

MEDIDAS DE OZÔNIO A BORDO DO AVIÃO BANDEIRANTE DO INPE

V.W.J.H. KIRCHHOFF, Y. SAHAI

*Instituto de Pesquisas Espaciais — INPE
C.P. 515, 12201 São José dos Campos, SP*

P.L. SILVA DIAS

*Instituto Astronômico e Geofísico — IAG
Universidade de São Paulo
C.P. 30627, 01051 São Paulo, SP*

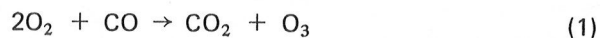
Ozone concentration measurements on board of an aircraft indicated a relatively sharp variation between Curitiba and São Paulo, at a height of 700 mb (3 km), with the relative ozone concentration decreasing by a factor of 2. A possible explanation for our observations is purely chemical, on the basis of the high pollution emissions in the vicinity of São Paulo. Simultaneous meteorological data obtained by radiosoundings lead to two different alternative interpretations. The first of these assumes that the sampled air in São Paulo is of marine origin being thus less rich in ozone. The second points out that over Curitiba, the mixing layer had a higher upper limit, with the aircraft exiting the planetary mixing layer just after Curitiba.

INTRODUÇÃO

Medidas da concentração de gases minoritários da atmosfera são relativamente recentes no Brasil. Em 1978 foram iniciadas medidas de ozônio em Natal, Rio Grande do Norte, na base de lançamento de foguetes da Barreira do Inferno, com a finalidade de obter perfis da densidade de ozônio em função da altura, para servir de elemento comparativo com outras medidas efetuadas remotamente a bordo de satélites, e também para obter variações temporais, pouco conhecidas nas latitudes ao sul do Equador. As medidas de Natal revelaram características distintas daquelas nos trópicos do Hemisfério Norte (Kirchhoff, 1984b).

As variações observadas de dia para dia são relativamente grandes. Em parte esta variabilidade é espacial, em que irregularidades na distribuição da densidade de ozônio são transportadas pela ação dos ventos sobre o zênite do observador. Para estudar a variabilidade espacial de gases minoritários da atmosfera é vantajoso o uso de avião como plataforma de medidas. As primeiras medidas deste tipo no Brasil foram realizadas por um grupo de pesquisadores do centro de pesquisas atmosféricas de Boulder, nos Estados Unidos, o NCAR (Crutzen et al., 1985; Delany et al., 1985). Foram realizadas várias etapas de vôos sobre a Amazônia e sobre o Cerrado no Brasil Central. As queimadas que ocorrem durante a estação de seca, precedendo a época de plantio, conforme práticas primitivas de agricultura, podem influenciar consideravelmente a composição do ar tro-

posférico sobre o Brasil devido à grande quantidade de gases liberados por ocasião da queima (Crutzen et al., 1979), tais como CO, CO₂, NO, NO₂, além de outros. Inúmeras reações químicas que ocorrem naturalmente na atmosfera são influenciadas por esta prática, podendo haver geração de ozônio conforme o ciclo descritivo (Fishman et al., 1979).



O monitoramento da concentração de ozônio é, portanto, muito importante, sendo uma atividade mantida por vários centros de pesquisa no Hemisfério Norte. No Brasil, apenas em Natal (RN) e Cachoeira Paulista (SP) são feitas medidas rotineiras da concentração de ozônio. Planeja-se aumentar o número de estações monitoras.

O INPE possui um avião bimotor Bandeirante (PT SBO) fabricado pela Embraer, cuja função é servir de plataforma para medidas científicas de diversos tipos, mas principalmente para levantamentos aerofotogramétricos. O avião possui autonomia de vôo de cerca de 5 horas e não é pressurizado, o que obriga o uso de máscaras de oxigênio em alturas elevadas.

Um sensor de ozônio comercial da marca Dasibi (Califórnia, USA) foi adaptado para operar no avião. A dificuldade básica foi adaptar o instrumento à alimentação elétrica do avião que é de 115 V AC, 400 Hz, e também 28 V DC. Sistema de refrigeração e bombas projetados para 60 Hz fo-

ram retirados do equipamento, tendo sido adaptado um ventilador DC 28 V. O fluxo de ar de amostragem foi obtido através de coleta direta com o deslocamento do avião. Esta opção mais simples tem a desvantagem de permitir a entrada de elementos poluidores no sistema, os quais poderiam prejudicar o funcionamento do sensor. Para evitar isto, teve-se o cuidado de manter fechada a passagem de amostragem do ar durante a operação de decolagem, e além disso nenhuma nuvem foi penetrada durante o voo.

A presente missão foi realizada em conjunto com outra experiência, cujo objetivo era a medição de radônio, em dois níveis de altura, e ao longo das linhas de força do campo magnético terrestre. A rota seguida pelo avião, mostrada na Fig. 1, foi planejada para esta experiência. Futuras missões de medidas de ozônio a bordo do avião deverão ser projetadas para dar a máxima cobertura latitudinal possível, bem como a cobertura de diferentes ecossistemas.

RESULTADOS

A Fig. 1 mostra o mapa dos Estados de São Paulo e Paraná e indica o percurso do avião Bandeirante em 10 de agosto de 1984, que saiu de São José dos Campos e sobrevoou São Paulo, Registro, Curitiba e União da Vitória, já na divisa Paraná-Santa Catarina. O avião fez uma mudança de 90 graus no rumo, dirigindo-se então para Guarapuava, no centro sul do Paraná. No trajeto de ida o avião voou a 22.500 pés de altura, que equivale a 6.7 km ou 439 mb. Neste nível foi necessário que os pesquisadores usassem máscaras de oxigênio. No trajeto de volta a São José dos Campos, o voo foi a 10.000 pés, isto é, 3 km ou 707 mb.

A concentração de ozônio medida em termos de razão de mistura, ao longo dos trajetos de ida e volta, está mostrada na Fig. 2. As variações obtidas na altura maior estão entre limites razoáveis, em comparação com resultados conhecidos de outros lugares, estando a concentração média um pouco abaixo de 38 ppb (partes por bilhão).

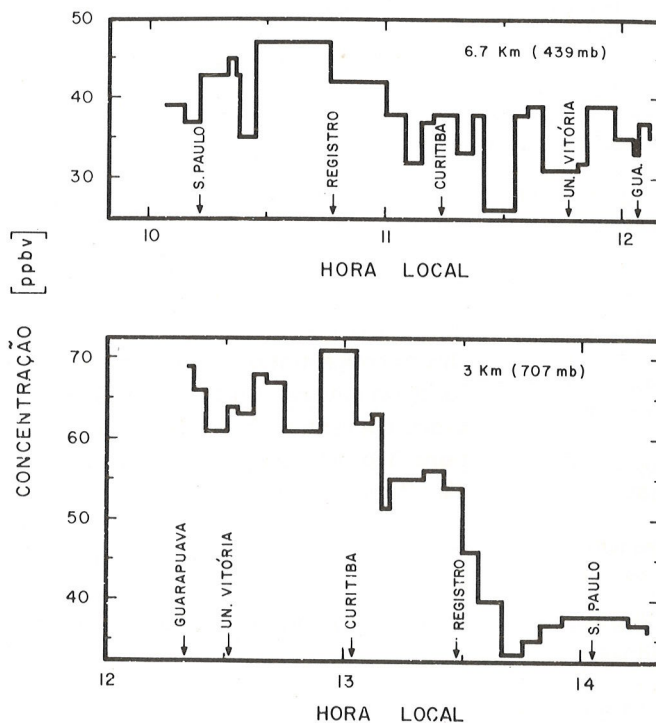


Figura 2 — Concentrações de ozônio medidas a bordo do avião durante o trajeto da Figura anterior.



Figura 1 — Mapa geográfico da região sobrevoada pelo avião Bandeirante.

O trajeto de volta, a 3 km de altura, foi de maior interesse. Entre Guarapuava e Curitiba a concentração de O_3 manteve uma variação não muito acentuada, com média em torno de 65 ppb. A partir de Curitiba houve uma queda pronunciada na concentração, que só estabilizou em novo patamar acima de São Paulo, após Registro. A queda registrada na concentração de O_3 foi de aproximadamente um fator de 2.

DISCUSSÃO

O resultado pode ser explicado com base exclusivamente química ou através de características meteorológicas, que são discutidas a seguir.

Aspectos Químicos

Uma explicação possível para a grande queda de concentração de ozônio sobre a região de São Paulo, na altura de 3 km, é de ordem puramente química, com origem na poluição industrial da grande cidade. Produtos de combustão, principalmente os óxidos de nitrogênio NO e NO_2 , quando em grande quantidade reagem com os hidrogenados OH e HO_2 numa seqüência do tipo (Fishman et al., 1979),



desfazendo assim o possível ciclo produtor de O_3 através de



seguido de



o que pode levar a uma sensível diminuição na produção de ozônio e, portanto, a concentrações baixas.

A produção de ozônio na atmosfera natural (limpa) dá-se em duas etapas: a produção de oxigênio atômico da dissociação do O_2

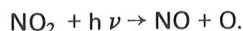


seguida da associação do oxigênio atômico ao molecular

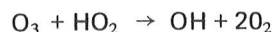


como em (6) acima. (Para maiores detalhes na estratosfera, consultar Kirchhoff, 1983, 1984a).

Na troposfera, no entanto, a radiação solar ultravioleta que pode dissociar a molécula de O_2 , como indicado na reação (7), já chega muito atenuada, fazendo o processo de produção do O em (7) totalmente insuficiente. Esta foi a razão pela qual se considerou por muito tempo que o ozônio da troposfera tinha origem na estratosfera. É relativamente recente a constatação de que existem processos químicos além de (7) capazes de liberar um átomo de O para produzir então O_3 através de (8). O melhor candidato para esta alternativa de produção de O na troposfera é a fotodissociação do NO_2 , reações (5) e (12).



Com base nesta reação, mais oxigênio atômico será formado quanto maior for a densidade de NO_2 . Em meio à poluição severa, no entanto, produz-se também enormes quantidades de hidrogenados ímpares, HO_2 e OH, que têm ação destrutiva sobre o ozônio através de reações do tipo



onde se nota que os hidrogenados têm apenas uma ação catalisadora, mas duas moléculas de ozônio são destruídas para a formação de 3 moléculas de O_2 .

Na atmosfera poluída, seja por queima industrial nas grandes cidades, seja por queima de biomassa nas grandes derrubadas de mata da Amazônia ou de vegetação rasteira do Cerrado, outros ciclos de produção ou perda de ozônio podem surgir e alterar de maneira sensível o equilíbrio fotoquímico dos gases minoritários envolvidos, isto é, não apenas o ozônio. Um destes ciclos é a cadeia de oxidação do monóxido de carbono, CO, fartamente liberado nos processos de queima, com as seguintes reações (Fishman et al., 1979; medidas simultâneas de CO e O_3 na troposfera superior foram feitas por Seiler & Fishman, 1981):



Deve-se notar que o ciclo todo dá como resultado final a produção de ozônio e gás carbônico a partir de monóxido de carbono e duas moléculas de oxigênio molecular, como na relação (1) já mencionada



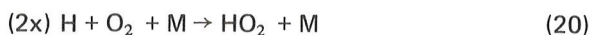
Neste ciclo deve-se ressaltar que é fundamental a presença dos nitrogenados. O resultado final não depende apenas da presença qualitativa dos nitrogenados, mas também de seu nível de concentração, como será discutido a seguir. Na ausência total dos nitrogenados pode-se ter



sendo o resultado final



com evidente perda de ozônio. Outra alternativa, que ocorre na presença de maiores concentrações de HO_2 , não leva à destruição de ozônio, mas simplesmente à transformação de CO em CO_2 , através do ciclo



com o resultado final



Em resumo, foi visto até agora que não pode haver produção de ozônio na troposfera, na ausência dos nitrogenados. No entanto, quando a concentração dos nitrogenados ultrapassa a ordem de 2 ppb, começa novamente a haver perda de ozônio (Fehsenfeld et al., 1983).

A perda de ozônio em casos de poluição severa, como se acredita ter sido o caso das medidas a 3 km, pode agora ser entendida através das reações (11) e (17), seguidas da reação (4). Propõe-se raciocinar com valores crescentes nas concentrações de NO. Quando a concentração é muito baixa, não há suficiente produção de NO_2 e, portanto, não há formação de ozônio. Todo o OH é formado por (17). Quando o NO tem concentração entre 0,1 e 1 ppb já há considerável produção de O_3 , e com o aumento da concentração de NO há um correspondente aumento em OH, dominado agora pela reação (11). A partir de 2 ppb, a concentração de OH já é tal que a reação (4) começa a ser importante, havendo, a partir daí, um desvio de concentração de NO_2 para HNO_3 , deixando portanto de produzir O e aumentando o reservatório de HNO_3 , em detrimento do de NO. (Anteriormente, todo o NO era transformado em NO_2 e vice-versa). Além disso, não há possibilidade de HNO_3 voltar para a forma de NO ou NO_2 , pois, sendo solúvel em água, é facilmente retirado da troposfera, o que representa um processo terminal de perda.

Assim explica-se a grande queda da concentração de ozônio medida sobre São Paulo, quando dentro da camada de mistura.

Para uma avaliação da ordem de grandeza dos valores medidos a bordo do avião Bandeirante, os resultados médios (pontos cheios) são comparados com outros dados de ozônio (traço cheio), obtidos de sondagens em Natal, RN, na Fig. 3.

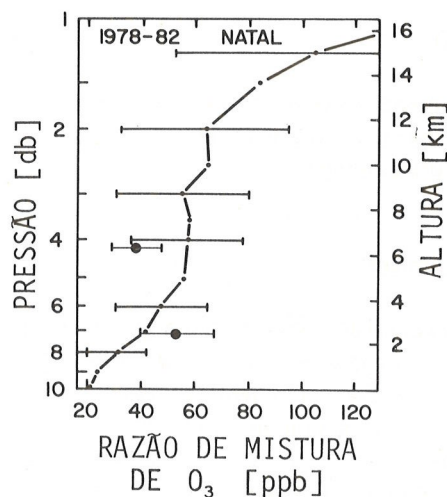


Figura 3 — Comparação dos valores médios medidos no avião (pontos cheios) com outros dados obtidos em Natal, RN.

Aspectos Meteorológicos

A fig. 4 dá alguma indicação sobre a situação dos ventos nas duas alturas de interesse e, valores em função da altura em vários lugares próximos, estão anotados na Tabela 1. Poucos dados estavam disponíveis a 400 mb, mas a 700 mb é possível divisar a trajetória dos ventos. Pode-se ver que a direção preponderante dos ventos que chegam a São Paulo são oriundos do oceano, ao passo que em Curitiba a massa de ar deve ter tido maior contato com o continente e seus meios poluidores. Surge assim a interpretação de que o ozônio medido sobre São Paulo devia realmente ser de menor concentração, uma vez que o ar é de origem oceânica e potencialmente menos poluído do que a massa de ar que já teve algum contato com o continente. É evidente que esta interpretação é exatamente oposta à interpretação química anterior, mas devido à ausência de outros parâmetros e dados adicionais que poderiam ajudar na interpretação, não é possível descartar nenhuma das duas hipóteses.

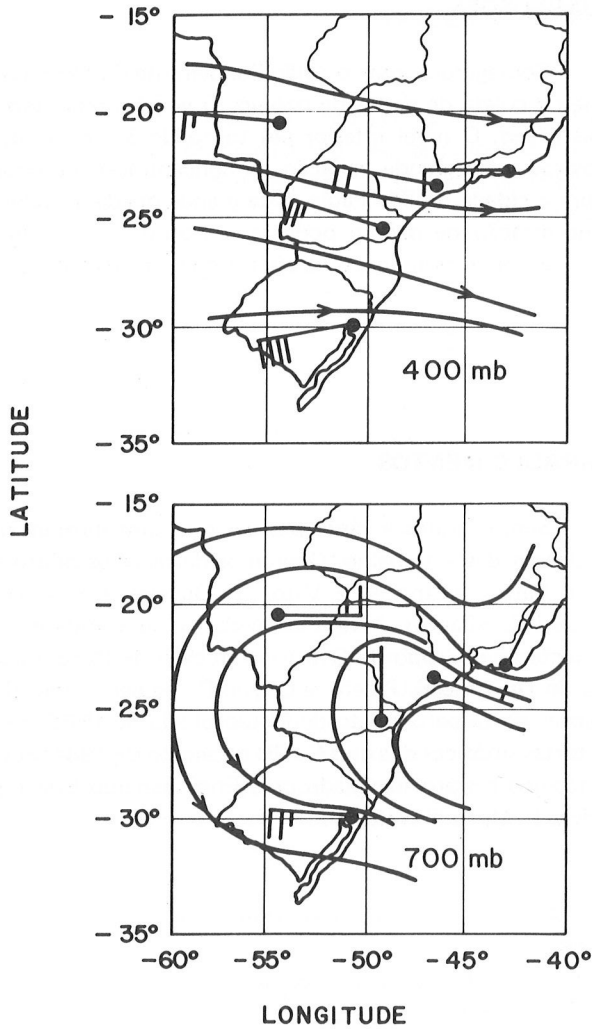


Figura 4 – Características dos ventos obtidos por radiossondagem no dia do experimento.

A interpretação dos dados de temperatura vertical obtida por radiossondagem em Curitiba e São Paulo permite ainda uma outra explicação para a variação observada de ozônio. Caso semelhante foi analisado por Lenschow (1982), e considera a possibilidade de formação de camada de mistura de alturas diferentes em dias consecutivos, o

que poderia causar descontinuidades no perfil de concentração de ozônio (ou de outros componentes minoritários da atmosfera). A estrutura termodinâmica da camada de mistura foi estudada por Silva Dias & Silva Dias (1982) para o período de inverno, e por Oliveira & Silva Dias (1983) para o período de verão.

A Fig. 5 mostra os perfis verticais de temperatura potencial θ , temperatura potencial equivalente θ_e , e temperatura potencial equivalente saturada θ_e^* , para São Paulo e Curitiba. A sondagem de Curitiba mostra uma camada com θ praticamente constante entre 850 e 680 mb, o que indica boas condições de mistura, provavelmente o resultado do dia anterior. Uma inversão térmica e intensa secagem em 680 mb indicam o topo da camada de inversão por subsidência. A forte inversão próxima à superfície

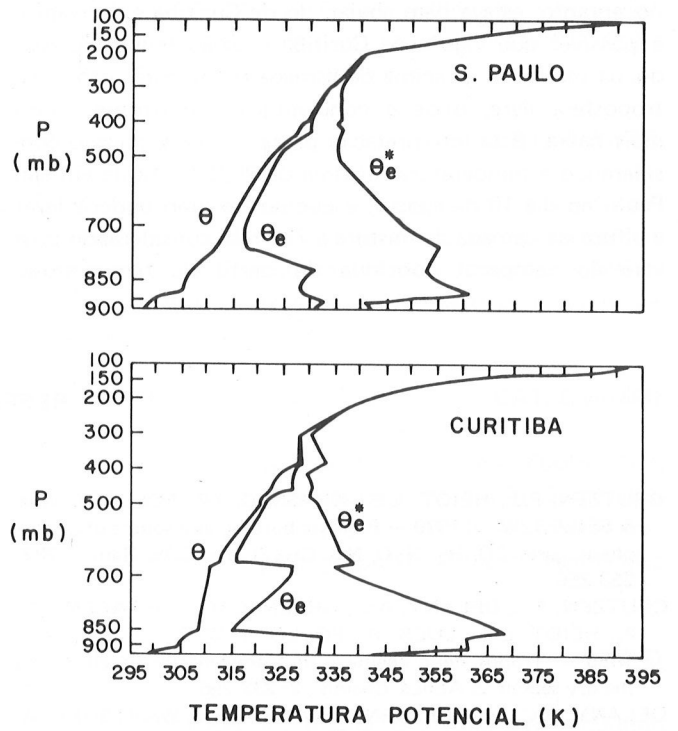


Figura 5 – Temperatura potencial θ , potencial equivalente θ_e e potencial equivalente saturada θ_e^* calculadas com dados de radiossondagem para o dia do experimento.

Tabela 1 – Características dos ventos coletados por radiossondagem em pontos de interesse (o nível é dado em mb, a direção está indicada pelo azimute norte, em graus, e a velocidade em m/s).

NÍVEL	SÃO PAULO	GALEÃO	CAMPO GRANDE	CURITIBA	PORTO ALEGRE
900	050/04	290/02	080/16	360/04	075/10
850	330/14	020/14	080/16	330/06	290/16
700	110/07	030/08	090/06	360/04	265/33
500	310/16	280/10	230/14	280/22	260/41
400	280/20	270/10	275/16	285/27	260/39
300	280/37	290/29	310/31	280/48	250/50
200	300/52	310/31	315/18	285/40	
100	290/38	280/45	260/39		

é o resultado do resfriamento noturno que até o horário da radiossondagem ainda não pôde ser rompida (08:00 hora local). A sondagem de São Paulo não mostra uma camada de mistura residual no período da manhã. Entretanto, aparece uma inversão térmica em 880 mb, que corresponde ao topo da inversão radiativa, e outra em 750 mb, onde ocorre simultaneamente uma secagem substancial, o que é evidenciado pelo perfil vertical de θ_e .

Comparando os dois casos, fica claro que a massa de ar tem características distintas em Curitiba e São Paulo, onde é mais úmida e fria. (Isto pode ser deduzido pela água precipitável até 500 mb — 3,0 cm em São Paulo contra 2,7 cm em Curitiba).

Os dados parecem, portanto, indicar que a medida de concentração de ozônio em Curitiba foi realizada numa camada de mistura dentro da qual estava situado o nível de vôo do Bandeirante. O nível de inversão em São Paulo, no entanto, estava bem abaixo do de Curitiba e, portanto, é possível que logo após Curitiba o avião tenha ingressado na massa de ar acima da camada de mistura, isto é, na troposfera livre, onde a concentração do ozônio estava mais baixa. Esta interpretação parece correta, mesmo considerando a temperatura máxima de 26,9°C obtida em São Paulo no dia 10 de agosto, e que no máximo poderia levar a altura da camada de mistura a 730 mb, considerando uma variação temporal contínua do perfil de temperatura.

CONCLUSÕES

Conseguiu-se usar o avião Bandeirante do INPE como base de coleta de dados de ozônio. O vôo foi realizado em dois níveis. O nível inferior em torno de 3 km de altura mostrou uma grande variação da concentração de ozônio sobre a cidade de São Paulo. Esta grande queda no valor da concentração de ozônio pode ser atribuída, neste caso, à poluição metropolitana, ou a efeitos meteorológicos.

AGRADECIMENTOS

Somos gratos a várias pessoas que contribuíram para o sucesso deste trabalho. Queremos destacar os pilotos do avião Carlos A. Intriéri e Vitor de Oliveira, e o mecânico Amauri C. Vilarino. A vaga no avião foi concedida generosamente pelo Grupo de Geofísica Nuclear do INPE, na pessoa do Dr. Enio B. Pereira e Odylio D. Aguiar. Sergio R. C. Rocha, do Departamento de Meteorologia do INPE, cedeu as cartas sinóticas dos dias 9 e 10 de agosto de 1984. Suporte técnico foi providenciado pelo Eng^o Agnaldo Eras e por Sylvio L. Mantelli Neto.

REFERÊNCIAS

- CRUTZEN, P.J., HEIDT, L.E., KRASNEC, J.P., POLLOCK, W.H. & SEILER, W. — 1979 — Biomass burning as a source of atmospheric gases CO, H₂, N₂O, NO, CH₃Cl, and COS. *Nature*, **282**: 253-256.
- CRUTZEN, P.J., DELANY, A.C., GREENBERG, J., HAAGENSEN, P., HEIDT, L.E., LUEB, R., POLLOCK, W. & SEILER, W. — 1985 — Tropospheric chemical measurements in Brazil during the dry season. *J. Atmos. Chem.*, **2**: 233-256.
- DELANY, A.C., HAAGENSEN, P., WALTERS, S. WARTBURG, A. F. & CRUTZEN, P.J. — 1985 — Photochemically produced ozone in the emission from large-scale tropical vegetation fires. *J. Geophys. Res.*, **90**: 2425-2429.
- FEHSENFELD, F.C., BOLLINGER, M.J., LIU, S.C., PARRISH, D. D., McFARLAND, M., TRAINER, M., KLEY, D., MURPHY, P. C., ALBRITTON, D.L. & LENSCHOW, D.H. — 1983 — A study of ozone in the Colorado mountains. *J. Atmos. Chemistry*, **8**: 87-105.
- FISHMAN, J., SOLOMON, S. & CRUTZEN, P. — 1979 — Observational and theoretical evidence in support of a significant in-situ photochemical source of tropospheric ozone. *Tellus*, **31**: 432-446.
- KIRCHHOFF, V.W.J.H. — 1983 — Modelagem do ozônio da atmosfera terrestre, INPE-2698-PRE/294.
- KIRCHHOFF, V.W.J.H. — 1984a — Química da atmosfera, INPE-3190-PRE/554.
- KIRCHHOFF, V.W.J.H. — 1984b — Are northern Hemisphere tropospheric ozone densities larger? *EOS*, **65**: 449.
- LENSCHOW, D.H. — 1982 — Reactive trace species in the boundary layer from a micrometeorological perspective. *J. Met. Soc. Japan*, **60**: 472-480.
- OLIVEIRA, A.P., SILVA DIAS, P.L. — 1984 — Uso diagnóstico de um modelo de desenvolvimento de camada de mistura aplicada a dados do Experimento Meteorologia II do Projeto RADASP—II. III Congresso Brasileiro de Meteorologia, 3 a 7 de dezembro de 1984, Belo Horizonte, MG, Anais v-2, 24-34.
- SEILER, W. & FISHMAN, J. — 1981 — The distribution of carbon monoxide and ozone in the free troposphere. *J. Geophys. Res.* **86**: 7255-7565.
- SILVA DIAS, M.A.F. & SILVA DIAS, P.L. — 1982 — Evolução da camada limite planetária de uma condição de tempo bom para perturbado: análise preliminar das radiossondagens do Experimento Meteorológico I do Projeto RADASP—II. II Congresso Brasileiro de Meteorologia, 18-22 de outubro de 1982, Pelotas, RS, Brasil, Anais v-3, 321-340.

Versão original recebida em Ago/85;
Versão final em Abr/87.