  e  $96^\circ$  e o Sol, que antes iluminava toda a atmosfera, passa a iluminar apenas uma parte dela. Medindo-se a intensidade da radiação que chega ao solo ao longo destas variações de ângulo solar, pode-se determinar o perfil vertical de concentração do gás. Na Figura 2 é apresentada a geometria da técnica de crepúsculo. Observa-se a diferença no caminho em que a radiação solar atravessa a atmosfera, com (a) ângulo solar de zênite menor que  $90^\circ$  e (b) maior que  $90^\circ$ . O Brewer efetua as medidas de crepúsculo ao amanhecer e ao anoitecer, entre os ângulos solares zenitais de  $84,5^\circ$  e  $96,5^\circ$ . Durante o amanhecer, por exemplo, são efetuadas cerca de 10 a 15 medidas dentro deste intervalo de ângulo solar zenital, dependendo da localização da estação e da época do ano.

O Espectrofotômetro Brewer 068 foi instalado em Punta Arenas, via um Convênio INPE/UMAG, no início de 1992, mas, devido a problemas na disponibilização dos arquivos B, somente a partir de 1993 os dados de  $\text{NO}_2$  puderam ser analisados. O Brewer 068 foi retirado de Punta Arenas em dezembro de 2000. Portanto, este é o período de dados para Punta Arenas analisado neste

trabalho. O Espectrofotômetro Brewer 124 foi instalado no INPE de Cachoeira Paulista em novembro de 1996, mas, devido a problemas de metodologia de coleta, as medidas de crepúsculo só foram coletadas a partir de 1999 para o amanhecer e a partir de 2000 para o anoitecer. Já o Brewer 110 foi instalado em La Paz, via Convênio INPE/UMSA em junho de 1996, mas a metodologia de crepúsculo apenas começou a ser aplicada com sucesso em meados de 1997. O Espectrofotômetro Brewer 110 foi instalado em Natal em agosto de 1994, operando lá até junho de 1996, quando foi transferido para La Paz. Quando da transferência do 110 para La Paz, o Brewer 073 começou a funcionar em Natal, operando até o momento. O período de análise aqui usado vai de junho de 1995 a 2002.

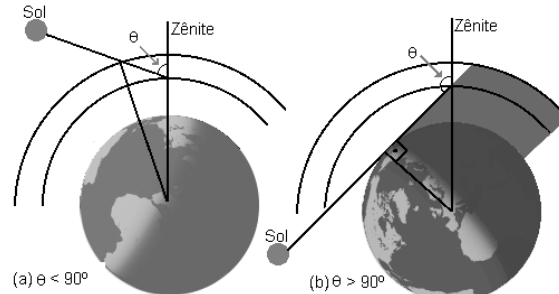


Figura 2 – Esquema da geometria do crepúsculo, *Twilight Zenith-Sky*, mostrando o comprimento do caminho que a radiação atravessa na atmosfera até ser observada pelo instrumento. (a) para ângulo solar de zênite menor que  $90^\circ$  e (b) para ângulo solar de zênite maior que  $90^\circ$ .

## Resultados

A coluna troposférica de  $\text{NO}_2$  em La Paz apresenta um comportamento sazonal, tanto pela manhã quanto pela tarde, com máximos no inverno e mínimos no verão, alta amplitude e com os valores absolutos mais altos de todas as estações permanentes. A cidade de La Paz encontra-se em latitudes baixas, próximas ao Equador, e tem uma alta altitude, com climatologia bem acentuada, apresentando um inverno seco, o que melhora a taxa de acúmulo dos poluentes na troposfera. Acima de tudo, La Paz é a capital da Bolívia, com alto índice de veículos como toda capital, sendo a queima de combustível a maior fonte de  $\text{NO}_2$  na troposfera. Na Figura 3 está apresentada uma comparação dos dados de  $\text{NO}_2$  troposférico do amanhecer (em vermelho) e do anoitecer (em preto), para La Paz no período de 1997 a 2002. Os altos valores dos desvios padrão são devidos à grande dispersão dos dados de  $\text{NO}_2$  troposféricos, que apresentam uma variação de dia para dia por estarem próximos às fontes emissoras, bem como da metodologia do crepúsculo aplicada pelo Brewer, que insere os erros das medidas no resultado da coluna troposférica e não na estratosférica. Pequenas variações diárias são observadas, com os dados do anoitecer maiores que os do amanhecer. Este é um comportamento característico do  $\text{NO}_2$  troposférico de regiões poluídas.

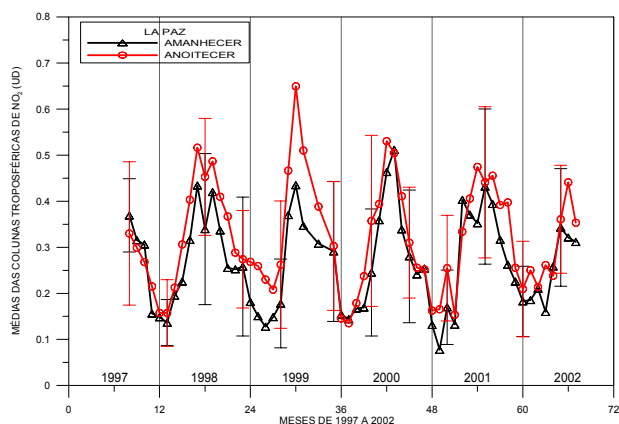


Figura 3 – Médias mensais das colunas troposféricas de La Paz, no período de 1997 a 2002; em vermelho, dados do anoitecer e em preto, do amanhecer.

A mesma variação sazonal do  $\text{NO}_2$  troposférico também foi observada em Punta Arenas, sendo que o máximo de  $\text{NO}_2$  troposférico observado é provavelmente devido à queima de combustíveis fósseis ou biomassa para aquecimento residencial, visto que o inverno na região é rigoroso, explicando também a duração maior do pico de máximo, que vai de maio a agosto. Os resultados para Punta Arenas estão apresentados na Figura 4.

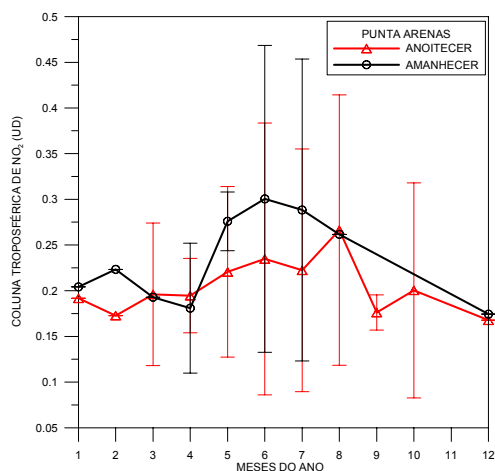


Figura 4 – Médias mensais das colunas troposféricas de  $\text{NO}_2$  em Punta Arenas; em vermelho são mostrados os dados do anoitecer e em preto, os dados do amanhecer.

Resultados semelhantes são obtidos em Cachoeira Paulista, para o período de 1999 a 2002. A Figura 5 mostra os resultados das colunas troposféricas de  $\text{NO}_2$  para o amanhecer (em preto) e anoitecer (em vermelho) em Cachoeira Paulista. Os valores das colunas de  $\text{NO}_2$  troposférico em Cachoeira Paulista são os mais baixos, comparando-se com as outras estações analisadas, devido à cidade ser pequena e não ter fontes poluidoras industriais próximas, apenas a rodovia Presidente Dutra, que se localiza próxima ao ponto de coleta, poderia apresentar um *background* um pouco mais alto. Não se pode afirmar que o  $\text{NO}_2$  troposférico em Cachoeira Paulista apresente variações diárias. Esta é uma característica de regiões limpas.

Já os resultados de Natal apresentam uma sazonalidade quase imperceptível, provavelmente devido à pouca variação da poluição atmosférica sobre a região. Os resultados da coluna troposférica de  $\text{NO}_2$  para o amanhecer e anoitecer estão apresentados na Figura 6.

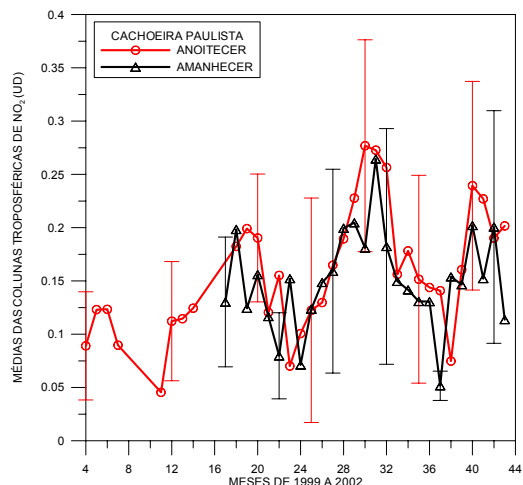


Figura 5 – Médias mensais de 1999 a 2002 das colunas troposféricas de Cachoeira Paulista; em preto, os dados do amanhecer e em vermelho, do anoitecer.

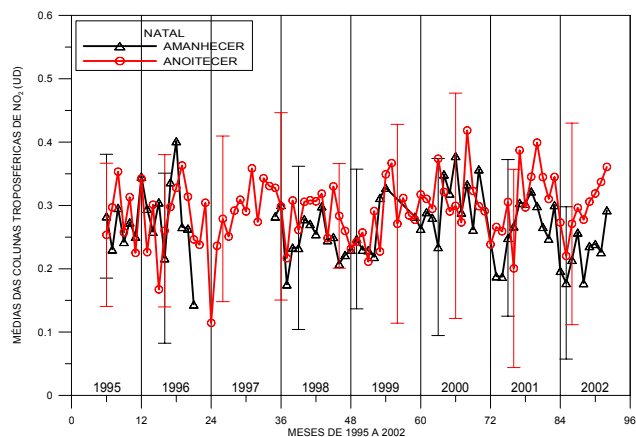


Figura 6 – Médias mensais das colunas troposféricas de Natal, no período de 1995 a 2002; em vermelho dados do anoitecer e em preto do amanhecer.

As comparações entre os dados de  $\text{NO}_2$  troposférico das estações estão apresentadas nas Figuras 7 e 8, para amanhecer e anoitecer, respectivamente. Estas comparações dão uma clara indicação das cidades com maiores índices de poluição urbana. La Paz apresenta os maiores valores de  $\text{NO}_2$  troposférico, tanto ao amanhecer quanto ao anoitecer, nos meses de maio a setembro, porém com valores bem mais baixos no verão. Esta variação sazonal pode ser explicada pela posição geográfica de La Paz, que tem alta altitude, e pelo período de secas na região que ocorre no inverno, facilitando o acúmulo de poluentes. Isto além do fato de ser uma cidade grande e capital. Natal aparece como a segunda cidade com maior coluna troposférica, com baixa variação ao longo do ano. O fato de ter uma coluna troposférica um pouco alta deve ser devido a sua taxa de



urbanização. Já a baixa variação do  $\text{NO}_2$  troposférico deve ser devido ao fato de que Natal é uma cidade de clima quente ao longo de todo o ano, não havendo queima de combustíveis para aquecimento residencial. Ponta Arenas vem na seqüência em termos de valores troposféricos altos, mas a diferença para Cachoeira Paulista é muito pequena. As duas cidades apresentam uma variação sazonal pequena, com mínimos no verão e máximos no inverno.

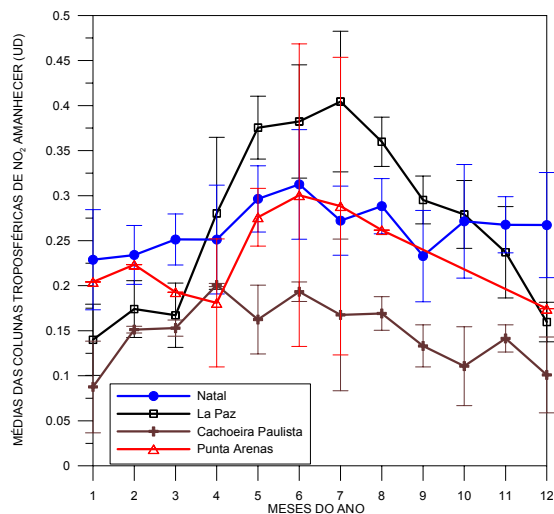


Figura 7 – Médias das colunas troposféricas de  $\text{NO}_2$  ao amanhecer ao longo dos anos; em azul com bolas são apresentados os dados de Natal, em preto com quadrados, os dados de La Paz, em marrom com cruzes, os dados de Cachoeira Paulista e em vermelho com triângulos são indicados os dados de Ponta Arenas.

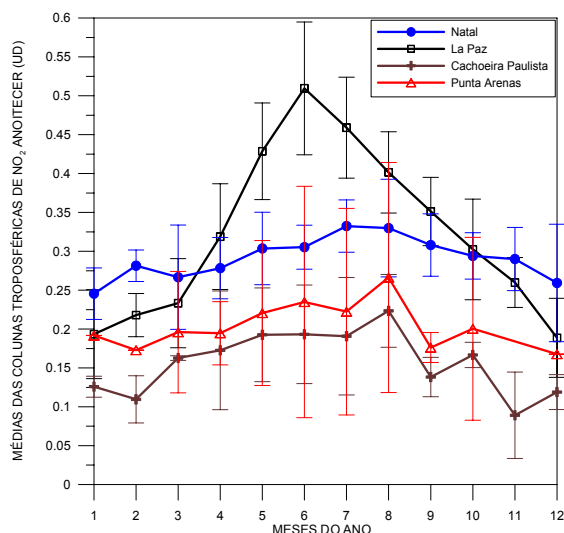


Figura 8 – Médias das colunas troposféricas de  $\text{NO}_2$  ao anoitecer ao longo dos anos; em azul com bolas são apresentados os dados de Natal, em preto com quadrados, os dados de La Paz, em marrom com cruzes, os dados de Cachoeira Paulista e em vermelho com triângulos são indicados os dados de Ponta Arenas.

## Conclusões

Variações sazonais nos dados das colunas troposféricas de  $\text{NO}_2$  foram observadas nas estações do INPE, com máximo no inverno e mínimo no verão. Das estações analisadas, La Paz foi a que apresentou maior média de  $\text{NO}_2$  troposférico, seguida por Natal. Entretanto, La Paz apresenta uma sazonalidade bem acentuada, com alta amplitude, devido às condições de poluição urbana aliadas às condições climáticas da região. Já para Natal, esta sazonalidade não é bem determinada, devido ao fato de que há poucas diferenças climáticas entre as estações do ano. O  $\text{NO}_2$  troposférico, em regiões limpas como Cachoeira Paulista, não apresenta variações diárias. Já em La Paz, variações diárias foram observadas em alguns períodos com os valores do anoitecer levemente maiores que o amanhecer. Este é um comportamento característico do  $\text{NO}_2$  troposférico próximo de regiões fontes poluidoras.

## Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer ao Dr. Francesco Zaratti da UMSA e ao Dr. Cláudio Cassicia da UMAG pela disponibilização de seus respectivos laboratórios, ao Eng. Francisco Raimundo da Silva e ao técnico José Roberto Chagas do INPE pelo apoio técnico. Um agradecimento especial a CAPES pela concessão da bolsa que permitiu o desenvolvimento deste trabalho.

## Referências

- Bradshaw, J.; Davis, D.; Grodzinsky, G.; Smyth, S.; Newell, R.; Sandholm, S.; Liu, S. Observed distributions of nitrogen oxides in the remote free troposphere from the NASA Global Tropospheric Experiment Programs. **Reviews of Geophysics**, v. 38, n. 1, p. 61 – 116, Feb. 2000.
- Brewer, A. W.; McElroy, C. T.; Kerr, J. B. Nitrogen dioxide concentrations in the atmosphere. **Nature**, v. 246, p. 129 – 133, Nov. 1973.
- Cappellani, F. e Bielli, A. Correlation between  $\text{SO}_2$  and  $\text{NO}_2$  measured in an atmospheric column by a Brewer Spectrophotometer and at ground-level by photochemical techniques. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 35, n. 2, p. 77 – 84, Jan. 1995.
- Crutzen, P. J. The influence of nitrogen oxides on the atmospheric ozone content. **Quarterly Journal of Royal Meteorological Society**, v. 96, pp. 320 – 325, 1970.
- Finlayson-Pitts, B. J. e Pitts, J. N. **Chemistry of the upper and lower atmosphere**. San Diego: Academic Press, 2000. 969p.
- Hunten, D. M. Spectroscopic studies of the twilight airglow. **Space Science Reviews**, v. 6, p. 493 – 573, 1967.
- Jacob, D. J. Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone. **Atmospheric Environment**, v. 34, n. 12-14, p. 2131 – 2159, Apr. 2000.

- Kerr, J. B.; McElroy, C. T.; Evans, W. F. J. Mid-latitude summertime measurements of stratospheric NO<sub>2</sub>. **Canadian Journal Physics**, v. 60, p. 196 – 200, 1982.
- Kerr, J. B. Ground-based measurements of nitrogen dioxide using the Brewer Spectrophotometer. In: Bojkov, R. D.; Fabian, P. ed. **Ozone in the atmosphere**. A. DEEPAK Publishing, 1989, p. 340 – 343.
- Kirchhoff, V. W. J. H. **Química da atmosfera**. São José dos Campos: Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, 1984. 28p. (INPE-3190-PRE/554).
- Noxon, J. F. Nitrogen dioxide in the stratosphere and troposphere measured by ground-based absorption spectroscopy. **Science**, v. 189, p. 547 – 549, Aug. 1975.
- Noxon, J. F.; Whipple, E. C.; Hyde, R. S. Stratospheric NO<sub>2</sub> 1. Observational method and behavior at mid-latitude. **Journal Geophysical Research**, v. 84, n. C8, p. 5047 – 5065, Aug. 1979.
- Pinheiro, D. K. **Estudo do comportamento do dióxido de nitrogênio atmosférico com base em dados do Espectrofotômetro Brewer**. São José dos Campos. 369p. Tese (Doutoramento em Geofísica Espacial) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, 2003.
- Preston, K. E.; Fish, D. J.; Roscoe, H. K.; Jones, R. L. Accurate derivation of total and stratospheric vertical columns of NO<sub>2</sub> from ground-based zenith-sky measurements. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v. 30, p. 163 – 172, 1998.
- SCI-TEC Instruments. **Brewer MKIV Spectrophotometer operator's manual**: OM-BA-C231 Rev B Aug 15, 1999. Saskatoon, 1999.
- Seinfeld, J. H. e Pandis, S. N. **Atmospheric chemistry and physics from air pollution to climate change**. New York: John Wiley & Sons, 1998. 1326p.
- Shimazaki, T. **Minor constituents in the middle atmosphere**. Tokyo: Terra Scientific, 1985. 443p.
- Solomon, S.; Schmeltekopf, A. L.; Sanders, R. W. On the interpretation of zenith sky absorption measurements. **Journal Geophysical Research**, v. 92, n. D7, p. 8311 – 8319, Jul. 1987.
- Solomon, S. Stratospheric ozone depletion: a review of concepts and history. **Reviews of Geophysics**, v. 37, n. 3, p. 275 – 316, Aug. 1999.
- Staudt, A. C.; Jacob, D. J.; Ravetta, F.; Logan, J. A.; Bachiochi, D.; Krishnamurti, T. N.; Sandholm, S.; Ridley, B.; Singh, H. e Talbot, B. Sources and chemistry of nitrogen oxides over the tropical Pacific. **Journal of Geophysical Research**, v. 108, n. D2, 10.1029/2002JD002139, Jan. 2003.
- Syed, M. Q. e Harrison, A. W. Ground based observations of stratospheric nitrogen dioxide. **Canadian Journal of Physics**, v. 58, p. 788 – 802, 1980.
- Thompson, A. M. The oxidizing capacity of the Earth's atmosphere: probable past and future changes. **Science**, v. 256, p. 1157 – 1165, 1992.
- Warneck, P. **Chemistry of natural atmosphere**. 2ª ed. San Diego: Academic Press, 2000. 927p.
- World Meteorological Organization (WMO). **Scientific Assessment of Ozone Depletion: 1998**. WMO Global Ozone Research and Monitoring Project - Report No. 44, Geneva, 1999.