

MEDIDAS DE O₃ NO AMAZONAS: PRIMEIROS RESULTADOS

V.W.J.H. KIRCHHOFF

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

J.R. ALVES

*Instituto de Pesquisas Espaciais - INPE
C.P. 130, 58000 - Natal, RN, Brasil*

I.M.O. SILVA

*Universidade Federal do Pará
C.P. 1611, 66000 - Belém, PA, Brasil*

A special ozone measurement campaign was performed during July 1985 in Manaus (3°S) as part of the NASA - Global Tropospheric Experiment (GTE-ABLE-2). Surface ozone measurements were made using two independent sensors. One of these was kept fixed and the other was moved to several nearby sites, including the forest. Vertical profiles of ozone in the troposphere and stratosphere were also made using ECC sondes. Of special interest are the findings that surface ozone falls to almost zero ppbv during the night a feature apparently unique for the Amazon. The ozone concentrations in the whole troposphere seem to be smaller than average values obtained for Natal (6°S).

INTRODUÇÃO

A floresta tropical úmida do Amazonas tem características capazes de modificar a composição química do ar. O metabolismo de plantas tropicais favorece a emissão de hidrocarbonos, por exemplo (Zimmerman et al., 1978), que lançados à atmosfera passam a representar uma fonte de matéria prima capaz de produzir ou destruir uma série de compostos químicos naturais da atmosfera tropical. Também no Amazonas é grande a área de regiões alagadas onde pode ser produzido metano, outro elemento que tem o poder de afetar quimicamente a composição da troposfera através de sua oxidação.

A faixa tropical, dentro da qual o Brasil ocupa uma larga parte de um modo geral, é de maior interesse porque a atividade química é maior. Este fato decorre não só por causa do maior fluxo de energia solar que incide nos trópicos mas também, porque, sendo o ozônio estratosférico menos denso, a penetração do ultravioleta nos trópicos é maior e, portanto, a energia disponível para iniciar as inúmeras reações químicas da atmosfera também é maior.

A maior parte do radical super-reativo OH é provavelmente produzido na troposfera da região tropical. Após a fotodissociação do ozônio que produz o átomo excitado O('D), este reage imediatamente com a mo-

lécula d'água, e a produção de OH é imediatamente seguida por inúmeras reações, entre as quais a oxidação do metano (CH₄) e do monóxido de carbono (CO) (Crutzen, 1985), o que resulta na produção de ozônio (O₃). Os processos fotoquímicos são discutidos com maiores detalhes em Fishman et al. (1979). Os resultados finais dependem criticamente da concentração dos nitrogenados NO e NO₂.

A Fig 1 mostra o mapa do Brasil com a descrição e a localização de seus principais ecossistemas. De maior interesse, no momento, são a Região Amazônica no norte e noroeste do Brasil, e a região dos campos cerrados no Brasil Central. A floresta amazônica e o cerrado, ambos de grande extensão territorial dentro da faixa tropical, podem atuar como fontes primárias de gases para a atmosfera, e afetam com isto toda a química da baixa troposfera. A atividade biológica acentuada na floresta úmida contribui principalmente com a produção de CO₂, de metano nas regiões alagadas, e de outros hidrocarbonos, principalmente o isopreno. O cerrado adiciona anualmente uma grande quantidade de gases poluidores à atmosfera através da queima da vegetação rasteira.

Há fortes indícios de que as queimadas de biomassa são uma fonte importante de diversos gases, principalmente CO, NO_x, COS, CH₄, hidrocarbonos-não-metanos (NMHC), NH₃, inúmeros compostos orgânicos



Figura 1 - Mapa do Brasil com a localização dos principais ecossistemas.

e aerossóis. As emissões decorrentes de queimas afetam também o comportamento radiativo das massas de ar, o que pode afetar as condições climáticas. Estimativas quantitativas (Seiler & Crutzen, 1980) apontam os trópicos como responsáveis por mais de 70% do total de biomassa queimada. Lembrando a relativa ausência de centros industriais nos trópicos, as adições causadas pelas queimadas podem representar um novo tipo de poluição que influencia a química da atmosfera e o equilíbrio natural de seus gases. Recentemente Fishman et al. (1985) procuram estabelecer uma correlação entre as queimadas e o aumento de O_3 , usando para isto as imagens obtidas por satélites. Esta técnica de detecção também está sendo usada por Robinson (1985).

Apesar do interesse em obter informações desta região de baixa latitude, foram realizadas relativamente poucas medidas de ozônio nos trópicos. Os dados disponíveis, no entanto, parecem indicar resultados contraditórios. O ozônio troposférico medido no Panamá, 9°N (Fishman et al., 1979), por exemplo, tem razão de mistura da ordem de 10 ppbv (partes por bilhão por volume) sem indicar variações sazonais óbvias e consistentes. Os dados mais recentes de Natal-RN, 6°S, no entanto, (Kir-

chhoff et al., 1981, 1983) indicam médias de ozônio relativamente altas com variações sazonais também altas em toda a troposfera (Kirchhoff & Logan, 1985). Os motivos para estas diferenças ainda estão sendo investigados, mas já existe forte evidência de que os ecossistemas próximos e o meio ambiente local podem influenciar fortemente a composição e o comportamento da atmosfera inferior. Estas conclusões foram obtidas em recentes expedições científicas ao cerrado e à mata amazônica brasileira (Delany et al., 1985; Crutzen et al., 1985).

Os dados obtidos em Natal, usados para comparação, foram coletados através de aproximadamente 150 lançamentos de sondas de ozônio. É provável que o grande aumento de O_3 , observado na primavera, seja o resultado indireto das queimadas do Brasil Central. Para verificar esta possibilidade o grupo de Química da Atmosfera do INPE está instalando alguns observatórios de superfície que, juntamente com as medidas de Manaus, deverão esclarecer algumas questões nesta pesquisa, e/ou revelar características novas.

Os dados de ozônio obtidos em Manaus representam as primeiras medidas do gás feitas na Amazônia. Pela análise dos dados e observação dos resultados obti-

dos até o presente, pode-se dizer que se confirmam as expectativas de comportamento *sui generis* para o ozônio. Neste relato são mostrados os resultados de superfície para o local 2 (ver descrição na seção seguinte) e também, as características consistentes nos perfis de ozônio obtidos em Manaus.

GTE-ABLE

O programa de pesquisa da NASA na troposfera concentrou-se nos últimos anos no chamado Global Tropospheric Experiment-GTE (McNeal et al., 1983), cujo objetivo é estudar a troposfera com ênfase no caráter global da pesquisa. Para isto planejou-se uma seqüência de expedições científicas para diversas regiões de interesse, as quais teriam o potencial de agir como fontes de produção de gases que podem influir diretamente na Química da Atmosfera inferior. O Amazon Boundary Layer Experiment (ABLE) tem o objetivo específico de estudar a camada limite da Região Amazônica. Para isto a NASA equipou o seu avião Electra com inúmeros instrumentos de alto nível técnico para medir a concentração de diversos gases atmosféricos, aerossóis, e vários parâmetros meteorológicos. Além disto, vários experimentos foram realizados simultaneamente da superfície, entre os quais as medidas de ozônio de que trata este relatório.

TIPOS DE MEDIDA

As medidas de superfície em Manaus, a serem descritas, foram feitas usando fotômetros ultravioleta em células de absorção (instrumentação Dasibi, California). Um destes sensores, sensor 1, é do próprio laboratório do INPE em São José dos Campos, e uma segunda unidade, sensor 2, foi gentilmente emprestada por A. Torres (NASA, Wallops Island). Este segundo sensor de superfície foi recentemente calibrado e ajustado no laboratório de Wallops Island; foi usado em Manaus como standard secundário para testar a calibração do sensor 1 e para fazer medidas de ozônio em vários locais próximos à base de lançamento dos balões-sonda na reserva florestal Ducke. Além das medidas de superfície, foram também realizados sondagens na troposfera e estratosfera de Manaus, com o lançamento de 14 balões de 2000 g que levam ozoniossondas do tipo ECC para obtenção do perfil de ozônio.

No lançamento das sondas de ozônio em Manaus nenhuma sonda foi perdida, e 10 dos 14 lançamentos atingiram pelo menos o nível de 6 mb. O equipamento de rastreamento foi simples, com antena fixa, o que impediu a obtenção dos ventos e dificultou a operação de

obtenção dos dados, cuja redução é toda feita manualmente a partir de registro em papel.

LOCAIS DE AMOSTRAGEM

As medidas de ozônio foram feitas em Manaus, na reserva florestal Ducke de propriedade do Instituto de Pesquisas da Amazônia (INPE). Como pode ser visto na Fig. 2, os prédios da reserva e, portanto, os possíveis locais de amostragem estão distribuídos ao longo de um declive. Há uma clareira no topo do morro onde são feitas observações meteorológicas de rotina, numa área limpa de aproximadamente 50 x 100 metros. Os operadores usam como escritório uma construção simples de apenas uma sala, sem ar condicionado. Será designado como local 1. Neste prédio foi instalado o sensor 1, além do registrador de papel e do gravador magnético. As amostras de ar foram obtidas de cima do telhado através de um tubo de teflon de 4 m de comprimento. Este instrumento foi mantido neste local durante toda a campanha, entre 10 de julho e 4 de agosto de 1985. Medidas adicionais, em outros locais próximos, foram realizadas com um outro sensor, sensor 2, principalmente no prédio da administração da reserva Ducke, local 2, cujos primeiros resultados são descritos neste relatório. Dados medidos nos locais 3 e 4, indicados na Fig. 2, serão apresentados em trabalhos futuros.

No local 2 foram feitas medidas entre 16 e 29 de julho de 1985, com o objetivo de obter a variação diurna média do ozônio de superfície neste local, em que seriam lançadas as ozoniossondas. Este local tem a vantagem de ter ar condicionado, necessário para a instalação do laboratório de calibração das sondas de ozônio. A amostragem neste local também foi feita de cima do telhado, com o objetivo de coleccionar amostras do fluxo livre de ar na clareira próxima. O tubo de amostragem, neste caso também de teflon, tinha 6 m de comprimento e 6 mm de diâmetro externo.

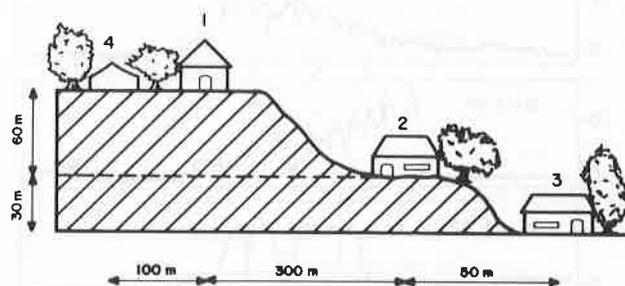


Figura 2 - Esquema de localização dos diversos locais de medida na reserva florestal Ducke, em Manaus. 1 - Meteorologia; 2 - Administração; 3 - Cantina; 4 - Floresta. As distâncias indicadas são estimativas.

RESULTADOS

A Fig. 3 mostra a seqüência dos primeiros 4 dias de medidas de ozônio de superfície no local 2, de 17 a 20 de julho de 1985. A variação diurna é bastante óbvia e consistente, com um máximo de ozônio ocorrendo em torno do meio dia e mínimo de ozônio durante a noite. O nível de concentração do ozônio parece cair rapidamente após o pôr do Sol. O que parece ser uma característica apenas da Região Amazônica é que a concentração de O_3 cai praticamente a zero durante a noite. As barras verticais indicadas na Fig. 3 representam o desvio padrão da média de 15 minutos, em que são realizadas cerca de 43 medidas.

A média das concentrações de ozônio de superfície, observadas entre os dias 17 e 28 de julho de 1985, em Manaus, está representada na Fig. 4. As características anteriormente citadas para os dias individuais novamente se destacam. Os valores absolutos da concentração de ozônio durante a noite não passam de 1 a 2 ppbv em média. Também a variabilidade é maior durante o dia, como pode ser visto pelas barras verticais que representam o desvio padrão da média e, portanto, a variabilidade de dia a dia das concentrações do ozônio de superfície. Esta média é mostrada também na Fig. 5 onde as médias para duas outras localidades são apresentadas para efeito de comparação: São José dos Campos e Antártica. É evidente nesta figura que as três médias são representativas de condições atmosféricas muito distintas.

É importante notar que o máximo logo após o meio dia e o mínimo perto do nascer do Sol, também é observado nas regiões tropicais do cerrado. Resultados

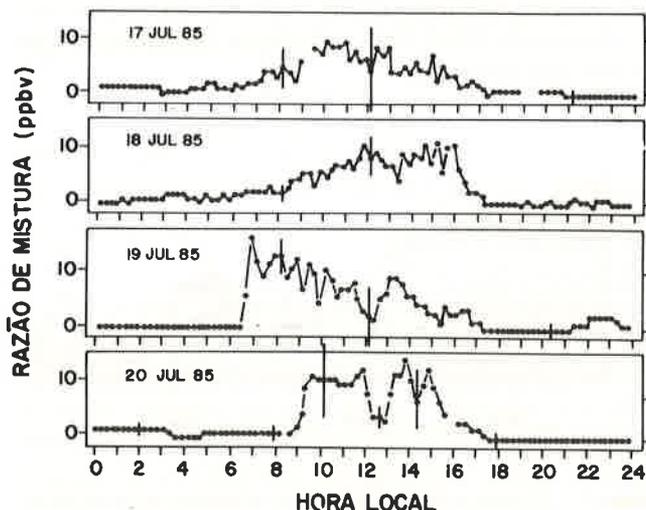


Figura 3 - Seqüência de quatro dias de medida de ozônio da superfície do local 2.

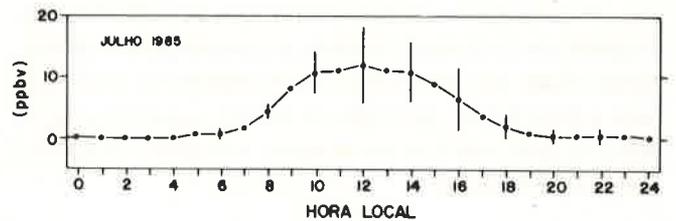


Figura 4 - Ozônio de superfície, média da variação diurna, local 2.

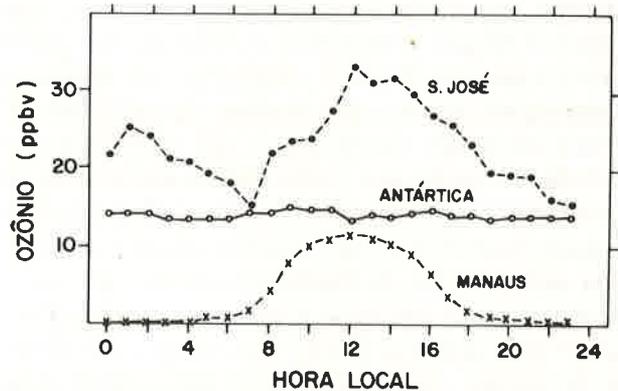


Figura 5 - Comparação das médias de variações diurnas obtidas em São José dos Campos, na Antártica, e em Manaus.

recentes obtidos em Cuiabá mostram esta característica, assim como os resultados recentes obtidos na Venezuela (Sanhueza et al., 1985). A diferença está no valor médio noturna da concentração do O_3 , que no cerrado não parece ser tão baixo como mostram os dados de Manaus, sendo da ordem de 8 a 10 ppbv. Ainda nos trópicos, porém, para estações marinhas, a variação diurna parece bem diferente. Os resultados de Oltmans (1981) mostram para Samoa (14°S) e Mauna Loa (19,5°N) variações diurnas absolutas pequenas, da ordem de 2 a 4 ppbv, com máximos da concentração do ozônio perto das 8 as 10 horas (hora local) e mínimos entre 14 e 16 horas.

Finalmente deve-se notar que Routhier et al. (1980), em medidas feitas de avião na camada limite, numa rota norte-sul sobre a costa oeste da América do Sul, obtiveram valores muito baixos (3 ± 2 ppbv) de concentração de ozônio, na faixa de 10 a 0°S. No entanto, este resultado parece não ter nenhuma ligação direta com os resultados obtidos em Manaus.

PERFIS DE OZÔNIO

A Fig. 6 mostra um perfil típico obtido em 26 de julho de 1985. Nesta figura estão indicadas as concentra-

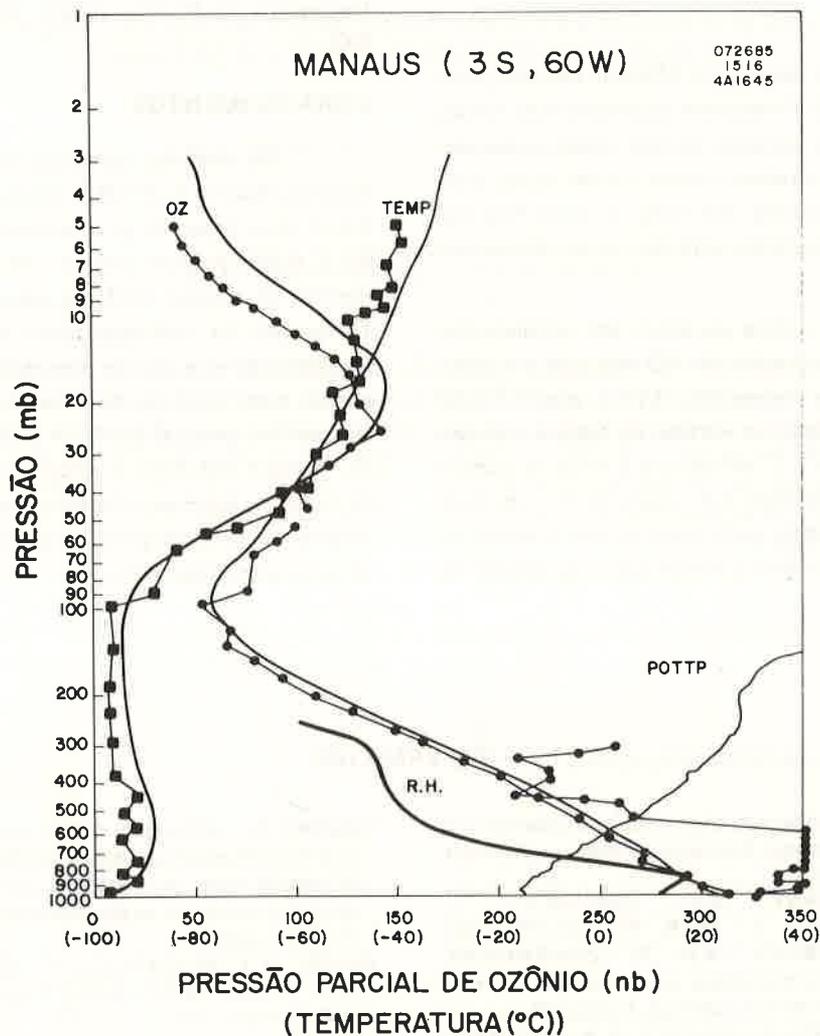


Figura 6 - Exemplo do perfil vertical de ozônio (OZ), em pressão parcial, obtido para Manaus no dia 26 de julho de 1985 às 1516Z. Perfil de temperatura (TEMP) e temperatura potencial (POTTP) e umidade relativa (RH).

ções de ozônio (OZ) em função dos níveis de pressão (curva de traço-ponto), o perfil de temperatura (TEMP), a umidade relativa (R.H.) e a temperatura potencial (POTTP). As curvas cheias representam valores médios dos parâmetros citados, medidos em Natal, e mostradas nesta figura para efeito de comparação. Três são as características que se destacam: 1 - o gradiente acentuado de O_3 abaixo de 800 mb; 2 - as concentrações menores na troposfera; 3 - o pico de O_3 na estratosfera situado um pouco mais baixo.

A Fig. 7 mostra a média troposférica dos 14 perfis obtidos em Manaus e sua comparação com a média geral de Natal (Kirchoff & Logan, 1985). Esta comparação mostra que as concentrações são menores para Manaus em toda a troposfera. É interessante ressaltar também a semelhança na estrutura vertical dos dois perfis.

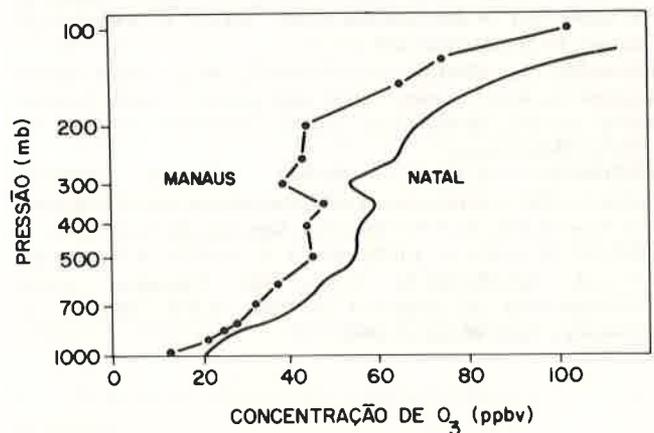


Figura 7 - Comparação dos resultados de Manaus e Natal na troposfera em termos de razão de mistura.

CONCLUSÕES

As medidas de ozônio em Manaus durante a expedição científica ABLE-2 mostram características novas, especialmente quanto à variação diurna, isto é, os pequenos valores de O₃ registrados à noite, quase-nulos, e os pequenos valores de ozônio em toda a troposfera em comparação com os resultados anteriormente obtidos em Natal.

Os resultados acima parecem ser consistentes com as elevadas concentrações de NO medidas por colegas da Universidade de Harvard (S. Wofsy, comunicação pessoal). Estimativas do fluxo vertical de ozônio indicam valores de $11 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, sendo que a faixa de valores citados na literatura (Fishman & Crutzen, 1977) é de $2 \text{ a } 8 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$; portanto, pelo menos uma ordem de grandeza maior, o que reflete a maior perda de ozônio na

troposfera da floresta úmida tropical via reação com o NO.

AGRADECIMENTOS

As medidas descritas foram obtidas durante o experimento GTE-ABLE 2. Somos gratos ao pessoal da NASA que organizou e planejou o experimento de Manaus, especialmente aos Dr. Robert McNeal, Dr. Robert Harriss, Dr. Steven Wofsy e, especialmente ao Dr. Arnold Torres por ter calibrado todas as sondas de ozônio em seu laboratório e por ter emprestado um dos sensores de ozônio para medidas de superfície. Queremos agradecer também ao pessoal do INPA o seu apoio, em especial ao Dr. Herbert Schubart e a Raimundo F. da Silva. A coordenação do pessoal brasileiro esteve a cargo do Dr. Luiz Molion e inúmeros problemas administrativos foram resolvidos por Adauto Motta.

REFERÊNCIAS

- CRUTZEN, P.J. - 1985 - The role of the tropics in atmospheric chemistry, UNU International Conference, February 25-March 2, São José dos Campos.
- CRUTZEN, P.J., DELANY, A.C., GREENBERG, J., HAAGENSON, P., HEIDT, L., LUEB, R., POLLOCK, W., SEILER, W., WARTBURG, A.F. & ZIMMERMANN, P. - 1985 - Tropospheric chemical measurements in Brazil during the dry season. *J. Atmos. Chemis.* **2**: 233-256.
- DELANY, A.C., HAAGENSON, P., WALTERS, S. & WARTBURG, A.F. - 1985 - Photochemically produced ozone in the emission from large scale tropical vegetation fires. *J. Geophys. Res.*, **90**: 2425-2429.
- FISHMAN, J. & CRUTZEN, P.J. - 1977 - A numerical study of tropospheric photochemistry using a one dimensional model. *J. J. Geophys. Res.*, **82**: 5897-5906.
- FISHMAN, J., SOLOMON, S. & CRUTZEN, P.J. - 1979 - Observational and theoretical evidence in support of a significant in-situ photochemical source of tropospheric ozone. *Tellus*, **31**: 432-446.
- FISHMAN, J., MINNIS, P., TAYLOR, M.Z. - 1985 - Ozone emissions from tropical forest and savannah fires deduced from satellite observations, Eighth Conference on Fire and Forest Meteorology.
- KIRCHHOFF, V.W.J.H., SAHAI, Y. & MOTTA, A.G. - 1981 - First ozone profiles measured with ECC sondes at Natal (5,9°S, 35,2°W). *Geophys. Res. Lett.*, **8**: 1171-1172.
- KIRCHHOFF, V.W.J.H., HILSENATH, E., MOTTA, A.G., SAHAI, Y. & MEDRANO-B, R.A. - 1983 - Equatorial ozone characteristics as measured at Natal (5,9°S, 35,2°W). *J. Geophys. Res.*, **88**: 6812-6818.
- KIRCHHOFF, V.W.J.H. - 1984 - Are northern hemisphere tropospheric ozone densities larger? *EOS*, **65**:449.
- KIRCHHOFF, V.W.J.H. & LOGAN, J.A. - 1985 - Tropical ozone: seasonal variations in the troposphere at 6°S. Reunião Anual da SBPC, July.
- MCNEAL, R.J., MUGLER Jr., J.P., HARRIS, R.C. & HOELL Jr., J.H. - 1983 - NASA Global Tropospheric Experiment. *EOS*, **64**: 561-562.
- OLTMANS, S. - 1981 - Surface ozone measurements in clean air. *J. Geophys. Res.*, **86**: 1174-1180.
- ROBINSON, J. - 1985 - Fire from Space: steps toward Global evaluation of Biomass burning using satellite remote sensing, Ph.D. dissertation proposal.
- ROUTHIER, F., DENNETT, R., DAVIS, D.D., WARTBURG, A., HAAGENSON, P. & DELANY, A.C. - 1980 - Free tropospheric and boundary layer airborne measurements of ozone over the latitude range 58°S to 70°N. *J. Geophys. Res.*, **85**: 7307-7321.
- SANHUEZA, E., OCTAVIO, K.H. & ARROCHA, A. - 1981 - Surface ozone measurements in the venezuelan tropical savannah. *J. Atmos. Chem.*, **2**: 377-385.
- SEILER, W. & CRUTZEN, P.J. - 1980 - Estimates of gross and net fluxes of carbon between the biosphere and the atmosphere from biomass burning. *Climatic Change*, **2**: 207-248.
- ZIMMERMAN, P.R., CHATFIELD, R.B., FISHMAN, J., CRUTZEN, P. & HAUST, P.L. - 1978 - Estimates of the production of CO and H₂ from the oxidation of hydrocarbon emissions from vegetation. *Geophys. Res. Lett.* **5**: 679-682.