

Quantificação do Ozônio Troposférico e suas relações com variáveis micrometeorológicas no Pantanal Mato-Grossense

Kelly Sousa Romera¹
Leilane Gomes Duarte¹
Thais Costa Brunelli¹
Rafael da Silva Palácios¹
Leone Francisco Amorim Curado¹
José de Souza Nogueira¹

¹Programa de Pós-Graduação em Física Ambiental – UFMT
Av. Fernando Côrrea da Costa, 2367 – Caixa Postal 10371
78060-900 – Cuiabá – MT, Brasil
{kellyromera, leilane, thais12, leonecurado}@fisica.ufmt.br
{rafael.pgfa, parananogueira}@gmail.com

Resumo. Estudos relacionados a aerossóis atmosféricos e suas interações com a radiação são de grande relevância para a pesquisa atmosférica. As partículas em suspensão na atmosfera podem ser lançadas diretamente por suas fontes emissoras (primárias) ou formadas na atmosfera por precursores gasosos (secundárias). O ozônio (O₃) troposférico é considerado um poluente altamente tóxico formado na baixa atmosfera através de reações químicas com outros agentes poluentes. Dentro do ponto de vista das ciências atmosféricas o O₃ é considerado um aerossol secundário que pode influenciar consideravelmente a dinâmica de vários processos físicos e químicos na atmosfera. Nesse sentido o presente trabalho faz uma análise da concentração do O₃, assim como, sua relação com variáveis micrometeorológicas. A pesquisa foi conduzida no Pantanal do Mato Grosso de fevereiro a julho de 2013. As medidas de concentração foram realizadas com um monitor de ozônio (Ozone Thermo Model 49i). A média da concentração de O₃ para todo período analisado foi de 6,78 ppb atingindo máximo diário de 42,36 ppb. Não houve correlação entre as concentrações de O₃ e as variáveis micrometeorológicas, entretanto, foi constatado que o aumento da radiação solar provoca elevações da concentração de O₃, assim como, a velocidade e direção do vento são responsáveis pelo transporte de aerossóis que influenciam na formação e concentração de ozônio. Embora individualmente cada variável tenha uma baixa correlação com a concentração de ozônio, no conjunto verificou-se que pequenas flutuações nos valores das mesmas provocam alterações nas variações de concentração do O₃.

Palavras-chave: Aerossol atmosférico, radiação global, correlação de Spearman.

Abstract: Studies related to atmospheric aerosols and their interactions with radiation are of great relevance for atmospheric research. Suspended particles in the atmosphere can be released directly from their (primary) emitting sources or formed into the atmosphere by gaseous (secondary) precursors. Tropospheric ozone (O₃) is considered a highly toxic pollutant formed in the lower atmosphere through chemical reactions with other pollutants. In the light of the atmospheric sciences O₃ is considered a secondary aerosol that can considerably influence the dynamics of various physical and chemical processes in the atmosphere. In this sense the present work makes an analysis of O₃ concentration, as well as its relation with micrometeorological variables. The study was conducted in the Pantanal of Mato Grosso from February to July 2013. Concentration measurements were performed with an ozone monitor (Ozone Thermo Model 49i). The average concentration of O₃ for the analyzed period was 6.78 ppb, reaching daily maximum of 42.36 ppb. There was no correlation between O₃ concentrations and micrometeorological variables, however, it was verified that the increase of solar radiation causes elevations of O₃ concentration, wind velocity and direction are responsible for the transport of aerosols that influence the formation and concentration of ozone. Although each variable has a low correlation with the ozone concentration, it has been observed that small fluctuations in the values of these variables cause changes in the O₃ concentration variations.

Keywords: Atmospheric aerosol, global radiation, Spearman correlation.

1. Introdução

Os aerossóis atmosféricos desempenham um papel fundamental no perfil de mudanças climáticas e padrões de qualidade do ar. Embora o significado de aerossol seja bem conhecido nesses processos e que vários esforços sejam realizados para modelar suas características, ainda existem grandes incertezas com relação ao seu comportamento na atmosfera (Kaufman et al., 2002). Os aerossóis são compostos de partículas líquidas ou sólidas em suspensão na atmosfera cujo efeito direto culmina na absorção e espalhamento da radiação solar e indiretamente alteram a formação e desenvolvimento de nuvens (Kaufman et al., 2002; Gu et al., 2011). A atenuação da radiação em superfície gera alterações no perfil termodinâmico da atmosfera, modificando os fluxos de calor sensível, latente e CO₂ (Procópio et al., 2004).

O ozônio é um gás formado naturalmente em camadas da estratosfera, onde atua como um importante filtro de radiação ultravioleta (Varotsos et al., 1995; Jana et al., 2012). A circulação dos trópicos para os polos fazem com que sua distribuição na atmosfera não seja homogênea (Cordero et al., 2012). Na troposfera, esse gás é considerado um poluente em virtude de seu alto poder oxidante (Zeng et al., 2008). Em escalas regionais concentrações elevadas causam danos nocivos à vegetação e a saúde humana (Fuhrer, 2008).

O ozônio troposférico é uma componente chave na compreensão de vários processos físicos e químicos envolvidos na atmosfera (Chattopadhyay et al., 2012). A absorção da radiação solar nas faixas ultravioleta e visível do espectro eletromagnético desempenha um papel importante no aquecimento da alta atmosfera e influencia no balanço de energia que envolve a biosfera e atmosfera. Esse aquecimento atua como principal fonte de energia para os movimentos atmosféricos entre 50 e 100 km.

O Pantanal brasileiro, ocupa uma área de aproximadamente 140.000 km², quase 1,6% do território nacional. Grandes planícies aluviais e deltas na bacia do Paraguai formam a sua estrutura geofísica, criando um elo entre os biomas da Amazônia, do Cerrado brasileiro, do Chaco e da Mata Atlântica (Curado et al., 2012). O Pantanal Mato-grossense, embora influenciado pelos biomas cerrado e, menos intensamente, pelo amazônico, é uma região carente em estudos sobre aerossóis e outros constituintes atmosféricos.

A concentração local de ozônio tem contribuições de emissões de aerossóis tanto da própria vegetação quanto de regiões mais distantes devido ao fluxo das massas de ar. Assim, análises da concentração de ozônio que envolva sua estrutura química e as propriedades óticas da atmosfera, podem ser de grande importância para o fechamento do balanço de energia no local de estudo.

2. Objetivo

Este trabalho tem como objetivo quantificar a concentração de ozônio na região do Pantanal Mato-grossense e analisar sua relação com variáveis micrometeorológicas, uma vez que essas variáveis podem afetar diretamente as concentrações de ozônio.

3. Material e Métodos

O trabalho foi desenvolvido na Base Avançada do Pantanal – Baía das Pedras, pertencente a Reserva Particular do Patrimônio Natural – RPPN SESC, (16°39' S; 56°47' W) localizada a aproximadamente 160 km de Cuiabá – MT (**Figura 1**). Segundo a classificação de Köppen o clima da região é Aw, sendo quente e úmido com estação chuvosa no verão e estação seca no inverno. A região apresenta precipitação média anual de 1400 mm, com estiagem de maio a outubro (Nunes da Cunha e Junk, 2001) e temperatura média anual de 26,1 °C (Biudes et al., 2015).

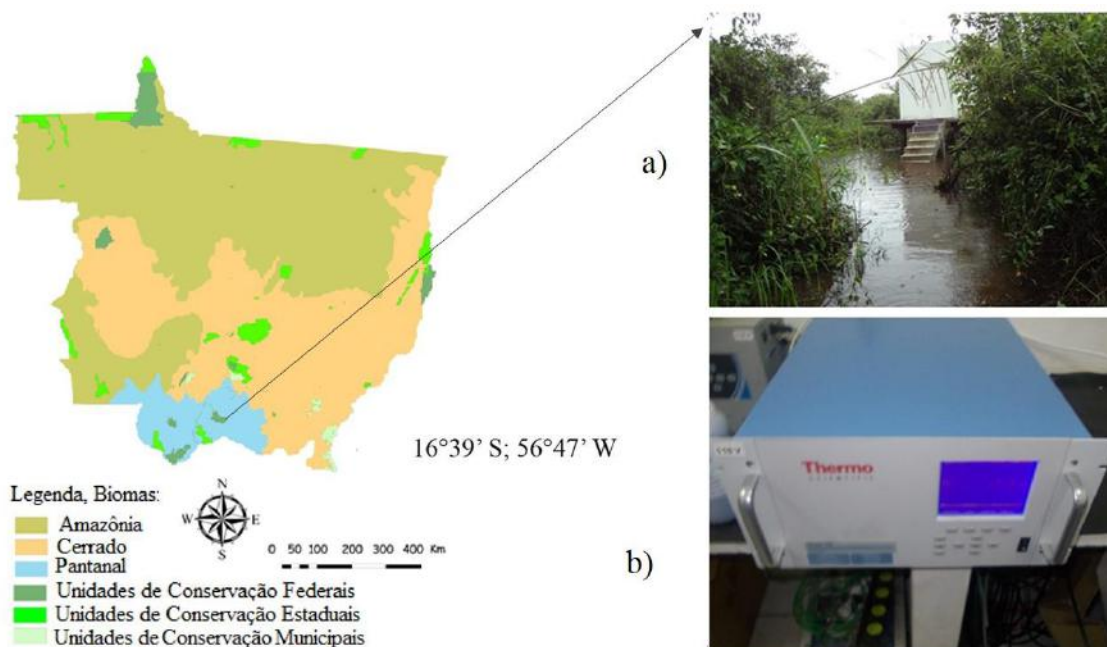


Figura 1. Área de estudo, Base Avançada do Pantanal – Baía das Pedras, pertencente a Reserva Particular do Patrimônio Natural – RPPN SESC, (a) sala de equipamentos onde se encontram os tubos mostradores de ar, (b) monitor de Ozônio *Ozone Thermo Model 49i*.

A concentração de ozônio foi obtida através do equipamento Ozone Thermo Model 49i, operando do dia 28/02/2013 ao dia 09/07/2013, de forma a compreender as estações chuvosa e seca na área de estudo. A análise do Ozônio é realizada por amostras de ar coletadas por mangueiras conectadas ao equipamento que opera com o princípio de absorção de radiação ultravioleta pelas moléculas de ozônio, na faixa de comprimento de onda de 254 nm. Desta forma a concentração de ozônio pode ser obtida diretamente pelo princípio de distribuição Lei de Beer-Lambert, onde:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-KLC} \quad (01)$$

Segundo a lei de Beer-Lambert, a concentração é dada pela variável C (em parte por milhão, ppm), L representa o comprimento da célula onde ocorre a absorção (38 cm), K é o coeficiente molecular de absorção (308 cm^{-1} , para zero Celsius e 1 atm), I é a intensidade da radiação ultravioleta absorvida pelo ozônio dentro da célula, e I_0 é a intensidade da radiação ultravioleta de referência para absorção do ozônio.

Os dados micrometeorológicos utilizados na análise da variação da concentração do ozônio foram: radiação global incidente (R_g), temperatura do ar (T), umidade relativa do ar (UR) e velocidade e direção do vento. A aquisição dos dados se deu junto à torre micrometeorológica, também situada na área de estudo, coordenada pelo Programa de Pós-graduação em Física Ambiental (UFMT).

Uma vez testadas as normalidades das distribuições de dados (teste de normalidade de kolmogorov-smirnov), a existência das relações entre as variáveis microclimáticas e a concentração de ozônio foi verificada por meio de uma matriz de correlação de *Spearman*. Também foram determinados os intervalos de confiança para cada caso. A determinação de dos coeficientes de correlação e intervalos de confiança foram realizados por meio do processo de *Bootstrap* com um total de 10000 reamostragens com significâncias de 0,01.

4. Resultados e Discussão

A **Figura 2** representa a distribuição diária da concentração de O_3 para o período de estudo. A média da concentração de O_3 para todo período analisado foi de 6,78 ppb atingindo máximo diário de 42,36 ppb. Analisando os resultados mostrados acima, percebe-se que até mesmo os maiores valores para a concentração de ozônio se encontram abaixo dos valores estabelecidos pelos padrões nacionais de qualidade do ar, que para o ozônio é de $160 \mu\text{g m}^{-3}$ (80ppb) acumulados em uma hora (CETESB, 2008). A baixa concentração é facilmente explicada pela predominância da atmosfera limpa na área de estudo. Em contraste com resultados obtidos acima, Carvalho et al. (2012), em seu trabalho desenvolvido sobre a região metropolitana de São Paulo, modelou com precisão grandes concentrações de O_3 em uma ocorrência de episódio prolongado de altas concentrações.

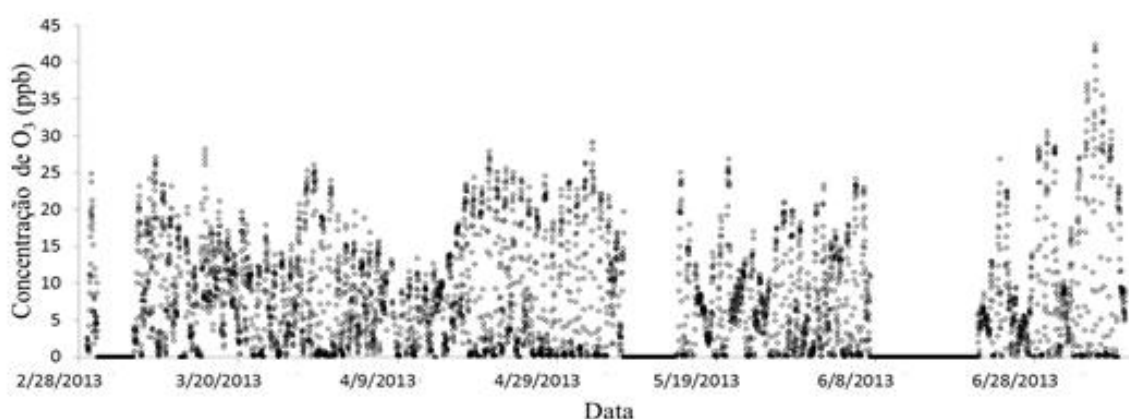


Figura 2. Distribuição para a concentração de ozônio do fim do mês de fevereiro ao início do mês de julho, data em mês/dia/ano.

A variação da concentração máximas de ozônio ao longo do dia, no período estudado, está representada na **Figura 3**. Observa-se que todos os picos de concentração de O_3 ocorreram entre os horários 10:00 e 15:00 horas. Com relação a amplitude desses picos, percebe-se que para o

início do mês de abril esses tiveram valores abaixo de 15 ppb enquanto no início do mês de julho essas amplitudes ultrapassaram 40 ppb.

A formação do ozônio, assim como, de outros oxidantes fotoquímicos, é o produto de complexas reações que ocorrem na atmosfera. Em determinadas condições meteorológicas, principalmente forte incidência de raios ultravioletas, reações com o NO_2 liberam oxigênio atômico no estado excitado que pode reagir com o oxigênio molecular, naturalmente encontrado na atmosfera, formando então o ozônio. Desta forma a variação da concentração horária de O_3 está relacionada a quantidade de radiação disponível para sua formação, visto que, as maiores concentrações de O_3 ocorreram nos horários em que os valores de R_g são máximos.

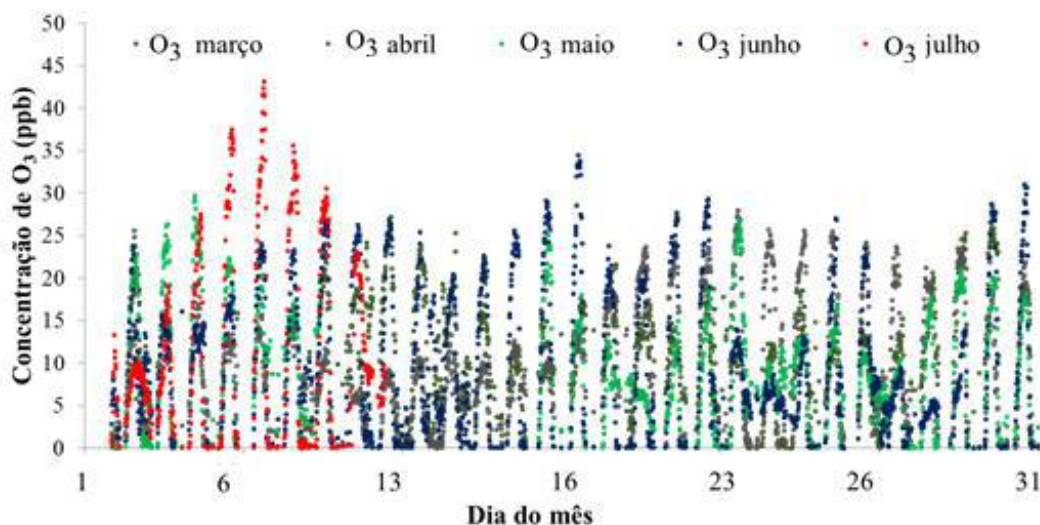


Figura 3. Distribuição da concentração de ozônio para cada mês, de fevereiro a julho, no eixo 'x' este representado o dia do mês e as cores representam cada mês analisado.

É possível notar na **Figura 3**, que os picos máximos de concentração de O_3 ocorrem logo no início do mês de julho, valores esses muito acima da média obtida para todo o período analisado, isso pode ser explicado considerando que as regiões de entorno da área de estudo, a norte e nordeste do Pantanal do Mato Grosso, há predominância de regiões com características de Cerrado, que de acordo com Palácios et al. (2014), nessa época do ano são acometidas de queimadas, o que eleva consideravelmente a concentração de aerossóis na atmosfera. A predominância do vento de norte na região de estudo favorece o deslocamento de aerossóis precursores do O_3 , dessa forma a amplitude das concentrações chegam a valores acima de 40 ppb.

De acordo com o teste de normalidade, as distribuições de dados da concentração de O_3 e das variáveis micrometeorológicas foram classificadas como não-normais. Assim como, segundo a correlação de *Spearman* entre as concentrações de O_3 em função de variáveis micrometeorológicas resultaram em correlações não significativas (**Tabela 1**).

Os valores apresentados na **Tabela 1**, indicam uma baixa correlação para todas as variáveis micrometeorológicas analisadas, no entanto, o valor encontrado para correlação de *Spearman* entre o O_3 e o R_g (0.39), mesmo que baixa, evidencia uma relação entre as duas variáveis. Pode-se afirmar que as variáveis R_g , T e UR , mesmo não apresentando uma relação direta com a formação do O_3 , influenciam de forma indireta nas variações horárias do gás ozônio. Ainda sobre R_g , observa-se pela **Figura 4** que os máximos de concentração de O_3 ocorrem quando os valores de radiação global incidente também são máximos, indicando que a incidência de radiação contribui para a formação do O_3 . Apesar da baixa correlação entre os dados de concentração de ozônio e as variáveis micrometeorológicas, observa-se que os registros

máximos da concentração de O₃ ocorrem com o aumento da temperatura do ar e diminuição da umidade relativa como consequência da alta incidência solar.

Tabela 1. Coeficientes de correlações de *Spearman* entre as variáveis meteorológicas e o ozônio. (Coeficientes calculados com um total de 10000 reamostragens e significância de 0.01)

Correlação de <i>Spearman</i>		O ₃	
Rg	Coeficiente de correlação	0.394	
	N	3766	
	<i>Bootstrap</i>	Desvio	0.000
		Erro	0.016
	Intervalo de confiança 95%	Inferior	0.361
		Superior	0.426
T	Coeficiente de correlação	0.207	
	N	3766	
	<i>Bootstrap</i>	Desvio	0.000
		Erro	0.018
	Intervalo de confiança 95%	Inferior	0.171
		Superior	0.241
UR	Coeficiente de correlação	-0.199	
	N	3766	
	<i>Bootstrap</i>	Desvio	0.000
		Erro	0.018
	Intervalo de confiança 95%	Inferior	-0.235
		Superior	-0.163

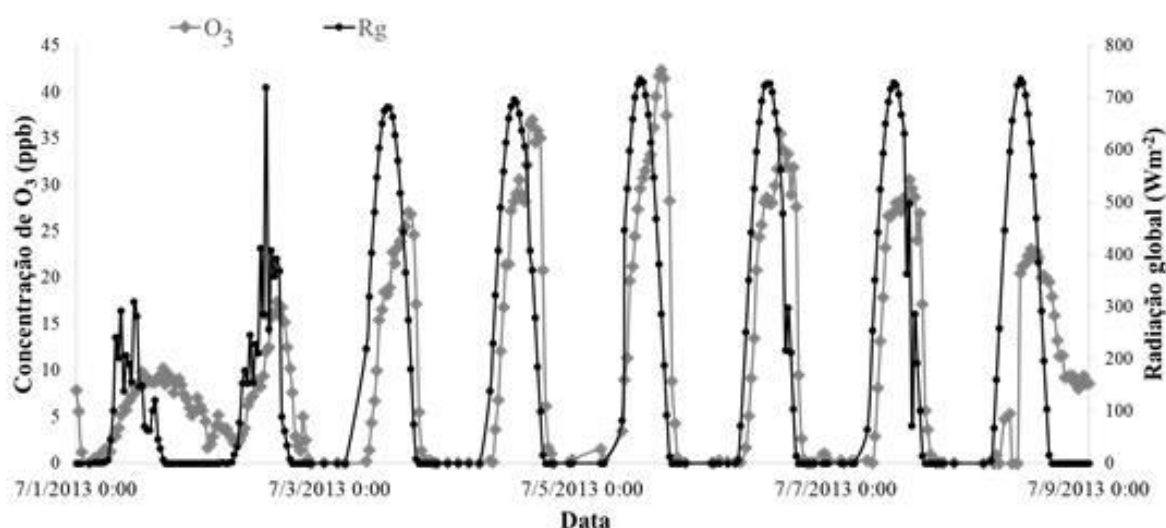


Figura 4. Distribuição dos valores de concentração de ozônio e radiação global para a primeira semana do mês de julho.

A direção e intensidade do vento no local de estudo, conforme a **Figura 5**, é bem característica, com predominância de ventos norte e noroeste com baixa velocidade, atingindo médias diárias em torno de 2,5 e 3,0 m/s. A presença de um centro urbano (município de

Poconé) a aproximadamente 35 km da área de estudo pode ser responsável por pequena influência na concentração de O₃, uma vez que, os ventos de norte podem trazer pequenas massas de ar carregando precursores para formação do ozônio produzidos em áreas urbanizadas.

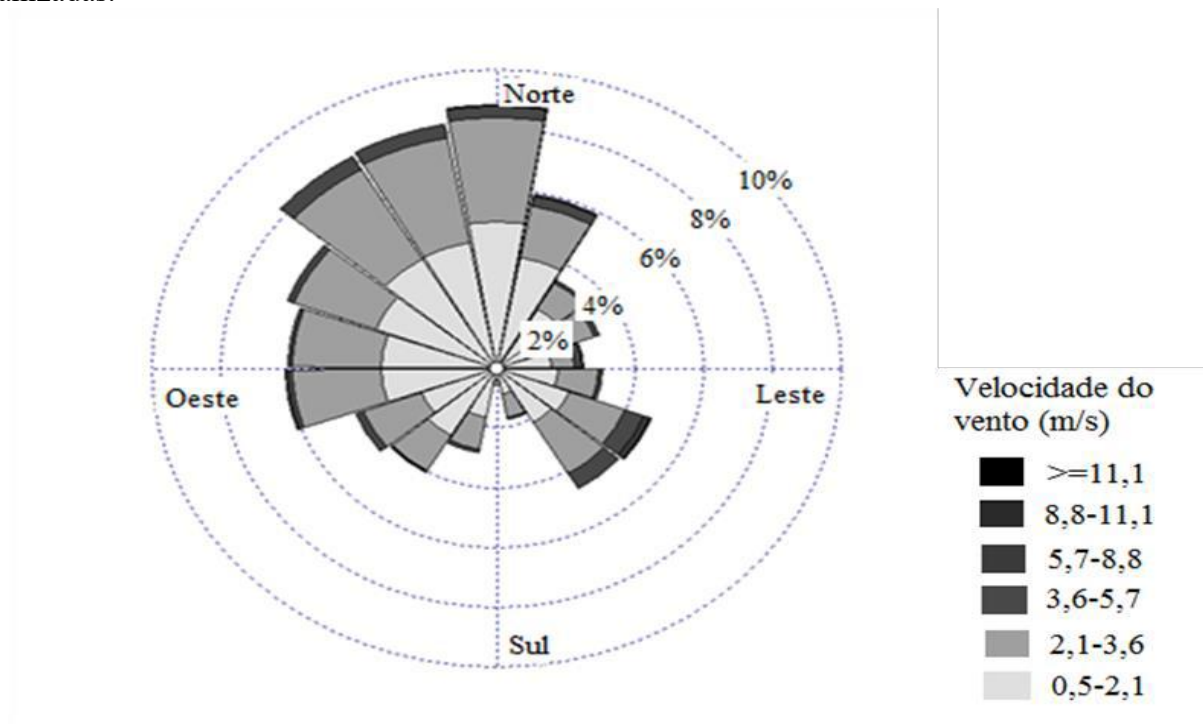


Figura 5. Rosa dos ventos, distribuição da intensidade e direção do vento na área de estudo.

A direção do vento além de carregar possíveis precursores do O₃ do pequeno centro urbano das proximidades, pode também contribuir com material particulado devido a queima de biomassa das regiões de Cerrado vizinhas a área de estudo.

5. Conclusão

A média de concentração de ozônio no Pantanal Mato-grossense para o período de estudo foi de 6,78 ppb atingindo máximo diário de 42,36 ppb.

Com relação às variáveis meteorológicas percebe-se a baixa correlação direta das mesmas com a concentração de O₃.

A radiação global é a principal componente micrometeorológica avaliada a influenciar nas variações diárias da concentração de O₃.

Verificou-se através da análise da velocidade e direção do vento, que rajadas de norte de intensidade média de 3 a 4 ms⁻¹ também provocaram uma pequena variação positiva da concentração de O₃, devido a contribuição das emissões para os precursores de ozônio das cidades vizinhas, além da queima de biomassa das regiões de Cerrado e Amazônica.

6. Agradecimentos

Agradecemos a CAPES, pelo apoio financeiro, ao grupo de pesquisa do Programa de Pós-graduação em Física Ambiental da Universidade Federal de Mato Grosso, Projeto de processo 457824/2013-1 aprovado na Chamada Nº 68/2013 MCTI/CNPq/FNDCT - Ação Transversal/LBA. A FAPESP pelo apoio financeiro ao projeto de pesquisa AEROCLIMA FAPESP 2008/58100-2. Ao PRONEX pelo apoio financeiro ao projeto de pesquisa processo n. 823971/2009, ao Professor Paulo Artaxo, Universidade de São Paulo.

7. Referências

- Biudes, M. S.; Vourlitis, G. L.; Machado, N. G.; Arruda, P. H. Z.; Neves, G. A. R.; Lobo, F. A.; Neale, C. M. U.; Nogueira, J. S. Patterns of energy exchange for tropical ecosystems across a climate gradient in Mato Grosso, Brazil. **Agricultural and Forest Meteorology**, v. 202, p. 112-124, 2015.
- Carvalho, V. S. B.; Freitas, E. F.; Mazzoli, C. R.; Andrade, M. F. Avaliação da influência de condições meteorológicas na ocorrência e manutenção de um episódio prolongado com altas concentrações de ozônio sobre a região metropolitana de São Paulo. **Revista Brasileira de Meteorologia**, v. 27, n. 4, p. 463-474, 2012.
- Cetesb, **Relatório de qualidade do ar no Estado de São Paulo 2007**, São Paulo, 284 p, 2008.
- Chattopadhyay, G.; Chakraborty, P.; Chattopadhyay, S. Mann-Kendall trend analysis of tropospheric ozone and its modeling using ARIMA. **Theoretical and Applied Climatology**, v. 110, p. 321-328, 2012.
- Cordero, E. et al. Stratospheric Dynamics and the Transport of Ozone and Other Trace Gases. In: Chapter 6-Stratospheric Ozone: An Electronic Textbook, 2012 [Internet]. Disponível em: http://www.ccpo.odu.edu/~lizsmith/SEES/ozone/oz_class.htm
- Fuhrer, J. Ozone risk for crops and pastures in present and future climates. **Naturwissenschaften**, v. 96, p. 173-194, 2008.
- Gu, Y.; Liou, K. N.; Ou, S. C.; Fovell, R. Cirrus cloud simulations using WRF with improved radiation parameterization and increased vertical resolution, **Journal of Geophysical Research**, v. 116, p. 1-14, 2011.
- Jana, P. K., Goswami, S.; Midya S. K. Short-term tropospheric ozone trend in India. **Indian Journal of Physics**, v. 86, p. 951-960, 2012.
- Kaufman, Y. J.; Tanre, D.; Boucher, O. A satellite view of aerosols in the climate system. **Nature**, v. 419, p. 215-222, 2002.
- Nunes da Cunha, C.; Junk, W. J. Distribution of woody plant communities along the flood gradient in the Pantanal of Poconé, Mato Grosso, Brazil. **International Journal of Ecology and Environmental Sciences**, v. 27, n. 2, p. 63-70, 2001.
- Palácios, R. S., Sallo, F. S.; do Prado, M. J.; de Muisis, C. R.; Nogueira, J. S. Análise da profundidade ótica de aerossóis e coeficiente de Angstrom no Cerrado Mato-grossense. **Revista Brasileira de Climatologia**, v. 14, p. 173-185, 2014.
- Procopio, A. S.; Artaxo, P.; Kaufman, Y. J.; Remer, L. A.; Schafer, J. S.; Holben, B. N. Multiyear analysis of amazonian biomass burning smoke radiative forcing of climate. **Geophysical Research Letters**, v. 31, p. 1-4, 2004.
- Rocha, V. R. **Análise de propriedades de nuvens em função da profundidade óptica do aerossol a partir de produtos derivados pelo MODIS da região amazônica durante a estação seca**. 2011. Dissertação (Mestrado em Meteorologia) - Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.
- Sousa, S. I. V.; Martins, F. G.; Alvim-Ferraz, M. C. M.; Pereira, M. C. Multiple linear regression and artificial neural networks based on principal components to predict ozone concentrations. **Environmental Modelling and Software**, v. 22, p. 97-103, 2007.
- Varotsos, C. A.; Chronopoulos, G. I.; Katsikis, S.; Sakellariou, N. K. Further evidence of the role of air-pollution on solar ultravioletradiation reaching the ground. **International Journal of Remote Sensing**, v. 16, p. 1883-1886, 1995.
- Zeng, G.; Pyle, J.A.; Young, P.J. Impact of climate change on tropospheric ozone and its global budgets. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 8, p. 369-387, 2008.