

VARIAÇÕES TEMPORAIS DA CONCENTRAÇÃO DE OZÔNIO DE SUPERFÍCIE

VOLKER W.J.H. KIRCHHOFF

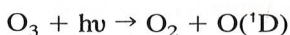
Instituto de Pesquisas Espaciais - INPE
C.P. 515, 12201 - São José dos Campos, SP

The first results of ozone concentration measurements are presented for the region of São José dos Campos. The results show for the first time some of the time variations of the ozone concentration sampled close to the surface. Ozone is a natural gas of the non polluted atmosphere but it has become increasingly difficult finding an ecosystem not affected by artificial elements, added to the atmosphere, that might interfere with the ozone chemistry. Its presence in the stratosphere is highly desirable for the absorption of UV radiation, but in the troposphere its concentration may become excessive owing to combustion processes, and since it is a toxic gas, may become harmful to life. Surface ozone measurements are presented for several ecosystems showing its diurnal variation. Seasonal and meteorological influences can be seen in a 13 month set of data from São José dos Campos. The concentrations are larger than results from the remote sites Cuiabá (MT), Belém (PA), and Manaus (AM), showing well pronounced diurnal variations, with maximum around noon and minimum close to dawn.

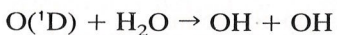
INTRODUÇÃO

O ozônio é um dos membros da chamada família dos oxigenados, O_2 , O_3 , O e $O(^1D)$. O ozônio é o mais abundante, depois do oxigênio molecular, O_2 , e tem grande destaque na fotoquímica da troposfera. Sua existência na estratosfera impede a penetração de radiação ultravioleta indesejável até a superfície (Kirchhoff, 1987).

Grande parte das reações químicas que ocorrem na troposfera tem início com a fotólise do ozônio. Radiação eletromagnética solar, na faixa entre 300 e 310 nm, tem energia suficiente para dissociar a molécula de ozônio, na troposfera,



onde $h\nu$ representa o fóton de energia radiante, e $O(^1D)$ é o átomo excitado de oxigênio atômico. O átomo excitado $O(^1D)$ é muito reativo e tem energia suficiente para reagir com vapor d'água para produzir o radical oxidrila, OH

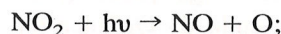


O radical OH por sua vez reage com inúmeros constituintes.

Os compostos gasosos emitidos da superfície normalmente não reagem com O_2 e são pouco solúveis em água. Nestas condições, estes gases teriam vida muito longa na atmosfera e não seriam dissolvidos pela água da chuva, se não fosse a reação com o radical OH. Como exemplos têm-se o ciclo do H_2S , do CO, e do CH_4 , os óxidos de nitrogênio, e quase todos os gases orgânicos. Após a reação com OH, os produtos resultantes são altamente solúveis em água e portanto fa-

cilmente "lavados" da atmosfera por ação das chuvas.

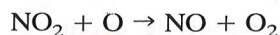
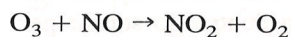
A radiação UV em comprimento de onda menor que 240 nm, que pode dissociar a molécula O_2 , não é suficientemente intensa na troposfera para realizar este trabalho. O único processo conhecido de produção de átomos de oxigênio atômico é a fotodissociação do nitrogênio NO_2 , que ocorre no comprimento de onda entre 300 e 400 nm onde a intensidade da radiação é suficientemente intensa para ser significativa. O processo é



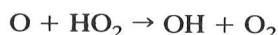
o NO é em seguida retransformado em NO_2 , mas é o O que, imediatamente, pode produzir ozônio na troposfera através de



As principais fontes de produção de ozônio na troposfera são, portanto, a fotólise de NO_2 e o transporte da estratosfera. Outra fonte indireta pode ocorrer com a oxidação de hidrocarbonetos na presença dos nitrogenados, principalmente NO e NO_2 . As perdas principais de O_3 ocorrem via reação com os nitrogenados,



cujo efeito global é a destruição de O e O_3 (portanto duas moléculas de O_3 em potencial) para produzir duas moléculas de O_2 . Também os hidrogenados, OH e HO_2 tem este poder catalítico (isto é, participam da destruição do O_3 mas sua destruição é transitória) de destruir o ozônio



onde igualmente são destruídas duas moléculas de oxigênio ímpar para produção de duas moléculas pares.

Do equilíbrio natural entre os processos de produção e perda citados resulta a concentração do ozônio, e este é o parâmetro que pode ser observado através de medidas.

Não existem medidas de ozônio representativo de uma "atmosfera limpa" no Brasil. O esforço de alguns órgãos governamentais se concentra com maior ênfase na observação de ozônio em locais de notória poluição, como por exemplo, no centro da capital de São Paulo. Nosso objetivo é quase o oposto, isto é, queremos estudar o ozônio natural da atmosfera, mas precisamos saber também o efeito da ação antropogênica sobre a atmosfera natural, que cada vez mais se faz sentir em todos os ambientes, mesmo os remotos. As medidas obtidas em São José dos Campos são uma parte dos dados que estamos obtendo num programa de estudos bem mais complexo (Kirchhoff, 1986).

Objetivo do Trabalho

O objetivo deste trabalho é divulgar resultados recentes de medidas da concentração de ozônio em São José dos Campos (23°S, 46°W), São Paulo, Brasil, com ênfase nas variações temporais diurna, semanal, e sazonal. A base de dados conta com mais de 13 meses completos de medida. Estes resultados e estudos fazem parte de um programa de longo prazo (Kirchhoff, 1986) que se dedica a estudo da Química da Atmosfera e à interação de ecossistemas com a composição atmosférica.

Método de Medida

As medidas de ozônio descritas neste trabalho foram obtidas usando-se um sensor UV de ozônio. Trata-se de um aparelho relativamente pequeno e que trabalha continuamente produzindo um novo valor medido de ozônio a cada 20 segundos. É um instrumento com dedicação exclusiva, isto é, serve apenas para medir ozônio.

As medidas foram realizadas aspirando-se ar contendo ozônio de uma altura fixa acima do solo de 1,5 metros. O ar é levado para dentro do sensor por um tubo de teflon de 5 m de comprimento.

O diagrama de blocos do sensor de ozônio é mostrado na Fig. 1. A amostra de ar contendo ozônio é aspirada por uma bomba de ar, tipo diafragma, através da válvula solenóide, para a célula de absorção. Luz ultravioleta é gerada através da lâmpada UV. Esta luz é medida diretamente pelo detetor de referência, que assim monitora a intensidade da lâmpada, e passando pela célula de absorção é atenuada pelo ozônio pre-

sente na célula. A atenuação é medida pelo detetor principal que envia seu sinal ao conversor óptico-eletrônico, que por sua vez está ligado diretamente ao monitor.

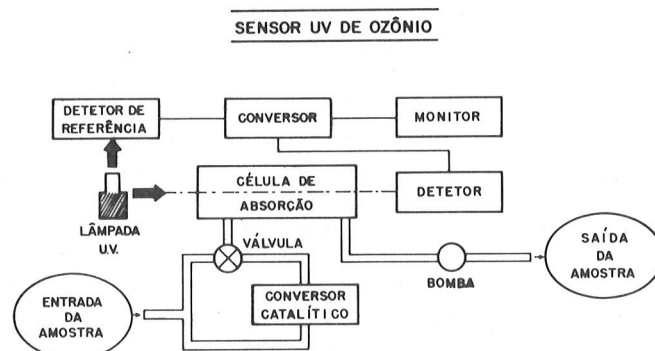


Figura 1 – Representação esquemática do sensor UV de ozônio, mostrando suas peças mais importantes.

A válvula de três vias permite a passagem da amostra uma vez pelo conversor catalítico, outra vez direto para a célula de absorção. O conversor catalítico transforma o O_3 , rapidamente, em O_2 , e funciona portanto como um destruidor de ozônio. Com isto, tem-se ora medidas com ozônio e ora sem ozônio, o que serve para localizar o zero absoluto do aparelho. A faixa de calibração desejada é de algumas partes por bilhão (volume), ppbv, de valores típicos de O_3 encontrados em ambientes não diretamente poluídos, isto é, de 0 a 100 ppbv.

Organização do Trabalho

Os resultados são apresentados através dos seguintes tópicos:

- Variação diurna e dia a dia
- Variação sazonal
- Variação semanal
- Comparação com medidas de outros locais

Após a apresentação dos resultados, segue-se a discussão, abrangendo os mesmos tópicos acima.

RESULTADOS

Variação Diurna e Dia a Dia

A variação diurna média observada em São José dos Campos está indicada na Fig. 2. Um total de 13 meses de dados foram usados para confeccionar esta média. O desvio padrão da média é pequeno, sendo de $\pm 1,5$ ppbv para a média das 13 horas. Também estão indicados os valores máximos horários registrados durante o período, bem como os valores mínimos. Por

exemplo, o valor máximo absoluto foi registrado às 13 horas quando se mediu uma concentração de 110 ppbv. Por outro lado, à noite, no período das 4 horas da manhã, por exemplo, o máximo observado nunca passou dos 40 ppbv.

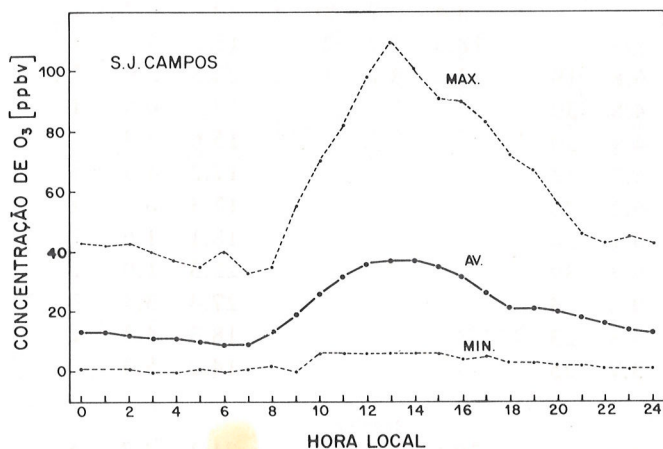


Figura 2 – Média geral dos dados de ozônio para São José dos Campos. Os valores máximos e mínimos também são mostrados.

A média diurna da Fig. 2 (AV), representa o comportamento típico de variação diurna observada também em outros locais de medida no Brasil. A característica mais consistente é a repetição do ciclo: valores altos durante o dia, valores baixos durante a noite. O máximo ocorre próximo a meio dia, em geral com uma ou duas horas de atraso. O mínimo ocorre instantes antes de o sol nascer.

A variação diurna pode ser intensa, com um máximo de concentração elevado, e pode ser quase desprezível. Estes casos extremos são mostrados na Fig. 3. Para o dia 15 de setembro de 1984 o máximo alcançou a marca de 90 ppbv o que está acima do valor máximo recomendável (para evitar problemas de toxicidade) de 80 ppbv. Este foi um dia ensolarado e sem nuvens. Já para o dia 8 de setembro de 1984, um dia com muitas nuvens, o máximo de concentração de ozônio não passou de 25 ppbv. Estes exemplos representam valores extremos de variação diurna.

A variação dia a dia pode ser visualizada através da média diária. Valores obtidos para vários dias em sequência estão mostrados na Fig. 4, onde se mostram as médias diárias entre os dias 2 e 16 de setembro de 1984. Entre os dias 7 e 10, existe um período de concentrações mínimas. Foi deste período que se obteve a variação diurna do dia 8, mostrada na Fig. 3. Após este período seguiu-se um período de tempo bom, onde as concentrações de O_3 subiram de dia a dia. No máximo, dia 15, a variação diurna é a que foi mostrada na Fig. 3.

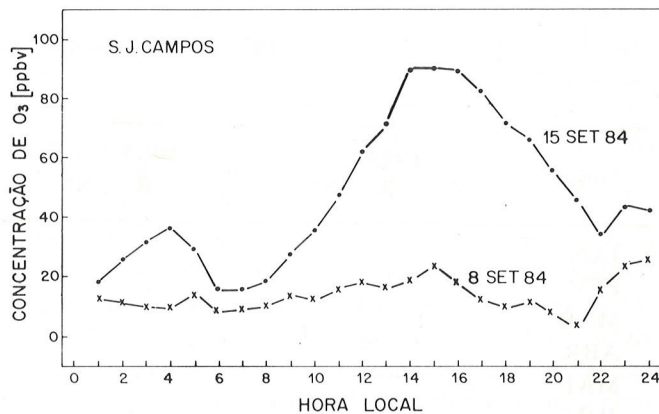


Figura 3 – Variação diurna para dois casos extremos.

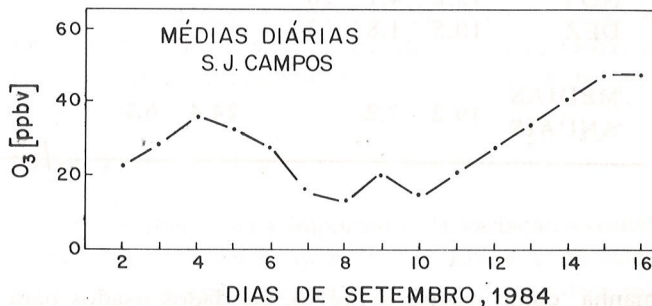


Figura 4 – Variação dia a dia da média diurna.

Variação Sazonal

A variação sazonal é bastante expressiva com máximo na primavera (setembro-outubro), e talvez, um máximo secundário, no outono. A variação sazonal está mostrada na Fig. 5 através das médias mensais dos valores individuais de médias diárias. Outros detalhes estão incluídos na Tabela 1.

Além dos efeitos diretos na magnitude da variação sazonal observa-se também uma mudança na fase, isto é, no instante da transição dia-noite. O efeito é mais visível na transição noite-dia, às 6-7 horas da

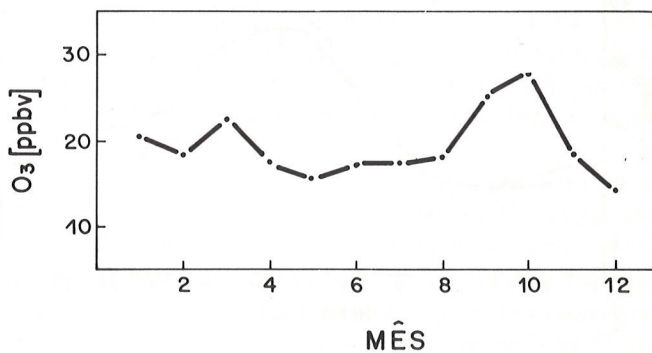


Figura 5 – Variação sazonal.

Tabela 1 – Medidas mensais das médias diurnas de O₃.

Meses	1984			1985			1986			1987			Médias		
	X	R	Nº	X	R	Nº	X	R	Nº	X	R	Nº	X	R	Nº
JAN										20.4	6.7	30	20.4	6.7	1
FEV										18.3	5.7	27	18.3	5.7	1
MAR							21.9	6.8	19	23.2	8.2	13	22.5	0.9	2
ABR							17.4	4.8	30				17.4	4.8	1
MAI							15.6	4.9	30				15.6	4.9	1
JUN							17.2	4.3	17				17.2	4.3	1
JUL							17.3	6.2	20				17.3	6.2	1
AGO	16.9	3.6	18				19.3	6.1	24				18.1	1.6	2
SET	26.7	8.3	30				24.0	6.3	30				25.3	1.9	2
OUT	26.7	7.0	31	24.4	6.2	14	31.2	9.6	4				27.4	3.4	3
NOV	15.2	4.7	26				21.4	5.3	23				18.3	4.3	2
DEZ	10.5	1.8	3				18.0	3.7	25				14.2	5.3	2
MÉDIAS ANUAIS	19.2	7.2		24.4	6.2		20.3	4.6		20.6	2.4		21.1	2.2	4

manhã, como mostra a Fig. 6. Os dados usados para fazer estas médias são os mesmos da Fig. 2.

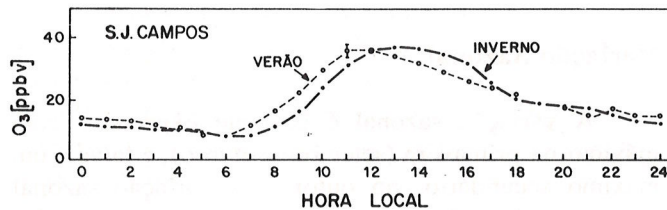


Figura 6 – A variação diurna média para os períodos de inverno e verão.

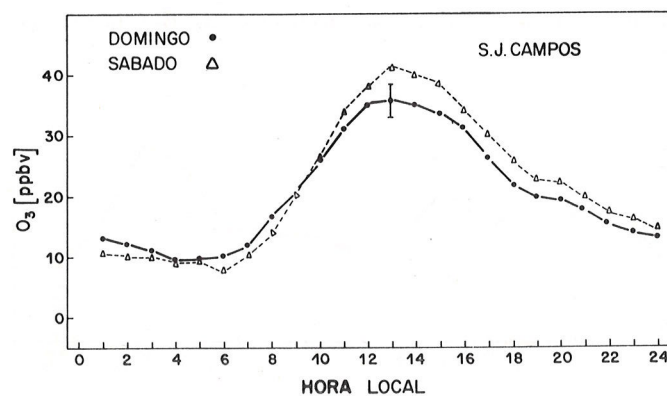


Figura 7 – Médias diurnas agrupadas nos dias da semana: sábado e domingo.

Varição Semanal

Os dados disponíveis até julho de 1986 foram todos agrupados nos dias da semana. Duas das médias obtidas destes grupos são mostradas na Fig. 7, onde se compara a variação diurna média de sábado (indicada com triângulos e linha tracejada) e de domingo (indicada com pontos e traço cheio). Durante a maior parte do dia as concentrações de O₃ medidas no sábado são maiores que no domingo. Aliás, a média do sábado é maior que qualquer outro dia da semana, como mostra a Fig. 8. O painel superior da Fig. 8 mostra a média de três valores horários, 12, 13, e 14 horas para os dias da semana. O painel inferior mostra apenas o valor médio das 13 horas, e o desvio padrão desta média (parte superior hachurada). O desvio padrão do resultado do painel superior é muito pequeno para ser mostrada nesta escala.

Ambos os painéis da Fig. 8 mostram a tendência de maiores valores de O₃, serem observados no sábado, e os menores no domingo e principalmente, na segunda-feira.

Comparação com Medidas de Outros Locais

É interessante registrar algumas características que diferenciam estas medidas de São José dos Campos, região de características urbanas, de outros locais, de características remotas. Para a região da floresta tropical úmida, no Amazonas (3°S), Kirchhoff (1988) discute observações de ozônio de superfície com de-

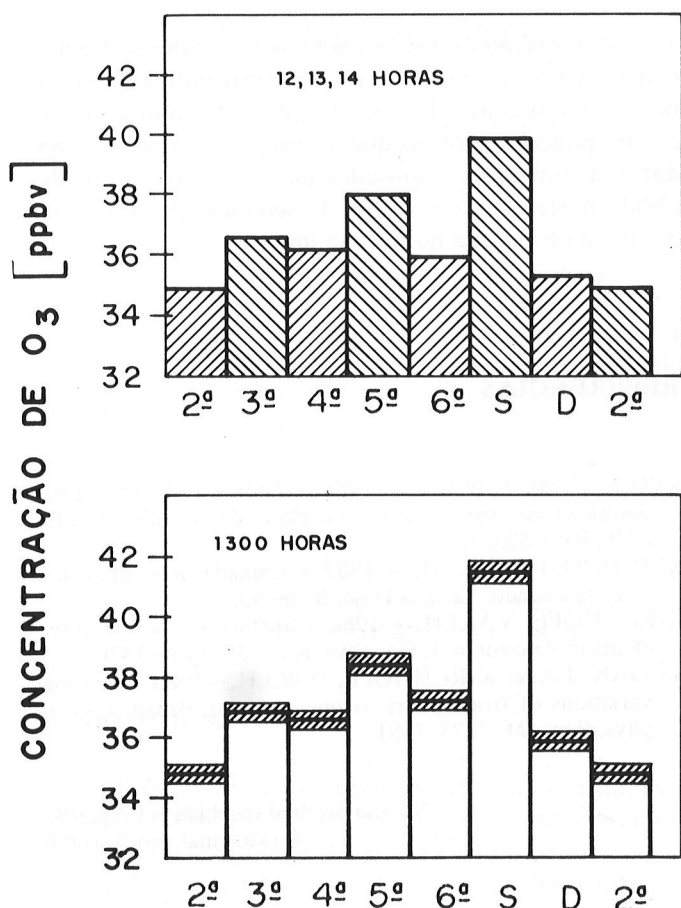


Figura 8 – Médias de concentração máxima de ozônio diário, agrupadas nos dias da semana.

talhes. De interesse, neste caso, é que o ozônio no Amazonas é o de menor concentração, comparando com valores deste trabalho, São José dos Campos, e também com resultados inéditos de Cuiabá (MT), situada a 16°S na região do campo cerrado. A média diurna de São José dos Campos é a mais alta, seguindo-se Cuiabá e Manaus. As medidas de Manaus também se destacam por apresentarem concentrações nulas de ozônio durante a noite.

DISCUSSÃO

Variação Diurna

A variação diurna quanto à forma é semelhante às variações observadas em outros locais, como por exemplo em Cuiabá (MT), Belém (PA), ou Manaus (AM). Quanto à magnitude, São José dos Campos mostra valores maiores do que as outras estações mencionadas. Este resultado está de acordo com a expectativa geral, que sugere uma produção parcial de ozônio via processos fotoquímicos de constituintes artificiais lançados na atmosfera em vários processos in-

dustriais. Este resultado, embora esperado, não era conhecido e é claro que a informação quantitativa também não poderia ser prevista. O conhecimento exato da variação diurna, quantitativamente, representa um passo importante para um melhor conhecimento da química da atmosfera.

Existem variações grandes dia a dia (Fig. 4) e alguma relação com processos meteorológicos parece evidente. Simultaneamente com os dados de ozônio estamos coletando também informações relativas à intensidade da radiação solar, que influi diretamente na química (radiação UV). Comparando-se resultados tão distintos quanto aos da Fig. 3, e lembrando que a concentração maior ocorreu num dia ensolarado e o de menor concentração num dia nublado, pode-se ficar tentado a generalizar este resultado. No entanto, vários outros fatores podem influenciar a concentração do ozônio. Um estudo mais amplo mostra que para um conjunto de dados simultâneos de radiação solar e concentração de ozônio, entre dezembro de 1986 e março de 1987, o coeficiente de correlação é de apenas 0,55.

Variação Sazonal

O resultado mais importante da variação sazonal também é a informação quantitativa. Em parte os valores altos observados em setembro-outubro podem refletir um estado de subsidência de massas de ar numa época de céu claro. Maiores concentrações são esperados neste caso pela maior atividade radiante, além da convergência de ar proveniente de regiões (mais altas) onde a concentração de ozônio é normalmente maior (Logan & Kirchhoff, 1986). A variação de fase, mostrada na Fig. 6 e decorrente em parte do fato de o sol nascer mais cedo, deve ter uma componente também decorrente do "horário de verão", isto é, da atividade antropogênica que se obriga a acontecer também mais cedo.

Variação Semanal

A variação semanal é na verdade a variação observada na semana média, isto é, dentro da semana, e não de semana a semana. A motivação de agrupar os dados nos dias da semana surgiu da premissa de que a atividade industrial é bem menor durante o sábado e domingo. Se parte da concentração do ozônio medido é devida à produção fotoquímica, incentivada por poluentes industriais, a menor atividade do fim de semana deveria refletir nos dados de ozônio.

Os dados plotados na Fig. 8 parecem confirmar esta expectativa. Parece haver uma tendência de aumento durante a semana, o que deve decorrer de um maior acúmulo de poluentes na atmosfera, fazendo com que concentrações máximas sejam observadas no sábado. Com a parada da maioria das indústrias no domingo, observam-se na segunda-feira as menores concentrações da semana.

CONCLUSÕES

Os resultados apresentados são os primeiros dados de ozônio colhidos na região de São José dos Campos, e permitem revelar, pela primeira vez, algumas das características das variações temporais por que passa a concentração do ozônio medido próximo à superfície.

As medidas de ozônio obtidas em São José dos Campos representam mais uma etapa no estudo comparativo de diferentes ecossistemas, e no momento representam a maior fonte de informações disponível na nossa rede. Os resultados obtidos de uma coleção de dados obtidos durante 13 meses, mostram variações sazonais, diurnas, e semanais bastante acentuadas. As maiores amplitudes observadas nas concentrações de ozônio, em comparação com resultados obtidos longe de centros industriais, confirmam a contribuição esperada devido a processos fotoquímicos de produção de ozônio através da oxidação do monóxido de carbono em presença dos nitrogenados. Esta idéia parece também ser confirmada pela variação semanal observada, que mostra amplitudes máximas medidas próximo do meio dia local, menores na segunda feira, isto é, um dia após o dia de inatividade industrial.

A variação diurna mostra valores maiores durante o dia, menores à noite. A média geral indica máximos um pouco menores do que 40 ppbv e o mínimo noturno um pouco menor do que 10 ppbv. A variação sazonal indica maiores amplitudes na primavera. Na média obtida neste estudo a média de setembro é 65% maior do que a observada no mês de junho.

REFERÊNCIAS

- KIRCHHOFF, V.W.J.H. – 1986 – Química da atmosfera: descrição da área de atuação e plano de trabalho. INPE-4040-RPE/523.
- KIRCHHOFF, V.W.J.H. – 1987 – Camada de ozônio, um filtro ameaçado. *Ciência Hoje*, **5**, 28-33.
- KIRCHHOFF, V.W.J.H. – 1988 – Surface ozone measurements in Amazonia. *J. Geophys. Res.*, **93**, 1469-1476.
- LOGAN, J.A. & KIRCHHOFF, V.W.J.H. – 1986 – Seasonal variations of tropospheric ozone at Natal, Brazil. *J. Geophys. Res.*, **91**, 7875-7881.

Versão original recebida em Ago./87
Versão final, em Ago./88