



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS ATMOSFÉRICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM METEOROLOGIA

Nº de ordem: MET – UFAL – MS/045

ANÁLISE DA CONCENTRAÇÃO DE GASES TRAÇO (NO – NO_2 – O_3) E
DA FOTÓLISE DE NO_2 NA REGIÃO AMAZÔNICA NA ÉPOCA SECA

ERICKA VOSS CHAGAS

Maceió - Alagoas

Fevereiro , 2007



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS ATMOSFÉRICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM METEOROLOGIA

Nº de ordem: MET – UFAL – MS/045

ANÁLISE DA CONCENTRAÇÃO DE GASES TRAÇO (NO – NO_2 – O_3) E
DA FOTÓLISE DE NO_2 NA REGIÃO AMAZÔNICA NA ÉPOCA SECA

Ericka Voss Chagas

Dissertação apresentada ao Instituto de
Ciências Atmosféricas/UFAL, para obtenção
do título de Mestre em Meteorologia – Área de
concentração em processos de Superfície
Terrestre

Orientador: Prof. Dr. Marcos Antônio Lima Moura

Maceió - Alagoas
Fevereiro , 2007

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecária Responsável: Helena Cristina Pimentel do Vale

C433a Chagas, Ericka Voss.

Análise da concentração de gases traço ($\text{NO} - \text{NO}_2 - \text{O}_2$) e da fotólise de NO_2 na região amazônica na época seca / Ericka Voss Chagas. – Maceió, 2007.
ix, 74f. : il., grafs., tabs.

Orientador: Marcos Antônio Lima Moura.

Dissertação (mestrado em Meteorologia : Processos de Superfície Terrestre) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Ciências Atmosféricas. Maceió, 2007.

Bibliografia: f. 60-74

1. Meteorologia. 2. Radiação solar. 3. Amazônia. 4. Fotólise. 4. Dióxido de nitrogênio. 5. Gases traço. I. Título.

CDU: 551.521.1



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS ATMOSFÉRICAS
COORDENAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM METEOROLOGIA

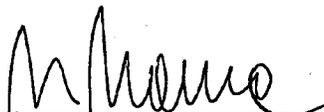
CERTIFICADO DE APRESENTAÇÃO

**"Análise da concentração de gases traço (NO - NO₂ - O₃) e da
Fotólise de NO₂ na região amazônica na época seca"**

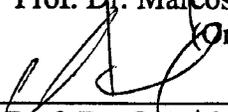
ERICKA VOSS CHAGAS

Dissertação submetida ao colegiado do Curso de Pós-Graduação em Meteorologia da Universidade Federal de Alagoas - UFAL, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Meteorologia. N.º de ordem: MET-UFAL-MS-045.

Aprovada pela Banca Examinadora composta por:



Prof. Dr. Marcos Antônio Lima Moura
(Orientador)



Prof. Dr. Osvaldo Luiz Campos Amaral
(Membro Externo)



Prof. Dr. Manoel Ferreira do Nascimento Filho
(Membro)

- Maceió - Al -

Fevereiro/2007

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	i
AGRADECIMENTOS	ii
PENSAMENTOS	iii
LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE SÍMBOLOS	vi
RELAÇÃO DE ABREVIATURAS	vii
RESUMO	viii
ABSTRACT	ix

	Página
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. Radiação Solar	3
2.2. Amazônia	4
2.3. Fotólise	5
2.4. Fotoquímica da atmosfera	9
2.5. Óxidos de Nitrogênio (NO _x)	11
2.6. Fotólise de NO ₂	14
3. MATERIAIS E MÉTODOS	17
3.1. Descrição do local do experimento	17
3.2. Climatologia da região	17
3.3. Instrumentação	20
3.4. Tratamento dos dados coletados	24
3.5. Caracterização de dias claros e nublados	25
3.6. Caracterização da direção do vento	25
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	27
4.1. Radiação solar global (R _g) e fotólise de NO ₂ (J(NO ₂))	27
4.2. Comparação do J(NO ₂) entre os experimentos CLAIRE e EUSTACH	29

4.3. Óxidos de Nitrogênio	33
4.4. Ozônio (O ₃)	42
4.5. Dias Claros (CL), Parcialmente Nublados (PN) e Nublados (NB)	46
4.6. Comparação entre os dias CL, PN e NB	51
4.6.1. J(NO ₂)	51
4.6.2. NO	52
4.6.3. NO ₂	53
4.6.4. O ₃	54
5. CONCLUSÕES	56
6. REFERÊNCIAS	58

A meus irmãos Renata e Andrei
e a toda minha família e amigos,
OFEREÇO.

Aos meus pais, por todo o
apoio, cuidado e compreensão,
DEDICO.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por guiar os meus caminhos e me dar forças para alcançar meus objetivos.

Aos meus pais, Silvio e Celeste, por terem me ensinado a andar, a falar, a ler, a escrever, por me acompanharem sempre de perto em todas as minhas jornadas, me ouvindo e me aconselhando.

A Glauber Lopes Mariano, por me incentivar e me acompanhar em todos os momentos, me aconselhando e colaborando para que eu me torne uma pessoa melhor.

Aos meus irmãos Andrei e Renata, pelo constante apoio e pela amizade que nos une.

Aos amigos: Thiago, Ana Elizabeth, Juliane e Carlos, por me apoiarem e mostrarem sua amizade dentro e fora da UFAL.

Aos amigos que não fazem parte da universidade: Junior, Karine, Anna Laura e Djalma, por estarem incondicionalmente ao meu lado.

Ao prof. Dr. Marcos Moura, pela colaboração na execução deste trabalho, e especialmente pela paciência.

A todo o corpo docente do mestrado em Meteorologia.

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Alagoas (FAPEAL) pela concessão da bolsa de estudo.

PENSAMENTOS

“O bom senso é o que há de mais bem distribuído no mundo, pois cada um pensa estar bem provido dele.” (**René Descartes**)

“Um expert é um homem que parou de pensar. Para que pensar, se ele é um expert?” (**Frank Lloyd Wright**).

“Aprenda com os erros dos outros. Seria impossível você viver o suficiente para cometê-los todos” (**Sam Levenson**).

“Nada existe de audacioso sem a desobediência às regras” (**Jean Cocteau**).

“É sempre melhor ser otimista do que ser pessimista. Até que tudo dê errado, o otimista sofreu menos.” (**Armando Nogueira**)

“Nada é tão inútil como fazer com grande eficiência aquilo que de maneira alguma precisaria ser feito” (**Peter Drucker**).

“Eu sei sempre do que é que estou falando. Tirando isso não sei mais nada.” (**Millôr Fernandes**)

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	Imagem do satélite Landsat mostrando a localização do experimento.	18
2	Esquema dos instrumentos de medição: Temperatura e Umidade do ar (T,U), Inlet dos gases (I), Direção e Velocidade do vento (D,V), Radiação global (Rg), Precipitação (PP), Fotólise (F), Mastro (MA), Tubo Teflon (TT), Bomba (B), Conversor Fotolítico (A1), Analisador de NO (A2), Analisador de O ₃ (A3), Sistema de Aquisição de Dados (AQ2).	23
3	Rosa dos ventos. Fonte: CNE(2005)	26
4	Comportamento médio a cada 5 minutos de J(NO ₂) e Rg no período entre 02/07/2001 e 28/07/2001.	28
5	Precipitação média (mm) a cada 5 minutos no período entre 02/07/2001 e 28/07/2001.	29
6	Distribuição da precipitação total diária (mm) no período entre 02/07/2001 e 28/07/2001.	30
7	Regressão J(NO ₂)xRg no experimento LBA/CLAIRE2001 para o mês de julho (a) e para os dias CL (b), PN (c) e NB (d).	31
8	Regressão J(NO ₂)xRg nos experimentos (a) EUSTACH-A (maio-1999) e (b) EUSTACH-B (outubro-1999).	32
9	Comportamento médio a cada 05 minutos da concentração de NO e NO ₂ no período de 02 a 28 de julho de 2001 no local de estudo.	36
10	Média diária de NO e NO ₂ (ppbv) e precipitação total diária (mm) para o período de estudo.	38

Figura		Pagina
11	Série temporal a cada 05 minutos de NO e NO ₂ (ppbv) para o período entre 02/07/2001 e 28/07/2001	40
12	Distribuição da freqüência da direção do vento (graus): (a) 0 às 24h, (b) 06 às 18h e (c) 18 às 06h; distribuição da concentração média do NO: (d) 0 às 24h; (e) 06 às 18h e (f) 18 às 06h; distribuição da concentração média do NO ₂ : (g) 0 às 24h; (h) 06 às 18h e (i) 18 às 06h.	42
13	Comportamento médio a cada 05 minutos da concentração de O ₃ (ppbv), de 02 a 28 de julho de 2001 durante o experimento LBA/CLAIRE-2001.	44
14	Série temporal de O ₃ para o período entre 02/07/2001 e 28/07/2001.	47
15	Comportamento médio a cada 5 minutos das concentrações em ppbv de NO, NO ₂ e O ₃ (x10 ⁻²), e de J(NO ₂) no das 16h do dia 16/7/2001 até as 15h do dia 18/07/2001.	48
16	Comportamento médio a cada 5 minutos das concentrações (ppbv) de NO, NO ₂ e O ₃ , e de J(NO ₂) nos dias (a) CL (25/072001), (b) PN (04/07/2001) e (c) NB (24/07/2001).	50
17	Taxa de fotólise média de NO ₂ a cada 05 minutos para os dias 25/7/2001 (CL), 04/07/2001 (PN) e 24/7/2001 (NB).	51
18	Concentração média de NO (ppbv) a cada 05 minutos para os dias 25/7/2001 (CL), 04/7/2001 (PN) e 24/7/2001 (NB).	53
19	Concentração média de NO ₂ (ppbv) a cada 05 minutos para os dias 25/7/2001 (CL), 04/07/2001 (PN) e 24/7/2001 (NB).	54
20	Concentração de O ₃ (ppbv) para os dias 25/7/2001 (CL), 04/7/2001 (PN) e 24/7/2001 (NB).	55

LISTA DE SÍMBOLOS

λ	Comprimento de onda
R _g	Radiação solar global
UV	Radiação ultravioleta
IV	Radiação infravermelha
μm	micrometro
$j(\text{NO}_2)$	freqüência de fotólise da dissociação de NO_2
F	fluxo solar actínico do local
σ	seção de absorção de NO_2
φ	ganho de quantum dos produtos da dissociação

RELAÇÃO DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ppmv	Partes por milhão por volume
ppbv	Partes por bilhão por volume
LBA	Large Scale Biosphere-Atmosphere
CLAIRE	Cooperative LBA Airborne Regional Experiment
EUSTACH	EUropean Studies on Trace gases and Atmospheric CHemistry
CL	Dia claro
PN	Dia parcialmente nublado
NB	Dia nublado

ANÁLISE DA CONCENTRAÇÃO DE GASES TRAÇO (NO – NO₂ – O₃) E DA FOTÓLISE DE NO₂ NA REGIÃO AMAZÔNICA NA ÉPOCA SECA

CHAGAS, Ericka Voss. Análise da concentração de gases traço (NO – NO₂ – O₃) e da fotólise de NO₂ na região amazônica na época seca. Orientador: Dr. Marcos Antônio Lima Moura. Maceió-AL, 2007. 75p. Dissertação (Mestrado em Meteorologia).

RESUMO

Com o objetivo de entender as relações entre fotólise de NO₂ e radiação solar global na região amazônica, e estudar a concentração dos gases NO, NO₂ e O₃, analisou-se os dados coletados durante o período de 02 a 28 de julho de 2001, como parte da campanha do experimento LBA/CLAIRE-2001 (*Large Scale Biosphere-Atmosphere / Cooperative LBA Airborne Regional Experiment - 2001*). As reações fotolíticas têm um papel crítico no controle da abundância de muitos poluentes atmosféricos, decompondo gases-traço (que afetam o balanço de radiação terrestre) e contribuindo para sua remoção da atmosfera. Observou-se um aumento significativo da concentração de NO no início da manhã, enquanto a de NO₂ apresentou-se mais elevada durante a noite. A concentração de O₃ aumenta a partir do nascer do sol, diminuindo a partir de aproximadamente, 14h. A curva de J(NO₂) apresentou-se semelhante à R_g, com influência da nebulosidade. Quando a fotólise de NO₂ se inicia, ocorre uma inversão da grandeza das concentrações do NO e NO₂ com a do O₃. A concentração de NO₂ variou bastante quando analisadas as diferenças entre os dias claro, parcialmente nublado e nublado.

Palavras Chaves: Amazônia, gases traço, dióxido de nitrogênio, fotólise.

ANALYSIS OF THE TRACE GASES (NO – NO₂ – O₃) CONCENTRATION AND OF THE NO₂ PHOTOLYSIS IN THE AMAZON REGION AT THE DRY SEASON

CHAGAS, Ericka Voss. Analysis of the trace gases (NO – NO₂ – O₃) concentration and of the NO₂ photolysis in the Amazon region at the dry season. Adviser: Dr. Marcos Antônio Lima Moura. Maceió-AL, 2006. 75p. Dissertation (Master in Meteorology).

ABSTRACT

With the objective of understanding the relationship between NO₂ photolysis and solar global radiation in the Amazon region, and studying the concentration of the gases NO, NO₂ and O₃, the data collected from July 02 to 28th, 2001, as part of the campaign from the experiment LBA/CLAIRE-2001 (*Large Scale Biosphere-Atmosphere / Cooperative LBA Airborne Regional Experiment - 2001*) were analyzed. The photolytic reactions have a critical role controlling the abundance of many atmospheric pollutants, decomposing trace gases (that affect the terrestrial radiation balance) and contributing for their removal from the atmosphere. A significant increase of the NO concentration in the beginning of the morning was observed, whereas the NO₂ concentration proved to be higher at night. The O₃ concentration increases with the sunrise, with its peak at approximately 14h. The curve of NO₂ photolysis (J(NO₂)) showed similarity to the Rg curve, with the influence of cloudiness. When the NO₂ photolysis begins, an inversion of the magnitude of the NO and NO₂ with O₃ concentration occurs. The NO₂ concentration varied greatly when analyzing the differences between the clear, partially cloudy and cloudy days.

Key Words: Amazon, trace gases, nitrogen dioxide, photolysis.

1 – INTRODUÇÃO

Nos últimos anos vem crescendo a preocupação com os estudos das regiões tropicais, especialmente por causa de seu papel no controle do clima regional e global. De acordo com PINTO (2003), a Amazônia é uma significativa fonte de calor latente na região tropical, exercendo controle na estrutura das células de Hadley-Walker sobre a América do Sul, tendo assim um papel de grande importância na variabilidade de precipitação em escala continental.

A floresta amazônica, por sua localização tropical e seu intenso metabolismo é uma fonte natural importante de gases-traço, aerossóis e vapor d'água para atmosfera global. A grande disponibilidade de radiação solar e a grande quantidade de vapor d'água na atmosfera são características que favorecem uma alta reatividade química atmosférica na região tropical (ANDREAE & CRUTZEN, 1997).

Reações fotoquímicas são aquelas nas quais a força governante é a absorção de radiação. A atmosfera é um gigante reator fotoquímico, na qual a fonte de luz/energia é o Sol. A radiação, geralmente nas regiões do visível e ultravioleta, pode fragmentar os constituintes atmosféricos para produzir átomos, radicais e íons. A fotoquímica da troposfera é dominada por espécies como o O_3 , NO_2 e SO_2 , que absorvem no ultravioleta próximo (WAYNE, 2003).

De acordo com JAFFE & WEISS-PENZIAS (2003), espécies como o NO , NO_2 , NH_3 e N_2O , que estão presentes em quantidades pequenas (partes por bilhão ou menos), estão envolvidas em processos atmosféricos importantes, como na regulação do poder oxidativo da atmosfera através da formação do O_3

troposférico, balanço ácido-base da precipitação e química estratosférica do O_3 . Segundo ARTAXO *et al.* (2005), as emissões de precursores de O_3 , formado através de reações fotoquímicas dos NO_x , têm particular importância sobre as características químicas e radiativas da região amazônica.

O nitrogênio é um elemento essencial para todos os organismos vivos. O seu ciclo biogeoquímico liga os processos atmosféricos, terrestres, marinhos e biológicos para sustentar toda a vida na Terra. Uma pequena quantidade de NO é produzida pela ação microbial em solos naturais, mas quantidades maiores são produzidas durante a queima de combustíveis fósseis. Já o NO_2 é produzido pela oxidação de NO por uma série de oxidantes (JAFFE & WEISS-PENZIAS, 2003).

A concentração de O_3 está aumentando na troposfera e isto está relacionado com a poluição por queima de combustíveis fósseis que leva a produção fotoquímica de O_3 próxima a superfície, através da fotólise de NO_2 . O efeito climático do O_3 próximo da superfície não é grande, mas é um risco ambiental por causa de seus efeitos em humanos e plantas (HARTMANN, 1994).

Os gases reativos que controlam o potencial oxidante da atmosfera (O_3 , CO , NO_x , e hidrocarbonetos) possuem efeitos importantes na química atmosférica da Amazônia. Alguns ciclos biogeoquímicos com forte componente atmosférica ainda são muito pouco compreendidos. Então, o objetivo principal deste trabalho é avaliar a fotólise de NO_2 em determinada época e local da região amazônica. Espera-se também que ele auxilie no melhor entendimento das relações entre a radiação solar, a concentração e fotólise de NO_2 , como também na contribuição para a compreensão da química da atmosfera da região amazônica, através do estudo de concentração e balanço dos gases-traço (NO , NO_2 e O_3).

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Radiação Solar

O Sol é considerado uma estrela de quinta grandeza, constituída por uma massa gasosa, contendo cerca de 71% de hidrogênio (H) e 26% de hélio (He). A temperatura superficial média do Sol é de 5770K; entretanto, por causa da pressão exercida por sua massa colossal, a temperatura no seu núcleo é de 15 milhões Kelvin. Essa altíssima temperatura provoca o desencadeamento de reações nucleares, transformando o H em He, por meio da fusão de núcleos de H em núcleos de He com perda de massa, que é compensada por emissão de energia. Por ser reação que ocorre no núcleo do átomo de H, ela é denominada radiação (MOREIRA, 2003). A estrutura física do sol é complexa. Para o propósito de considerar as características do sol como fonte de luz pode-se dividi-lo em quatro regiões: núcleo, fotosfera, cromosfera e coroa (McEWAN *et al.*, 1975).

A superfície e a atmosfera da Terra são mantidas aquecidas principalmente pela energia proveniente do Sol (BAIRD, 2002). De acordo com IQBAL (1983), os tipos de radiação são classificados, de acordo com o comprimento de onda (λ), em ultravioleta ($\lambda < 0,4\mu\text{m}$), visível ($0,39\mu\text{m} < \lambda < 0,77\mu\text{m}$) e infravermelha ($\lambda > 0,77\mu\text{m}$). Apenas as radiações de λ no espectro visível são detectadas pelo olho humano. Ainda segundo BAIRD (2002), a quantidade máxima de energia proveniente do Sol situa-se na região da luz visível.

Da radiação incidente na atmosfera, 37% volta para o espaço sideral, sendo 26% refletida pelas nuvens e 11% pela dispersão das partículas que se encontram na atmosfera. Os gases e vapor d'água são responsáveis pela

absorção de 16% da radiação. O fluxo total de energia solar no topo da atmosfera é de aproximadamente 1365Wm^{-2} . Do total que chega ao topo da atmosfera, somente 47% atinge a superfície terrestre. Esta radiação recebe o nome de radiação solar global (Rg) e equivale, em média, a $658,47\text{W.m}^{-2}$ (MOREIRA, 2003).

A distribuição da radiação eletromagnética emitida pelo Sol, em função do λ no topo da atmosfera, é chamado de espectro eletromagnético (IQBAL, 1983). Hoje, sabe-se que existem diversas denominações para as radiações eletromagnéticas, que variam de acordo com a frequência e o comprimento de onda. Essas diferentes radiações receberam denominações, de natureza histórica ou decorrentes dos processos utilizados na sua produção ou determinação: radiação gama; raios X; radiação ultravioleta (UV); radiação visível (luz); radiação infravermelha (IV); microondas; ondas de rádio (MOREIRA, 2003).

2.2 - Amazônia

A região amazônica é um dos maiores sistemas ecológicos do planeta e contribui fortemente como fonte de vapor d'água e calor para os processos que determinam a circulação geral da atmosfera (ROCHA *et al.*, 2002). Com uma área de aproximadamente 6,3 milhões de km^2 , chama a atenção por possuir um dos ecossistemas mais rico do planeta, apresentando uma enorme biodiversidade, o que faz dela um imenso centro de pesquisa (QUERINO, 2004). De acordo com COSTA *et al.* (2001), é considerada a maior floresta tropical do mundo, e representa cerca de 40% das florestas tropicais do planeta. Nas últimas décadas vêm se intensificando os estudos meteorológicos em áreas de florestas,

principalmente em florestas tropicais, devido a grande influência que as mesmas têm no controle do clima local e global (QUERINO *et al.*, 2004), pois a região amazônica é uma das principais fontes de energia e umidade para os processos atmosféricos tropicais (TEIXEIRA *et al.*, 2004).

As regiões tropicais desempenham um papel central no balanço de gases-traço e aerossóis da atmosfera terrestre. Também se sabe que estes gases e partículas afetam o balanço de radiação terrestre. Esta mesma região tem uma profunda influência nos padrões de concentração de gases críticos para o ecossistema terrestre, tais como o Metano (CH₄), Dióxido de Carbono (CO₂) e o Óxido Nitroso (NO₂), pois elas emitem quantidades significativas de gases reativos, tais como o NO (óxido nítrico) e os NMHC (hidrocarbonetos não metanos), que são críticos na determinação do poder oxidativo da atmosfera, afetando diretamente a produção e destruição de ozônio (CRUTZEN, 1995). Os gases reativos que controlam o potencial oxidante da atmosfera (O₃, CO, NO_x, e hidrocarbonetos) possuem efeitos importantes na química atmosférica da Amazônia. Alguns ciclos biogeoquímicos com forte componente atmosférica ainda são muito pouco compreendidos (MOURA *et al.*, 2004).

2.3 – Fotólise

Quando uma reação é iniciada por energia em forma de luz, ela é chamada de reação fotoquímica. Quando uma molécula se transforma em átomos através da absorção de um fóton, diz-se, de vários modos, que ela é dissociada fotoquimicamente, ou decomposta fotoquimicamente, ou que experimenta fotólise (BAIRD, 2003). A fragmentação de uma espécie química após a absorção de luz

é um dos processos fotoquímicos mais importantes na química da atmosfera (WAYNE, 1985). Reações fotolíticas têm um papel crítico no controle da abundância de muitos poluentes atmosféricos (FINLAYSON-PITTS *et al.*, 2000), e controlam grande parte da química da troposfera e estratosfera (PFISTER *et al.*, 2000). De acordo com KRAUS *et al.* (1998), a fotodissociação através da radiação solar ultravioleta tem um papel fundamental na química da atmosfera: primeiro, é através desta reação que há a decomposição de gases-traço na atmosfera, assim contribuindo para sua remoção da atmosfera. Segundo, os processos de fotodissociação geram radicais e átomos altamente reativos.

De acordo com BAIRD (2003), as moléculas que absorvem luz (usualmente na região ultravioleta, na visível ou, em alguns casos, na infravermelha) apresentam imediatamente uma mudança na organização de seus elétrons. Diz-se, então, que existem temporariamente em um estado eletrônico excitado e, para indicá-lo, suas fórmulas aparecem seguidas de um asterisco sobrescrito (*). Porém, as moléculas geralmente não permanecem no estado excitado, e, portanto, não retêm o excesso de energia fornecida pelo fóton durante muito tempo. Em uma pequena fração de segundo, elas devem usar a energia para reagir fotoquimicamente ou voltar ao seu estado fundamental – o arranjo de elétrons de mais baixa energia (o mais estável) – seja pela própria emissão de um fóton ou convertendo o excesso de energia em calor, o qual se torna rapidamente distribuído entre as várias moléculas vizinhas por meio de colisões. Dessa maneira, as moléculas normalmente não podem acumular a energia de vários fótons até receber a energia suficiente para reagir; o excedente total de energia requerida para produzir uma reação deve vir de um único fóton.

Consequentemente, a luz de $\lambda \leq 0,241\mu\text{m}$ pode provocar a dissociação das moléculas de O_2 , mas a luz de λ mais longo jamais contém a energia suficiente para promover a reação, mesmo que determinados λ possam ser absorvidos pela molécula. No caso da molécula de O_2 , a energia de um fóton de $\lambda > 0,241\mu\text{m}$ pode, se absorvida temporariamente, levar as moléculas a um estado excitado, mas a energia é convertida rapidamente para aumentar a energia cinética da molécula e das moléculas que a rodeiam.

Os átomos produzidos pela fotodissociação são muito ativos e iniciam seqüências de reações que promovem a produção de novas espécies (GOODY, 1972). Ainda de acordo com GOODY (1972), três fatores determinam a taxa de fotodissociação. O primeiro é o número de fótons disponíveis para causar a fotodissociação; o segundo é o número de moléculas expostas à radiação dissociadora; o terceiro é a eficiência com a qual os fótons causam a dissociação. Essa eficiência depende do λ dos fótons. Como exemplo, é bom lembrar que os fótons com longos λ não possuem energia suficiente para romper as ligações moleculares. Por outro lado, as medições de absorção de radiação pelos gases realizadas em laboratório mostraram que a fotodissociação também não é provável em comprimentos de ondas curtas. A fotodissociação diminui em eficiência nos λ maiores e menores.

Segundo GOODY (1972), o fluxo de fótons decresce com a diminuição da altitude para a radiação que é absorvida pela atmosfera. Nas altitudes elevadas, há pouca atmosfera e pequena absorção; o fluxo em geral é constante. À medida que a densidade atmosférica aumenta e que a absorção se torna cada vez mais importante, o fluxo diminui de modo cada vez mais rápido. A taxa de absorção de

fótons é proporcional ao produto da densidade de moléculas absorventes pelo fluxo que pode ser absorvido. A taxa é pequena nas altitudes elevadas porque há poucas moléculas absorventes; a taxa também é pequena nas altitudes baixas porque há poucos fótons para serem absorvidos. Portanto, a taxa tem seu máximo nas altitudes intermediárias.

Segundo SEINFELD & PANDIS (1997), para computar as razões de reações fotoquímicas atmosféricas é necessário determinar o total da intensidade de luz incidente num dado volume de ar, de todas as direções. A intensidade de luz que chega a um volume de ar inclui não somente a radiação solar direta, mas também a luz refletida pela superfície terrestre, que é espalhada para o volume de ar por gases e partículas, assim como a luz refletida diretamente pela superfície terrestre. A absorção e o espalhamento de luz pelos constituintes atmosféricos atenuam a radiação à medida que ela passa pela atmosfera. A quantidade de atenuação depende da natureza e concentração de gases e partículas e do percurso que o raio solar atravessa (massa ótica). Este percurso é função do ângulo zenital, que depende da hora do dia, latitude e data. Além disso, a reflexão de radiação pela superfície terrestre contribui para a radiação em qualquer ponto na atmosfera.

A natureza das razões de fotólise é complexa, já que ela é dependente de fatores como temperatura, altitude, ângulo zenital, fluxo actínico, albedo e comprimento de onda, que por sua vez são dependentes de outros fatores como hora do dia, época do ano, latitude e longitude (WIEGAND *et al.*, 1999). Para que uma molécula seja envolvida em uma reação fotoquímica, existe uma dependência na probabilidade de que esta molécula absorva um fóton com

energia suficiente para que haja a dissociação da mesma. Isto irá depender, em parte, no fluxo de radiação incidente em um volume de ar vindo de todas as direções, o que é chamado de fluxo actínico. (HOBBS, 2000)

Segundo JACOB (1999), uma reação de fotólise envolve a quebra de uma ligação química através de um fóton incidente, cuja reação é descrita da seguinte forma:



E a razão de reação é calculada como

$$-\frac{d}{dt}[X] = \frac{d}{dt}[Y] = \frac{d}{dt}[Z] = k[X] \quad (2)$$

Onde k (em unidades por s^{-1}) é uma razão constante de fotólise ou frequência de fotólise.

2.4 - Fotoquímica da atmosfera

Segundo IRIBARNE & CHO (1980), a química da atmosfera lida com as seguintes questões:

- Composição do ar e distribuição de componentes;
- Fontes e sumidouros dos diferentes componentes na atmosfera e em sua vizinhança;
- Evolução na atmosfera (reações químicas);
- Ciclos e balanços dos elementos principais.

A radiação solar tem um papel muito importante em termos da química atmosférica através do processo de fotodissociação, que inicia a oxidação de vários gases-traço, e controla a química dos radicais. Em particular, a radiação UV que chega à troposfera controla a fotodissociação de espécies como O_3 e

NO₂, sendo o primeiro a fonte principal de OH e o segundo o maior contribuinte para formação de O₃ (SEROJI *et al.*, 2004).

Na atmosfera, interessam os processos que são iniciados pela absorção de luz; sendo assim, as leis que governam a absorção de luz são de importância fundamental (McEWAN *et al.*, 1975). Para computar as razões de reações fotoquímicas atmosféricas, é necessário determinar a intensidade total de incidência em todas as direções de luz em um dado volume de ar (SEINFELD & PANDIS, 1997). Da radiação emitida pelo Sol, a mais importante para a fotoquímica da atmosfera superior está abaixo de 0,29μm (McEWAN *et al.*, 1975). A radiação solar tanto pode fragmentar os constituintes atmosféricos e produzir átomos, radicais e íons, ou excitar os constituintes, sem mudança química, para alterar sua reatividade (WAYNE, 1985).

Fótons solares na atmosfera se originam de várias direções devido ao espalhamento pelas moléculas de ar, aerossóis e nuvens (JACOB, 1999). De acordo com SEINFELD & PANDIS (1997), as energias dos fótons podem ser comparadas com energias de ligação das moléculas. A energia contida em fótons de λ próximos ao vermelho do espectro visível é comparável com as energias de ligação de espécies químicas fracamente ligadas. Por exemplo, os fótons de energia mais baixos capazes de promover reação química estão na região visível do espectro eletromagnético. Os λ nos quais a mudança química (fotodissociação, fluorescência, ionização, etc.) pode ocorrer correspondem aproximadamente às energias nas quais as transições eletrônicas em moléculas acontecem. A absorção de radiação somente pode ocorrer se existir um nível de energia superior da molécula que seja separado do nível mais baixo por uma energia igual

àquela do fóton incidente. Pequenas moléculas geralmente exibem absorção eletrônica intensa em λ menores do que as moléculas maiores. Por exemplo, N_2 e H_2 absorvem significativamente em $\lambda < 0,10\mu\text{m}$, enquanto O_2 absorve fortemente para $\lambda < 0,20\mu\text{m}$, H_2O para $\lambda < 0,18\mu\text{m}$, e CO_2 para $\lambda < 0,165\mu\text{m}$.

À medida que a radiação penetra mais profundamente na atmosfera, os λ mais curtos são progressivamente removidos. Então, a fotoquímica na troposfera é confinada a moléculas que absorvem radiação de λ que exceda aproximadamente $0,29\mu\text{m}$.

De acordo com McEWAN et al. (1975), a fotoquímica da atmosfera superior é governada pela fotólise das espécies O_2 , N_2 e O_3 . Já o H_2O , NO e CO_2 são importantes como constituintes minoritários da atmosfera superior terrestre. A absorção por SO_2 (dióxido de enxofre) e NO_2 pode também levar a efeitos significativos na troposfera terrestre.

2.5 – Óxidos de nitrogênio (NOx)

De acordo com IRIBARNE & CHO (1980), o ciclo do nitrogênio na natureza pode ser considerado separadamente para quatro grupos diferentes de compostos:

- a) Nitrogênio molecular gasoso (N_2) e óxido nitroso (N_2O);
- b) Amônia (NH_3) e seus derivados;
- c) Óxidos, além do N_2O , e seus componentes relacionados, que são indicados por NOx;
- d) Compostos orgânicos que contém nitrogênio.

Na fórmula genérica NO_x estão incluídos os dois principais óxidos presentes na atmosfera – óxido nítrico (NO) e dióxido de nitrogênio (NO₂) – e um grande número de outras espécies que têm papel intermediário importante em complicadas reações químicas, mas são pouco abundantes (IRIBARNE & CHO, 1980).

Óxido de nitrogênio, ou NO_x, é o termo genérico para um grupo de gases altamente reativos, todos contendo nitrogênio e oxigênio em quantidades variáveis. Muitos dos óxidos de nitrogênio não possuem cheiro nem cor. Entretanto, um poluente comum, o NO₂, junto com partículas do ar, pode frequentemente ser visto como uma camada marrom-avermelhada sobre muitas áreas urbanas (EPA, 1998).

Os NO_x - óxido nítrico (NO), o óxido nitroso (N₂O) e o dióxido de nitrogênio (NO₂) provêm de fontes naturais, tais como atividade vulcânica, queima de biomassa e atividade bacteriana. Porém, o tráfego automobilístico, assim como a combustão em caldeiras e fornos, constituem as principais fontes de formação destes óxidos, que são considerados importantes contaminantes ambientais, devido à sua participação na chuva ácida, responsável pela destruição das florestas, assim como no “smog” fotoquímico, que é intensamente irritante aos olhos e às mucosas. Entre os NO_x, o NO e o NO₂ são os que apresentam relevância quanto à poluição ambiental (CONSUL *et al.*, 2004). Os óxidos de nitrogênio participam de importantes processos troposféricos e estratosféricos, que envolvem inúmeras reações químicas (PFISTER *et al.*, 2000). Fontes de NO_x na troposfera livre incluem transporte convectivo de fontes na superfície,

relâmpagos, injeção estratosférica e emissões de aeronaves (STROUD *et al.*, 2003).

Os óxidos de nitrogênio são emitidos principalmente como NO (LÖVBLAD *et al.*, 1997). O NO é um gás incolor que tem alguns efeitos danosos sobre a saúde, mas estes efeitos são substancialmente menores do que os de uma quantidade equivalente de NO₂. Na atmosfera e em indústrias, NO reage com O₂ para formar NO₂, um gás amarronzado que causa irritação respiratória (NEVERS, 1995). NO e NO₂ são participantes ativos de processos fotoquímicos na atmosfera (COBB *et al.*, 1995).

De acordo com SCHAUB *et al.* (2004), o NO₂ tem um papel fundamental na fotoquímica da poluição do ar. Sua quantidade e distribuição são de significância direta para a qualidade do ar e saúde humana, e indiretamente como precursor de ozônio. Apesar de não ser a espécie de óxido de nitrogênio principal, o NO₂ é um dos poluentes mais importantes em áreas urbanas, já que é a espécie mais significativa com relação à saúde humana. O NO₂ é formado relativamente rápido pelo NO através da reação com o O₃ ou alguns radicais (LÖVBLAD *et al.*, 1997). O NO₂ é formado de acordo com o equilíbrio fotoquímico numa escala temporal de minutos a partir do NO emitido primariamente, a maior parte sendo de origem antropogênica. A concentração de NO₂ em qualquer hora ou local é determinada pela emissão de NO_x (NO+NO₂), suas reações de produção e perda, bem como transporte meteorológico e diluição. O NO₂ é removido da troposfera pela reação com o radical OH em HNO₃, que se deposita, e pela reação noturna com N₂O₅ em superfícies e aerossóis. De forma geral, NO_x e, conseqüentemente, NO₂ têm um

tempo de vida relativamente curto, mas altamente variável e dependente das condições na camada limite planetária (SCHAUB *et al.*, 2004).

2.6 – Fotólise de NO₂

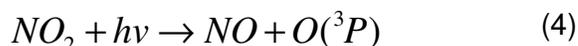
A química atmosférica dos compostos de nitrogênio é complicada, porque eles participam de um grande número de reações químicas e podem ser convertidos em vários compostos químicos. As emissões de NO são oxidadas na atmosfera e formam NO₂, e na seqüência ácido nítrico/nitrato. O NO₂ está presente no ar urbano em concentrações entre dezenas e centenas de Tg/m (teragrama por metro); as concentrações em áreas rurais são muito mais baixas e variam com a distância da fonte. A concentração de NO₂ é dependente da situação meteorológica, da razão de emissão de óxidos de nitrogênio, da oxidação de NO em NO₂ e da taxa de oxidação de NO₂ em outras espécies. A dispersão, deposição e transformação química fazem com que a concentração dos óxidos de nitrogênio diminuam com a distância da fonte de emissão (LÖVBLAD *et al.*, 1997).

A fotodissociação de NO₂ em NO e O em particular é conhecida por afetar substancialmente os níveis de O₃, porque a única fonte significativa de O₃ troposférico é a reação entre oxigênio atômico e molecular (FINLAYSON-PITTS, 2000). A decomposição fotoquímica de NO₂ forma NO mais O, e este último combina-se rapidamente com oxigênio molecular para gerar ozônio. As outras reações que ocorrem na estratosfera envolvendo oxigênio atômico não podem competir em virtude da maior velocidade da reação do oxigênio atômico com o O₂, que se encontra em grande abundância na troposfera (BAIRD, 2003).

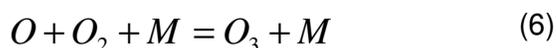
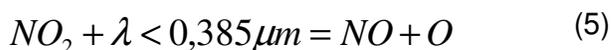
Segundo SHETTER *et al.* (2003), medidas das freqüências de fotólise atmosférica (razões de fotólise ou valores j) são importantes no estudo de processos químicos atmosféricos. Os estudos de química atmosférica atuais necessitam de determinações precisas das razões de fotólise para que se compreenda o ciclo de NO_x. A freqüência de fotólise de NO₂ é o coeficiente de primeira ordem do processo de dissociação. As freqüências de fotólise podem ser calculadas através de

$$j(NO_2) = \int F(\lambda)\sigma(\lambda, T, P)\phi(\lambda, T, P)d\lambda \quad (3)$$

Onde $j(NO_2)$ é a freqüência de fotólise da dissociação de NO₂ em NO e O(³P); F é o fluxo solar actínico do local; σ é a seção de absorção de NO₂ em função do λ , temperatura (T) e pressão (P); e ϕ o ganho de quantum dos produtos da dissociação em função de λ , T e P . O valor j de NO₂ determina a partição de NO_x (o estado fotoestacionário de NO₂, NO e O₃), bem como a produção fotoquímica de O₃ pela reação:



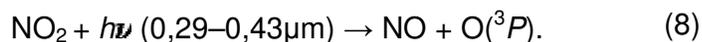
De acordo com IRIBARNE & CHO (1980), se o NO₂ absorve luz em λ menores que 0,385 μ m, ele se dissocia em NO e O atômico. No ar, isto é rapidamente seguido por mais duas reações, como indicado abaixo:



(M = moléculas que não reagem, mas agem removendo a energia liberada na reação química).

O oxigênio atômico forma imediatamente ozônio com o oxigênio do ar e o ozônio re-oxida o óxido nítrico (NO) em NO₂. Somando as três reações, percebe-se que não ocorrem mais reações químicas. Sendo assim, numa atmosfera pura, isto tem apenas o efeito de manter uma certa concentração de O e O₃ no ar. Estas concentrações são controladas pela velocidade das três reações; como a segunda reação é extremamente rápida, a concentração do oxigênio atômico é mantida em um nível extremamente pequeno. A terceira reação não é tão rápida, e a concentração de ozônio terá valores maiores (da ordem de 0,005-0,05ppm) (IRIBARNE & CHO, 1980).

A importância da variação espacial das taxas de fotólise de NO₂ vem sendo bastante avaliada em estudos sobre a atmosfera (SUNNY *et al.*, 1999). O estudo da fotólise de NO₂ para utilização em modelos de qualidade do ar é mostrado em vários estudos (BAHM *et al.*, 2004; MIRANDA *et al.*, 2005; CASTRO *et al.*, 1997, BARNARD *et al.*, 2004). As reações fotolíticas têm um papel fundamental no controle da abundância de vários poluentes. Em particular, a fotodissociação de NO₂ em NO e O é conhecida por afetar substancialmente os níveis de ozônio (BARNARD *et al.*, 2004), porque um de seus produtos, O, reage com O₂ para produzir O₃ (WIEGAND *et al.*, 1999):



3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - Descrição do local do experimento

Durante o período de 02 a 28 de julho de 2001, parte da campanha do experimento LBA/CLAIRE-2001 (*Large Scale Biosphere-Atmosphere / Cooperative LBA Airborne Regional Experiment - 2001*) foi conduzida nas dependências do laboratório de Limnologia (01°55'S, 59°28'W, 174m) pertencente à Usina Hidrelétrica de Balbina (Eletronorte) construída no Rio Uatumã no povoado de Balbina, município de Presidente Figueiredo, distante 155km ao Norte de Manaus, Amazonas (Figura 01). O lago artificial da hidrelétrica tem uma área 2.360km² (FIGUEIREDO & LARAQUE, 1999). Segundo MIRANDA *et al.* (2003), o reservatório foi cheio sem a remoção da cobertura vegetal densa (desmatamento só ocorreu nos arredores da represa), o que faz com que grandes áreas sejam ocupadas por troncos de árvores mortas, que emergem da superfície líquida e fornece substrato para fixar macrófitas.

Apesar de o experimento ter sido feito no início da estação seca, os efeitos da queima de biomassa geralmente não são tão pronunciados nesta área, se comparados com outras partes da Amazônia, e houve relativamente pouca influência de emissões antropogênicas na composição atmosférica, pois a hidrelétrica é praticamente cercada de mata virgem. (GRAHAM *et al.*, 2003).

3.2 – Climatologia da região

Conforme citado por MOURA *et al.* (2004), florestas tropicais são de considerável interesse científico porque são dinâmicas e estruturalmente

diversificadas. A Amazônia Brasileira correspondente a 60% do território brasileiro e 40% das florestas remanescentes no mundo desempenham um papel vital na manutenção da biodiversidade, ciclo hidrológico e clima regional (FEARNSIDE, 1999), além de ser uma das principais fontes de aquecimento da atmosfera terrestre graças a enorme quantidade de calor latente liberado na atmosfera pelas chuvas (MOLION, 1976).

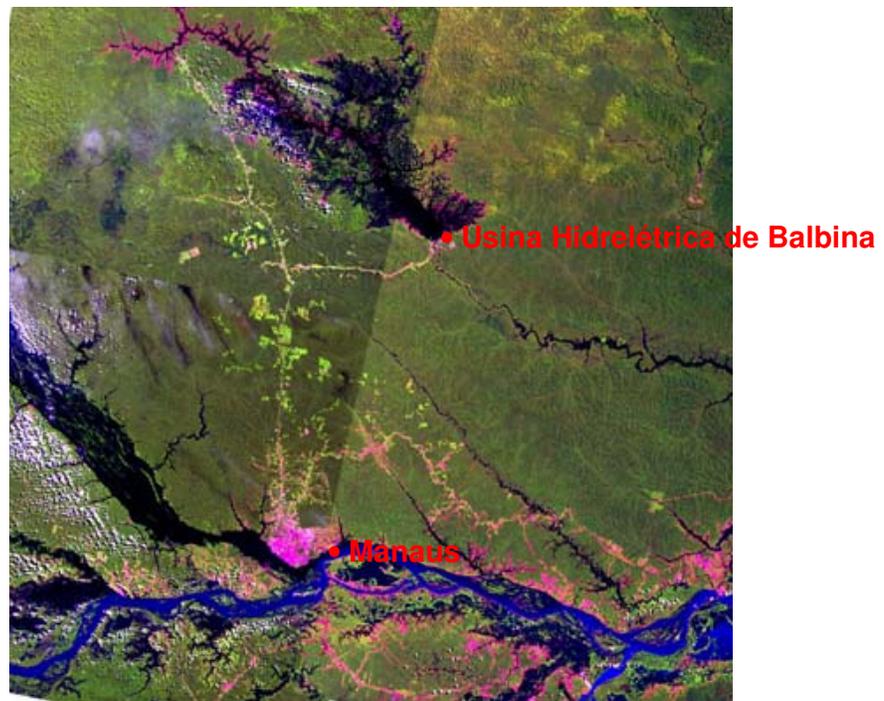


Figura 01 – Imagem do satélite Landsat mostrando a localização do experimento.

De acordo com FISCH *et al.* (2004), o clima atual da região Amazônica é uma combinação de vários fatores, sendo que o mais importante é a disponibilidade de energia solar, através do balanço de energia. Segundo SALATI & MARQUES (1984), a Amazônia, situada na região entre 5°N e 10°S recebe, no topo da atmosfera, um valor máximo de $36,7 \text{ MJ.m}^{-2}.\text{dia}^{-1}$ em Dezembro/Janeiro e

um valor mínimo de $30,7 \text{ MJ.m}^{-2}.\text{dia}^{-1}$ em Junho/Julho. Medidas realizadas na Amazônia Central (Manaus-AM) indicam que os maiores totais de radiação que chegam à superfície ocorrem nos meses de Setembro/Outubro, sendo que os mínimos são nos meses de Dezembro à Fevereiro. Esta distribuição é controlada pela nebulosidade advinda da migração SE/NW da convecção amazônica (HOREL *et al.*, 1989).

Devido aos altos valores de energia que incide na superfície, o comportamento da temperatura do ar mostra uma pequena variação ao longo do ano, com exceção da parte mais ao sul (Rondônia e Mato Grosso), que inclusive sofrem a ação de sistemas frontais. A amplitude térmica sazonal é da ordem de $1-2^{\circ}\text{C}$, sendo que os valores médios situam-se entre 24 e 26°C .

Essa região com umidade relativa do ar em torno de 80% possui apenas duas estações climáticas: chuvosa (inverno), onde a temperatura é mais amena chegando a atingir um valor médio de 24°C e seca (verão), onde a radiação solar direta é mais intensa e a temperatura pode alcançar um valor médio de 26°C . Nesse período costumam ocorrer fortes pancadas de chuva de pouca duração (VIEIRA & SANTOS, 1987).

A região Amazônica possui uma precipitação média de aproximadamente 2.300mm.ano^{-1} , embora tenham regiões (na fronteira entre Brasil e Colômbia e Venezuela) em que o total anual atinge 3.500mm . Nestas regiões não existe período de seca. Na região costeira (no litoral do Pará ao Amapá), a precipitação também é alta e sem período de seca definido, devido à influência das linhas de instabilidade que se formam ao longo da costa litorânea durante o período da tarde e que são forçadas pela brisa marítima. O máximo da chuva na região

central da Amazônia (próximo de 5°S) pode estar associado com a penetração de sistemas frontais da região sul, interagindo e organizando a convecção local. O período de chuvas ou forte atividade convectiva na região Amazônica é compreendido entre Novembro e Março, sendo que o período de seca (sem grande atividade convectiva) é entre os meses de Maio e Setembro. Os meses de Abril e Outubro são meses de transição entre um regime e outro. A distribuição de chuva no trimestre Dezembro-Janeiro-Fevereiro (DJF) apresenta uma região de precipitação alta (superior a 900 mm) situada na parte oeste e central da Amazônia, em conexão com a posição geográfica da Alta da Bolívia. Por outro lado, no trimestre Junho-Julho-Agosto (JJA), o centro de máxima precipitação deslocou-se para o norte e situa-se sobre a América Central. A região Amazônica, principalmente na parte central, está sobre o domínio do ramo descendente da Célula de Hadley, induzindo um período de seca bem característico. Este comportamento está completamente de acordo com o ciclo anual da atividade convectiva na região, conforme demonstrado por HOREL *et al.* (1989).

3.3 – Instrumentação

Para o presente estudo, foram monitoradas concentrações do conjunto NO, NO₂ e O₃ continuamente a cada 1 minuto. As concentrações de NO_x foram determinadas por um analisador de óxido nítrico por quimiluminescência (CLD 780TR, ECO Physics, Suíça). Este analisador foi especialmente desenhado para detectar com rapidez concentrações muito baixas de NO/NO_x; tem sensibilidade de 50ppt em 3s e limite de detecção de 3ppt. O analisador de NO é baseado no princípio de luminescência química, que é fundamentado na reação do NO e O₃,

que forma o NO_2 eletronicamente excitado. Então, por diferença calcula-se o NO_2 , uma vez que $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$. Sob pressão reduzida, as moléculas excitadas de NO_2 decaem para o estado básico emitindo um fóton. A intensidade total de luz na câmara de reação, detectada por um tubo fotomultiplicador (PMT), é proporcional a razão de mistura do NO (FONTIJN *et al.*, 1970). Este analisador foi operado em combinação com um conversor fotolítico (PLC 760, ECO Physics, Suíça), capaz de medir concentrações de NO_2 em ppt (partes por trilhão). Este instrumento tem um volume de conversão de 270ml, funciona com uma fonte de luz de xenônio, em um espectro de 0,32 a 0,4 μm .

Todo o conjunto $\text{NO}_x + \text{O}_3$ foi alimentado por uma bomba de alto vácuo (ESD12, Edwards high vacuum international, Reino Unido). A coleta de gás foi feita com uma mangueira TEFLON azul de ¼" (6.325mm) e 36 metros de comprimento, com a extremidade aberta protegida de pequenos insetos por uma malha fina. Esta mangueira foi fixada a 10m de altura no mastro da torre meteorológica, sendo a outra extremidade conectada à bomba de vácuo. Na saída da bomba foi colocada uma distribuição através de conexões de mangueira TEFLON do mesmo diâmetro para os analisadores. Um capilar na ponta de amostragem restringe o fluxo para 3l.min⁻¹ e cria uma baixa pressão de 20hPa na câmara de reação com um volume de 0,75l. Assim sendo, a razão de troca da amostra de ar nesta câmara é de 4,5 vezes por segundo, limitando a resolução temporal da medição de NO. Todos os analisadores foram mantidos em abrigo climatizado no laboratório de Limnologia da hidrelétrica de Balbina.

O O_3 foi medido com um analisador de absorção de radiação ultravioleta (Thermo Electron Corporation, modelo TE 49C, EUA). Este instrumento tem

precisão de 1ppb, com tempo de resposta de 20 segundos, e funciona através de um sistema ótico; recebe amostras de gás com um fluxo de $1-3\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$ e opera numa temperatura de $20-30^{\circ}\text{C}$. Os dados coletados pelos analisadores foram transferidos digitalmente via interfaces seriais. O programa LabView (National Instruments, EUA), em um Laptop, em combinação com um outro instrumento de aquisição de dados (DAQPad-1200, National Instruments, EUA), foi usado para controlar o sistema de gases, armazenamento e processamento dos dados em tempo real.

Para a medição da fotólise de NO_2 foi utilizado um radiômetro ($j(\text{NO}_2)$ Radiometer, Meteorologie Consult, Alemanha). Este instrumento determina a razão local de fotólise de NO_2 na atmosfera através da medição contínua do fluxo actínico (fluxo radiativo vindo de todas as direções em um volume de ar), em um λ que melhor se adapta à frequência de fotólise da molécula de NO_2 . O instrumento foi instalado na torre a uma altura de 2m.

Também foram feitas medições das seguintes variáveis meteorológicas, em uma torre de 10m:

- Direção e velocidade do vento (W200P e A101M, Vector Instruments, Reino Unido) – precisão, para a direção, de $\pm 3^{\circ}$ para ventos acima de 5m/s ; precisão de 1% para velocidade entre 10 e $55\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.
- Temperatura e umidade do ar (MP340, Rotronic, Suíça) – com precisão de $\pm 2\%$ para umidade relativa e $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ para temperatura, e tempo de resposta de 10s.

- Radiação solar global (SP Lite, Kipp & Zonen, Holanda) – com limite espectral de 0,400 a 1,1 μ m, tempo de resposta menor do que 1 segundo e irradiância máxima de 200W.m⁻².
- Precipitação (ARG100, Campbell Scientific, Reino Unido) – com diâmetro de captação de 254mm, altura total de 340mm e regulagem padrão de 0.20mm de chuva por inclinação do basculante.

A Figura 02 mostra um esquema da distribuição dos instrumentos no local do estudo.

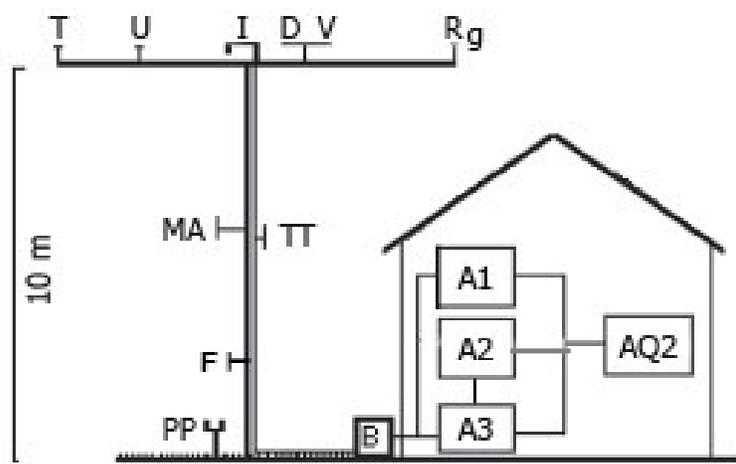


Figura 02 - Esquema dos instrumentos de medição: Temperatura e Umidade do ar (T,U), Inlet dos gases (I), Direção e Velocidade do vento (D,V), Radiação global (Rg), Precipitação (PP), Fotólise (F), Mastro (MA), Tubo Teflon (TT), Bomba (B), Conversor Fotolítico (A1), Analisador de NO (A2), Analisador de O₃ (A3), Sistema de Aquisição de Dados (AQ2).

3.4 – Tratamento dos dados coletados

Todas as medições coletadas foram registradas a cada minuto, o que gerou uma enorme quantidade de dados. Foram então geradas médias a cada cinco minutos para todas as variáveis avaliadas. Para a confecção dos gráficos e resumo dos dados observados foram utilizadas técnicas de Estatística Descritiva, através de um software de planilha eletrônica apropriado. Na avaliação dos dados coletados, foram utilizadas técnicas de estatística inferencial, através de um software específico para análise de dados.

Para análise e comparação com os resultados do presente estudo, utilizou-se também dados do EUSTACH (EUropean Studies on Trace gases and Atmospheric CHEmistry). Este projeto foi executado em contribuição ao projeto LBA (Large-Scale Biosphere-Atmosphere Experiment in Amazônia), para estudar a contribuição da floresta amazônica para os balanços de gases-traço radiativamente ativos (H_2O , CO_2 , CH_4 , N_2O , O_3) e partículas de aerossóis, bem como de outros gases-traço (NO_x , VOCs) que são quimicamente reativos no ciclo troposférico de O_3 . Para este estudo, serão utilizados os dados coletados na região de floresta em Rondônia, na Reserva Biológica Jarú ($10^{\circ}08'S$, $61^{\circ}54'W$, 120m acima do nível do mar), com medições feitas em duas campanhas, LBA-EUSTACH-1, em abril e maio de 1999, e LBA-EUSTACH-2, nos meses de setembro e outubro de 1999, o que corresponde às estações de transição úmido-seco e seco-úmido, respectivamente.

3.5 – Caracterização de dias claros e nublados

Foi necessário também que houvesse uma classificação das condições de nebulosidade dos dias estudados, já que de acordo com a quantidade de nuvens haverá um provável aumento ou uma redução da radiação global, contribuindo para uma maior ou menor taxa de fotólise. Para esta classificação definiu-se que o dia claro (CL) seria aquele em que o somatório do R_g é maior, o dia nublado (NB) o que este somatório é menor, e o dia parcialmente nublado (PN) estaria inserido entre este intervalo de máximo e mínimo R_g . Sendo assim, os dias escolhidos foram 25/7/2001 (CL), 4/7/2001 (PN) e 24/7/2001 (NB).

A classificação da cobertura de nuvens do céu é de grande interesse para a análise das radiações (global, difusa, etc.), pois de acordo com a quantidade de nuvens haverá um aumento ou uma redução dessas radiações, ou seja, se houver uma quantidade significativa de nuvens os valores da radiação global, por exemplo, serão atenuados. Na região amazônica, no período de estudo, há grande ocorrência de nebulosidade em todos os dias, o que explica que mesmo no dia classificado como claro, houve nebulosidade. Nessa época do ano, as precipitações são primordialmente de características convectivas, ocorrendo com mais frequência nos horários de maior aquecimento, ou seja, no período vespertino.

3.6 – Caracterização da direção do vento

As direções do vento foram classificadas através de um intervalo de $22,5^\circ$ em torno de cada ponto cardinal (Figura 03). Para cada intervalo de direção, foram

calculadas as freqüências através de um software de planilha eletrônica, e assim foram elaborados gráficos polares.

No local do experimento, os setores de 60º-280º compõem-se de florestas intactas, enquanto que no setor de 280º-60º localiza-se a barragem da hidrelétrica.

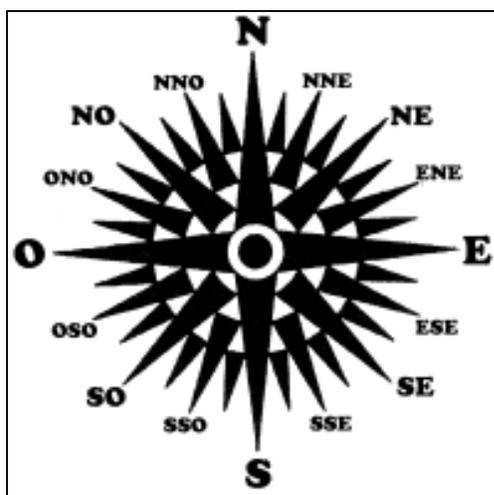


Figura 03 Rosa dos ventos. Fonte: CNE(2005)

4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 – Radiação solar global (Rg) e fotólise de NO₂ (J(NO₂))

O conhecimento da radiação solar global (Rg) é requerido na caracterização e quantificação dos processos (físicos, químicos e biológicos) que ocorrem na superfície terrestre. Observa-se na Figura 04 que a curva de Rg apresenta certa assimetria entre os períodos matutino e vespertino, com maiores Rg no período matutino. Isso é facilmente compreensível, pois de acordo com FERREIRA DA COSTA *et al.* (2000), mesmo no período considerado seco são raros os períodos maiores que uma semana sem a ocorrência de chuvas na região amazônica, como também as precipitações nessa época do ano são primordialmente de características convectivas, ocorrendo com maior frequência nos horários de maior aquecimento, ou seja, no período vespertino. Este fato é notório quando se analisa a Figura 05, onde se evidencia a maior ocorrência de precipitação a partir das 14 horas. Ainda com relação à Figura 04, pode-se associar a variabilidade do Rg a partir das 10h ao aumento da nebulosidade, fenômeno este também observado por ALVALÁ (1993). Ao nascer do Sol a curva de Rg apresenta-se de certa forma sem variações, pois é neste horário que todo o orvalho formado durante a noite está sendo evaporado, ao mesmo tempo em que o solo ainda não está suficientemente aquecido para iniciar o processo convectivo e, conseqüentemente, a formação de nuvens. A precipitação no local de estudo distribui-se de forma heterogênea, com máximo ocorrendo às 16h (1,32mm), e com uma distribuição média entre 11 e 12h (0,62 e 0,43mm), seguindo-se de queda às 13h (Figura 05). A ocorrência de maior intensidade de precipitação foi

nos dias 05 e 24/07/2001, com 16 e 15,8mm, respectivamente (Figura 06). Nesta figura também é possível observar alguns intervalos onde não houve ocorrência de precipitação, ou, quando houve, não chegou a ser significativa (dias 02, 03, 13, 14, 15, 18, 19, 20 e 25), o que ocorre normalmente no período seco da região.

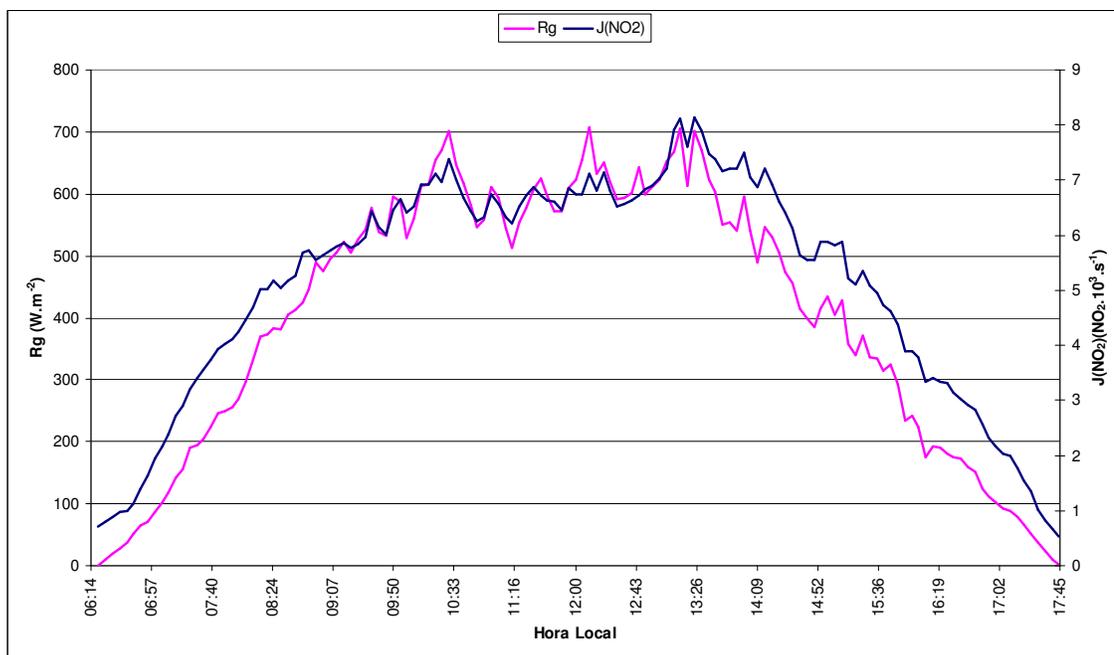


Figura 04 – Comportamento médio a cada 5 minutos de $J(\text{NO}_2)$ e R_g no período entre 02/07/2001 e 28/07/2001.

Salienta-se que a variabilidade da curva de $J(\text{NO}_2)$ apresenta-se visualmente muito semelhante a R_g sendo do mesmo modo influenciada pelas condições de nebulosidade. Acreditava-se que haveria uma tendência do $J(\text{NO}_2)$ apresentar um acentuado aumento logo no início da manhã por conta da fotólise do NO_2 , o que acarretaria a diminuição da concentração do NO_2 . Mas, obviamente, isto não acontece desta maneira, pois existe uma limitação física da quantidade de luz/energia que chega até o sistema Terra-Atmosfera no início da manhã. Então, o $J(\text{NO}_2)$ apresenta uma média para o período de $8,13 \times 10^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$.

A média de R_g encontrada para o período foi de $400,87\text{W.m}^{-2}$, enquanto que o somatório foi igual a $4630,9\text{W.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$, e o máximo de R_g no período foi de $707,53\text{W.m}^{-2}$. QUERINO (2004), analisando a variação de R_g na época seca, na região amazônica, encontrou valores máximos de 684W.m^{-2} em uma área de floresta, e 633W.m^{-2} em pastagem. O máximo aqui encontrado também é menor que a média horária máxima de 775W.m^{-2} (11h) no mês de abril (período úmido-seco) e 801W.m^{-2} para o mês de outubro no período seco-úmido (setembro e outubro) apresentada por SILVA (2004) para a região de Rondônia.

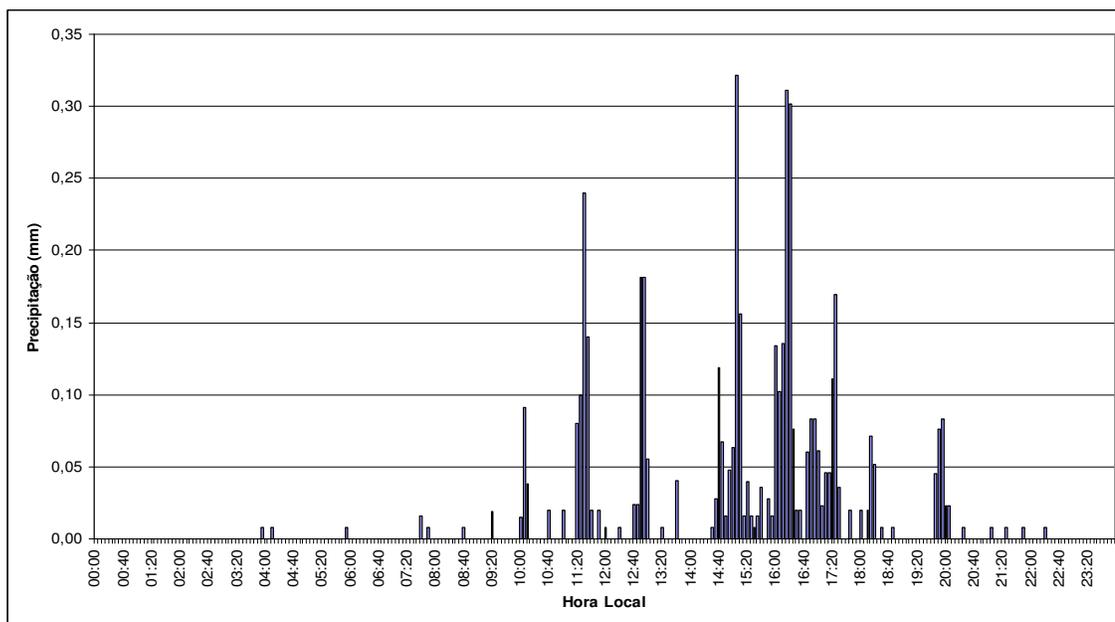


Figura 05 – Precipitação média (mm) a cada 5 minutos no período entre 02/07/2001 e 28/07/2001.

4.2 - Comparação do $J(\text{NO}_2)$ entre os experimentos CLAIRE e EUSTACH

Utilizando os dados do projeto EUSTACH/1999, nos meses de maio (transição úmido-seco) e outubro (transição seco-úmido), é possível observar que os dados coletados no projeto CLAIRE se encontram dentro do esperado para a localidade, com um coeficiente de determinação de 0,973 (Figura 07(a)). A

equação que melhor se ajustou foi a polinomial de ordem 2. Em estudo publicado por BAHE *et al.* (1980), utilizando um período de integração de 30min para $J(\text{NO}_2)$ e R_g foi encontrado $R^2=0,9806$, com ajuste linear. O R_g alcançou valores pouco superiores a 1.000W.m^{-2} , enquanto que o $J(\text{NO}_2)$ alcançou $12 \times 10^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$.

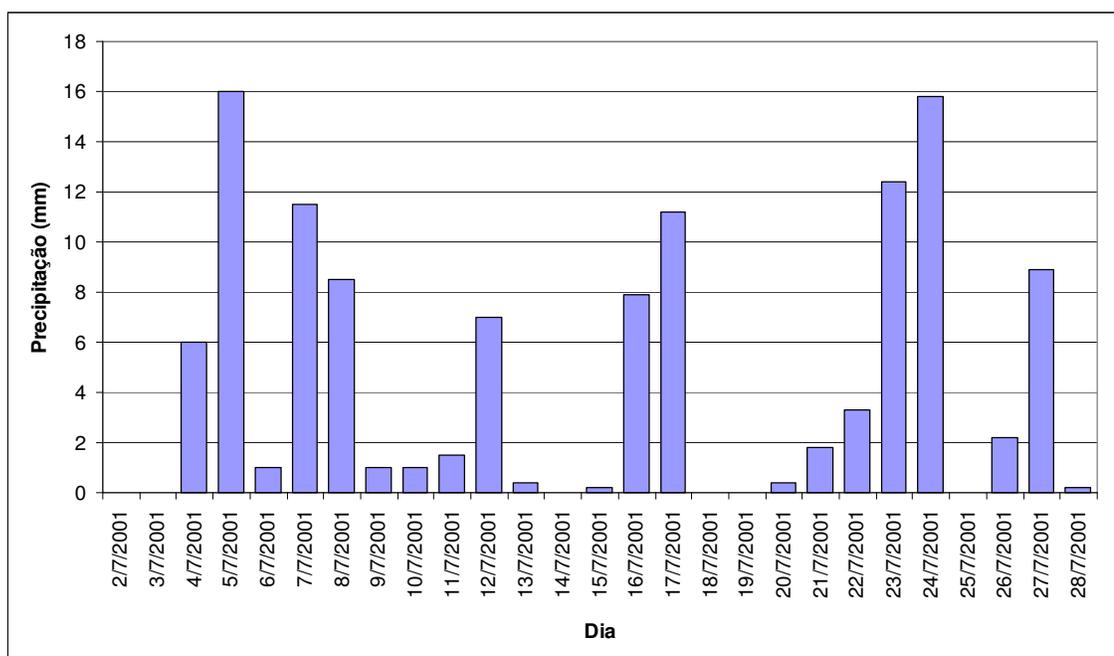


Figura 06 – Distribuição da precipitação total diária (mm) no período entre 02/07/2001 e 28/07/2001.

Para o dia CL, foi efetuada a regressão $J(\text{NO}_2) \times R_g$ (Figura 07(b)), obtendo-se um coeficiente de determinação $R^2=0,980$, indicando a existência de uma forte correlação. Portanto, 98% da variação de $J(\text{NO}_2)$ podem ser explicadas pela relação entre R_g e $J(\text{NO}_2)$. Os 2% restantes da variação são inexplicados e se devem a outros fatores ou a erros amostrais. O R_g chegou a 974W.m^{-2} e $J(\text{NO}_2)$ alcançou $10,34 \times 10^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$.

No dia PN (Figura 07(c)), o máximo de R_g alcançou 1012W.m^{-2} , enquanto o $J(\text{NO}_2)$ chegou a $10,29 \times 10^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$. Neste dia, através do cálculo da regressão

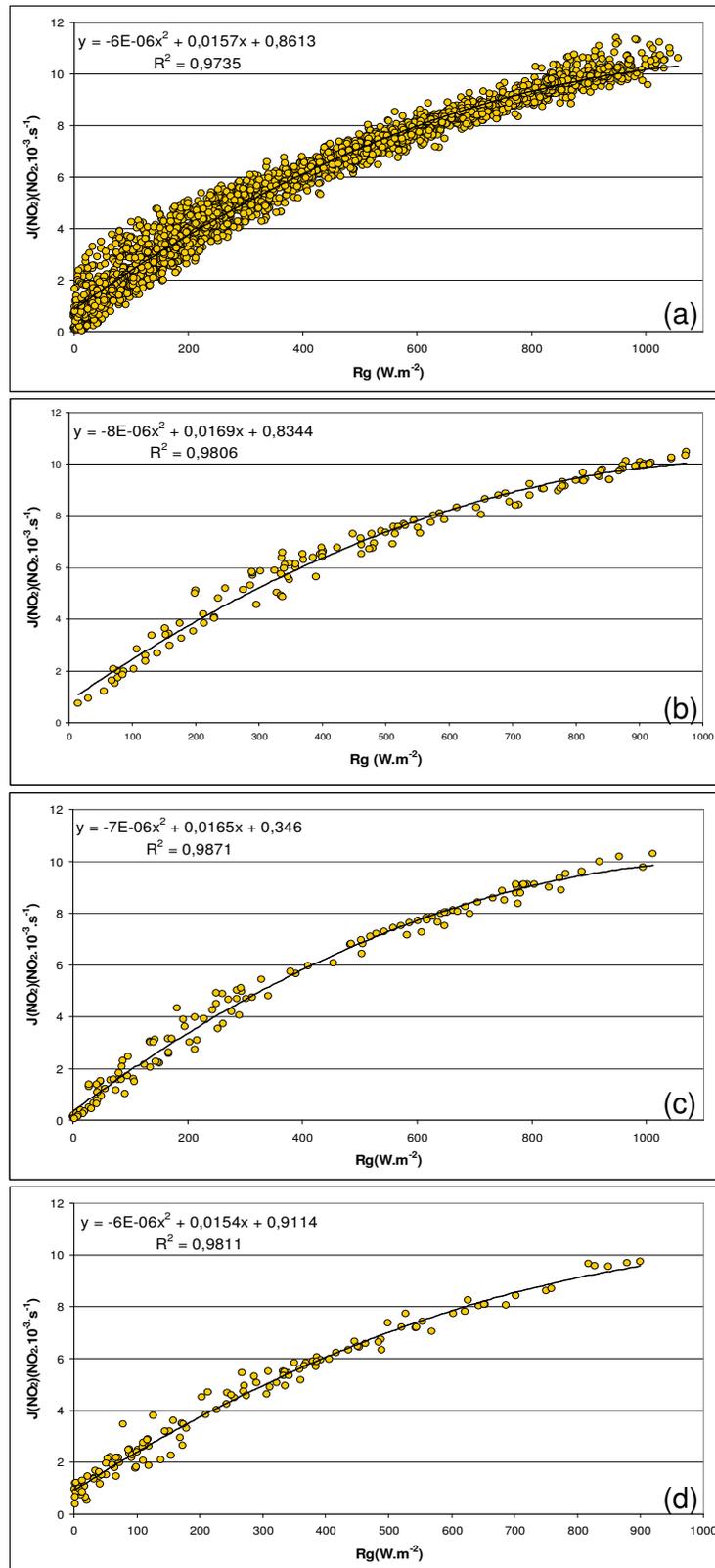


Figura 07 – Regressão $J(\text{NO}_2) \times R_g$ no experimento LBA/CLAIRE2001 para o mês de julho (a) e para os dias CL (b), PN (c) e NB (d).

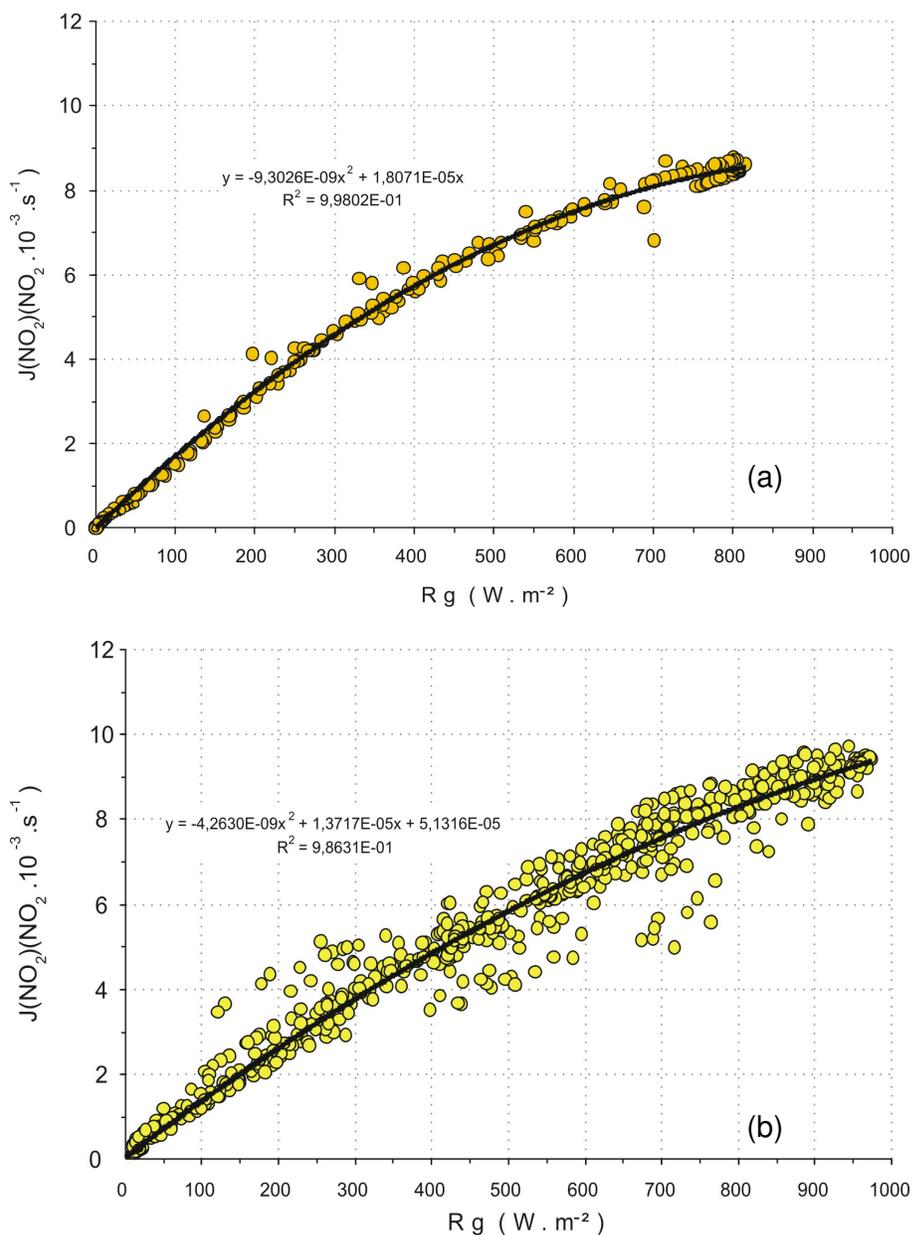


Figura 08 – Regressão $J(\text{NO}_2) \times R_g$ nos experimentos (a) EUSTACH-A (maio-1999) e (b) EUSTACH-B (outubro-1999).

$J(\text{NO}_2) \times R_g$, encontrou-se um $R^2=0,987$, pouco superior aos outros dias analisados. Sendo assim, 98,7% da variação de $J(\text{NO}_2)$ podem ser explicadas pela relação entre R_g e $J(\text{NO}_2)$.

A regressão $J(\text{NO}_2) \times R_g$ feita para o dia NB (Figura 07(d)) encontrou um $R^2=0,981$, ou seja, 98,1% da variação de $J(\text{NO}_2)$ são explicadas pela relação entre R_g e $J(\text{NO}_2)$. O R_g máximo para este dia foi de 900W.m^{-2} , e o $J(\text{NO}_2)$ chegou a $9,74 \times 10^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$.

Na regressão calculada no projeto EUSTACH/1999, para o mês de maio (Figura 08(a)), onde $R^2=0,998$, o R_g chegou a alcançar pouco mais de 800W.m^{-2} , e $J(\text{NO}_2)$ chegou a um máximo em torno de $9 \times 10^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$. Já no mês de outubro (Figura 08(b)), encontrou-se $R^2=0,986$, R_g não chegou a ultrapassar 1000W.m^{-2} , e $J(\text{NO}_2)$ chegou a um máximo de $10 \times 10^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$.

4.3 – Óxidos de Nitrogênio

A emissão de gases pelo solo representa uma fonte importante de NO_x , especialmente em áreas remotas (RUMMEL *et al.*, 2001). NO_x são produzidos no solo por processos microbiológicos de nitrificação (aeróbicos) e denitrificação (anaeróbicos) e por reações químicas envolvendo nitritos. Neste caso também há a emissão de NO_2 . Três variáveis principais influenciam a emissão: temperatura e umidade do solo, e cobertura de vegetações do solo (PINHEIRO, 2003). Alguns estudos recentes mostraram que o fluxo de NO de pastagens antigas é 25 vezes mais baixo do que os fluxos nas florestas adjacentes (KIRKMAN *et al.*, 2001). DAVIDSON *et al.* (2000) confirmaram, estudando vários locais na Costa Rica, Porto Rico e Brasil que pastagens tropicais antigas produzem muito menos NO do que florestas antigas.

Ainda de acordo com PINHEIRO (2003), em escala global, as emissões de óxidos de nitrogênio de fontes naturais são muito maiores do que as geradas por

atividades humanas, mas como as emissões naturais estão distribuídas por toda a superfície terrestre, as concentrações *background* são muito pequenas. O NO é emitido e transformado em NO₂ na atmosfera. A oxidação do NO pelos oxidantes atmosféricos como o O₃ ocorre rapidamente, mesmo havendo baixos níveis dos reagentes na atmosfera. Uma grande variedade de fontes de óxidos de nitrogênio existe tanto na superfície quanto dentro da troposfera. A maioria das fontes emite NO, mas algumas emitem também NO₂. Pode-se considerar essas fontes como sendo também de NO₂, pois o NO rapidamente transforma-se quimicamente em NO₂, entrando em equilíbrio. Segundo WALLACE & HOBBS (2006), durante o dia o NO rapidamente estabelece um equilíbrio com o NO₂ através do seguinte ciclo:



onde M representa uma molécula inerte que absorve o excesso de energia molecular. Uma vez que o NO é convertido em NO₂, um grande número de reações é possível. À noite, o NO_x se faz presente na sua maior parte sob a forma de NO₂, devido à reação (9).

Pode-se observar na Figura 09 que os valores de NO encontram-se na faixa entre 0,05 e 0,53ppbv, enquanto os de NO₂, maiores que os de NO, variam entre 0,20 e 0,46ppbv. Suas médias diárias são de 0,18 e 0,33ppbv, respectivamente; as médias diurnas foram de 0,15 e 0,28ppbv, e as noturnas de 0,21 e 0,38ppbv, para NO e NO₂, respectivamente. Observa-se também que a concentração de NO tem um aumento significativo no início da manhã, que segundo CORDOVA *et al.* (2004), pode ser resultado da acumulação de NO emitido à noite e da fotólise do NO₂ que se acumula durante a noite, produzido

pela reação entre NO e O₃ depois do pôr do sol. Depois do nascer do sol a mistura turbulenta na camada limite convectiva faz com que os gases dispersem, diminuindo sua concentração. É possível também observar que a concentração de NO₂ se apresenta aproximadamente constante e mais elevada durante a noite, com uma queda no início da manhã e aumento subsequente. Ainda de acordo com CORDOVA *et al.* (2004), isto acontece por causa da fotólise de NO₂, que também causa aumento na concentração de NO nas primeiras horas da manhã. Após este aumento no início da manhã, o NO₂ volta a diminuir por causa da fotólise, reações com o radical OH e dispersão causada por processos turbulentos.

Na troposfera, as reações fotoquímicas envolvendo os NO_x (NO + NO₂), hidrocarbonetos e monóxido de carbono (CO) são conhecidas como a principal fonte de ozônio troposférico. A alta reatividade dos NO_x e seu curto tempo de vida fotoquímico resultam em concentrações extremamente baixas de NO_x na troposfera. Devido ao tempo de vida dos NO_x ser substancialmente menor do que dos outros precursores de ozônio troposférico, tais como CO e alguns hidrocarbonetos, os NO_x são os limitantes dos ciclos que formam O₃ na troposfera (BRADSHAW *et al.*, 2000).

As emissões biogênicas de NO pelos solos têm um grande papel regulador do NO_x e da concentração de O₃ na atmosfera, quando as fontes antropogênicas, como a queima de biomassa, são pequenas (tipicamente na estação úmida) (GUT *et al.*, 2002). Para amostras de solo em áreas de floresta a dependência em relação à temperatura do solo para produção de NO e, conseqüentemente, do fluxo de NO, mudam com a umidade do solo (VAN DIJK *et al.*, 2002), que limita

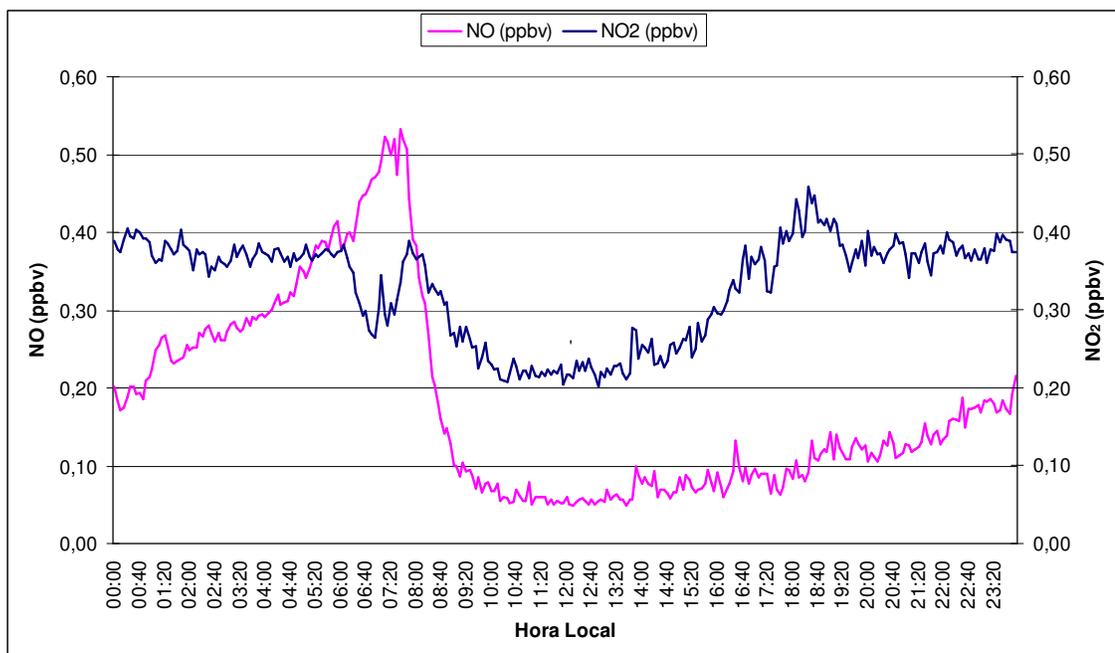


Figura 09 – Comportamento médio a cada 05 minutos da concentração de NO e NO₂ no período de 02 a 28 de julho de 2001 no local de estudo.

a produção de NO (KIRKMAN *et al.*, 2002). Conforme GUT *et al.* (2002), o efeito da precipitação sobre o fluxo de NO pode ser explicado da seguinte forma: quando ocorre grande quantidade de precipitação, isto tem influência significativa no fluxo diário de NO, ocorrendo uma diminuição. Quando há um aumento do período entre dois eventos de precipitação, o fluxo aumenta. Segundo HOLTGRIEVE *et al.* (2005), a umidade do solo é considerada como sendo determinante na produção do NO, através da estimulação da atividade microbial. As emissões de NO são tipicamente mais altas em condições relativamente secas. No presente estudo, praticamente em todos os dias ocorreu precipitação, com alguns pequenos intervalos onde a precipitação foi insignificante ou não ocorreu, conforme já descrito anteriormente. Percebe-se que a média diária da concentração de NO diminuiu após a ocorrência de eventos significativos de

precipitação (dias 05, 06, 07, 08, 14, 23, 24 e 28), e em períodos mais longos, onde a quantidade de chuva foi pequena, a concentração média aumentou (dias 02, 03, 04, 09, 10, 11, 12, 13, 18, 19 e 22) (Figura 10). BAKWIN *et al.* (1990) observaram um fluxo elevado de NO após seqüência de período seco de dois dias, quando ocorreu precipitação de 15mm, que se seguiu de um declínio no fluxo, quando a precipitação continuou nos dias seguintes, o que também aconteceu de forma similar neste estudo, no período de 04 a 08/07, e com menor intensidade a partir do dia 21/07.

Uma exceção ocorreu no dia 20/07, quando após dois dias sem ocorrência de precipitação, houve um pico seguido de uma pequena queda na concentração do NO. Segundo GUT *et al.* (2002) no LBA-EUSTACH-2 ocorreu um caso semelhante, o que nos leva a crer que existam outros processos que podem influenciar o comportamento do NO após a ocorrência de precipitação em solos de florestas. Fazendo-se a mesma análise com relação ao NO₂, também na Figura 10, pode-se observar que não há relação entre eventos de precipitação e aumento ou diminuição de concentração de NO₂, já que a mesma é dependente da radiação solar e não da umidade do solo.

Analisando toda série temporal do período de medições (Figura 11), observa-se que as concentrações máximas do NO não ultrapassaram 1,0ppbv, enquanto que as concentrações de NO₂ alcançam aproximadamente 0,8ppb, onde se constata um ciclo bem definido de NO, com os picos de máxima concentração ocorrendo no início da manhã e posterior declinação por causa da dispersão causada pela mistura turbulenta na camada limite convectiva. Já o ciclo do NO₂ apresenta uma amplitude de concentração mais reduzida. As

médias observadas concordam com estudo publicado por CORDOVA *et al.* (2004), que encontraram aproximadamente as mesmas concentrações.

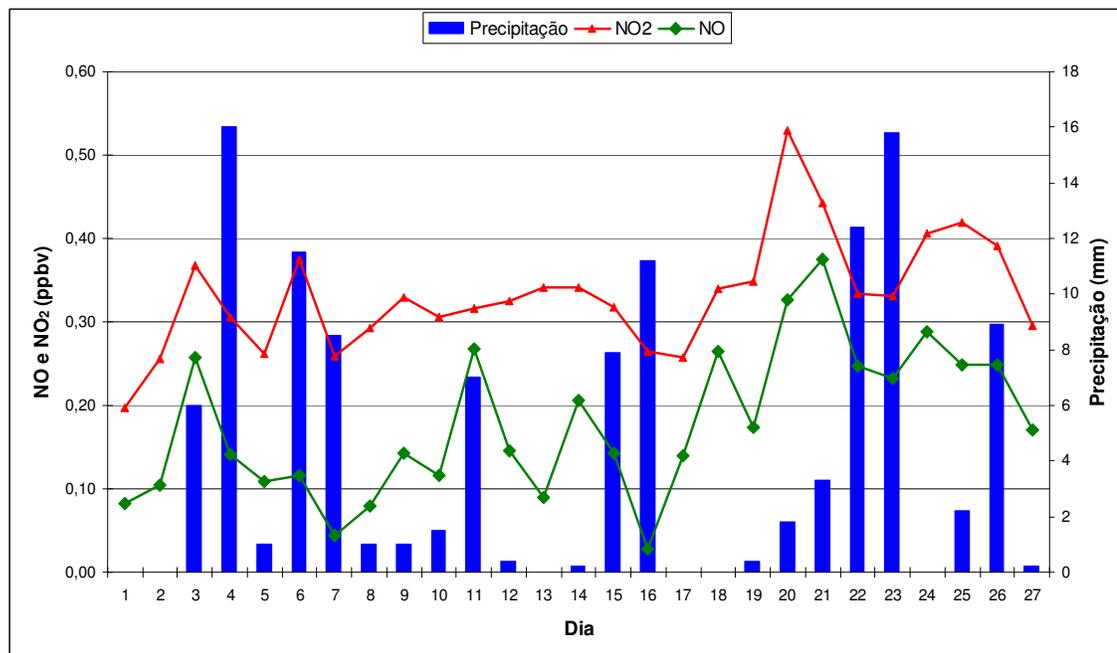


Figura 10 – Média diária de NO e NO₂ (ppbv) e precipitação total diária (mm) para o período de estudo.

Segundo SEINFELD (1986), as concentrações de NO₂ na troposfera limpa variam de 0,1 a 0,5ppbv e na troposfera poluída entre 50 e 250ppb. Como o presente estudo foi feito na Amazônia no início da estação seca, período no qual ainda não havia queima de biomassa, pode-se deduzir que os valores encontrados estão dentro dos limites estabelecidos pela literatura. Também é importante notar que, segundo GATTI *et al.* (2001), em Balbina foi possível observar que houve uma pequena atividade de veículos próximos ao local de estudo, mas não foi possível quantificar estas influências, mesmo sabendo que tais atividades antropogênicas aumentam as concentrações de NO e NO₂.

Também é possível observar que a partir do dia 19 a concentração de NO foi mais elevada (em média, 51%), o que, como já foi explicado anteriormente, está relacionado com a umidade do solo. QUERINO *et al.* (2003), em estudo sobre a umidade do solo na região de Balbina, afirmam que após o período de estiagem dos dias 18 e 19/07, a umidade do solo diária diminuiu relativamente após os dias secos, mesmo com os dias sendo precedidos por chuva. Isso acontece por causa do baixo índice pluviométrico registrado no período, que não é suficiente para compensar a perda de água do solo. A concentração de NO₂, após o dia 19, permanece aproximadamente constante, com pequena queda nos dias 23 e 24, por que a formação de NO₂ depende essencialmente da radiação solar e da nebulosidade e não está relacionada com a variação da precipitação ocorrida ao longo do estudo.

Verificou-se também a influência das brisas terrestre e de lago sobre as concentrações de NO e NO₂, da mesma forma que MOURA *et al.* (2004) encontraram para a concentração de O₃. Sabe-se que o ciclo diurno de aquecimento da superfície terrestre, devido à diferença na capacidade calorífica entre o solo (superfície) e o corpo d'água, pode produzir uma diferença de temperatura entre o solo e a superfície do lago, especialmente sob condições de céu claro. Isto resulta em uma correspondente diferença entre a temperatura do ar, que na ausência de um forte fluxo gradiente pode gerar uma circulação atmosférica localizada. Esse fenômeno tem sido observado e é usualmente descrito como uma brisa de lago (direção lago-floresta) durante o dia e brisa terrestre (direção terra-lago) à noite (SIMPSON, 1994). Vale ressaltar que, segundo metodologia adotada por MOURA *et al.* (2004), alguns

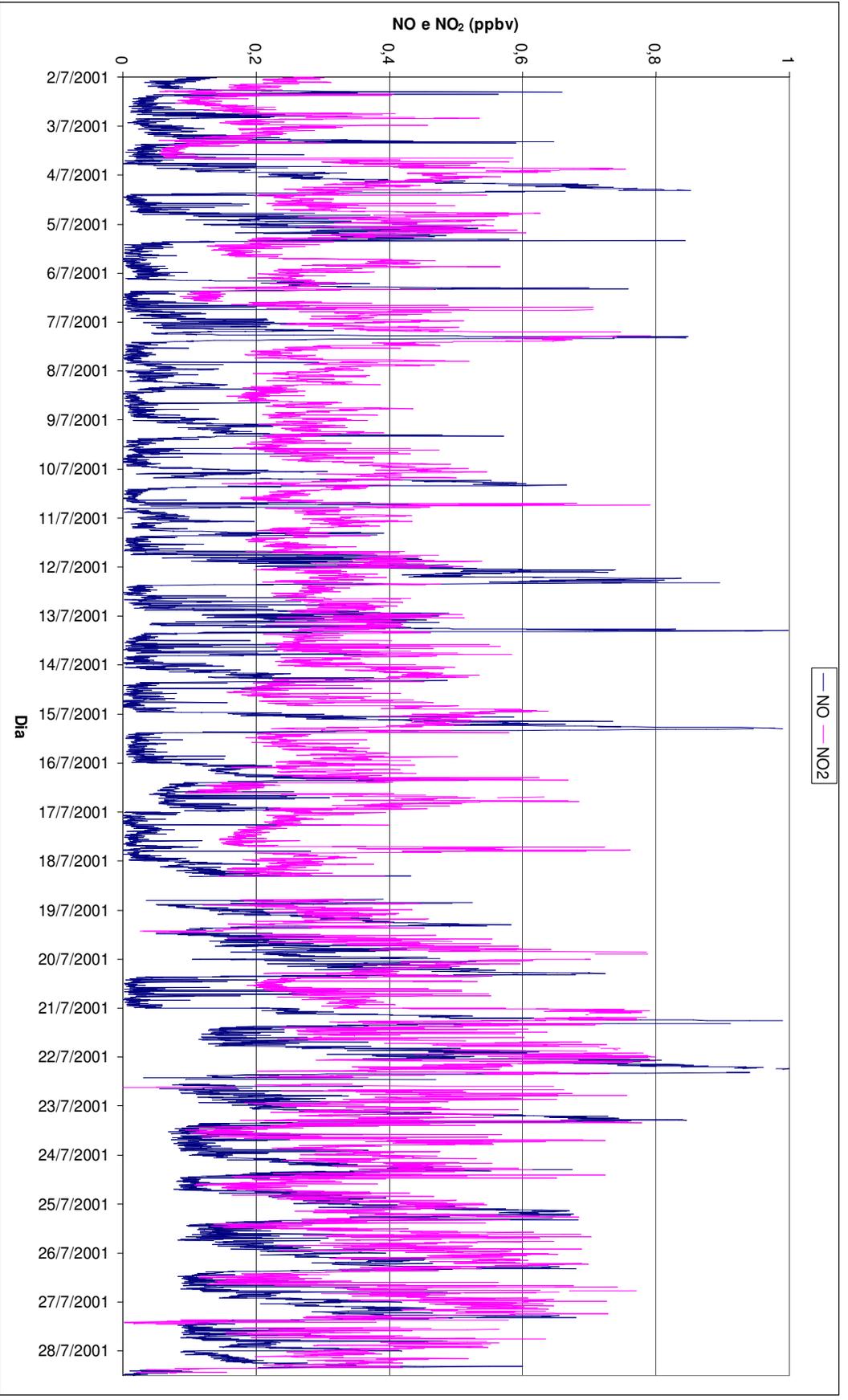


Figura 11 – Série temporal a cada 05 minutos de NO e NO₂ (ppbv) para o período entre 02/07/2001 e 28/07/2001.

dias do período de estudo foram eliminados (04, 05, 08, 19, 21, 22, 25 e 27.07), porque a circulação da brisa do lago normalmente dissipa-se quando variações na temperatura do ar sobre a superfície líquida ou terrestre eliminam o gradiente horizontal de pressão, o que foi verificado nestes dias.

Com o uso do teste t de Student foi possível avaliar a diferença entre as concentrações dos gases quando o vento era proveniente do lago e da floresta. Observou-se que durante o dia as concentrações de NO_2 foram estatisticamente significativas ($p < 0,05$) entre lago e floresta, sendo maior, em média, quando o vento soprava de floresta, o que não ocorreu no período noturno. Com relação ao NO , tanto durante o dia como durante a noite a diferença entre as concentrações foi estatisticamente significativa, sendo sempre maiores quando a brisa soprava de floresta. Analisando-se o período de 0 às 24h (Figura 12(a)), e de 06 às 18h (Figura 12(b)), percebe-se que a direção do vento era predominantemente de sul (floresta). Já durante a noite (Figura 12(c)) a direção mostrou-se mais variada, com mais registros de vento proveniente do lago, embora a brisa de floresta também tenha ficado mais caracterizada.

Pode-se observar na Figura 12(d) que no período de 0 às 24h a concentração de NO mostra-se bastante variada com relação à direção do vento, o que ocorreu durante o período de 06-18h (Figura 12(e)), diminuindo drasticamente durante o período noturno (Figura 12(f)), o que já era esperado, já que a emissão de NO diminui durante a noite. Já durante o período de maior aquecimento pode-se observar uma maior concentração quando o vento vem da direção da floresta. Com relação à concentração de NO_2 , pode-se perceber na Figura 12(g) e (h) que durante todo o período avaliado não existe diferença significativa entre as concentrações de acordo com a direção do vento. No período noturno (18-06h), observa-se uma queda

na concentração vinda do lago, o que pode ser explicado pela velocidade de deposição do NO_2 sobre a superfície do lago (Figura 12(i)).

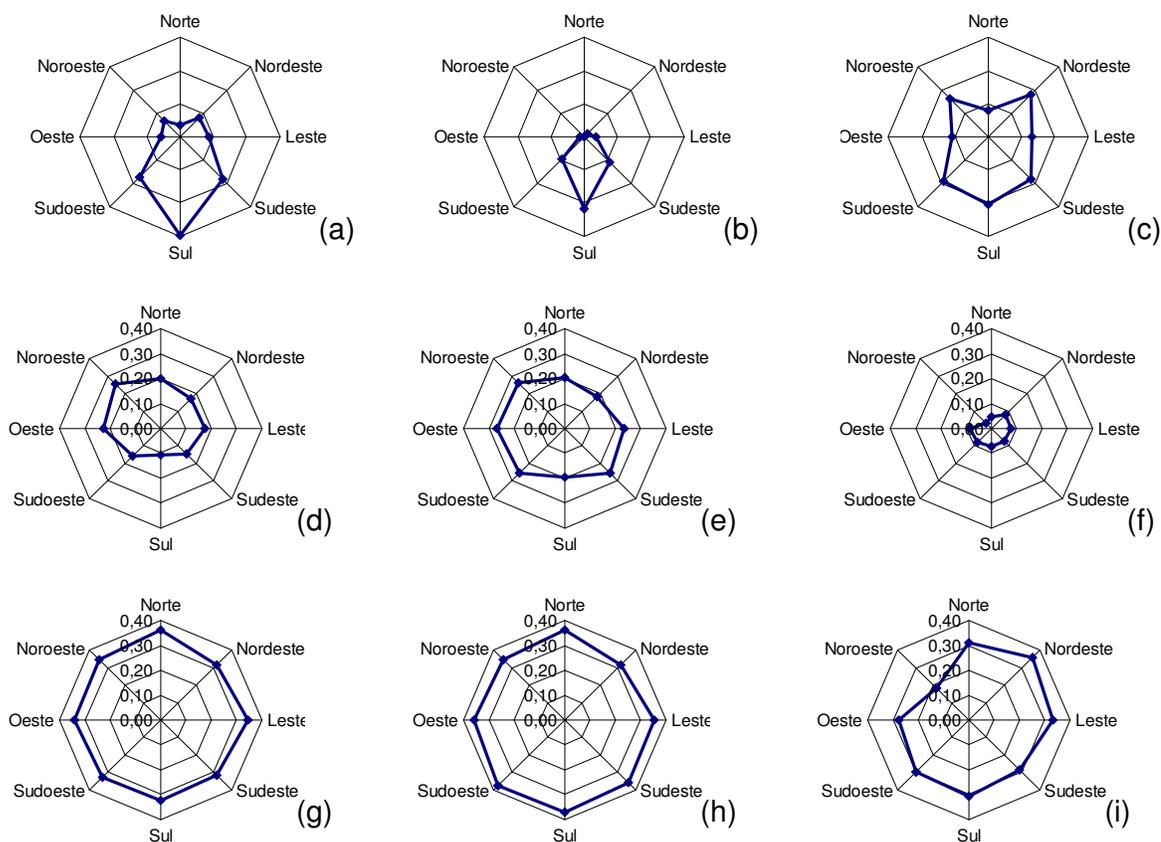


Figura 12 - Distribuição da freqüência da direção do vento (graus): (a) 0 às 24h, (b) 06 às 18h e (c) 18 às 06h; distribuição da concentração média do NO: (d) 0 às 24h; (e) 06 às 18h e (f) 18 às 06h; distribuição da concentração média do NO_2 : (g) 0 às 24h; (h) 06 às 18h e (i) 18 às 06h.

4.4 – Ozônio (O_3)

Como pode ser visto na Figura 13 o comportamento médio do O_3 apresenta-se bem definido, onde é possível observar que as concentrações começam a aumentar a partir da hora do nascer do sol, diminuindo a partir de aproximadamente, 14h. O aumento do nível de concentração do O_3 durante o período diurno é atribuído ao efeito combinado de produção fotoquímica do O_3 na camada de mistura e o transporte advindo das camadas superiores, que é favorecida ao meio-dia pela

atividade convectiva e, conseqüentes movimentos subsidentes associados, sendo ambos mecanismos ativados pela radiação solar (MOURA *et al.*, 2004), tanto que a média foi de 11,2ppbv, enquanto os valores mínimos (média de 2,7ppbv) ocorrem durante a madrugada. O O₃ geralmente é mais baixo à noite, segundo BETTS *et al.* (2002), porque ele é rapidamente removido através de reações catalíticas. À noite, o resfriamento noturno por radiação à superfície proporciona uma camada estável termodinamicamente, cuja inversão de temperatura leva a destruição local do O₃ pelas reações entre O₃ e NO. A baixa concentração do O₃ noturno e o mínimo matinal podem ser compreendidos principalmente como um resultado da deposição seca noturna e reações químicas (com o NO) à superfície, especialmente se a mistura de cima é limitada por fortes gradientes verticais de densidade (WESELY & HICKS, 2000 *apud* MOURA *et al.* (2004)). A capacidade de absorção de gases pelas superfícies é dependente de propriedades físico-químicas e biológicas das mesmas (HICKS *et al.*, 1987), mas também da solubilidade e reatividade do componente gasoso (WESELY, 1989). Sendo assim, as características do solo, atividade estomatal da planta e propriedades químicas dos gases-traço determinam a velocidade de deposição (TREBS *et al.*, 2005). Em estudo feito por SIMON *et al.* (2005) em uma área de floresta em Rondônia, foi encontrada uma velocidade de deposição do O₃ variando entre 0,8cm.s⁻¹ na estação úmida (de abril a maio) e >1,6cm.s⁻¹ na estação seca (setembro-outubro).

Sob condições naturais, isto é, em regiões remotas sem poluição, o O₃ é encontrado em concentrações de cerca de 30-40ppbv. Medidas em locais poluídos mostram valores próximos de 500ppbv (ROCHA *et al.*, 2004; BAIRD, 2002). Já de acordo com HOBBS (2000), o ar puro (não-urbano) troposférico pode conter de 0-100ppb de O₃. Segundo FINLAYSON-PITTS (1986), as concentrações *background*

de O_3 observadas em vários locais ao redor do mundo mostram uma média horária variando entre 20-60ppb. Estudos mostraram que a geração fotoquímica próxima da superfície é maior durante a estação seca, em parte por causa da queima de biomassa (BETTS *et al.*, 2002).

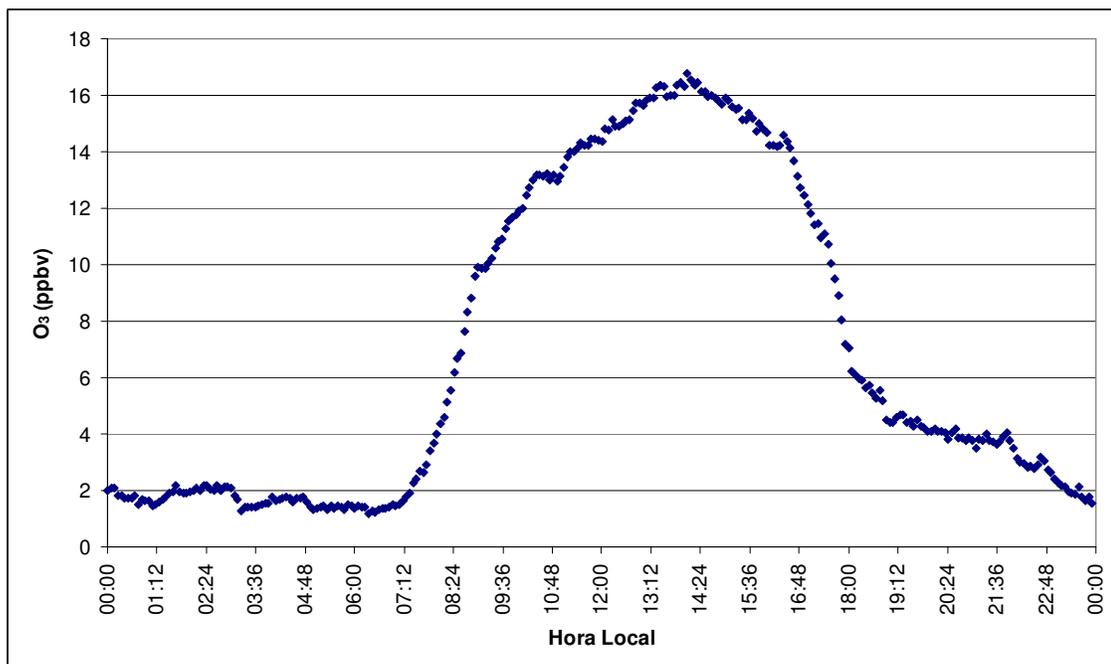


Figura 13 – Comportamento médio a cada 05 minutos da concentração de O_3 (ppbv), de 02 a 28 de julho de 2001 durante o experimento LBA/CLAIRE-2001.

Na estação chuvosa, a produção de O_3 na Amazônia é reduzida, por causa da diminuição da atividade fotoquímica, resultado das condições de tempo nublado e da pouca queima de biomassa. Como o presente estudo foi realizado no início da estação seca e, apesar da maioria dos dias registrarem nebulosidade, a concentração média de O_3 (6,99ppbv) concordou com os registros mostrados por estudos anteriores, como também em poucos casos foram superiores a 25ppbv (Figura 14).

As medidas do curso diário da concentração do O_3 mostram os resultados da interação dos diferentes mecanismos, onde reações químicas, principalmente a fotólise do NO_2 , induzem concentrações diárias máximas da quantidade de O_3 ,

química do ar acarreta a destruição do O_3 (mais efetivamente por titração com o NO à noite), deposição remove O_3 das camadas atmosféricas próximas à superfície, ventos médios resultam em considerável transporte horizontal e a mistura turbulenta acarreta troca vertical (REITEBUCH *et al.* (2000) apud MOURA *et al.* (2004)). MOURA *et al.* (2004) afirmam que o transporte e a dispersão de gases são frequentemente e extremamente afetados pelos sistemas de ventos locais, tais como as brisas. Neste estudo, os autores mostram que existe um regime de brisas na região do lago de Balbina, por causa do efeito térmico entre as superfícies líquida e terrestre, o que gera uma diferença de pressão e conduz a um fluxo líquido de ar em uma ou outra direção. Uma das conclusões do estudo foi que a brisa do lago influencia a concentração do O_3 , porque a concentração do mesmo foi maior, independentemente do horário, quando o vento sopra do lago em direção à superfície.

Em alguns dias (01, 02, 03, 05, 10, 13, 17 e 22), durante o estudo, observou-se o aumento da concentração de O_3 no período noturno. Isto pode ser explicado, segundo FINLAYSON-PITTS (1986), através da ocorrência de injeção estratosférica de O_3 . A estratosfera contém concentrações de O_3 relativamente mais altas do que a troposfera. Apesar da mistura de ar estratosférico e troposférico serem inibida pelo aumento de temperatura na tropopausa, fenômenos meteorológicos podem acarretar a quebra desta característica, levando a uma invasão de ar estratosférico contendo O_3 . Estes episódios são caracterizados por aumentos relativamente rápidos da concentração de O_3 com picos que ocorrem em horários onde não se espera que haja processos fotoquímicos, como pode ser visto na Figura 15, quando o dia 17/07 se apresenta visivelmente atípico, com concentrações noturnas mais elevadas do que a média. Neste dia, a concentração média diária de NO foi igual a

0,03, menor do que a calculada para todo o período de estudo, e não ultrapassou 0,12ppbv, enquanto a de NO₂ foi de 0,26ppbv, também abaixo da média calculada no período total de estudo.

A máxima foi de 0,76 no início da noite e a mínima 0,14ppbv entre 13 e 14h, por causa da disponibilidade máxima de radiação solar. Este pico no início da noite (18:35h), segundo CORDOVA *et al.* (2004) pode ser resultado de transporte regional. O O₃ apresentou média de 12,62ppbv, máximo de 22,08 e mínimo de 1,58ppbv. Ocorreu precipitação de 11mm somente depois das 16h, o que não tem influência na taxa de fotólise de NO₂. É possível ver na Figura 14 que os valores médios da concentração de O₃ se encontraram entre 5 e 10ppb, com um aumento sendo observado apenas em alguns dias da segunda metade do experimento.

4.5 – Dias Claros (CL), Parcialmente Nublados (PN) e Nublados (NB)

No dia classificado como CL a concentração média diária de NO foi igual a 0,29, maior do que a calculada para todo o período de estudo, enquanto a de NO₂ foi de 0,41ppbv. O O₃ apresentou média de 7,29ppbv, máximo de 21,10 e mínimo de 0,34ppbv. A taxa de fotólise variou de acordo com o R_g, com máximo de $10,48 \times 10^{-3} \cdot s^{-1}$ (Figura 16(a)). GATTI *et al.* (2001) mostraram que, durante a estação seca, as concentrações de O₃ e NO₂ são significativamente maiores do que na estação úmida, por causa das emissões de queimadas.

No dia CL não houve registro de precipitação, então o R_g apresentou média de $494,07 W \cdot m^{-2}$. Neste dia, o NO apresentou comportamento próximo à média, com pico no início da manhã e subsequente queda. As medidas de fluxo e perfis verticais nos solos mostraram que a meia-vida do NO está na ordem de minutos (RUDOLPH *et al.*, 1996). O fluxo de emissão restante é, então, uma combinação da produção e

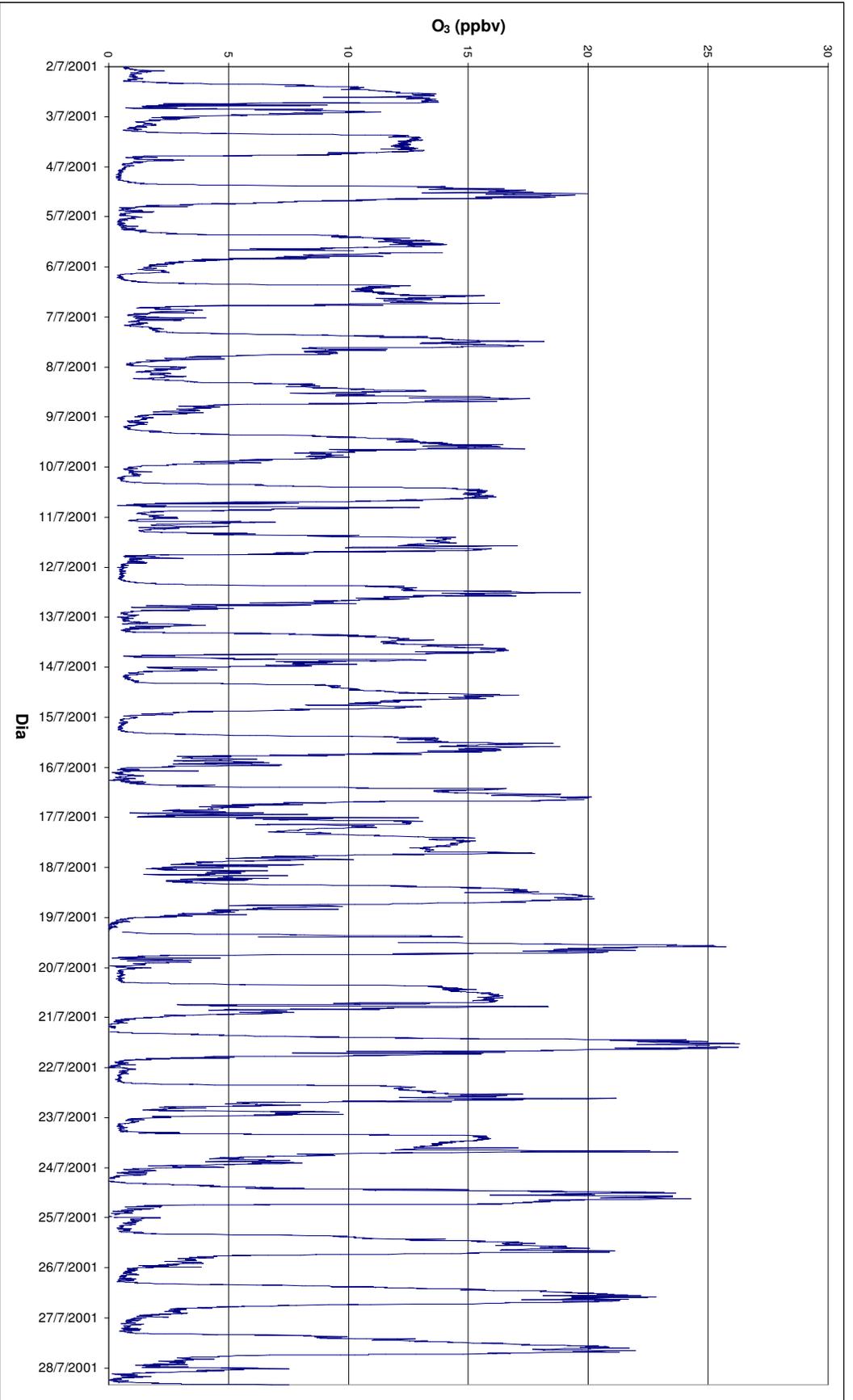


Figura 14 – Série temporal de O₃ para o período entre 02/07/2001 e 28/07/2001.

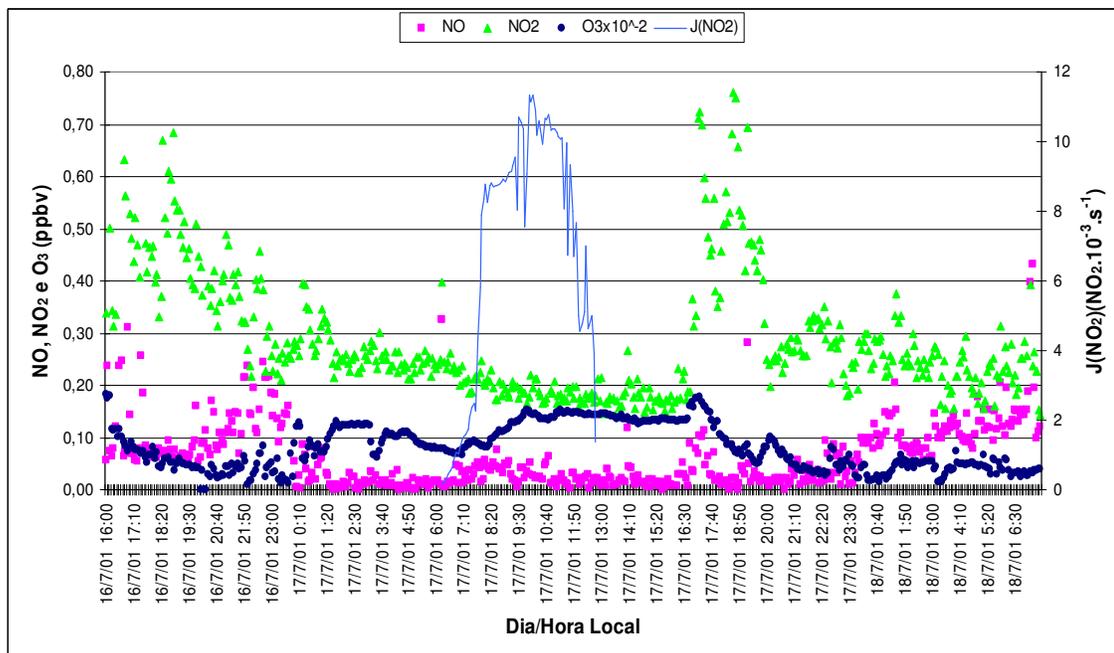


Figura 15 – Comportamento médio a cada 5 minutos das concentrações em ppbv de NO, NO₂ e O₃(x10⁻²), e de J(NO₂) no das 16h do dia 16/7/2001 até as 15h do dia 18/07/2001.

consumo de NO pelo solo. Uma certa fração do NO emitido normalmente reage com o O₃ no interior do dossel da floresta para formar NO₂, que é redepositado principalmente nas folhas das plantas (JACOB & WOFSY, 1990). O NO₂ no dia CL apresentou-se bastante variável ao longo do dia. A concentração de O₃ comportou-se de acordo com a média, com aumento no início do dia, quando começa o processo de fotólise.

No dia PN (04/07/2001) (Figura 16(b)), o NO apresentou-se como esperado, com pico de concentração no início da manhã (máximo de 0,85ppbv), e mínimos durante o dia. Em áreas urbanas, este pico no começo da manhã também ocorre, mas devido ao aumento no tráfego de veículos (MAZZEO *et al.*, 2005). Os máximos diurno e noturno de NO₂, por sua vez, apresentam pouca amplitude de concentração (0,55 e 0,63ppbv). Observa-se que o NO₂ permanece mais baixo durante o dia, e tem concentração muito variável à noite. Já o O₃ aumenta à medida que o NO₂ diminui ao longo do dia e apresenta máximo de 21,64ppbv, sendo o máximo noturno

de 3,51ppbv. A média para o dia PN foi de 5,72ppbv. O $J(\text{NO}_2)$ tem máximo de $10,29 \times 10^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, às 12:05h. Este pico é seguido de uma queda brusca, chegando a alcançar $3,60 \times 10^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, e então há novo aumento, chegando a $9,61 \times 10^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$.

No dia NB (24/07/2001), percebe-se uma maior dispersão das concentrações de NO e NO_2 . Durante o dia, a concentração de NO permanece baixa, havendo aumento após o pôr-do-sol; a média diária é de 0,23ppbv. Já o NO_2 apresenta bastante variação ao longo do dia, com as menores concentrações ocorrendo no período diurno, e média diária de 0,33ppbv. O O_3 neste dia apresentou média de 7,35ppbv, máximo diurno de 24,29ppbv e noturno de 3,03ppbv, enquanto o mínimo foi de 0,04ppbv (Figura 16(c)). Em áreas virgens, concentrações típicas de O_3 ficam em torno de 10-20ppbv (KIRCHHOFF *et al.*, 1988), aproximadamente iguais àquelas encontradas neste estudo.

Percebe-se uma maior variabilidade das concentrações de NO e NO_2 principalmente no período noturno. A partir do momento do início da fotólise do NO_2 , ocorre uma inversão da grandeza das concentrações do NO e NO_2 com a do O_3 , como já descrito anteriormente. Como a nebulosidade neste dia se apresentou muito variável principalmente no período da manhã e algumas ocorrências de precipitação entre 10 e 14 horas, observa-se que possivelmente esta foi a causa da concentração do NO_2 ser muito variável. Observa-se também que nos instantes em que a fotólise de NO_2 diminui o O_3 aumenta. Salienta-se ainda que as concentrações de NO sempre foram superiores a 0,10ppbv. Medidas de NO_x na camada limite e na baixa troposfera em regiões marítimas mostram concentrações de 0,02 a 0,04ppbv. Nas regiões de floresta, estas concentrações são maiores, por causa das emissões de NO_x pelo solo (SEINFELD & PANDIS, 1997).

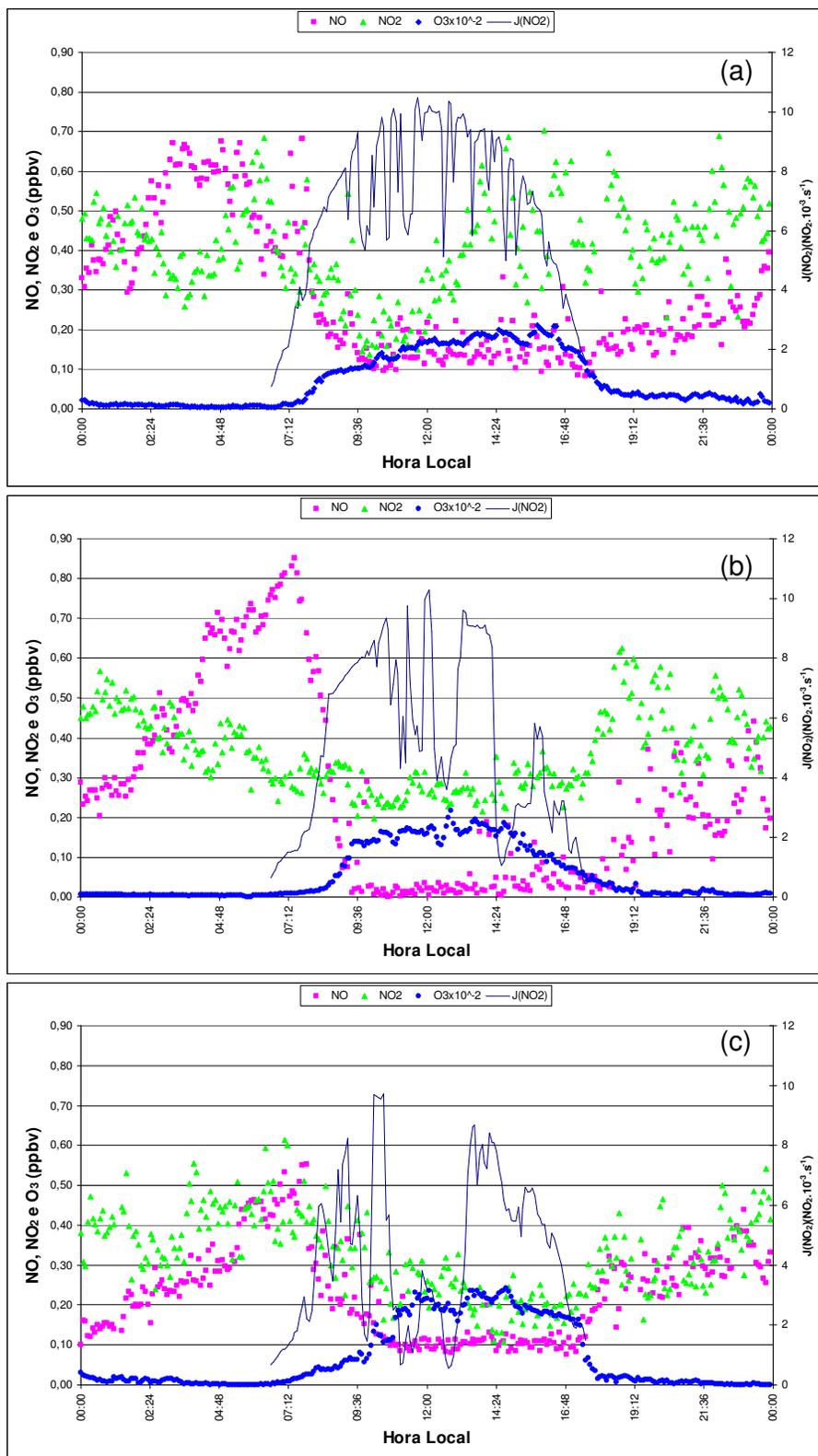


Figura 16 – Comportamento médio a cada 5 minutos das concentrações (ppbv) de NO, NO₂ e O₃, e de J(NO₂) nos dias (a) CL (25/07/2001), (b) PN (04/07/2001) e (c) NB (24/07/2001).

4.6 – Comparação entre os dias CL, PN e NB

4.6.1 - J(NO₂)

Com relação à J(NO₂) (Figura 17), nota-se que seu comportamento, comparando-se os três dias, era esperado, já que no dia CL há mais radiação disponível para que ocorra fotólise. Foi constatada uma diferença estatisticamente significativa entre as médias dos dias CL e NB ($P=5,40 \times 10^{-14}$), CL e PN ($P=1,79 \times 10^{-6}$) e PN e NB ($P=0,01$). No dia NB, J(NO₂) foi consideravelmente mais baixo, por causa da quantidade de nuvens existente na atmosfera. Isso significa afirmar que o aumento de nuvens na troposfera pode alterar substancialmente o campo de distribuição da radiação UV e, conseqüentemente a fotodissociação de NO₂, em comparação, com uma situação de céu claro (MATTHIJSEN *et al.*, 1998), o que é confirmado pelos dados aqui apresentados. No dia PN observa-se uma queda no J(NO₂) a partir de 14h, horário em que foi maior a nebulosidade no local, com registro de precipitação de 2,5mm no horário avaliado.

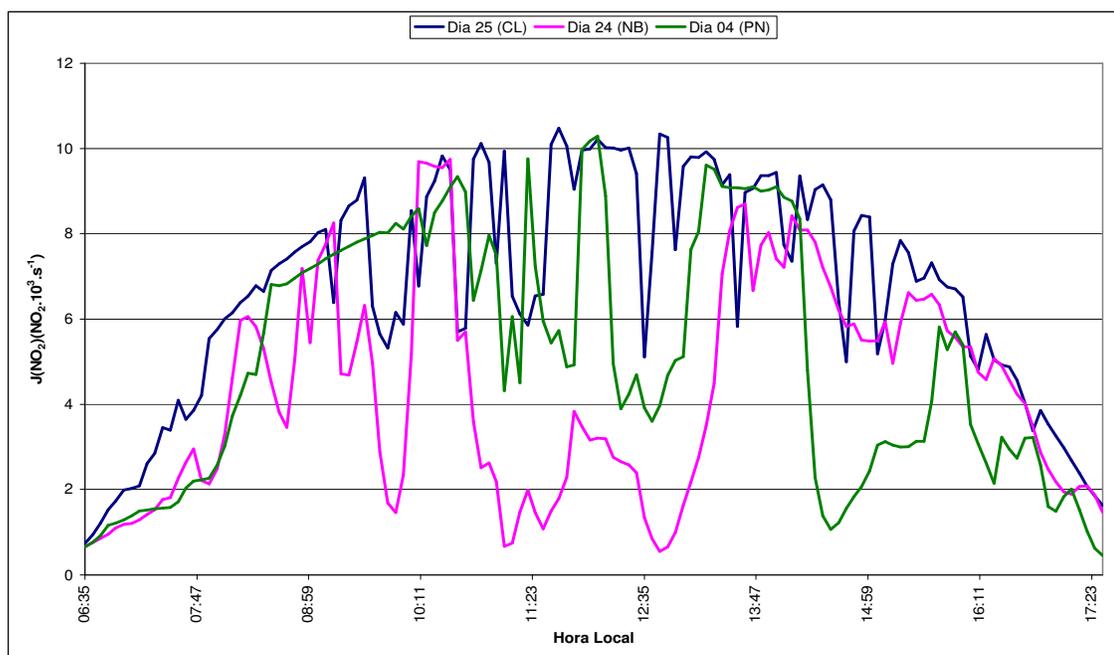


Figura 17 – Taxa de fotólise média de NO₂ a cada 05 minutos para os dias 25/7/2001 (CL), 04/07/2001 (PN) e 24/7/2001 (NB).

4.6.2 – NO

Os três dias analisados apresentam como característica uma subida durante a madrugada, queda nas primeiras horas do dia, e nova subida no início da noite. Os picos de subida nos três dias não são coincidentes, ocorrendo mais cedo no dia CL, e aproximadamente no mesmo horário nos dias NB e PN (Figura 18). A concentração de NO no dia CL teve pouca variação, enquanto nos dias NB e PN é possível observar um aumento nas primeiras horas do dia, onde ocorrem os valores máximos— 0,68, 0,85 e 0,67ppbv para os dias CL, PN e NB, respectivamente. Nas primeiras horas da noite nos dias PN e NB também há um aumento da concentração de NO. Os máximos noturnos são de 0,68, 0,74 e 0,46ppbv para os dias CL, PN e NB. No dia PN, a concentração de NO foi praticamente nula durante o dia, mas teve maior concentração, entre os três dias analisados, no período noturno, provavelmente por conta da precipitação ocorrida no dia anterior. As concentrações noturnas mais elevadas de NO em área de floresta sugerem maior emissão biogênica do que em áreas de pastagem (ANDREAE *et al.*, 2002). Depois que o Sol se põe, observa-se que as concentrações permanecem aproximadamente equilibradas. A média de NO nos dias PN e NB se apresentou bem superior àquela observada no dia CL ($0,29 \pm 0,17$, $0,026 \pm 0,12$ e $0,25 \pm 0,24$ ppbv, respectivamente). Através do teste-t percebe-se que há diferença significativa entre os dias CL e NB ($P=9,09 \times 10^{-6}$), mas não há diferença significativa entre os dias CL e PN ($P=0,09$) e NB e PN ($P=0,12$).

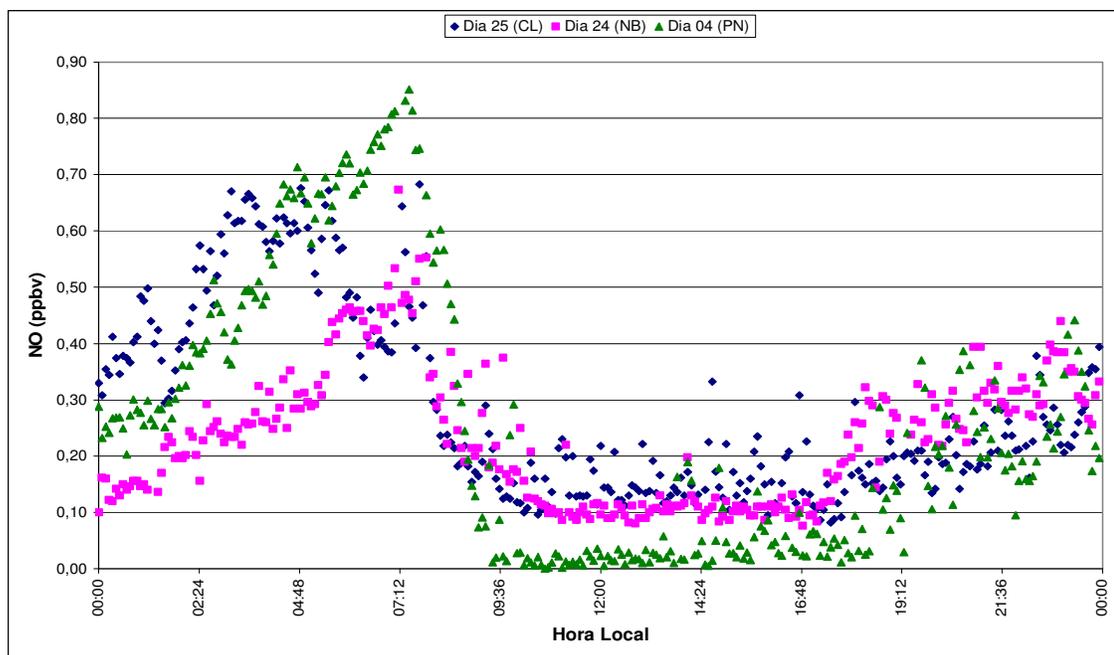


Figura 18 – Concentração média de NO (ppbv) a cada 05 minutos para os dias 25/7/2001 (CL), 04/7/2001 (PN) e 24/7/2001 (NB).

4.6.3 - NO₂

Através da Figura 19, pode-se notar que a concentração de NO₂ nos três dias estudados se apresenta bastante variável ao longo do dia, sendo ligeiramente maior nos dias PN e NB. Os valores médios de concentração foram de $0,41 \pm 0,12$ ppbv para o dia CL, $0,36 \pm 0,10$ ppbv para o dia PN e $0,33 \pm 0,11$ ppbv para o dia NB. No início da tarde, o dia CL apresenta um aumento mais pronunciado de concentração, enquanto no dia nublado, neste mesmo horário, ocorre uma diminuição. Em todos os dias, a concentração tende a aumentar depois do pôr-do-sol, já que não ocorre mais a transformação química através da fotólise. Há diferença estatisticamente significativa entre os dias CL e NB ($P=3,50 \times 10^{-14}$), CL e PN ($P=3,76 \times 10^{-5}$) e PN e NB ($P=2,48 \times 10^{-5}$). Segundo ARTAXO *et al.* (2001), as concentrações de NO₂ chegam a ser 10 vezes maior na estação seca do que na úmida, na região amazônica. ANDREAE *et al.* (2002), mostrando os resultados do LBA-EUSTACH/1999 em Rondônia, também encontraram concentrações de NO₂ mais altas durante a noite,

independente da estação, e um máximo de NO₂ distinto entre 18 e 21h na área de pastagem, nas duas estações. Uma possível explicação para este fato pode ser a advecção local de plumas de poluentes do tráfego próximo, sendo dispersadas em uma camada limite noturna estável em desenvolvimento. Os máximos de concentração de NO₂ foram de 0,70, 0,63 e 0,72ppbv para os dias CL, PN e NB.

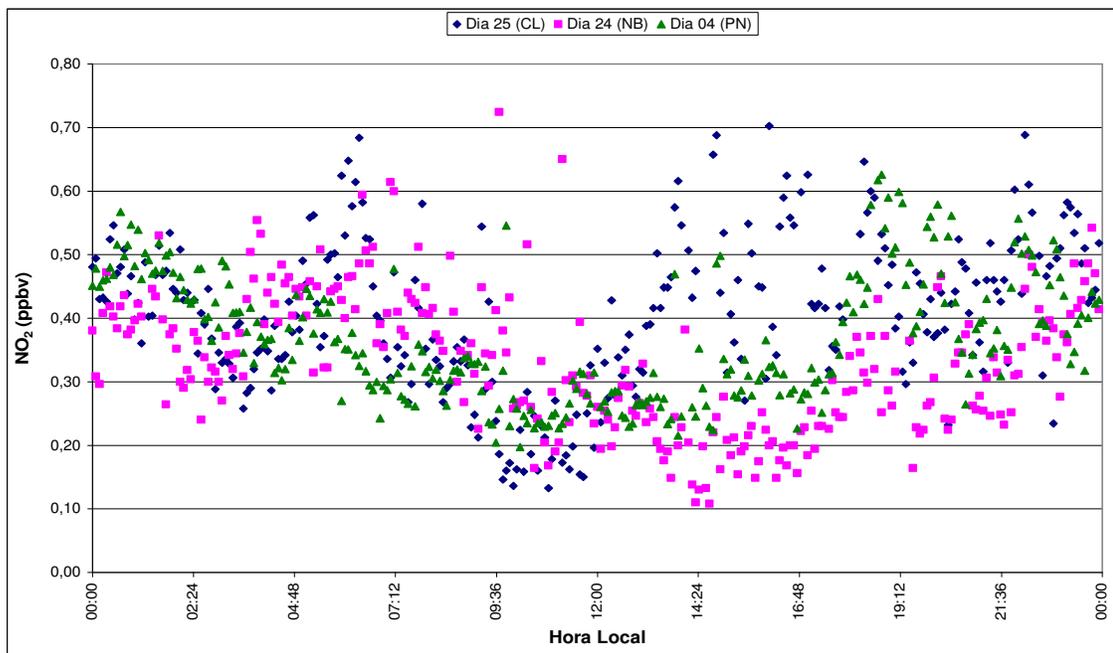


Figura 19 – Concentração média de NO₂ (ppbv) a cada 05 minutos para os dias 25/7/2001 (CL), 04/07/2001 (PN) e 24/7/2001 (NB).

4.6.4 - O₃

Através da Figura 20 observa-se que o dia CL se apresenta bastante similar ao apresentado nos dias PN e NB. A média para o dia CL foi de $7,29 \pm 6,89$ ppbv, para o dia PN de $5,72 \pm 6,65$ ppbv e para o NB, $7,35 \pm 8,43$ ppbv. Com o teste-t de Student, verificou-se existir diferença significativa entre os dias CL e NB ($P=0,92$), e não existir entre os dias CL e PN ($P=0,006$), e PN e NB ($P=0,01$), o que é visivelmente perceptível através da figura e estatisticamente compreensível.

O valor máximo de concentração de O_3 foi 21,10ppbv no dia CL, 21,64 no dia PN e 24,09ppbv no dia NB. Os máximos noturnos foram de 6,09, 3,51 e 3,03ppbv para os dias CL, PN e NB, e pode-se observar que nos três dias a concentração mínima de O_3 ficou próxima à zero. Todos os dias mostram que o aumento da concentração de O_3 ocorre a partir do nascer do sol, e há uma queda brusca a partir do ocaso, mas no dia PN, esta queda foi mais brusca, se comparada aos outros dias. No dia CL, a concentração nas primeiras horas da noite permaneceu um pouco mais elevada. Observa-se também que os maiores valores de concentração de O_3 ocorreram no dia NB.

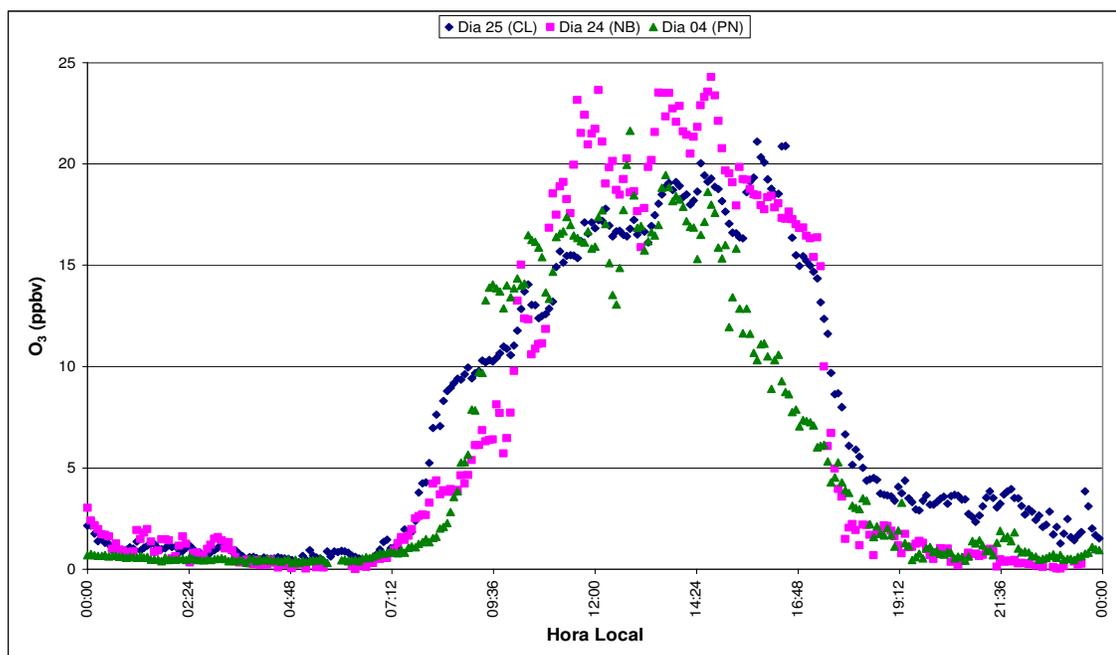


Figura 20 – Concentração de O_3 (ppbv) para os dias 25/7/2001 (CL), 04/7/2001 (PN) e 24/7/2001 (NB).

5 – CONCLUSÕES

Foi observada uma assimetria no R_g entre os períodos da manhã e da tarde, com o R_g apresentando-se maior no período matutino.

A curva de $J(\text{NO}_2)$ apresentou-se semelhante à R_g , mas com influência da nebulosidade. Observou-se que houve excelente correlação entre $J(\text{NO}_2)$ x R_g , não só no período total de estudo como também nos dias específicos avaliados.

Houve aumento significativo da concentração de NO no início da manhã, enquanto NO_2 apresentou-se mais elevada durante a noite. A média diária da concentração de NO diminuiu após a ocorrência de eventos significativos de precipitação, e em períodos mais longos, onde a quantidade de chuva foi pequena, a concentração média aumentou. Já com relação ao NO_2 , observou-se que não houve relação entre a variação na concentração e a precipitação.

A concentração de NO foi mais elevada (em média, 51%) na segunda metade do experimento, o que pode estar relacionado com a umidade do solo.

Verificou-se que no período diurno as concentrações de NO_2 foram estatisticamente significativas entre lago e floresta, sendo maior, em média, quando o vento soprava de floresta, o que não ocorreu no período noturno. Com relação ao NO, tanto durante o dia como à noite a diferença entre as concentrações foi estatisticamente significativa, sendo sempre maiores quando a brisa soprava de floresta. No período diurno a concentração de NO variou com relação à direção do vento, diminuindo drasticamente no período noturno. No período de maior aquecimento observou-se uma maior concentração quando o vento vem da direção da floresta. Quanto ao NO_2 , não houve muita diferença na concentração do gás nos períodos estudados.

Durante o estudo observou-se alguns eventos em que houve aumento da concentração de O_3 no período noturno, provavelmente por causa da ocorrência de injeção estratosférica de O_3 .

Houve maior variabilidade das concentrações de NO e NO_2 principalmente no período noturno. Quando a fotólise de NO_2 se inicia, ocorre uma inversão da grandeza das concentrações do NO e NO_2 com a do O_3 .

Em se tratando das taxas de fotólise de NO_2 dos dias CL e NB, CL e PN e PN e NB, houve uma diferença estatisticamente significativa entre os dias analisados.

A avaliação da concentração de NO mostrou haver diferença significativa entre os dias CL e NB, mas não entre os dias CL e PN e NB e PN. Já a de NO_2 apresentou-se estatisticamente significativa entre todos os dias avaliados; com relação ao O_3 , verificou-se existir diferença significativa entre os dias CL e NB, e não entre os dias CL e PN, e PN e NB.

6 - REFERÊNCIAS

ALVALÁ, R.C.S. Estudo da Partição de Energia em Terrenos Complexos (Áreas Desflorestadas e Florestas). 1993. 152p. Tese (Doutorado em Meteorologia). INPE – São José dos Campos.

ANDREAE, M. O.; ARTAXO, P.; BRANDÃO, C. ; CARSWELL, F. E.; CICCIOLI, P.; DA COSTA, A. L.; CULF, A. D.; ESTEVES, J. L.; GASH, J. H. C.; GRACE, J.; KABAT, P.; LELIEVELD, J.; MALHI, Y.; MANZI, A. O.; MEIXNER, F. X.; NOBRE, A. D.; NOBRE, C.; RUIVO, M. D. L. P.; SILVA-DIAS, M. A.; STEFANI, P.; VALENTINI, R.; VON JOUANNE, J.; WATERLOO, M. J. Biogeochemical cycling of carbon, water, energy, trace gases, and aerosols in Amazonia: The LBA-EUSTACH experiments. *J. Geophys. Res.*, v. 107, p. 01-25, 2002.

ANDREAE, M. O.; CRUTZEN, P. J. Atmospheric aerosols: biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry. *Science*, v. 276, p.1.052-1.058., 1997.

ARTAXO, P. ; GATTI, L.V.; LEAL, A.M.C.; LONGO, K.M; FREITAS, S.R.; LARA, L.L.; PAULIQUEVIS, T.M.; PROCÓPIO, A.S.; RIZZO, L.V. Química atmosférica na Amazônia: a floresta e as emissões de queimadas controlando a composição da atmosfera amazônica. *Acta Amazônica*, v. 35, p. 185-196, 2005.

ARTAXO, P.; ANDREAE, M.O.; DIAS, M.A.F.S.; GATTI, L.V.; MARTINS, J.V.; GUYON, P.; ROBERTS, G.; RIZZO, L.V.; PROCÓPIO, A.S.; PAULIQUEVIS, T.M. Links between the terrestrial biosphere and the atmosphere: a case example in Amazonia. In: 8th European symposium on the physico-chemical behavior of atmospheric pollutants, 2001, Torino, Itália. Anais do 8th European symposium on the physico-chemical behavior of atmospheric pollutants, 2001.

BAHE, F.C.; SCHURATH, U.; BECKER, K.H. The frequency of NO₂ photolysis at ground level, as recorded by a continuous actinometer. *Atmos. Environ.*, v. 14, p. 711-718. 1980.

BAHM, K.; KHALIL, M.A.K. A new model of tropospheric hydroxyl radical concentrations. *Chemosphere*, v. 54, p. 143-166, 2004.

BAIRD, C. *Química ambiental*. 2ª edição. Porto Alegre: Bookman, 2002. 622p.

BAKWIN, P.S.; WOFSY, S.C.; FAN, S.M.; KELLER, M.; TRUMBORE, S.E.; MARIA DA COSTA, J. Emission of nitric oxide (NO) from tropical forest soils and exchange of NO between the forest canopy and atmospheric boundary layers. *J. Geophys. Res.*, v.95, p.16.755– 16.764, 1990.

BARNARD, J.C.; CHAPMAN, E.G.; FAST, J.D.; SCHMELZER, J.R.; SLUSSER, J.R.; SHETTER, R.E. An evaluation of the FAST-J photolysis algorithm for

predicting nitrogen dioxide photolysis rates under clear and cloudy sky conditions. *Atm. Environ.*, v. 38, p. 3393–3403, 2004.

BETTS, A.K; GATTI, L.V.; CORDOVA, A.M; SILVA DIAS, M.A.F.; FUENTES, J.D.
Transport of ozone to the surface by convective downdrafts at night. *J. Geophys. Res.*, v. 107, p.1-7, 2002.

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, 2000.

BRASSEUR, G.P.; ORLANDO, J.J.; TYNDALL, G.S. *Atmospheric Chemistry and Global Change*. New York. Oxford University Press, 1999. 654p.

CASTRO, T.; RUIZ-SUAREZ, L.G.; RUIZ SUAREZ, J.C.; MOLINA, M.J.; MONTERO, M. Sensitivity analysis of a UV radiation transfer model and experimental photolysis rates of NO₂ in the atmosphere of México City. *Atm. Environ.*, v. 31, nº. 4, p. 609-620, 1997.

COBB, G.P.; BRARNAN, R.S. Relationships Between Nitrous Acid and Other Nitrogen Oxides in Urban Air. *Chemosphere*, v. 31, n.3, p. 2945-2957, 1995.

- CONSUL, J.M.D.; THIELE, D.; VESES, R.C.; BAIBICH, I.M.; DALLAGO, R.M.
Decomposição Catalítica de Óxidos de Nitrogênio. *Química Nova*, v. 27, n.3,
p. 432-440, 2004.
- CORDOVA, A. M.; LONGO, K.; FREITAS, S.; GATTI, L. V.; ARTAXO, P.;
PROCÓPIO, A.; SILVA DIAS, M. A. F.; FREITAS, E. D. Nitrogen oxides
measurements in an Amazon site and enhancements associated with a cold
front. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, v. 4, p 2301–2331, 2004
- COSTA, W.P.B; SOBRENHO ESPÍNOLA, J.; LEITÃO, M.M.V.B.R.; SOUZA, T.H.;
MOURA, M.S.B. Caracterização climática da reserva florestal Adolfo Ducke
(Manaus – AM). In: XII Congresso Brasileiro de Meteorologia, 2001,
Fortaleza, CE. Anais do XII Congresso Brasileiro de Meteorologia, 2001.
- CRUTZEN, P.J., Cap. 8: *Ozone in the troposphere*. In: SINGH, H.B. Composition,
Chemistry and Climate of the Atmosphere. 1ª Edição. New York: Van
Nostrand, 1995. p. 349-393.
- DAVIDSON, E.A., KELLER, M., ERICKSON, H.E., VERCHOT, L.V., VELDKAMP,
E. Testing a conceptual model of soil emissions of nitrous and nitric oxides.
BioScience, v.50, p. 667–680, 2000.

EPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. How nitrogen oxides affect the way we live and breathe. 1998. 6p. <http://www.epa.gov/oar>. Acesso em 15/08/2005.

FEARNSIDE, P. M. Biodiversity as an environmental service in Brazil's Amazonian forests: risks, value and conservation. *Environ. Conserv.*, v. 26, p. 305-321, 1999.

FERREIRA DA COSTA, R.; PEREIRA, A . R.; FISCH, G. A mitigação do CO₂ atmosférico na Amazônia brasileira central durante um período seco. *Rev. Bras. de Agromet.*, v.8, p.275-281, 2000.

FIGUEIREDO, M. D. M.; LARAQUE, A. Balbina: 10 anos depois. In: Manaus'99 - hydrological and geochemical processes in large scale riverbasins: extended abstracts. Brasília: HIBAM, 1999. 1 CD-ROM.

FINLAYSON-PITTS, B.; PITTS JR., J.N. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*. New York. Academic Press, 2000. 969p.

FINLAYSON-PITTS, B.J. *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques*. New York: Wiley. 1986. 1098p.

FISCH, G.; MARENGO, J.A.; NOBRE, C.A. Clima na Amazônia. Climanálise edição especial 10 anos. 1996. Disponível na internet em <http://www.cptec>.

inpe.br/products/climanalise/cliesp10a/fish.html. Acesso em 30 de outubro de 2005.

FONTIJN, A.; SABADELL, A.J.; RONCO, R.J. Homogeneous chemiluminescent measurement of nitric oxide with ozone. *Anal. Chem*, v. 42, p. 575-579, 1970.

GATTI, L.V.; CORDOVA, A.M.; YAMAZAKI, A.; ARTAXO, P. Trace gases measurements in the Amazon basin during the wet and dry seasons. In: 8th European symposium on the physico-chemical behavior of atmospheric pollutants, 2001, Torino, Itália. Anais do 8th European symposium on the physico-chemical behavior of atmospheric pollutants, 2001.

GOODY, R.G.; WALKER, J.C.G. *Atmosferas Planetárias*. São Paulo Editora Edgard Blücher Ltda., 1972. 140p.

GRAHAM, B.; GUYON, P.; MAENHAUT, W.; TAYLOR, P.E.; EBERT, M.; MATTHIAS-MASER, S.; MAYOL-BRACERO, O.L.; GODOI, R.H.M.; ARTAXO, P.; MEIXNER, F.X.; MOURA, M.A.L.; ROCHA, C.H.E.D.; VAN GRIEKEN, R.; GLOVSKY, M.M.; FLAGAN, R.C.; ANDREAE, M.O. Composition and diurnal variability of the natural Amazonian aerosol. *J. Geophys. Res.*, v. 108, p. 01-16, 2003.

GUT, A., VAN DIJK, S.M.; SCHEIBE, M.; RUMMEL, U.; WELLING, M.; AMMANN, C.; MEIXNER, F.X.; KIRKMAN, G.A.; ANDREAE, M. O.; LEHMANN, B.E. No

emission from an amazonian rain forest soil: continuous measurements of no flux and soil concentration. *J. Geophys. Res.*, v. 107, p.01-10, 2002.

HARTMANN, D.L. *Global Physical Climatology*. Academic Press, 1994. 411p.

HICKS, B. B.; BALDOCCHI, D. D.; MEYERS, T. P.; HOSKER, R. P.; MATT, D. R.
A Preliminary Multiple Resistance Routine for Deriving Dry Deposition Velocities from Measured Quantities. *Water, Air, Soil Poll.*, v.36, p.311–330, 1987.

HOBBS, P.V. *Introduction to Atmospheric Chemistry*. Cambridge University Press.
2ª edição. 2000. 262p.

HOREL, J.D.; HAHMANN, A.N.; GEISLER, J.E. An investigation of the annual cycle of convective activity over the tropical Americas. *J. Clim.*, v. 2, p. 1388-1403, 1989.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. *Vocabulário Básico de Recursos Naturais e Meio Ambiente*, 2ª. Edição - Rio de Janeiro, 2004, 332p.

IQBAL, M. *An Introduction to Solar Radiation*. Ed. AP. Vancouver, Canadá, 1983.
390p.

IRIBARNE, J.V.; CHO, H.R. *Atmospheric Physics*. Holland. D. Reidel Publishing Company. 1980. 212p.

JACOB, D. *Introduction to Atmospheric Chemistry*. Princeton University Press, 1999. 264p.

JACOB, J. J.; S. C. WOFSY, Budgets of reactive nitrogen, hydrocarbons, and ozone over the Amazon forest during the wet season. *J. Geophys. Res.*, v.95, p.16.737–16.754, 1990.

JAFFE, D.A.; WEISS-PENZIAS, P.S. Nitrogen Cycle. In: HOLTON, J.R.; CURRY, J.A.; PYLE, J.A. ed. **Encyclopedia of Atmospheric Sciences**. EUA: Academic Press. 2003. p. 205-213.

KIRCHHOFF, V. W. J. H., Surface ozone measurements in Amazonia, *J. Geophys. Res.*, v.93, p.1469–1476, 1988.

KIRKMAN, G.A., GUT, A., AMMANN, C., GATTI, L.V., CORDOVA, A.M., MOURA, M.A.L, ANDREAE, M.O., MEIXNER F.X. Surface exchange of nitrogen dioxide, nitric oxide and ozone at a cattle pasture in Rondônia, Brazil, *J. Geophys. Res.*, v.107, p. 1-38, 2002.

LÖVBLAD, G.; PALMGREN, F.; VAN AALST, R.; ALLEGRI, I.; BAUMAN, R.; DEROUANE, A.; EDWARDS, L.; FIALA, I.; HAUER, A.; HAWKINS, M.;

LAHTINEN, T.; VAN LEEUWEN, R.; NILSSON, M.; POHJOLA, V.; DE SAEGER, E.; DE SANTIS, F. *Position Paper on Air Quality: Nitrogen Dioxide*. Working Group on Nitrogen Dioxide. European Commission Directorate-General XI. 1997. 76p.

LYONS, W.A.; COLE, H.S.. Fumigation and Plume Trapping on the Shores of Lake Michigan during Stable Onshore Flow. *J. Appl. Meteorol.*, v.12, p.494-510,1973.

MATTHIJSSEN, K.S.; ROSSET, R.; EISELE, F.L.; MAULDIN III, R.L.; TANNER, D.J. Photodissociation and UV radiative transfer in a cloudy atmosphere: modeling and measurements. *J. Geophys. Res.*, v.103, p. 16665-16676, 1998

MAZZEO, N.A.; VENEGAS, L.E.; CHOREN, H. Analysis of NO, NO₂, O₃ and NO_x concentrations measured at a green area of Buenos Aires City during wintertime. *Atmos. Environ.*, v. 39, p. 3055-3068, 2005.

McEWAN, M.J.; PHILLIPS, L.F. *Chemistry of the Atmosphere*. New Zealand. Editora Edward Arnold, 1975. 301p.

MIRANDA, R.M.; ANDRADE, M.F.; FATTORI, A.P. Preliminary studies of the effect of aerosols on nitrogen dioxide photolysis rates in the city of São Paulo, Brazil. *Atm. Res.*, v. 75, p. 135-148, 2005

MOLION, L. C. B. A climatonic study of the energy and moisture fluxes of the Amazonas basin with considerations of deforestation effects. 1976. 140p. Dissertação (Mestrado em Meteorologia) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE, São José dos Campos , São Paulo, 1976.

MOREIRA, M.A. *Fundamentos do Sensoriamento Remoto e Metodologias de Aplicação*. 2ª ed. Viçosa: UFV, 2003. 307p.

MOURA, M.A.L., MEIXNER, F.X.; CHAGAS, E.V.; QUERINO, C.A.S., MARIANO, G.L. Análise da Fotólise de NO₂ em Dias Claros e Nublados na Amazônia Central. In: XIII Congresso Brasileiro de Meteorologia, 2004, Fortaleza, CE. Anais do XIII Congresso Brasileiro de Meteorologia, 2004.

MOURA, M.A.L.; MEIXNER, F.X.; TREBS, I.; LYRA, R.F.F, ANDREAE, M.O.; NASCIMENTO FILHO, M.F. Evidência observacional das brisas do lago de Balbina (Amazonas) e seus efeitos sobre a concentração do ozônio. *Acta Amazônica*, v. 34, p. 605-612, 2004.

NEVERS, N. *Air Pollution Control Engineering*. McGraw-Hill, 1995. 608p.

PFISTER, G.; BAUMGARTNER, D.; MADERBACHER, R.; PUTZ, E. Aircraft measurements of photolysis rate coefficients for ozone and nitrogen dioxide under cloudy conditions. *Atm. Environ.*, v. 34, p 4019-4029, 2000.

- PINHEIRO, D. K. Estudo do comportamento do dióxido de nitrogênio atmosférico com base em dados do espectrofotômetro Brewer. 2003. 371p. Tese (Doutorado em Geofísica Espacial). INPE – São José dos Campos.
- PINTO, L.D.V.O. Fluxos de energia sobre uma floresta tropical na Amazônia. 2003. 79p. Dissertação (Mestrado em Meteorologia) - Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas – USP, São Paulo-SP, 2003.
- QUERINO, C.A.S. *Avaliação e comparação de radiação solar global e albedo com o ângulo Zenital na Floresta Amazônica*, 2004. 53p. Monografia (Bacharel em Meteorologia) – Departamento de Meteorologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió.
- QUERINO, C.A.S.; MOURA, M.A.L.; DA SILVA, J.K.A.; CHAGAS, E.V.; MARIANO, G.L. Avaliação e Comparação do Albedo com Ângulo Zenital na Floresta Amazônica. In: XIII Congresso Brasileiro de Meteorologia, 2004, Fortaleza, CE. Anais do XIII Congresso Brasileiro de Meteorologia, 2004.
- RAMOS, F.M.; BOLZAN, M.J.A.; SÁ, L.D.A.; ROSA, R.R. Atmospheric turbulence within and above an Amazon forest. *Physica D*, v. 193, 2004.
- REITEBUCH, O. , STRASSBURGER, A ., EMEIS, S. *et al.* Nocturnal secondary ozone concentration maxima analyzed by sodar observations and surface measurements. *Atm. Environ.*, v.34, p.4315-4329, 2000.

ROCHA, C.H.E.D.; LYRA, R.F.F.; SILVA, M.R.G.; SILVA, A.E.; LEITE, C.C.; SILVA, D.A.F.; CIAMPI, B.L. Evolução da Camada Limite Atmosférica no Oeste da Amazônia – Comparação Entre as Estações Seca e Chuvosa – Parte 1: Em Área de Floresta Nativa. In: XII Congresso Brasileiro de Meteorologia, 2002, Foz do Iguaçu - PR. Anais do XII Congresso Brasileiro de Meteorologia. 2002. v. 1, p. 2165-2169.

ROCHA, J.C.; ROSA, A.H; CARDOSO, A.A. *Introdução à Química Ambiental*. Porto Alegre: Bookman, 2004. 154p.

RUDOLPH, J.; CONRAD, R. Flux between soil and atmosphere, vertical concentration profiles in soil, and turnover of nitric oxide, II, Experiments with naturally layered soil cores. *J. Atmos. Chem.*, v.23, p.275– 300, 1996.

RUMMEL, U.; AMMANN, C.; GUT, A.; MEIXNER, F.X.; ANDREAE M.O. Eddy covariance measurements of nitric oxide flux within an Amazonian rain forest. *J. Geophys. Res.*, v. 107, p. 01-30, 2002.

SALATI, E.; MARQUES, J. *Climatology of the Amazon region*. In: SIOLI, H. The Amazon - Limnology and landscape ecology of a mighty tropical river and its basin. Dr. W. Junk Publishers, 1984. p. 87-126.

SCHAUB, D.; WEISS, A. K.; KAISER, J. W.; PETRITOLI, A.; RICHTER, A.; BUCHMANN, B.; BURROWS, J. P. A transboundary transport episode of

nitrogen dioxide as observed from GOME and its impact in the Alpine region.

Atm. Chem. and Phys. Discuss., v. 4, p. 5103–5134, 2004.

SEINFELD, J. H. *Atmospheric chemistry and physics of air pollution*. New York: John Wiley & Sons, 1986. 738p.

SEINFELD, J.H.; PANDIS, S.N. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1997. 1360p.

SEROJI, A.R.; WEBB, A.R.; COE, H.; MONKS, P.S.; RICKARD, A.R. Derivation and validation of photolysis rates of O₃, NO₂, and CH₂O from a GUV-541 Radiometer. *J. Geophys. Res.*, v. 109, p 1-10, 2004.

SHETTER, R.E.; JUNKERMANN, W.; SWARTZ, W.H.; FROST, G.J.; CRAWFORD, J.H.; LEFER, B. L.; BARRICK, J.D.; HALL, S.R.; HOFZUMAHAUS, A.; BAIS, A.; CALVERT, J.G.; CANTRELL, C.A.; MADRONICH, S.; MÜLLER, M.; KRAUS, A.; MONKS, P.S.; EDWARDS, G.D.; MCKENZIE, R.; JOHNSTON, P.; SCHMITT, R.; GRIFFIOEN, E.; KROL, M.; KYLLING, A.; DICKERSON, R.R.; LLOYD, S.A.; MARTIN, T.; GARDINER, B.; MAYER, B.; PFISTER, G.; RÖTH, E.P.; KOEPKE, P.; RUGGABER, A.; SCHWANDER, H.; VAN WEELE, M. Photolysis frequency of NO₂: Measurement and modeling during the International Photolysis Frequency

Measurement and Modeling Intercomparison (IPMMI). *J. Geophys. Res.*, v. 108, p 1-15, 2003.

SILVA, J. K. A. *Estudo do comportamento da radiação solar global e saldo de radiação em uma área de pastagem na Amazônia durante os períodos de transição úmido-seco e seco-úmido*. Trabalho de conclusão de curso (TCC – Meteorologia). Universidade Federal de Alagoas, p.55, 2004.

SIMON, E.; MEIXNER, F.X.; RUMMEL, U.; GANZVELD, L.; AMMANN, C.; KESSELMEIER, J. Coupled carbon-water exchange of the Amazon rain forest, II. Comparison of predicted and observed seasonal exchange of energy, CO₂, isoprene and ozone at a remote site in Rondônia. *Biogeos. Discuss.*, v.2, p.399–449, 2005.

SIMPSON, J.E. *Sea Breeze and local wind*. Cambridge University Press, 1994. 234p.

STROUD, C.; MADRONICH, S.; ATLAS, E.; RIDLEY, B.; FLOCKE, F.; WEINHEIMER, A.; TALBOT, B.; FRIED, A.; WERT, B.; SHETTER, R.; LEFER, B.; COFFEY, M.; HEIKES, B. BLAKE, D. Photochemistry in the arctic free troposphere: NO_x budget and the role of odd nitrogen reservoir recycling. *Atm. Environ.*, v. 37, p. 3351-3364, 2003.

- SUNNY, F.; MAHADEVAN, T.N.; SITARAMAN, V. Estimation of actinic flux and photolysis rate constant of NO₂ from aerosol size data. *Atm. Environ.*, v. 33, p. 1479-1488, 1999.
- TEIXEIRA, P.R.; CERQUEIRA, R.C.C.M.; SOUSA, W.J.; BORBA, J.C.C.; SÁ, M.O.; QUERINO, C.A.S.; MEIXNER, F.X.; MOURA, M.A.L. Estudo Comparativo dos Componentes do Balanço de Radiação para um Dia de Céu Claro e outro de Céu Parcialmente Nublado na Amazônia. In: XIII Congresso Brasileiro de Meteorologia, 2004, Fortaleza, CE. Anais do XIII Congresso Brasileiro de Meteorologia, 2004.
- TREBS, I.; LARA, L.L.; ZERI, L.M.M., GATTI, L.V.; ARTAXO, P.; DLUGI, R.; SLANINA, J.; ANDREAE, M. O.; MEIXNER, F. X. Dry and wet deposition of inorganic nitrogen compounds to a tropical pasture site (Rondônia, Brazil). *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, v. 5, p. 3131–3189, 2005.
- VAN DIJK, S.M., GUT, A.; KIRKMAN, G.A.; GOMES, B.M.; MEIXNER, F.X.; ANDREAE, M.O. Biogenic NO emissions from forest and pasture soils: relating laboratory studies to field measurements. *J. Geophys. Res.*, v. 107, p.1-15, 2002.
- VIEIRA, L. S.; SANTOS, P. C. T. C. *Amazônia: seus solos e outros recursos naturais*. Ceres, 1987. 416p.

WALLACE, W.M.; HOBBS, P.V. *Atmospheric Science – An Introductory Survey*.
London: Elsevier, 2006. 483p.

WAYNE, R.P. *Chemistry of Atmospheres – an introduction to the chemistry of the
atmospheres of Earth, the planets, and their satellites*. Clarendon Press.
Oxford, 1985. 775p.

WAYNE, R.P. Principles of Chemical Change. In: HOLTON, J.R.; CURRY, J.A.;
PYLE, J.A. ed. **Encyclopedia of Atmospheric Sciences**. EUA: Academic
Press. 2003. p. 384-393.

WESELY, M. L. Parameterization of Surface Resistances to Gaseous Dry
Deposition in Regional-Scale Numerical-Models, *Atmos. Environ.*, v. 23,
p.1293–1304, 1989.

WESELY, M.L.; HICKS, B.B. A review of the current status of knowledge on dry
deposition. *Atm. Environ.*, v. 34, p. 2261-2282, 2000.

WIEGAND, A.N.; BOFINGER, N.D. Review of empirical methods for the
calculation of the diurnal NO₂ photolysis rate coefficient. *Atm. Environ.*, v. 34,
p. 99 -108, 1999.