



Ministério da
**Ciência, Tecnologia
e Inovação**



sid.inpe.br/mtc-m19/2012/02.28.13.43-TDI

**DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA
VALIDAÇÃO E ANÁLISE DE DADOS DE DIÓXIDO DE
ENXOFRE (SO₂) ATMOSFÉRICO SOBRE O
CONTINENTE SUL-AMERICANO E REGIÃO
SUBANTÁRTICA**

Ericka Voss Chagas Mariano

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Geofísica Espacial, orientada pelos Drs. Neusa Maria Paes Leme, e Plínio Carlos Alvalá, aprovada em 30 de março de 2012.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3BEFCBS>>

INPE
São José dos Campos
2012

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3208-6923/6921

Fax: (012) 3208-6919

E-mail: pubtc@sid.inpe.br

CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELLECTUAL DO INPE (RE/DIR-204):

Presidente:

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Membros:

Dr. Antonio Fernando Bertachini de Almeida Prado - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espacial (ETE)

Dr^a Inez Staciarini Batista - Coordenação Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA)

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação Observação da Terra (OBT)

Dr. Germano de Souza Kienbaum - Centro de Tecnologias Especiais (CTE)

Dr. Manoel Alonso Gan - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

Dr^a Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação

Dr. Plínio Carlos Alvalá - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (CST)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação de Observação da Terra (OBT)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SID)

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Ivone Martins - Serviço de Informação e Documentação (SID)



Ministério da
**Ciência, Tecnologia
e Inovação**



sid.inpe.br/mtc-m19/2012/02.28.13.43-TDI

**DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA
VALIDAÇÃO E ANÁLISE DE DADOS DE DIÓXIDO DE
ENXOFRE (SO₂) ATMOSFÉRICO SOBRE O
CONTINENTE SUL-AMERICANO E REGIÃO
SUBANTÁRTICA**

Ericka Voss Chagas Mariano

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Geofísica Espacial, orientada pelos Drs. Neusa Maria Paes Leme, e Plínio Carlos Alvalá, aprovada em 30 de março de 2012.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3BEFCBS>>

INPE
São José dos Campos
2012

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Mariano, Ericka Voss Chagas.

M337d Desenvolvimento de metodologia para validação e análise de dados de dióxido de enxofre (SO₂) atmosférico sobre o Continente Sul-americano e região subantártica / Ericka Voss Chagas Mariano. – São José dos Campos : INPE, 2012.

xxii + 92 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m19/2012/02.28.13.43-TDI)

Tese (Doutorado em Geofísica Espacial) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2012.

Orientadores : Drs. Neusa Maria Paes Leme, e Plínio Carlos Alvalá.

1. dióxido de enxofre. 2. espectrofotômetro Brewer. 3. química atmosférica. 4. América do Sul. 5. Antártica. I.Título.

CDU 550.3:551.502.6

Copyright © 2012 do MCT/INPE. Nenhuma parte desta publicação pode ser reproduzida, armazenada em um sistema de recuperação, ou transmitida sob qualquer forma ou por qualquer meio, eletrônico, mecânico, fotográfico, reprográfico, de microfilmagem ou outros, sem a permissão escrita do INPE, com exceção de qualquer material fornecido especificamente com o propósito de ser entrado e executado num sistema computacional, para o uso exclusivo do leitor da obra.

Copyright © 2012 by MCT/INPE. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording, microfilming, or otherwise, without written permission from INPE, with the exception of any material supplied specifically for the purpose of being entered and executed on a computer system, for exclusive use of the reader of the work.

Aprovado (a) pela Banca Examinadora
em cumprimento ao requisito exigido para
obtenção do Título de Doutor(a) em
Geofísica Espacial/Ciências Atmosféricas

Dr. Polinaya Muralikrishna



Presidente / INPE / São José dos Campos - SP

Dra. Alícia Luiza Clúa de Gonzalez Alarcon



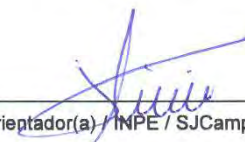
Vice-Presidente / INPE / SJCampos - SP

Dra. Neusa Maria Paes Leme



Orientador(a) / INPE / SJCampos - SP

Dr. Plínio Carlos Alvalá



Orientador(a) / INPE / SJCampos - SP

Dr. Marcelo Magalhães Fares Saba



Membro da Banca / INPE / SJCampos - SP

Dra. Cláudia Boian



Convidado(a) / UFABC / Santo André - SP

Dra. Damaris Kirch Pinheiro



Convidado(a) / UFSM / Santa Maria - RS

Este trabalho foi aprovado por:

() maioria simples

(x) unanimidade

Aluno (a): Ericka Voss Chagas Mariano

São José dos Campos, 30 de março de 2012

*Tá bem, nós todos / Vivemos a perigo. / Mas meus males são os piores. /
Acontecem comigo.*

Millôr Fernandes

A meus pais, pelo amor e apoio incondicional.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a meus pais, Silvio e Celeste, que me orientaram para a vida.

A meus irmãos e melhores amigos, Andrei e Renata. Mesmo à distância, sempre se fazem presente, me apoiando, ajudando e me fazendo rir.

A meu esposo Glauber, por tudo.

Aos meus orientadores, Dra. Neusa e Dr. Plínio, pela orientação e ajuda na conclusão desta tese.

À Dra. Damaris Kirsch Pinheiro, pelo auxílio do uso do programa por ela desenvolvido, e pelas sugestões que me ajudaram a fazer um trabalho melhor.

A meus tios Domingas e Silvino, pelo constante incentivo.

Aos amigos Wendell Farias, Luciano Marani, Marcelo Gomes, Mári Firpo, Edilberto Junior, Vitor Braga, Willian Ferreira e Grazi Marques, Willams Soares, Virginia Silveira, Theomar Trindade, Leonardo Diogo, Rodrigo Melo, Claudia Vogel, Joelder Lopes e Lia Braz, pela amizade e os bons momentos passados juntos. Continuemos!

Aos amigos do Laboratório de Ozônio: Willian Ferreira, Domingos Sardella, José Roberto Chagas, Marcelo Araújo, Luiz Manguiera e Maria Angélica de Jesus, pelo carinho e incentivo.

Ao Nilson Rodrigues do LIM – Laboratório de Instrumentação Meteorológica - CPTEC, pela ajuda quando da calibração do equipamento.

Às secretárias Filó, Claudia e Cleo, pelo carinho e gentileza com que sempre me trataram, nunca se negando a ajudar sempre que foi preciso.

À Fundação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, pela bolsa de doutorado concedida.

A todos que me ajudaram com este trabalho, dando sugestões, caminhos ou simplesmente me ouvindo.

RESUMO

Este trabalho mostra o uso do espectrofotômetro Brewer para medir as colunas totais de SO_2 em vários locais da América do Sul e Antártica, a partir de adaptações em seu algoritmo original de cálculo. Este equipamento tem seu uso já estabelecido para fazer medidas de ozônio ao redor do globo. O estudo mostra séries de coluna total para as localidades de Santa Maria, Natal, Cuiabá, Punta Arenas, Cachoeira Paulista e Estação Antártica Comandante Ferraz. Também foram avaliados estudos de caso com campanhas em áreas fontes de poluição, como São Paulo, Cubatão e São José dos Campos. Verificou-se que, para a maioria dos locais avaliados, não se considera que há poluição por SO_2 , já que as colunas totais ficaram abaixo de 2 Unidades Dobson (UD), com exceção de Cubatão, com média de 3,7 UD. Foi possível verificar também que não existe sazonalidade aparente para nenhum dos locais, ao contrário do que se esperava, pela relação de poluição e precipitação. Este é o primeiro estudo avaliando várias latitudes na América do Sul e Antártica; este tipo de estudo nunca foi feito em tamanha extensão para outros locais do globo. Os resultados obtidos no trabalho revelaram a possibilidade de uso do espectrofotômetro Brewer para medir as colunas totais de dióxido de enxofre. Os dados obtidos por esta técnica são de grande auxílio para o conhecimento do comportamento deste gás na atmosfera, com observações que podem ser utilizadas para validação de modelos e calibração de satélites.

**DEVELOPMENT OF A METHODOLOGY TO VALIDATE AND ANALYZE
ATMOSPHERIC SULPHUR DIOXIDE (SO₂) DATA OVER THE SOUTH
AMERICAN CONTINENT AND SUB-ANTARCTIC REGION**

ABSTRACT

This work shows the use of the Brewer spectrophotometer to measure the SO₂ total column at several locations in South America and Antarctica, with adaptations in its original calculation algorithm. This equipment has its use already established to make ozone measurements around the globe. The study shows series of total column for the localities of Santa Maria, Natal, Cuiabá, Punta Arenas, Cachoeira Paulista and at the Antarctic Station Comandante Ferraz. Case studies with campaigns in polluted places like São Paulo, Cubatão and São José dos Campos were also evaluated. It was found that for most of the sites evaluated, pollution by SO₂ cannot be considered, since the total columns were below 2 Dobson Units (DU), except for Cubatão, with an average of 3.7 DU. It was also verified that there is no apparent seasonality at the evaluated sites, contrary to what was expected, considering the relation of air pollution and precipitation. This is the first study evaluating several latitudes in South America and Antarctica; this type of study has never been done on such extension at other parts of the globe. The obtained results showed the possibility of using the Brewer spectrophotometer to measure the total columns of sulfur dioxide. The data obtained by this technique are of great help to the knowledge of the behavior of this gas in the atmosphere, with observations that can be used for model validation and calibration of satellites.

LISTA DE FIGURAS

Pág.

Figura 2.1 – Principais fontes e sumidouros de gases que contém enxofre na atmosfera. Números ao longo das setas são estimativas de fluxos médios anuais em Tg(S) por ano. Remoções úmida e seca são mostradas apenas sobre os continentes, apesar de também ocorrerem sobre os oceanos.	6
Figura 2.2 – Distribuição horizontal e vertical do aerossol estratosférico em 17 de setembro de 1994. As alturas da tropopausa estão indicadas pela linha branca.	12
Figura 2.3 – Efeitos globais da profundidade óptica do aerossol proveniente da erupção do Monte Pinatubo.	14
Figura 2.4 – Perfil atmosférico típico para o SO ₂ . Linha e pontos correspondem a trabalhos de diferentes autores.	18
Figura 2.5 - Interação da luz solar com partículas suspensas na atmosfera. (a) Modo de interação. (b) Ilustração do efeito indireto do aumento de reflexão produzido por pequenas gotículas de água com núcleos de sulfato comparado com as gotículas maiores possuindo o mesmo volume total.....	20
Figura 2.6 - Forçante radiativa de emissões antropogênicas de enxofre (linha roxa), forçante antropogênica líquida (linha azul), estimativa linear da forçante antropogênica líquida (linha tracejada azul), forçante radiativa total (linha vermelha), forçante radiativa da insolação (linha laranja), e temperatura observada (linha preta), Índice de Oscilação Sul (linha verde).	20
Figura 3.1 - Esquema do caminho óptico do feixe de radiação dentro do Brewer.	28
Figura 3.2 – Localização dos espectrofotômetros Brewer da rede pertencente ao INPE.	31
Figura 3.3 - Colunas totais médias diárias de SO ₂ para a cidade de Santa Maria – RS – algoritmo antigo.	33
Figura 4.1 – Colunas totais médias diárias de SO ₂ para a cidade de Santa Maria – RS, no período entre 19/01/1997 e 30/11/2007.	39
Figura 4.2 – Colunas totais médias mensais para a cidade de Santa Maria – RS entre janeiro de 1997 e novembro de 2007.	40

Figura 4.3 – Perfil anual médio para as colunas totais de SO ₂ na cidade de Santa Maria – RS, de 1997 a 2007.	41
Figura 4.4 – Diagrama de dispersão para a normal climatológica de precipitação e as colunas totais médias mensais para Santa Maria – RS.	42
Figura 4.5 – Perfil semanal médio da coluna total de SO ₂ para a cidade de Santa Maria – RS, entre 19/01/1997 e 30/11/2007	42
Figura 4.6 – Colunas totais médias diárias de SO ₂ para a cidade de Natal - RN no período entre 02/01/1997 e 27/10/2001 e 01/01/2004 e 28/09/2008.....	43
Figura 4.7 – Colunas totais médias mensais de SO ₂ para a cidade de Natal – RN, entre janeiro de 1997 e outubro de 2001 e janeiro de 2004 e setembro de 2008.	44
Figura 4.8 – Perfil anual médio para as colunas totais de SO ₂ na cidade de Natal – RN, de 1997 a 2001 e de 2004 a 2008.	44
Figura 4.9 – Diagrama de dispersão para a normal climatológica de precipitação e as colunas totais médias mensais para Natal - RN.....	45
Figura 4.10 - Perfil semanal médio da coluna total de SO ₂ para a cidade de Natal - RN, entre 02/01/1997 e 27/10/2001 e 01/01/2004 e 28/09/2008	46
Figura 4.11 – Colunas totais médias diárias de SO ₂ para a cidade de Cuiabá - MT, no período entre 01/06/2004 e 31/10/2007.	47
Figura 4.12 – Colunas totais médias mensais para a cidade de Cuiabá – MT entre junho de 2004 e outubro de 2007.	47
Figura 4.13 – Perfil anual médio para as colunas totais de SO ₂ na cidade de Cuiabá - MT, de 2004 a 2007.....	48
Figura 4.14 – Diagrama de dispersão para a normal climatológica de precipitação e as colunas totais médias mensais para Cuiabá - MT.....	48
Figura 4.15 - Perfil semanal médio da coluna total de SO ₂ para a cidade de Cuiabá - MT, no período entre 01/06/2004 e 31/10/2007.....	49
Figura 4.16 – Colunas totais médias diárias de SO ₂ para a cidade de Punta Arenas - Chile, no período entre 13/12/1997 e 11/11/2000.....	50
Figura 4.17 – Colunas totais médias mensais para a cidade de Punta Arenas – Chile entre dezembro de 1997 e novembro de 2000.	50
Figura 4.18 – Perfil anual médio para as colunas totais de SO ₂ na cidade de Punta Arenas – Chile, de 1997 a 2000.....	51

Figura 4.19 - Perfil semanal médio da coluna total de SO ₂ para a cidade de Punta Arenas - Chile, no período entre 13/12/1997 e 11/11/2000.	52
Figura 4.20 – Colunas totais médias diárias de SO ₂ para a cidade de Cachoeira Paulista – SP, no período entre 25/03/1997 e 07/05/2006.....	53
Figura 4.21 – Colunas totais médias mensais para a cidade de Cachoeira Paulista – SP entre março de 1997 e maio de 2006.	53
Figura 4.22 – Diagrama de dispersão para a precipitação acumulada e colunas totais médias mensais de SO ₂ para Cachoeira Paulista - SP.	54
Figura 4.23 – Perfil anual médio para as colunas totais de SO ₂ na cidade de Cachoeira Paulista – SP, de 1997 a 2006.....	55
Figura 4.24 – Média anual da coluna total de SO ₂ para a cidade de Cachoeira Paulista, entre 1997 e 2006.....	55
Figura 4.25 - Perfil semanal médio da coluna total de SO ₂ para a cidade de Cachoeira Paulista – SP, no período entre 25/03/1997 e 07/05/2006.....	56
Figura 4.26 – Direção do vento diurno observada na cidade de Cachoeira Paulista – SP, no período entre 25/03/1997 e 07/05/2006.....	57
Figura 4.27 – Localização da Rodovia Presidente Dutra com relação à cidade de Cachoeira Paulista e ao Espectrofotômetro Brewer.....	57
Figura 4.28 – Colunas totais médias diárias para a cidade de São Paulo, nos períodos entre 09/05/2006 e 05/07/2006 e de 21/09/2006 a 21/11/2006.....	58
Figura 4.29 – Perfil semanal das colunas totais médias para cada dia da semana na cidade de São Paulo, na campanha realizada em 2006.....	59
Figura 4.30 – Colunas totais médias diárias para a cidade de Cubatão - SP, no período entre 12/04/2007 e 07/08/2007.	61
Figura 4.31 - Perfil semanal médio da coluna total de SO ₂ para a cidade de Cubatão – SP, no período entre 12/04/2007 e 07/08/2007.....	62
Figura 4.32 – Coluna total de SO ₂ para a cidade de São José dos Campos, de 31 de julho de 2005 a 05 de fevereiro de 2006.	63
Figura 4.33 – Perfil semanal médio da coluna total de SO ₂ para o período entre de 31 de julho de 2005 e 05 de fevereiro de 2006.	64
Figura 4.34 – Colunas totais médias diárias de SO ₂ para a Estação Brasileira Comandante Ferraz - Antártica, no período entre 25/08/2003 e 31/12/2008. ..	65

Figura 4.35 – Colunas totais médias mensais para a Estação Brasileira Comandante Ferraz - Antártica, entre agosto de 2003 e dezembro de 2008...	65
Figura 4.36 – Perfil anual médio para as colunas totais de SO ₂ na Estação Brasileira Comandante Ferraz - Antártica, de 2003 a 2008.	66
Figura 4.37 – Direção predominante do vento na Estação Brasileira Comandante Ferraz - Antártica, de 2003 a 2008.	67
Figura 4.38 – Localização da Estação Brasileira Comandante Ferraz – Antártica. Fonte: adaptado de http://hs.pangaea.de/Images/Maps/King_George_Island/King_George_Island_Map.pdf	67
Figura 4.39 - Perfil semanal médio da coluna total de SO ₂ para a cidade de Cubatão – SP, no período entre 12/04/2007 e 07/08/2007.	68
Figura 4.40 – Comparação das médias mensais da coluna total de SO ₂ para as localidades de Santa Maria, Cachoeira Paulista, Natal, Punta Arenas, Cuiabá e Ferraz.	69
Figura 4.41 – Comparação das médias semanais das colunas totais de SO ₂ para as localidades de Santa Maria, Cachoeira Paulista, Natal, Punta Arenas, Cuiabá, Ferraz, São José dos Campos, São Paulo e Cubatão.....	71
Figura 4.42 – Comparação das médias semanais das colunas totais de SO ₂ para as localidades de Santa Maria, Cachoeira Paulista, Natal, Punta Arenas, Cuiabá, Ferraz, São José dos Campos e São Paulo.	72
Figura 4.43 – Comparação das médias mensais das colunas totais de SO ₂ para as localidades de Natal, Cachoeira Paulista, e Punta Arenas.....	73

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

$\mu\text{g.m}^{-3}$	micrograma por metro cúbico
μm	micrômetro
AIRS	Atmospheric Infrared Sounders – Sondadores Infravermelhos Atmosféricos
ANOVA	análise de variância
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CH_3SCH_3	Dimetilsulfeto
CH_3SSCH_3	dimetildisulfeto
CIMS	Espectrometria de massa por ionização química
cm	centímetro
cm^2	centímetro quadrado
CO	monóxido de carbono
COS	sulfeto de carbonila
CS_2	dissulfeto de carbono
DL	Detection limit – limite de detecção
DMDS	dimetildisulfeto
DMS	dimetilsulfeto
DOAS	espectrometria por absorção óptica diferencial
DS	Direct Sun - direto ao Sol
FTIR	espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier
GAW	Global Atmosphere Watch
GOME	Experimento de Monitoramento Global de Ozônio
H_2O_2	peróxido de hidrogênio
H_2S	gás sulfídrico
H_2SO_4	ácido sulfúrico
IR	infravermelho
km	quilômetro
km^2	quilômetro quadrado
matm-cm	milli-atm-cm – miliatmosfera centímetro

mm	milímetro
NH ₃	amônia
nm	nanômetro
NO ₂	dióxido de nitrogênio
O ₃	ozônio
OH	hidroxila
OMI/TOMS	Ozone Monitoring Instrument/Total Ozone Mapping Spectrometer
OMM	Organização Meteorológica Mundial
PM	Material particulado
ppb	partes por bilhão
ppt	partes por trilhão
PSCs	Nuvens polares estratosféricas
RMSP	Região Metropolitana de São Paulo
SCIAMACHY	SCanning Imaging Absorption SpectroMeter for Atmospheric CHartography
SO ₂	dióxido de enxofre
SO ₃	trióxido de enxofre
SO ₄ ²⁻	íon sulfato
TDLS	laser de diodo sintonizável para espectroscopia
Tg	Teragrama
UD	Unidade Dobson
UV	ultravioleta
ZS	Zenith Sky – Céu zênite

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Objetivos	4
1.1.1 – Objetivo geral	4
1.1.2 – Objetivos específicos.....	4
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	5
2.1 Compostos de enxofre na atmosfera	5
2.2 Dióxido de enxofre	7
2.3 Aerossóis de sulfato	10
2.4 Aerossóis na estratosfera.....	12
2.5 Vulcões e SO ₂	16
2.6 Distribuição vertical do SO ₂	17
2.7 Absorção de radiação solar.....	19
2.8 Fotoquímica do SO ₂	21
2.9 Técnicas de medida do SO ₂ atmosférico.	22
2.10 Uso de satélites para medida de SO ₂	22
3 MATERIAIS E MÉTODOS	25
3.1 Espectrofotômetro Brewer.....	25
3.2 Coluna total – Unidades Dobson	29
3.3 Coleta de dados	30
3.4 Tratamento dos dados.....	31
3.4.1 Análise estatística	33
3.5 Descrição dos locais de medida.....	34
3.5.1 Santa Maria – São Martinho da Serra	34
3.5.2 Natal	35
3.5.3 Cuiabá	35
3.5.4 Punta Arenas.....	36
3.5.5 Cachoeira Paulista	36
3.5.6 São Paulo.....	36
3.5.7 Cubatão.....	37
3.5.8 São José dos Campos	38
3.5.9 Estação Brasileira Comandante Ferraz.....	38
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	39
4.1 Santa Maria – São Martinho da Serra	39
4.2 Natal	43
4.3 Cuiabá	46
4.4 Punta Arenas.....	49
4.5 Cachoeira Paulista	52
4.6 São Paulo.....	58
4.7 Cubatão.....	60
4.8 São José dos Campos	62
4.9 Estação Antártica Comandante Ferraz.....	64

4.10	Comparação das médias mensais	68
4.11	Comparação das médias semanais	70
4.12	Comparação – Natal, Cachoeira Paulista e Punta Arenas	72
5	CONCLUSÕES.....	75
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	77
	REFERÊNCIAS	79
	APÊNDICE A - Modificações no algoritmo	87
	APÊNDICE B - Estatística	89

1 INTRODUÇÃO

A atmosfera terrestre é composta por 20,95% do volume do ar seco de oxigênio, o nitrogênio ocupa 78,08%, e os outros dois gases mais abundantes no ar são o argônio (0,93%) e o dióxido de carbono (0,03%). Juntos, estes quatro gases compõem 99,99% do volume do ar (WALLACE; HOBBS, 2006). A maior parte dos constituintes da atmosfera que têm maior importância para a química atmosférica está presente em pequenas concentrações e por isso são conhecidos como gases-traço.

O interesse geral na química atmosférica se expandiu nas últimas três décadas, começando com a preocupação com os efeitos da poluição do ar na saúde humana e agricultura e o impacto da chuva ácida em florestas e nas águas do interior dos continentes, passando a partir daí aos aspectos globais da química da atmosfera, especialmente a depleção do ozônio estratosférico e os efeitos do aumento das espécies traço no clima. Os trópicos e subtropicais têm importância particular, pois são as regiões da Terra que dominam a fotoquímica atmosférica, por causa da presença da máxima concentração de radicais OH (hidroxila) e o aumento das emissões de atividades humanas. Especialmente nestas regiões, estudos sugerem que a pesquisa da química atmosférica deve ser acelerada, o que requer um grande envolvimento dos cientistas locais (CRUTZEN; LELIEVELD, 2001).

Segundo Wallace e Hobbs (2006), de particular interesse para a química atmosférica são as espécies reativas, como O₃ (ozônio), CO (monóxido de carbono) e SO₂ (dióxido de enxofre). Dados sobre as emissões de enxofre são essenciais para analisar e compreender três importantes problemas ambientais: poluição do ar e *smog* (mistura de neblina e fumaça, do inglês *smoke + fog*) local, chuva ácida e deposição seca, e mudança climática global. No último caso, os aerossóis de sulfato derivados das emissões têm um efeito de esfriamento em escala continental por causa da reflexão e absorção de radiação pelas partículas de aerossóis (STERN, 2005).

O SO₂ é o principal precursor do aerossol de sulfato, que exerce grande influência no clima global. É um poluente controlado em muitos países por redes de monitoramento devido aos seus efeitos maléficos à saúde humana. Muitas medições foram feitas em associação com o seu papel de poluente regional, particularmente seu papel como um precursor da chuva ácida. As concentrações de SO₂ em muitas áreas no mundo desenvolvido têm diminuído por causa das restrições às emissões. É possível que aumente em algumas áreas com economias em expansão, como o sul e sudeste da Ásia (WMO, 2008). Sendo assim, a pesquisa do clima e da atmosfera necessita de observações contínuas de SO₂. Dentre as principais fontes emissoras de SO₂ pode-se destacar a emissão antropogênica proveniente da queima de combustível fóssil, a emissão natural resultante de erupções vulcânicas e a produção a partir de sulfetos orgânicos (WARNECK, 1988; FIOLETOV et al., 1998).

Vários métodos já foram desenvolvidos para medir não apenas as concentrações de SO₂ próximas da superfície, mas também o conteúdo atmosférico total utilizando instrumentos localizados no solo (GEORGOULIAS et al., 2009). O espectrofotômetro Brewer foi desenvolvido no começo dos anos 1980 como um instrumento para medição precisa da coluna total de ozônio (KERR et al., 1981). Este instrumento é amplamente utilizado pelo programa Global Atmosphere Watch (GAW) da Organização Meteorológica Mundial (OMM) para medir as colunas de ozônio (O₃), dióxido de enxofre (SO₂), dióxido de nitrogênio (NO₂) e a irradiância espectral na banda do ultravioleta. Hoje existem mais de 180 instrumentos instalados ao redor do globo (FIOLETOV et al., 2005). O Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE - possui uma rede de espectrofotômetros Brewer composta por sete instrumentos que vêm continuamente registrando as colunas totais de O₃, SO₂ e NO₂ em diferentes latitudes na América do Sul.

Há muitas medidas de SO₂ disponíveis a partir de técnicas que utilizam filtros, feitas por redes regionais. Entretanto, há poucas medidas de referência na

atmosfera. Esta é uma situação insatisfatória que tem uma série de causas, em particular a falta de um instrumento adequado para medições regulares nas baixas concentrações encontradas (WMO, 2008).

Uma série de estudos já foi feita visando o melhor entendimento do comportamento do O₃ na América do Sul (CASICCIA ET AL. (1995); CASICCIA et al. (2003); KIRCHHOFF E GUARNIERI (2002); KIRCHHOFF et al. (1993); KIRCHHOFF (1995); SAHAI et al. (2000)). Entretanto, faltam estudos relacionados à química do SO₂ e à validação de sua série histórica de dados (desde 1992, em alguns locais) obtidos pelos Espectrofotômetros Brewer, o que nunca foi feito para a América do Sul. Há poucos estudos com esta técnica de medida, mesmo em outros locais do globo.

Por seu longo tempo de vida na estratosfera, o SO₂ é agora reconhecido como o principal agente vulcânico para a mudança climática. As fontes antropogênicas têm maior importância, por ocorrerem de forma constante, ao contrário das erupções vulcânicas, que são ocasionais. Seu impacto ocorre de acordo com o mecanismo de remoção da atmosfera, tanto para deposição seca como para úmida. Considerando a deposição seca ou úmida, há relação com deposição ácida, mas o SO₂ convertido em sulfato tem impactos radiativos consideráveis, e sobre áreas maiores (LEE et al, 2011).

Através da utilização da metodologia desenvolvida neste trabalho empregando os dados de SO₂ do espectrofotômetro Brewer, este estudo vem contribuir com um método de validação dos algoritmos usados na determinação da coluna total de SO₂, bem como validar os dados da rede de monitoramento do INPE e realizar uma caracterização espacial e temporal dos dados. Com isto, será possível fornecer dados úteis para os estudos e validação de modelos usados para prever a distribuição global dos aerossóis de sulfato e sua influência no clima presente e futuro, bem como para a calibração dos sensores a bordo de satélites. Ressalta-se que o banco de dados apresentado nesta tese é único na América do Sul, por representar várias latitudes ao longo do continente, com longas séries temporais e estudos de caso em locais fonte de poluentes.

1.1 Objetivos

1.1.1 – Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo geral desenvolver uma metodologia para tratamento de dados e análise de dados da coluna total do gás minoritário SO₂ na atmosfera, e a partir da aplicação desta metodologia estudar as séries obtidas com medidas em diferentes localidades da América do Sul e região subantártica, onde o INPE tem instalado sensores de radiação, os Espectrofotômetros Brewer.

1.1.2 – Objetivos específicos

São objetivos específicos deste trabalho:

- 1) Implementar uma metodologia de validação para a série histórica de SO₂ coletada pelos espectrofotômetros Brewer da rede do INPE.
- 2) Determinar a variação da coluna de SO₂ em função da latitude, condições geográficas e sazonalidade.
- 3) Comparar as concentrações de SO₂ entre áreas fonte e não fonte de poluentes, como a Antártica.
- 4) Correlacionar as variações na coluna total de SO₂ com variáveis meteorológicas, quando houver dados disponíveis.
- 5) Disponibilizar dados para validação de medidas de satélite.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Compostos de enxofre na atmosfera

A maioria dos constituintes do ar que são de importância primordial na química da atmosfera está presente em concentrações muito pequenas. Devido a isso, são chamados de gases-traço. Segundo Wallace e Hobbs (2006), o estudo dos efeitos dos gases-traço da atmosfera no clima terrestre vem se tornando cada vez mais importante. De particular interesse para a química atmosférica são as espécies reativas, como O₃ (ozônio), CO (monóxido de carbono) e SO₂ (dióxido de enxofre).

Os gases de enxofre mais importantes na atmosfera são o H₂S (gás sulfídrico), DMS (dimetil sulfeto), COS (sulfeto de carbonila) e CS₂ (dissulfeto de carbono). Suas fontes naturais principais são as reações biogênicas nos solos, áreas alagadas e plantas (para H₂S, DMS, COS e CS₂), e reações biogênicas no oceano devido principalmente ao fitoplâncton (para DMS, COS e CS₂). Quando estes gases são liberados na atmosfera rica em oxigênio, eles são então oxidados em SO₂, e em seguida mais de 65% do SO₂ é oxidado em SO₄²⁻ (íon sulfato). O restante do SO₂ é removido por deposição seca, que envolve a coleta direta dos gases e partículas no ar pela vegetação, pela superfície terrestre e oceanos (HOBBS, 2000). Na Figura 2.1, podem-se ver as principais fontes e sumidouros dos gases que contém enxofre na atmosfera.

O enxofre é um dos elementos chave no funcionamento químico da Terra. É um nutriente essencial para as plantas principalmente por ser um componente fundamental em várias proteínas. Enxofre na forma iônica é o segundo ânion mais abundante na água do mar e é um fator importante no balanço ácido/base de águas naturais (rios, precipitação e água de nuvens). A conexão do íon sulfato com a acidez faz com que ele seja importante para o pH da água da chuva (CHARLSON E RODHE, 1982), bem como é um contribuinte para a chuva ácida (RODHE, 1999). O aerossol de sulfato também foi identificado como um importante contribuinte para o espalhamento da luz solar

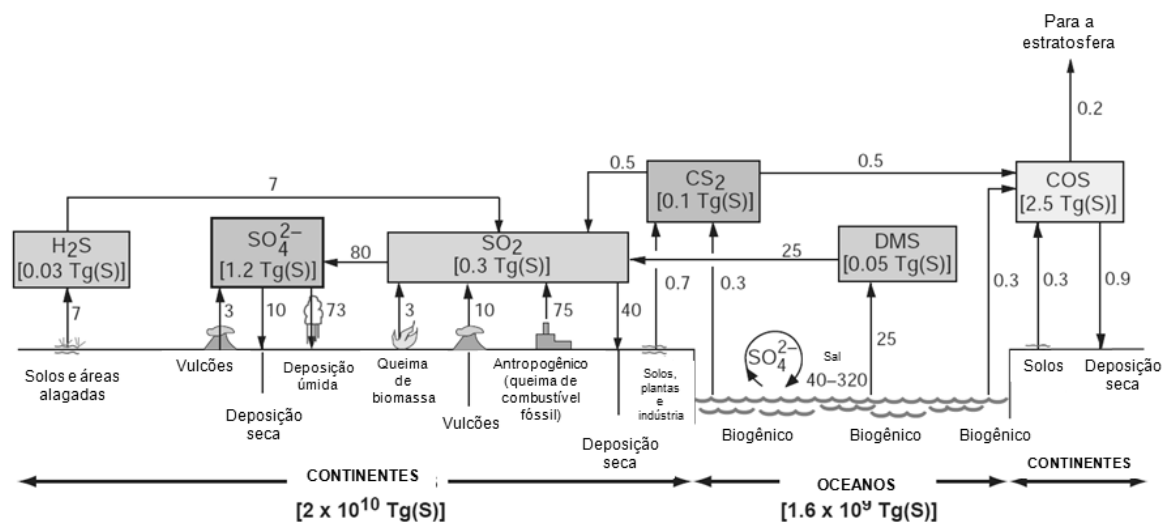


Figura 2.1 – Principais fontes e sumidouros de gases que contém enxofre na atmosfera. Números ao longo das setas são estimativas de fluxos médios anuais em Tg(S) por ano. Remoções úmida e seca são mostradas apenas sobre os continentes, apesar de também ocorrerem sobre os oceanos.

Fonte: Adaptada de Wallace e Hobbs (2006).

(CHARLSON et al., 1991) e como componente principal de núcleos de condensação na atmosfera (JUNGE, 1969; CHARLSON et al., 1987). Estes efeitos fazem com que o sulfato atmosférico seja potencialmente importante no sistema climático global natural e também aja como veículo de impacto humano, pela poluição e influência na radiação solar que incide sobre a superfície terrestre (CHARLSON et al., 1992; IPCC, 1996). Além disso, os aerossóis de sulfato agem como superfície para reações químicas heterogêneas que podem ser de grande importância tanto na baixa troposfera (DENTENER E CRUTZEN, 1993) como na troposfera superior e baixa estratosfera (SOLOMON, 1990). O SO₂ gasoso também é um grande poluente do ar, afetando plantas, animais (incluindo o homem) e materiais em áreas fortemente poluídas.

2.2 Dióxido de enxofre

A atmosfera inicial do planeta tinha muito SO_2 de origem vulcânica; quando a atividade vulcânica diminuiu, a abundância do SO_2 atmosférico entrou em um estado de equilíbrio dinâmico, que foi alcançado por causa de processos que continuaram a liberação de SO_2 diretamente para a atmosfera e por processos que liberaram compostos que na atmosfera, mediante reações químicas e fotoquímicas, se transformaram em SO_2 (LENZI E FAVERO, 2009).

A oxidação de SO_2 produz ácido sulfúrico, que está relacionado com a formação de novas partículas na atmosfera através da nucleação em combinação com a água e possivelmente amônia (NH_3), e pode também promover o crescimento de partículas pré-existentes pela condensação em suas superfícies. Uma vez que estas partículas cheguem ao diâmetro de algumas centenas de nanômetros (nm), elas podem ter um impacto significativo na formação de nuvens e regulação do clima global através do espalhamento eficiente da luz solar. Razões de mistura de SO_2 no ar continental vão de 20 ppt (partes por trilhão) até mais de 1 ppb (partes por bilhão). Na camada limite marinha não-poluída os níveis vão de 20 a 50ppt. Razões de mistura urbanas podem atingir valores de várias centenas de ppb (SALCEDO et al, 2004).

O SO_2 entra na atmosfera como resultado tanto de fenômenos naturais quanto de atividades antropogênicas, como queima de combustíveis fósseis, oxidação de material orgânico nos solos, erupções vulcânicas e queima de biomassa. Em uma escala global, a maior parte do SO_2 é produzida por vulcões e pela oxidação de gases sulfurados produzidos pela decomposição de plantas. Segundo Baird (2002), em virtude desse SO_2 “natural” ser lançado na atmosfera em grandes altitudes ou distante dos centros populacionais, a concentração residual do gás no ar puro é bastante pequena (cerca de 1 ppb). Contudo, uma quantidade mensurável de SO_2 superficial é atualmente emitida no ar troposférico, sobretudo em extensões de terra localizadas no hemisfério norte. O SO_2 de atividades antropogênicas foi reconhecido como sendo a maior

fonte de ácido sulfúrico e aerossol de sulfato sobre os continentes (THORNTON et al., 1999). A principal fonte antrópica de SO_2 é a combustão de carvão, um sólido que, dependendo da área geográfica de onde é extraído, contém de 1 a 9% de enxofre. Em muitos países, o principal emprego do carvão é na geração de eletricidade. A queima de carvão é a maior fonte antropogênica de SO_2 , responsável por cerca de 50% das emissões anuais, e a queima de óleo por mais 25 a 30%. Segundo Rocha et al. (2004), o tempo de residência do SO_2 na atmosfera varia entre 1 e 4 dias.

As contribuições de fontes naturais e antropogênicas diferem bastante em diferentes partes do mundo, dependendo da localização das fontes poluentes, especialmente indústrias, termoelétricas e áreas populosas. Entretanto, em partes do mundo onde o uso de combustíveis fósseis tende a crescer por conta do desenvolvimento, a poluição regional por enxofre pode se tornar um problema (HULTBERG et al., 1994). De uma maneira geral a emissão antropogênica de poluentes no hemisfério Norte é muito mais alta do que no hemisfério Sul. Enquanto que mais de 60% dos compostos de enxofre emitidos no hemisfério Norte são provenientes de fontes antropogênicas, este número cai para 7% no hemisfério Sul (MARTINS E ANDRADE, 2002). Mudanças na abundância de SO_2 têm um impacto na química atmosférica e no campo de radiação, e conseqüentemente no clima. Sendo assim, observações globais de SO_2 são importantes para a pesquisa atmosférica e climática. Segundo Seinfeld e Pandis (1998), o SO_2 contribui para os efeitos atmosféricos de poluição do ar urbano, deposição ácida e danos a visibilidade, não contribuindo, entretanto, para o efeito estufa.

Em geral a concentração máxima de SO_2 é próxima de sua fonte e a quantidade de SO_2 diminui rapidamente com o aumento da distância da fonte, indicando um tempo de vida troposférico curto tipicamente de alguns dias. O ar continental limpo contém menos de 1 ppb de SO_2 , o que corresponde a uma coluna total abaixo de 0,2 unidades Dobson de SO_2 em uma camada limite de 2 km. Na estratosfera seca, particularmente na baixa estratosfera, onde a

concentração de OH é relativamente pequena, o tempo de vida do SO₂ é maior do que na troposfera, sendo da ordem de várias semanas (EISINGER E BURROWS, 1998).

De acordo com Baird (2002), como o SO₂ apresenta certa solubilidade em água, uma fração do SO₂ atmosférico existe na forma aquosa dissolvida se uma quantidade significativa de nuvens, neblina ou névoa encontram-se presentes. Sob essas circunstâncias, grande parte de sua oxidação para ácido sulfúrico ocorre na fase líquida (uma solução aquosa), e não na fase gasosa, visto que o processo é inerentemente mais rápido em soluções aquosas. Apesar disso a produção de ácido não ocorre no interior das próprias gotas de chuva, uma vez que seu tempo de vida, de apenas alguns minutos, é insuficiente para que ocorra uma parte apreciável da oxidação.

O SO₂ é o principal precursor do aerossol de sulfato, que exerce grande influência no clima global. É um poluente controlado em muitos países por redes de monitoramento devido aos seus efeitos na saúde humana. Muitas medições foram feitas em associação com o seu papel de poluente regional, particularmente seu papel como um precursor da chuva ácida. É importante contornar a falta de medidas deste gás em toda a atmosfera para criar uma base de dados para a validação de modelos usados para prever a distribuição global dos aerossóis de sulfato, e sua influência no clima presente e futuro (WMO, 2008).

O SO₂ é oxidado em sulfato e a taxa de oxidação determina seu tempo de vida na atmosfera. Ácido sulfúrico é produzido a partir da oxidação de óxidos de enxofre, que por sua vez formam partículas de sulfato. A oxidação atmosférica do SO₂ ocorre por caminhos tanto heterogêneos quanto homogêneos, e a taxa de oxidação aumenta com o aumento da umidade relativa através de ambos os caminhos envolvendo a produção de OH (KHODER, 2002).

De acordo com Lenzi e Favero, 2009, as propriedades do SO₂ são as seguintes:

- Gás incolor, não-inflamável, líquido sob pressão, odor pungente. Oxidado cataliticamente pelo ar a SO_3 . Solúvel em água, a solubilidade decresce com a temperatura. Ponto de Fusão = $-75,5^\circ\text{C}$, Ponto de Ebulição = $-10,0^\circ\text{C}$;

E seu perfil de periculosidade:

- Perfil de periculosidade: Nível alto de periculosidade. Gás tóxico. Provoca mutação genética em seres humanos. Efeitos sistêmicos por inalação: depressão respiratória e outras mudanças pulmonares. É tumorígeno e teratogênico, mas questionável quanto a ser cancerígeno. Afeta principalmente o sistema respiratório superior e os brônquios. Pode causar edema pulmonar. É corrosivo e irritante aos olhos, pele e mucosas. Contaminante comum do ar.

2.3 Aerossóis de sulfato

Aerossóis dominados pela presença de compostos de enxofre oxidados são chamados de aerossóis de sulfato (BAIRD, 2002). A oxidação de gases sulfurosos na atmosfera termina em sulfato, porque esta é a forma termodinamicamente estável do enxofre na presença do oxigênio (D'ALMEIDA et al., 1991). Aerossóis de sulfato espalham a radiação solar. Sendo assim, seu aumento na atmosfera exerce um efeito de resfriamento no clima que mascara parte do aquecimento causado pelo aumento dos gases de efeito estufa (CHARLSON et al. 1991).

Conforme D'Almeida et al. (1991), identificou-se os gases precursores de sulfato como sendo os seguintes:

- Dióxido de enxofre (SO_2) - produzido principalmente pela queima de combustíveis fósseis e erupções vulcânicas. O dióxido de enxofre compõe aproximadamente 95% da produção antrópica de enxofre.

- Sulfeto de hidrogênio (H₂S) - gerado biogenicamente e através de produção vulcânica. A produção biogênica ocorre quando a zona anaeróbica é fechada para a atmosfera. H₂S também pode ser liberado por fontes geotermiais.
- Dissulfeto de carbono (CS₂) - também conhecido por pertencer ao ciclo do enxofre biológico.
- Sulfeto de carbonila (COS) - derivado de atividades biogênicas.
- Dimetilsulfeto (CH₃SCH₃), chamado de DMS, e dimetildissulfeto (CH₃SSCH₃), chamado de DMDS - produzidos por bactérias e algas verdes e azuis. A mais alta taxa de produção ocorre nas regiões mais quentes, mais salinas e mais intensamente iluminadas dos oceanos, ou seja, as regiões tropicais.

Os gases acima citados são oxidados em SO₂. O SO₂ é então oxidado em sulfato (SO₄²⁻), com as principais rotas em fase gasosa sendo:



Entretanto, como o SO₂ apresenta certa solubilidade em água, uma fração do SO₂ atmosférico pode existir na forma aquosa dissolvida se uma quantidade significativa de nuvens, neblina ou névoa encontram-se presentes. O SO₂ dissolvido é oxidado para íon sulfato (SO₄²⁻) por quantidades traço de agentes oxidantes bem conhecidos, como peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e ozônio (O₃), que estão presentes nas gotas transportadas no ar. De fato, essas reações constituem a principal via de oxidação para o SO₂, exceto sob condições de céu claro, quando predomina o mecanismo em fase gasosa homogênea (BAIRD, 2002).

As partículas do aerossol de sulfato exibem diâmetro menor que $10\mu\text{m}$, sendo perigosas para a saúde, pois penetram profundamente nos pulmões, causando e agravando problemas respiratórios. Além disso, o aerossol de sulfato provoca degradação de visibilidade, como resultado do fenômeno da dispersão da luz. A química atmosférica do SO_2 tem um papel importante, não só na formação de PM_{10} (material particulado $< 10\ \mu\text{m}$), como também na formação de partículas finas ($< 2,5\ \mu\text{m}$). Essencialmente, a maior parte do sulfato particulado tem diâmetro menor que $2,5\ \mu\text{m}$, contribuindo com mais da metade do material particulado fino presente em áreas urbanas (MARTINS E ANDRADE, 2002).

2.4 Aerossóis na estratosfera

Conforme Hobbs (2000), as concentrações de núcleos de Aitken (partículas finas) mostram variações consideráveis na baixa estratosfera, apesar de decrescerem com a altura. Em contraste, aerossóis com raios com aproximadamente $0,1$ a $2\ \mu\text{m}$ têm concentrações máximas em altitudes de ~ 17 a $20\ \text{km}$. Como estes aerossóis são compostos de aproximadamente 75% de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e cerca de 25% de água (H_2O), a região com concentração máxima de sulfato na baixa estratosfera é chamada camada de aerossol estratosférico (Figura 2.2), ou camada de Junge, que foi quem a descobriu no final dos anos 1950.

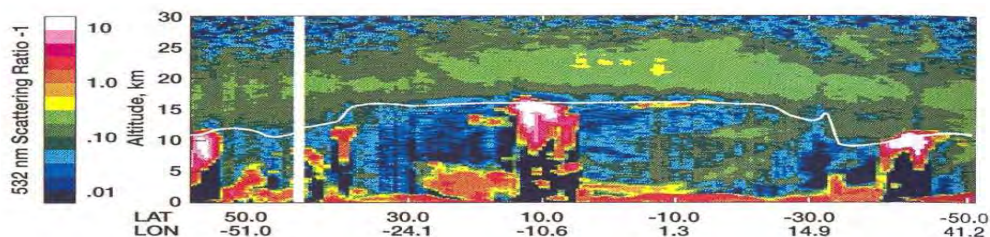


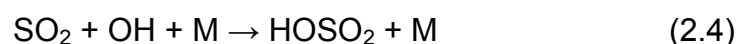
Figura 2.2 – Distribuição horizontal e vertical do aerossol estratosférico em 17 de setembro de 1994. As alturas da tropopausa estão indicadas pela linha branca.

Fonte: Brasseur et al. (1999).

Aerossóis de sulfato sempre são encontrados na estratosfera. Baixas concentrações de *background* surgem devido ao transporte na troposfera de compostos naturais e antropogênicos que contêm enxofre. Ocasionalmente concentrações muito maiores surgem de erupções vulcânicas, resultando em um resfriamento temporário do sistema terrestre (ROBOCK, 2000), desaparecendo quando o aerossol é removido da atmosfera (RASCH et al., 2008). Como exemplo pode-se citar a erupção do Pinatubo (15,13°N, 120,35°E) em 1991: três meses após a erupção nas Filipinas, pesquisadores perceberam que as regiões estratosféricas nas latitudes próximas ao Monte Pinatubo tinham aquecido entre 2.5-3.0°C devido ao aumento das concentrações dos aerossóis (absorção), e em seguida, houve o resfriamento temporário. A Figura 2.3 mostra os efeitos globais na profundidade ótica estratosférica observada pelo SAGE II antes e depois da erupção do Pinatubo (Junho-Julho 1991). O aerossol estratosférico que permaneceu suspenso após alguns meses formou-se pela oxidação de 30 milhões de toneladas de SO₂ que o vulcão lançou violentamente sobre as partes mais baixas dessa região; o aerossol permaneceu neste local por vários anos e durante esse tempo ele refletiu de maneira eficiente a luz solar de volta para o espaço.

Uma característica peculiar do aerossol estratosférico é seu longo tempo de vida, devido à ausência de transporte descendente e de processos de remoção por precipitação. A estabilidade da estratosfera permite que os processos de transporte misturem material particulado longitudinalmente, enquanto o mantém na “camada” em que foi formado ou injetado (BRASSEUR et al., 1999).

Os aerossóis de sulfato estratosféricos são produzidos principalmente pela oxidação de SO₂ em vapor de H₂SO₄ na estratosfera:



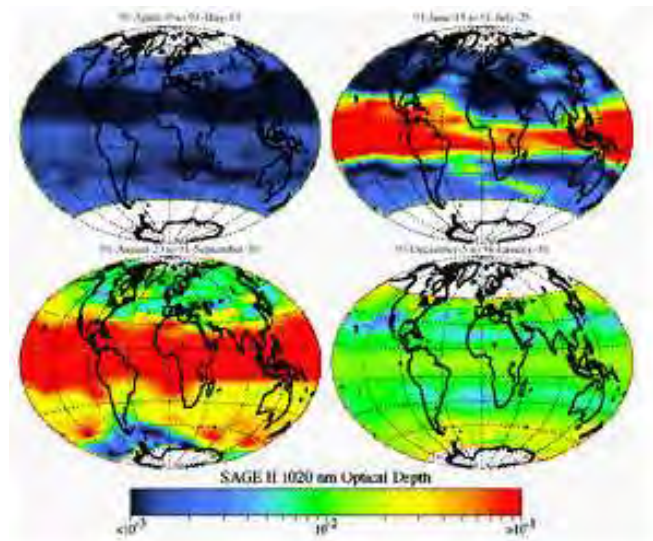


Figura 2.3 – Efeitos globais da profundidade óptica do aerossol proveniente da erupção do Monte Pinatubo.

Fonte: <http://www-sage2.larc.nasa.gov/Introduction.html>.

Ou



E então



A conversão de H_2SO_4 de vapor para líquido pode ocorrer através de dois mecanismos principais:

- A combinação de moléculas de H_2SO_4 e H_2O (nucleação bimolecular homogênea), e/ou a combinação de H_2SO_4 , H_2O e HNO_3 para formação de novas gotas, principalmente de ácido sulfúrico (nucleação heteromolecular homogênea)
- Condensação em vapor de H_2SO_4 , H_2O e HNO_3 nas superfícies de partículas preexistentes com raio maior que $0,15 \mu\text{m}$ (nucleação heteromolecular heterogênea)

O segundo mecanismo é a rota mais provável na estratosfera. A estratosfera tropical é provavelmente a região principal onde este processo ocorre, e os aerossóis são então transportados para as latitudes maiores pelos movimentos atmosféricos de larga escala.

O aerossol estratosférico é composto de uma solução aquosa de 60-80% de ácido sulfúrico com temperaturas de -80 até -45°C, respectivamente. Quando a atividade vulcânica é pequena, acredita-se que a fonte principal de compostos gasosos de enxofre é o transporte de sulfeto de carbonila (COS) e SO₂ através da tropopausa (HOBBS, 2000). O COS é quimicamente inerte e insolúvel em água e tem um longo tempo de vida troposférico. Difunde-se na estratosfera onde se dissocia através da radiação solar ultravioleta para finalmente formar ácido sulfúrico, o componente principal do aerossol estratosférico natural. Outras espécies sulfurosas emitidas na superfície, por exemplo, SO₂, DMS e CS₂, não persistem tempo o suficiente na troposfera para serem transportadas para a estratosfera (SEINFELD E PANDIS, 1998). O COS não reage facilmente com o OH e isso explica seu tempo de vida longo na troposfera. Ele é finalmente transportado para a estratosfera, onde é oxidado por átomos de O e dissociado por radiação UV de onda curta; os produtos são oxidados para formar CO₂ e H₂SO₄ (BRASSEUR et al., 1999):



O aumento da camada de sulfato por erupções vulcânicas pode causar a depleção no ozônio estratosférico. Isto acontece porque as gotas de H₂SO₄

agem na modificação da distribuição de radicais livres ativos. Tilmes et al. (2008) avaliaram que no inverno de 1991-1992 houve perda química significativa de ozônio como resultado do aumento de aerossóis de sulfato na estratosfera inferior depois da erupção do Monte Pinatubo em junho de 1991. Medidas de satélite revelaram um aumento de 1,4% na radiação solar refletida da atmosfera por vários meses depois da erupção. Também foi verificada uma diminuição de ~3°C na temperatura estratosférica em baixas latitudes. Como a erupção do Pinatubo causou enorme perturbação, seus efeitos químicos continuaram por pelo menos três anos (HOBBS, 2000).

2.5 Vulcões e SO₂

Segundo Eisinger e Burrows (1998), vulcões são uma fonte importante de gases para a atmosfera. A natureza de suas emissões é esporádica e intermitente e freqüentemente ocorre em regiões não-habitadas.

Por muitos anos pensou-se que a maior contribuição dos vulcões ao efeito de sombreamento era através das partículas de poeira suspensas na atmosfera superior, que bloqueariam a radiação solar. Entretanto, estas idéias mudaram em 1982, depois da erupção do vulcão mexicano El Chichón. Apesar da erupção do Monte Santa Helena em 1980 ter diminuído as temperaturas globais em 0,1°C, a erupção muito menor do El Chichón diminuiu as temperaturas de três a cinco vezes mais. A explosão do Monte Santa Helena nos EUA emitiu uma grande quantidade de cinzas na estratosfera, mas a erupção do El Chichón emitiu um volume muito maior de gases ricos em enxofre (40 vezes mais). O volume de fragmentos piroclásticos (rochas vulcânicas ou gotas de lava solidificada formadas por explosão violenta) emitidos em uma explosão não é o melhor critério para medir seus efeitos na atmosfera; a quantidade de gases ricos em enxofre parece ser mais importante. O enxofre se combina com vapor d'água na estratosfera para formar nuvens densas de pequenas gotas de ácido sulfúrico. Estas gotas levam vários anos para se depositar e são capazes de diminuir as

temperaturas troposféricas porque absorvem radiação solar e a espalham de volta para o espaço (WMO, 2008), fazendo com que a radiação solar diminua em superfície.

Cerca de 1-2% de uma erupção vulcânica é composta de SO₂. As partículas grandes injetadas na atmosfera têm um tempo de residência mais curto, mas as partículas pequenas podem ser transportadas globalmente, particularmente se alcançarem altitudes mais elevadas, tendo assim tempo de residência mais longo do que o sulfato antropogênico. Os cálculos com modelos globais de clima sugerem que o efeito radioativo do sulfato vulcânico é ligeiramente maior do que do sulfato antropogênico, mesmo que as fontes de SO₂ antropogênicas sejam cinco vezes maiores (WALLACE E HOBBS, 2006).

Sahai et al. (1997), em estudo sobre os efeitos da erupção do Pinatubo sobre Cuiabá, utilizando as medidas do espectrofotômetro Brewer, mostraram que aproximadamente duas semanas depois da erupção houve um aumento na camada total de SO₂, de cerca de 1 UD antes da erupção, para 6 UD, com níveis altos por cerca de dois meses, voltando posteriormente ao nível anterior à erupção. Este aumento também esteve relacionado com a diminuição na coluna total de ozônio.

2.6 Distribuição vertical do SO₂

Cappelani e Bieli (1994) afirmam que o SO₂ na coluna vertical de ar está concentrado na baixa troposfera, principalmente aprisionado na camada de mistura, como pode ser visto na Figura 2.4. Isto pode ser confirmado através de trabalho de Inomata et al. (2006), que mostraram que considerando-se o tempo de vida para o SO₂ e a escala de tempo para o transporte vertical de uma massa de ar, o gradiente vertical do SO₂ tem diminuição na troposfera livre, resultado este verificado através de medições feitas por uma aeronave.

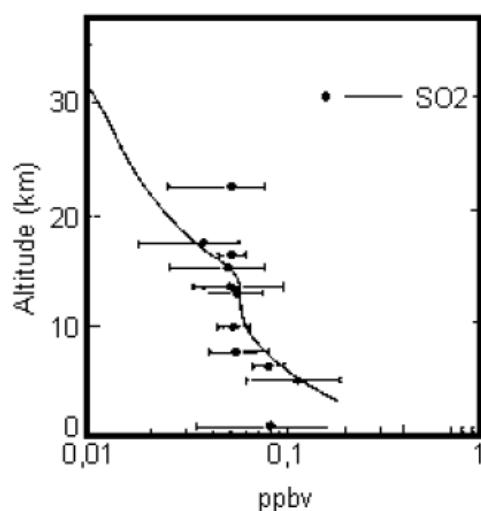


Figura 2.4 – Perfil atmosférico típico para o SO₂. Linha e pontos correspondem a trabalhos de diferentes autores.

Fonte: Modificada de Warneck (1988) apud Silva (2002).

De Backer e De Muer (1991) perceberam que a espessura reduzida de SO₂ em Uccle (Bélgica), calculada através de medidas com um espectrofotômetro Brewer, mostrou uma diminuição de $-0,240 \pm 0,021$ matm-cm (ou -8,9%) por ano para o período entre Janeiro de 1984 e Março de 1991 (1 matm-cm = 1 UD). Isto estava em concordância com as medições locais de densidade de SO₂ próximo ao solo no mesmo local ($-2,2 \pm 0,5 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ou -8,7% por ano no mesmo período de tempo). Ocasionalmente, quantidades maiores de SO₂ na estratosfera resultantes de erupções vulcânicas podem ser observadas. Entretanto, as conclusões apresentadas no trabalho destes autores mostram que, em geral, quase todo o SO₂ na vertical é encontrado na baixa troposfera, já que a densidade próxima ao solo foi proporcional à redução da espessura da camada de SO₂.

Segundo Inomata et al. (2006), considerando que a fonte dominante de SO₂ é a emissão antropogênica, as diferenças na distribuição vertical deste gás podem ser explicadas pelas diferenças nas taxas de oxidação e na origem das massas de ar. Remoção de SO₂ por processos nas nuvens ou oxidação por processos heterogêneos possivelmente contribuem para a diferença nestas

distribuições verticais. Como a superfície é a região principal onde os gases de enxofre originam-se, encontrar estes gases na troposfera livre pode indicar transporte ascendente de massas de ar da camada limite. Além disso, a diferença nos perfis verticais destes gases seria devida à diferença nos tempos de vida e força da emissão próxima à superfície.

2.7 Absorção de radiação solar

Aerossóis de sulfato, formados principalmente a partir do SO_2 , não absorvem luz solar, uma vez que nenhum dos seus constituintes (água, ácido sulfúrico e sais de amônio) absorve luz na região do espectro visível ou ultravioleta (Figura 2.5). Apenas se os aerossóis de sulfato incorporarem alguma fuligem, como ocorre em algumas áreas urbanas, será significativa a absorção de luz solar por essas partículas. Os aerossóis de sulfato não são particularmente efetivos para aprisionar as emissões de infravermelho térmico refletidas e, dessa forma, não intensificam o efeito estufa.

As partículas de aerossol de sulfato antropogênico têm dois papéis potenciais no clima radiativo terrestre. No ar sem nuvens, as partículas de aerossol de sulfato espalham a luz solar; parte delas é perdida para o espaço, assim reduzindo a irradiância solar no solo. As mesmas partículas podem agir como núcleos de condensação de nuvens, cuja concentração é um importante determinante do albedo das nuvens. Este efeito de albedo, por sua vez, também influencia a radiação solar de onda curta incidente (CHARLSON et al., 1991).

Kaufmann et al. (2011) mostram os efeitos da emissão de enxofre antropogênico sobre a forçante radiativa terrestre (Figura 2.6). Neste estudo, os pesquisadores sugerem que as emissões de gases que contém enxofre, particularmente SO_2 , têm o efeito de mascarar o chamado aquecimento global, por conta de suas características de bloqueio de radiação solar.

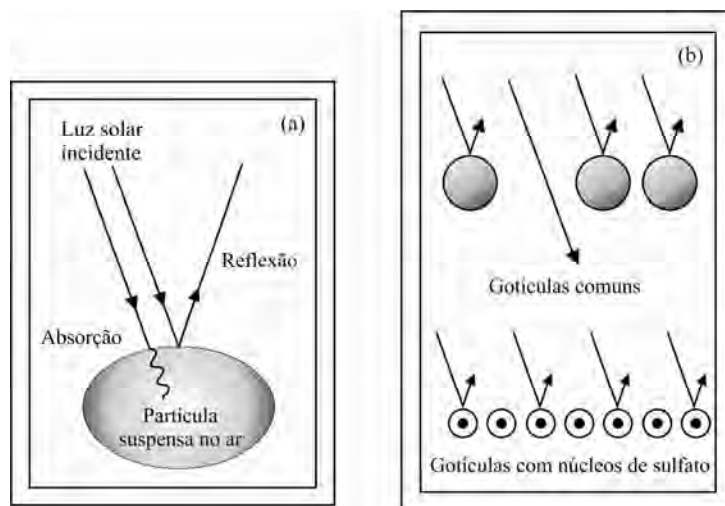


Figura 2.5 - Interação da luz solar com partículas suspensas na atmosfera. (a) Modo de interação. (b) Ilustração do efeito indireto do aumento de reflexão produzido por pequenas gotículas de água com núcleos de sulfato comparado com as gotículas maiores possuindo o mesmo volume total. Fonte: Adaptada de Baird, 2002.

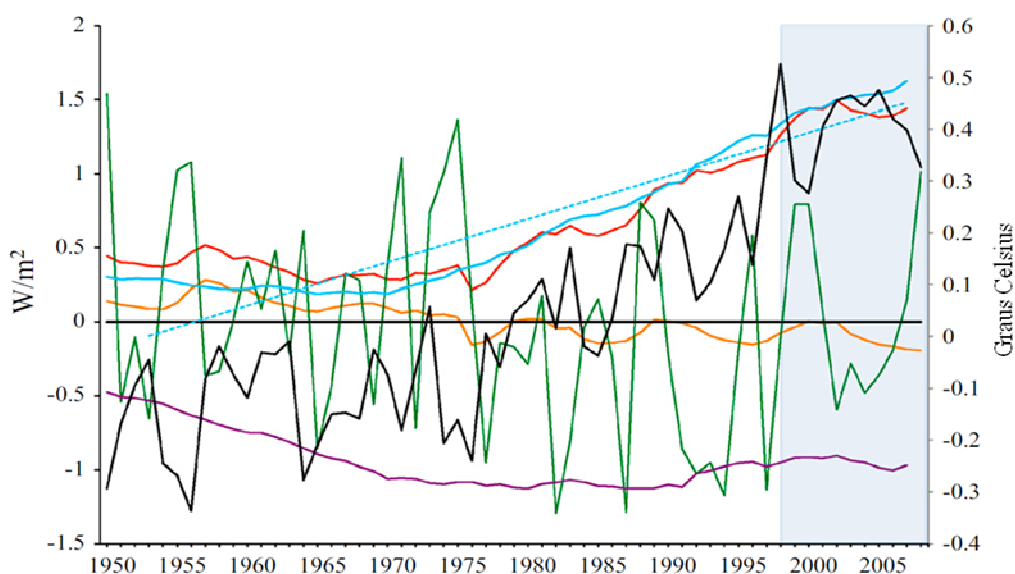


Figura 2.6 - Forçante radiativa de emissões antropogênicas de enxofre (linha roxa), forçante antropogênica líquida (linha azul), estimativa linear da forçante antropogênica líquida (linha tracejada azul), forçante radiativa total (linha vermelha), forçante radiativa da insolação (linha laranja), e temperatura observada (linha preta), Índice de Oscilação Sul (linha verde). Fonte: adaptada de Kaufmann et al., 2011.

2.8 Fotoquímica do SO₂

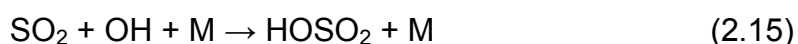
O SO₂ absorve luz fortemente até 320 nm, com uma absorção muito mais fraca de 340 a 400 nm. O SO₂ pode ser dissociado para SO+O apenas em comprimentos de onda abaixo de 218 nm. Sendo assim, a fotodissociação não ocorre na troposfera, onde apenas comprimentos de onda de 290nm ou acima estão presentes. (FINLAYSON-PITTS E PITTS, 2000)

De acordo com Seinfeld e Pandis (2006), de uma perspectiva termodinâmica, o dióxido de enxofre tem uma forte tendência a reagir com o oxigênio do ar, pela reação:

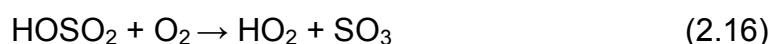


A taxa desta reação é tão lenta em condições livres de catalisadores na fase gasosa que pode ser totalmente ignorada como fonte de SO₃ atmosférico.

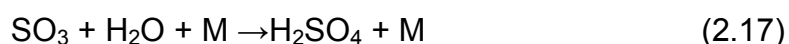
O dióxido de enxofre reage em condições troposféricas em processos tanto em fase aquosa como gasosa, e também é removido fisicamente por deposição seca ou úmida. Com relação à reação em fase gasosa, a reação com o radical OH é a dominante:



Seguido pela regeneração do radical HO₂



O trióxido de enxofre, na presença do vapor d'água, é convertido rapidamente em ácido sulfúrico:



O tempo de vida do SO₂ baseado na reação com o radical OH, em níveis atmosféricos típicos de OH, é de aproximadamente uma semana. O SO₂ é um dos gases que é removido com eficiência razoável da atmosfera por deposição

seca. A uma velocidade de deposição seca de aproximadamente 1 cm.s^{-1} , o tempo de vida do SO_2 por deposição seca em uma camada limite de 1 km é de aproximadamente um dia. Quando há a presença de nuvens, a remoção do SO_2 pode ser ainda mais rápida do que o tempo atribuído à deposição seca.

2.9 Técnicas de medida do SO_2 atmosférico.

O SO_2 atmosférico pode ser medido utilizando várias técnicas. Estas incluem cromatografia gasosa com detector fotométrico de chama (FPD) – limite de detecção – DL – do inglês *detection limit* (DL) = 0.1-0.3ppb; fluorescência ultravioleta (DL<0.3ppt); espectrometria por absorção óptica diferencial (DOAS) – DL = 10-100ppt), laser de diodo sintonizável para espectroscopia (TDLS) – DL = 0.5ppb; e espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) – DL = 25ppb, caindo para 0,01ppb com concentração usando matrizes isoladas. Espectrometria de massa por ionização química (CIMS) também tem sido utilizada para medir SO_2 na troposfera DL = 1ppb) (SALCEDO et al., 2004). Medidas de SO_2 através de sensoriamento remoto também foram feitas do espaço usando o OMI/TOMS (Ozone Monitoring Instrument / Total Ozone Mapping Spectrometer), GOME (Global Ozone Monitoring Experiment), SCIAMACHY (SCanning Imaging Absorption SpectroMeter for Atmospheric CHartography) e AIRS (Atmospheric Infrared Sounders), mas estas medidas estão principalmente restritas a erupções vulcânicas ou poluição em larga escala (WANG et al., 2006).

O instrumento utilizado para as medições mostradas neste trabalho foi o espectrofotômetro Brewer, que será descrito no próximo capítulo.

2.10 Uso de satélites para medida de SO_2

A importância da qualidade das observações de SO_2 feitas por satélite e sua relação com fontes de superfície vem sendo tratada por vários estudos. Na última década, houve o desenvolvimento de espectrômetros em satélite com precisão cada vez maior, com o uso dos sensores GOME (Global Ozone Monitoring Experiment) (EISINGER E BURROWS, 1998), SCIAMACHY

(Scanning Imaging Absorption Spectrometer for Atmospheric Chartography) e OMI (Ozone Measurement Instrument) (KROTKOV et al, 2008). As colunas totais de SO₂ obtidas por medidas de satélite podem ser avaliadas usando medidas do perfil de SO₂ feitas com aviões e medidas de coluna total de instrumentos em superfície, como o espectrofotômetro Brewer, mas embora as medidas com aviões sejam precisas, elas são mais esparsas, e é necessário extrapolar abaixo da menor altitude de medida (SPINEI et al., 2010).

Ainda que as medidas de satélite sejam bastante úteis quando as colunas totais são mais elevadas, como é o caso de erupções vulcânicas, o nível de ruído de cerca de 4-6 UD na coluna vertical é muito alto para medir quantidades de SO₂ de *background* ou a maior parte do SO₂ antropogênico. A sensibilidade dos instrumentos vem aumentando, mas os sensores precisam de muitos dias para obter uma cobertura global, e com isso pode-se perder eventos de poluição com tempo de vida mais curto (KROTKOV et al., 2006).

A avaliação da qualidade dos dados de satélite é difícil porque existem muito poucos dados de validação disponíveis. De acordo com KROTKOV et al. (2006), os erros associados não serão necessariamente distribuídos aleatoriamente, mas irão aumentar com altas quantidades de ozônio, e na presença de nuvens e grandes quantidades de aerossóis. Por exemplo, com nuvens de grande desenvolvimento, o erro pode chegar a 1 UD. Como o espectrofotômetro Brewer faz estas medidas de SO₂ rotineiramente, o seu uso é então de grande vantagem para estas avaliações e posteriores calibrações.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Espectrofotômetro Brewer

O espectrofotômetro Brewer é um instrumento de superfície, que efetua medidas da radiação solar, permitindo inferir a coluna total dos seguintes gases atmosféricos: ozônio (O_3), dióxido de enxofre (SO_2) e dióxido de nitrogênio (NO_2). Pode-se medir também a radiação solar global na banda de ultravioleta do tipo B (UVB). Este instrumento utiliza a unidade Dobson para expressar as colunas totais de O_3 , NO_2 e SO_2 .

O sistema Brewer é formado por um espectrofotômetro e por um sistema de rastreamento do Sol, acoplados a um microcomputador que controla o funcionamento do espectrofotômetro e reduz/armazena os dados. O equipamento é totalmente automatizado; os cinco comprimentos de operação do Brewer estão localizados na faixa ultravioleta do espectro de absorção de O_3 e SO_2 , os quais têm uma absorção forte e variável nesta região: 306,3; 310,0; 313,5; 316,8; 320 nm (PINHEIRO, 2003).

A medição da coluna total de um gás atmosférico efetuada por um instrumento instalado na superfície terrestre baseia-se no princípio da absorção da radiação incidente por uma quantidade de matéria. Métodos baseados na superfície utilizam-se de medidas de radiância de uma fonte de luz externa, como o Sol ou a Lua, após a radiação ter sofrido extinção, como resultado da absorção atmosférica, espalhamento molecular e espalhamento por partículas (aerossóis), todos dependentes do comprimento de onda. Medidas de satélite, por outro lado, podem ser baseadas na extinção de radiação ascendente, cuja fonte é tanto radiação solar refletida ou radiação infravermelha emitida do sistema Terra-atmosfera (WHITTEN E PRASAD, 1985).

O espectrofotômetro é formado por um monocromador e um detector para observar e medir um espectro de radiação. Trabalha em uma ampla faixa espectral, que é selecionada com o auxílio de um monocromador. Este é

essencialmente constituído de um elemento de dispersão e dispositivos para controle da largura da faixa de comprimentos de onda desejados. A fonte de energia a ser analisada deve fornecer um espectro contínuo. Os elementos de dispersão podem ser prismas de vidro ou quartzo e redes de difração. No caso do espectrofotômetro Brewer, a fonte de energia é o Sol e o meio atenuador é a coluna atmosférica acima do instrumento.

Uma porção da energia radiante emitida pela fonte passa por uma fenda de entrada e vai incidir sobre o elemento de dispersão. A radiação é dispersa, dando um espectro contínuo dentro dos limites correspondentes à fonte utilizada. Por meio de uma fenda de saída, pode-se isolar uma faixa mais ou menos estreita da radiação. O comprimento de onda médio da faixa que atravessa a fenda de saída é controlado mediante a variação da posição do prisma ou da rede de difração.

A largura da banda isolada no monocromador depende, em parte, das larguras das fendas de entrada e saída. Quanto mais estreitas, mais limitada será a faixa espectral isolada, mas isso diminui a intensidade da radiação. Na construção de um espectrofotômetro devem ser conciliadas uma intensa radiação e uma estreita faixa de comprimento de onda.

O espectrofotômetro Brewer é projetado para medir a intensidade da atenuação da radiação solar ultravioleta incidente em cinco comprimentos de onda, de 306 a 320 nm, no espectro de absorção do O_3 e SO_2 atmosféricos. Uma modificação efetuada posteriormente permite ao equipamento operar na faixa do visível e, assim, utilizando absorção diferencial, desenvolver a análise do NO_2 atmosférico em cinco comprimentos de onda de 430 a 454 nm. O Brewer mede também a intensidade da radiação UVB global incidente na superfície.

A luz entra através de uma janela inclinada de quartzo. O feixe incidente é direcionado através da parte óptica por um prisma diretor, que pode ser girado para selecionar luz tanto de céu zênite (Zenith Sky – ZS), direto ao Sol (Direct

Sun - DS) ou das lâmpadas de calibração. Uma lâmpada de mercúrio fornece uma fonte padrão para calibração em termos do comprimento de onda do espectrofotômetro; uma lâmpada halógena fornece uma fonte de luz bem regulada para monitorar a resposta espectral relativa do espectrômetro.

Uma grade espectrométrica dispersa a luz ultravioleta para um plano focal; seis (6) fendas de saída estão posicionadas ao longo do plano focal nos comprimentos de onda de operação, sendo que uma delas é utilizada somente para a calibração do micrômetro através da lâmpada de mercúrio (teste HG). Os cinco comprimentos de onda usados para a obtenção da coluna total são: para O₃ e SO₂ – 306,3; 310,1; 313,5; 316,8; 320,1 nm e para NO₂ – 431,4; 437,3; 442,8; 448,1; 453,2 nm (SCI-TEC, 1999).

O comprimento de onda de saída é ajustado pela rotação da grade com um motor de passo que direciona um micrômetro.

A fenda de saída plana é envolvida por uma máscara cilíndrica que expõe só um comprimento de onda por vez. A máscara é posicionada por motor de passo.

A luz que passa através da fenda de saída é coletada no cátodo de um fotomultiplicador; o pulso de fótons é amplificado, discriminado e dividido antes de ser transmitido para um contador. A contagem de fótons resultante é registrada em um dos cinco canais de comprimento de onda.

A Figura 3.1 apresenta o esquema óptico do caminho do feixe de radiação dentro do espectrofotômetro, onde se observa a grade de difração, a máscara da fenda de saída, os filtros e lentes, e o tubo fotomultiplicador. Pode-se também observar a dupla possibilidade de entrada do feixe, através da janela de visualização (para medidas DS e ZS) ou através do domo de UVB (apenas para medidas de radiação UVB).

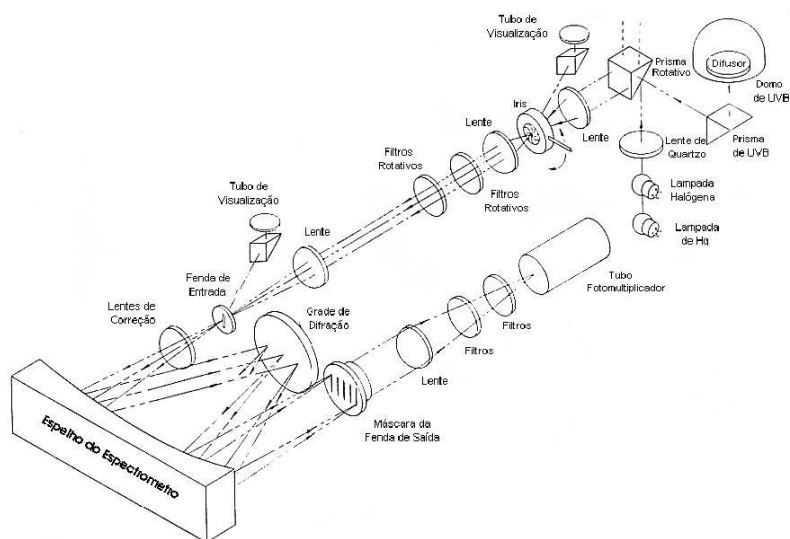


Figura 3.1 - Esquema do caminho óptico do feixe de radiação dentro do Brewer.

Fonte: Modificada de SCI-TEC (1991) apud Pinheiro, 2003.

As técnicas utilizadas pelo espectrofotômetro Brewer para a medida da coluna total de O_3 , SO_2 e NO_2 são as seguintes (SCI-TEC, 1999, apud PINHEIRO, 2003):

- a) DS (Direto ao Sol): o direcionamento do prisma é feito captando-se o feixe solar direto como fonte de radiação, ou seja, apontando diretamente para o Sol. Cinco conjuntos de 20 ciclos da máscara (cada 20 ciclos formam uma observação) são medidos. Os dados das intensidades obtidas em cada um dos cinco comprimentos de onda e da contagem no escuro (contagens efetuadas sem a entrada de luz) são gravados para cada uma das cinco observações. A cada observação o instrumento é reposicionado, através da atualização de suas posições de zênite e azimute. Após cada observação, O_3 e SO_2 ou NO_2 são calculados. Em um dia claro, podem ser realizadas cerca de 40 medidas. Depois das cinco observações, a média delas é calculada, sendo válida se o desvio padrão da média de O_3 for menor ou igual a 2,5 UD (para O_3/SO_2) ou se o desvio padrão da média de NO_2 for menor ou igual a 0,2 UD (para NO_2). Estes desvios padrões são usados como método para descarte de medidas de baixa qualidade, que mostrem

grande variabilidade devido a nuvens ou outros fatores. Em todas as observações, a média e o desvio padrão da medida são gravadas no arquivo de base de dados do dia (mesmo as que não são consideradas válidas, com desvios padrão altos). As medidas não válidas não são consideradas no cálculo das médias diárias, que é efetuado no fim de cada dia. Uma medida completa de DS dura cerca de três minutos. As medidas são efetuadas dentro de um intervalo de massa de ar (relacionada com a secante do ângulo solar de zênite) de 1,0 a 3,0. Medidas feitas neste intervalo de operação de massa de ar não são afetadas por uma possível dependência instrumental, quando o ângulo de elevação solar é baixo (altos ângulos de zênite solar) o que pode causar erros (Kerr e McElroy, 1995, apud Pinheiro, 2003).

- b) ZS (Céu Zênite): o direcionamento do prisma é feito para o ângulo de zênite de 0° (noventa graus com o solo), captando principalmente a radiação difusa. Sete conjuntos de 20 ciclos da máscara são observados. Os dados das intensidades obtidas em cada um dos cinco comprimentos de onda e da contagem no escuro são gravados para cada uma das sete observações. Após cada observação, as colunas totais de O_3 e SO_2 ou NO_2 são calculadas. Depois das sete observações serem feitas, a média delas é calculada e os dados são gravados no arquivo B, da mesma forma que para DS. Para que uma medida ZS seja válida, os valores dos desvios padrões são os mesmos que para DS. Uma medida completa de ZS dura cerca de cinco minutos.

3.2 Coluna total – Unidades Dobson

A quantidade total de O_3 atmosférico em qualquer local é expressa em termos de Unidades Dobson (UD); esta unidade é equivalente à espessura de 0,01mm (0,001cm) de O_3 puro, com a densidade que ele possuiria se estivesse submetido à pressão do nível do mar (1atm) e a $0^\circ C$ de temperatura. Alguns autores utilizam miliatmosferas centímetro (matm cm), em lugar do equivalente em unidades Dobson, para expressar a unidade de quantidade de O_3

estratosférico; 1 matm cm = 1 UD (Baird, 2002). Uma Unidade Dobson contém $2,69 \cdot 10^{16}$ moléculas de O_3 , numa coluna de base unitária de área 1cm^2 . O espectrofotômetro Brewer utiliza a unidade Dobson também para indicar a coluna total dos gases SO_2 e NO_2 .

3.3 Coleta de dados

O Laboratório Associado de Biogeoquímica Ambiental e Gases de Efeito Estufa (antigo Laboratório de Ozônio) pertencente ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais possui uma rede de Espectrofotômetros Brewer instalados na América do Sul (Figura 3.8) em vários pontos de observações fazendo medidas contínuas, ou utilizados para estudos específicos de curta duração. O banco de dados gerado a partir desta rede possui medidas contínuas e longas séries temporais, embora não se tenha trabalhado com o banco de dados completo neste estudo. Esta série de dados, extensa e em várias latitudes, é única em todo o Hemisfério Sul. Os dados de SO_2 a serem analisados neste estudo foram coletados nos seguintes locais:

Tabela 3.1 – Localização dos Espectrofotômetros Brewer do INPE

Estação	Latitude	Longitude	Período de dados
Natal	05°47'S	35°13'W	1997-2001 e 2004-2008
Cuiabá	15°30'S	56°00'W	2004-2007
Cachoeira Paulista	22°39'S	45°00'W	1997-2006
São Paulo	23°32'S	46°37'W	05/2006 a 12/2006
Cubatão	23°53'S	46°25'W	04/2007 a 08/2007
São José dos Campos	23°7'S	45°52'W	08/2005 a 02/2006
Santa Maria	29°26'S	53°49'W	1997- 1999 e 2002-2007
Punta Arenas	53°10'S	70°54'W	1997-2000
Ferraz	62°05'S	58°23'W	2003-2008

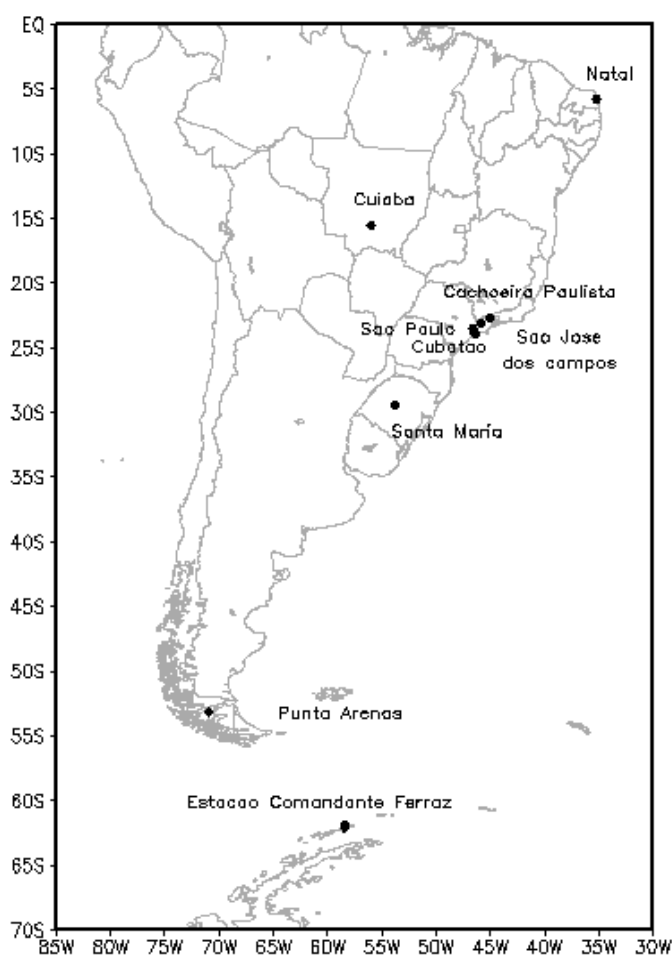


Figura 3.2 – Localização dos espectrofotômetros Brewer da rede pertencente ao INPE.

3.4 Tratamento dos dados

Os dados coletados pelo Brewer precisam ser validados antes de serem utilizados na pesquisa. Isto foi feito utilizando o algoritmo desenvolvido por Pinheiro (2003). Este algoritmo foi desenvolvido em linguagem C para o tratamento dos dados coletados pelo Brewer; com ele são processados os dados dos arquivos gerados pelo instrumento, calculando as colunas totais de ozônio, dióxido de enxofre e dióxido de nitrogênio, entre outros cálculos não utilizados por esta pesquisa (PINHEIRO, 2003).

Foram feitas alterações neste algoritmo (Apêndice A), conforme sugerido por Savastiouk (2005). Anteriormente, utilizava-se um conjunto universal de coeficientes para a compensação do espalhamento Rayleigh (espalhamento pelas moléculas de ar) para todos os equipamentos. Inicialmente, para um Brewer qualquer, eram utilizados os coeficientes padrão de Rayleigh (4870, 4620, 4410, 4220, 4040). A mudança feita abrangeu a alteração destes coeficientes, usados em todos os Brewers do mundo, para os novos coeficientes, 5095, 4834, 4609, 4407, 4221, para os Brewers utilizados pelo INPE. Com estas alterações, consegue-se uma maior precisão nas colunas totais de O₃ e SO₂ medidas pelo equipamento, proporcionando uma melhor avaliação da física envolvida nas medidas direto ao Sol, levando em consideração cada instrumento individualmente.

No algoritmo padrão, são utilizadas constantes (R5 e R6) de cada instrumento no cálculo para O₃ e SO₂, além dos coeficientes ETCO₃ e ETCSO₂, estabelecidos durante a calibração do equipamento. Primeiro, a coluna total de ozônio (X_{O₃}) é calculada pela expressão:

$$X_{O_3} = \frac{R6 + Rel - ETCO_3}{\alpha m_{O_3}} \quad (3.1)$$

Onde Rel é o coeficiente Rayleigh já corrigido para a pressão atmosférica local, α é o coeficiente de absorção de ozônio e m_{O_3} é a massa de ar. Então, este valor é usado para calcular SO₂

$$X_{SO_2} = \frac{R5 + Rel - ETCSO_2 - X_{O_3} \alpha' m_{O_3}}{\alpha' \beta m_{O_3}} \quad (3.2)$$

Onde α' é o efeito do ozônio no SO₂ e β é o coeficiente de absorção de SO₂. Antes dos ajustes propostos neste trabalho, era comum obter muitos valores de coluna total negativos para SO₂. Isto indicava uma coluna total muito baixa, e tornava difícil a sua interpretação física. Após a aplicação da metodologia proposta neste trabalho, apenas as medidas de coluna total de SO₂ acima de zero são consideradas, o que permite um cálculo mais preciso da coluna total média diária e uma visualização mais real das colunas totais de SO₂, fazendo com que as médias diárias não sofram influência dos valores negativos.

Depois de ter os dados calculados, foi feita uma verificação dos testes SL, analisando possíveis erros instrumentais. Este teste avalia a estabilidade do instrumento, através da medição da intensidade de uma lâmpada halógena interna como fonte de luz. Caso houvesse erro instrumental, este dado era descartado.

Na Figura 3.3 é possível ver um exemplo de como seriam os dados caso fosse utilizado o algoritmo sem as alterações propostas. Para o caso da cidade de Santa Maria, cerca de 62% dos dados seriam negativos. Utilizando-se a metodologia proposta neste estudo, desprezando as medidas negativas de SO_2 , há um ganho de cerca de 50% na quantidade de dias com medidas válidas.

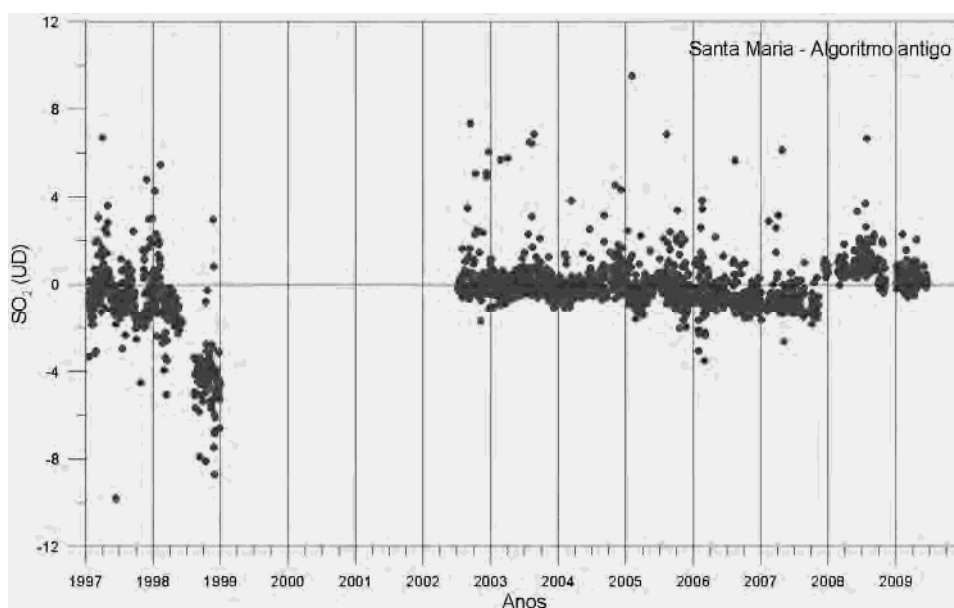


Figura 3.3 - Colunas totais médias diárias de SO_2 para a cidade de Santa Maria – RS – algoritmo antigo.

3.4.1 Análise estatística

A análise feita para este trabalho engloba uma avaliação geral da série total para cada local avaliado, incluindo a série temporal total, a série temporal com médias mensais, uma avaliação do comportamento da coluna total do SO_2 ao

longo do ano, e finalmente o perfil semanal médio para cada localidade. Posteriormente, estes locais foram comparados para determinar as principais diferenças entre eles. Quando disponível, foram feitas correlações com a normal climatológica da precipitação fornecida pelo Instituto Nacional de Meteorologia (INMET, 2009), exceto para Cachoeira Paulista, onde foram usados dados fornecidos pelo CPTEC.

Inicialmente foi feito o teste de normalidade de Kolmogorov-Smirnov. Para os dados que apresentaram distribuição normal, a comparação entre grupos (anos, meses, dias da semana) foi feita usando-se o teste t de Student quando se tratava de dois grupos e o teste ANOVA para a comparação entre médias de mais de dois grupos; havendo diferença significativa entre mais de dois grupos, foi feito o teste de Tukey para verificar entre quais grupos esta diferença era significativa. Os dados que não apresentaram distribuição normal tiveram a comparação entre suas distribuições feitas através do teste não paramétrico de Mann-Whitney para dois grupos e o teste de Kruskal-Wallis quando se tratava de mais de dois grupos. A associação entre variáveis foi medida através do coeficiente de correlação. Para todos os testes foi adotado o nível de significância de 5% (0,05). Estes testes estão descritos no Apêndice B.

3.5 Descrição dos locais de medida

3.5.1 Santa Maria – São Martinho da Serra

A cidade de Santa Maria está localizada na região central do Rio Grande do Sul, com uma população de cerca de 262 mil habitantes em uma área de 1788 km² (IBGE, 2010). Foram utilizados os dados coletados entre 23 de maio de 1992 e 19 de junho de 2009, com os Brewers #081, #056 e #167. O intervalo sem dados entre 1999 e 2002 está relacionado a problemas de calibração e troca de equipamento. De acordo com Rocha e Figueiró (2010), em Santa Maria a principal contribuição com relação à poluição do ar está relacionada

com o tráfego de veículos, o que não afeta diretamente o equipamento, que está instalado no Observatório Espacial do Sul em São Martinho da Serra (29°44'S, 53°82'W), distante 50km do centro de Santa Maria.

3.5.2 Natal

Natal – RN (05°47'S, 35°13'W) está localizada na região Nordeste do Brasil, e possui 803.739 habitantes (IBGE, 2010). Tem clima tropical chuvoso (quente e úmido), com duas estações definidas, uma seca e uma chuvosa – a chuvosa vai de fevereiro a agosto, e de outubro a dezembro tem-se a estação seca. A temperatura média anual é de 25,4°C, variando entre a média máxima de 30,3°C e a média mínima de 24,1°C. A insolação média anual é de 2.986 horas e a umidade relativa do ar com uma média anual de 77%, sendo os meses mais úmidos de fevereiro a agosto. Com relação ao regime de ventos, os alísios de sudeste apresentam intensidade de 5 m.s⁻¹, durante 211 dias por ano; ventos de leste predominam durante 102 dias por ano, e os ventos de sul ocorrem durante 37 dias. Em apenas 15 dias têm-se ventos calmos (ALVES et al, 2009).

Em Natal, os dados utilizados foram coletados entre 02 de janeiro de 1997 e 27 de outubro de 2001, e 01 de janeiro de 2004 a 28 de setembro de 2008, com os Brewers #073 e #110.

3.5.3 Cuiabá

Cuiabá - MT (15°36' S e 56°04' W), na região Centro-Oeste do Brasil, possui, de acordo com o censo realizado em 2010, 530.308 habitantes (IBGE, 2010). O clima no local é tropical semi-úmido, com duas estações distintas, úmida e seca, com a estação seca ocorrendo de maio a setembro. A média anual de precipitação é de 1500 mm. Por conta da influência da continentalidade na cidade, há grandes amplitudes térmicas mensais, podendo chegar a até 15°C. Devido às condições de topografia na região, há uma fraca ventilação, que leva à dificuldade na dispersão de poluentes. Esta característica, somada ao grande número de focos de queimadas na região, especialmente durante a seca,

aumenta a concentração de gases e material particulado suspenso no ar (MAITELLI, 1994).

Em Cuiabá, as medidas foram feitas com o Brewer #081, de 01/06/2004 a 31/10/2007.

3.5.4 Punta Arenas

A cidade de Punta Arenas está localizada no extremo sul do Chile ($53^{\circ}10'S$, $70^{\circ}54'W$) com cerca de 160.000 habitantes. Para esta localidade, foram utilizados os dados coletados entre 04 de março de 1993 e 11 de novembro de 2000. O Brewer deste local é o #068.

De acordo com Kanitz et al. (2011), em altas latitudes no hemisfério Sul ($>50^{\circ}S$), como é o caso da cidade de Punta Arenas, e existem poucas partículas de aerossóis continentais, e mesmo que estejam presentes, são facilmente removidas por deposição seca e úmida. O que prevalece na região são condições de ar marinho limpo, ou seja, há pouca influência de poluição antropogênica no local.

3.5.5 Cachoeira Paulista

A cidade de Cachoeira Paulista ($22^{\circ}39'S$, $45^{\circ}W$), localizada no vale do Paraíba no estado de São Paulo, tem cerca de 30.000 habitantes, em uma área de 288 km²; cortada pela rodovia Presidente Dutra, tem nela a sua principal fonte de poluentes.

As medidas analisadas para Cachoeira Paulista foram feitas pelo espectrofotômetro Brewer #124, no período entre 25 de março de 1997 e 07 de maio de 2006.

3.5.6 São Paulo

A Região Metropolitana de São Paulo – RMSP, está localizada a $23^{\circ}S$ e $46^{\circ}W$, na região sudeste do Brasil, com uma área de 8.051km² e população superior a 19 milhões de habitantes. A região sofre vários tipos de problemas ambientais,

entre os quais está a deterioração da qualidade do ar, devida às emissões atmosféricas de cerca de 2000 indústrias de alto potencial poluidor e por uma frota registrada de aproximadamente 7,3 milhões de veículos. De acordo com as estimativas da CETESB, em 2006 essas fontes de poluição foram responsáveis pelas emissões para a atmosfera de cerca de 9,1 mil t/ano de óxidos de enxofre (SO_x), sendo os veículos responsáveis por cerca de 35% das emissões de SO_x.

A campanha em São Paulo foi realizada do dia 09 de maio a 06 de julho e de 21 de setembro a 05 de dezembro de 2006. O Brewer #124 foi instalado no topo do prédio do IAG (23°32'S, 46°37'W), na Universidade de São Paulo – USP.

3.5.7 Cubatão

A cidade de Cubatão (23°53'S, 46°25'W), localizada no litoral do estado de São Paulo, é conhecida por seu complexo industrial, com fábricas de produtos químicos, ferro/siderurgia, petroquímicas e fertilizantes. A localização da cidade possui características que não favorecem a dispersão de poluentes atmosféricos. As condições meteorológicas sobre Cubatão incluem períodos de estagnação de massas de ar sobre a área, associada com inversões de temperatura, circulação de brisa marítima, sistemas frontais e sistemas convectivos isolados (GONÇALVES et al., 2000). Cubatão ficou conhecida como uma área afetada por problemas sérios de poluição atmosférica, por causa das indústrias na região, que lançam grandes quantidades de poluentes industriais. Isto é agravado pela topografia acidentada da cidade, e pelas condições meteorológicas não colaborarem para a dispersão dos poluentes. Com uma área de 142 km² e aproximadamente 124 mil habitantes, Cubatão dista cerca de 40 km da cidade de São Paulo (CETESB, 2009). Ainda de acordo com a CETESB, a emissão de SO_x na região de Cubatão em 2007 chegou a ultrapassar 15.530 toneladas.

A campanha em Cubatão foi realizada de 12 de abril a 07 de agosto de 2007, com o Brewer #124.

3.5.8 São José dos Campos

A cidade de São José dos Campos – SP (23°07'S, 45° 53'W), localizada no Vale do Paraíba em São Paulo, tem uma área total de 1100 km² e é um dos mais importantes centros de tecnologia do país, com uma população de 629.921 habitantes (IBGE, 2010). Localiza-se a cerca de 70 km da capital, e é cortada pela Rodovia Presidente Dutra. De acordo com a CETESB (2009), a região de São José dos Campos destaca-se pelas várias indústrias lá localizadas, especialmente a indústria aeronáutica, automobilística, refinaria de petróleo, papel e celulose, química, mecânica, eletroeletrônica e extrativista, além de centros de pesquisa tecnológica. A cidade possui uma frota de cerca de 296.000 veículos.

Foi realizada uma campanha na cidade de São José dos Campos, de 31 de julho de 2005 a 05 de fevereiro de 2006. O Brewer utilizado foi o de número #110, e o equipamento foi instalado no topo do prédio do Laboratório de Ozônio, no INPE (12m de altura, mas sem afetar a medida da coluna total).

3.5.9 Estação Brasileira Comandante Ferraz

O continente Antártico é o mais frio, com mais ventos e mais seco da Terra, sendo um local remoto, longe dos principais centros de população. No entanto, como um dos dois dissipadores de calor no sistema climático global, desempenha um papel crucial na circulação geral da atmosfera e tem um profundo efeito sobre as condições atmosféricas e oceânicas em todo o Hemisfério Sul (TURNER, 2003).

Para a coleta dos dados na região Antártica, foi utilizado o Brewer #068, instalado na Estação Antártica Brasileira Comandante Ferraz, localizada na Ilha Rei George (62°05'S, 58°23'W). O período analisado foi de 18 de Agosto a 31 de Dezembro, dos anos de 2003 a 2009.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Santa Maria – São Martinho da Serra

Para as medidas feitas em São Martinho da Serra (Figura 4.1), é possível perceber uma grande variabilidade nas colunas totais, com média global de $0,8 \pm 0,7$ UD, e máximo de 5,4 UD. Foram observados apenas 13 dias com coluna total de SO_2 acima de 4 UD, o que configuraria episódios de poluição local (FIOLETOV et al., 1998), mas avaliando-se a totalidade dos dados, pode-se afirmar que a região não apresenta poluição por SO_2 , sendo estes episódios provavelmente relacionados a efeito de transporte sobre a região, trazendo ar poluído de outros locais, não sendo avaliado neste estudo. Este equipamento está localizado em uma região distante de grandes fontes de poluentes, em uma área rural próxima de Santa Maria.

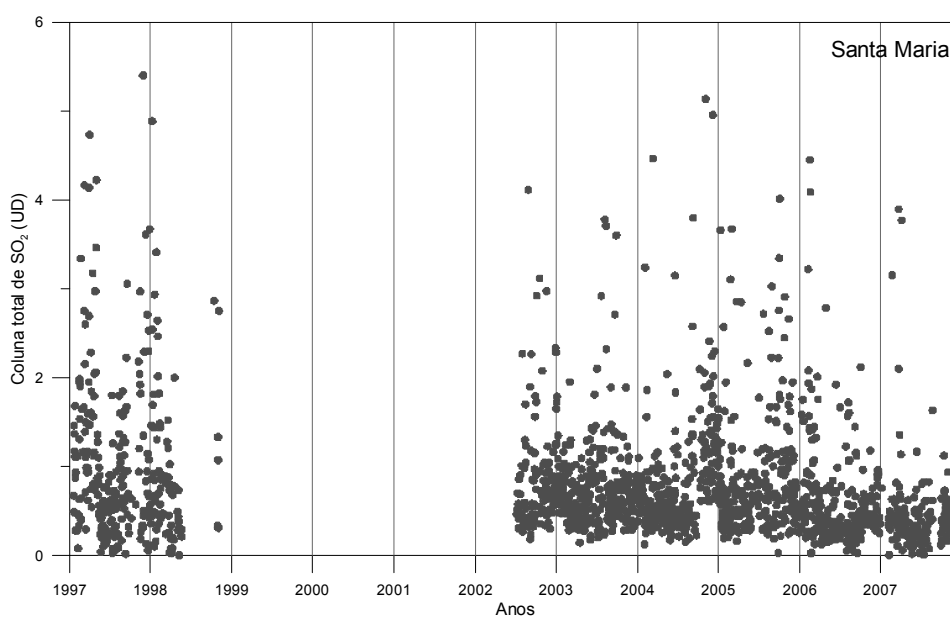


Figura 4.1 – Colunas totais médias diárias de SO_2 para a cidade de Santa Maria – RS, no período entre 19/01/1997 e 30/11/2007.

Na Figura 4.2, é possível observar a coluna total média mensal para o SO₂ obtida em Santa Maria. Não é possível perceber nenhuma sazonalidade evidente, com as colunas totais médias variando entre 0,1 e 1,8 UD.

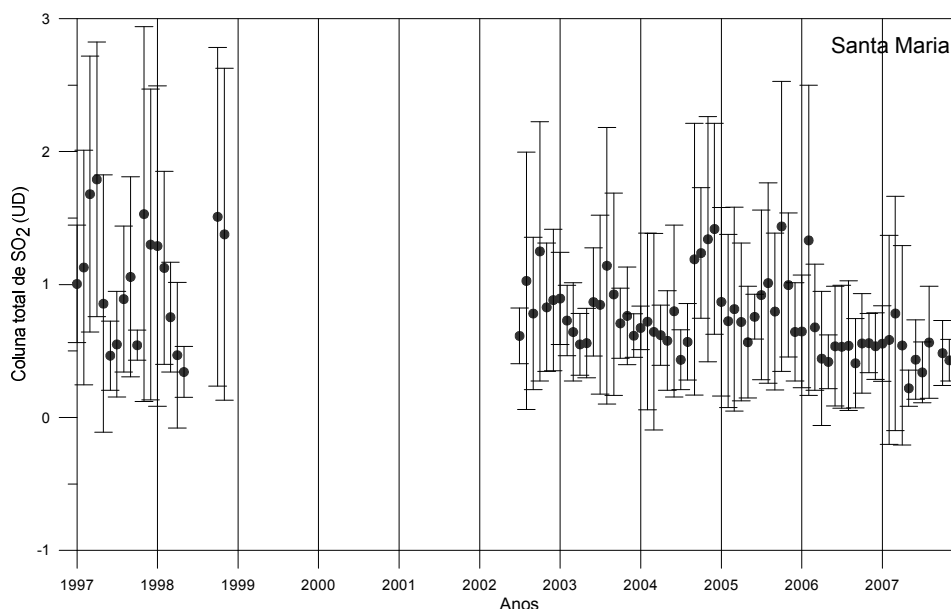


Figura 4.2 – Colunas totais médias mensais para a cidade de Santa Maria – RS entre janeiro de 1997 e novembro de 2007.

Para avaliar o perfil anual da coluna total de SO₂ (Figura 4.3), primeiramente foi feito o teste ANOVA para um fator, que indicou não haver diferença significativa entre as médias mensais ao longo do ano. Como visualmente percebe-se uma diminuição na média mensal nos meses de maio, junho e julho, foi feito o teste t de Student para verificar se havia diferença entre os meses de menores e maiores médias. Foi encontrada diferença significativa ($p < 0,05$) entre os meses de maio e novembro, dezembro, outubro e fevereiro, e entre o mês de julho e novembro. Estas diferenças foram encontradas entre meses de outono/inverno (maio e julho) e primavera/verão (fevereiro, outubro, novembro e dezembro), provavelmente estando relacionadas às condições meteorológicas locais, como a dispersão pelo vento.

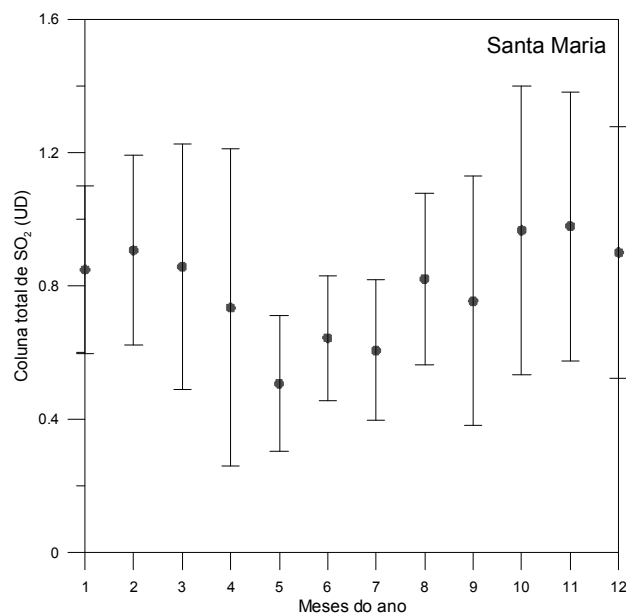


Figura 4.3 – Perfil anual médio para as colunas totais de SO₂ na cidade de Santa Maria – RS, de 1997 a 2007.

Foi calculado o coeficiente de correlação de Pearson entre a normal climatológica para a cidade de Santa Maria e os dados médios mensais obtidos pelo Brewer, e encontrou-se o valor de -0,064, ou seja, não existe correlação entre as duas variáveis, ao contrário do que se poderia supor, pela relação entre poluição e deposição úmida. A Figura 4.4 apresenta o diagrama de dispersão para estas variáveis, ilustrando a não existência de correlação.

Na Figura 4.5 mostra-se o perfil semanal de SO₂ para a cidade de Santa Maria. Percebe-se não haver nenhuma predominância aparente de maiores colunas totais em nenhum dia da semana, o que foi comprovado através do teste ANOVA. As colunas totais médias por dia da semana variaram de um mínimo de 0,7±0,6 UD na segunda-feira a um máximo de 0,9±0,8 UD na quarta-feira.

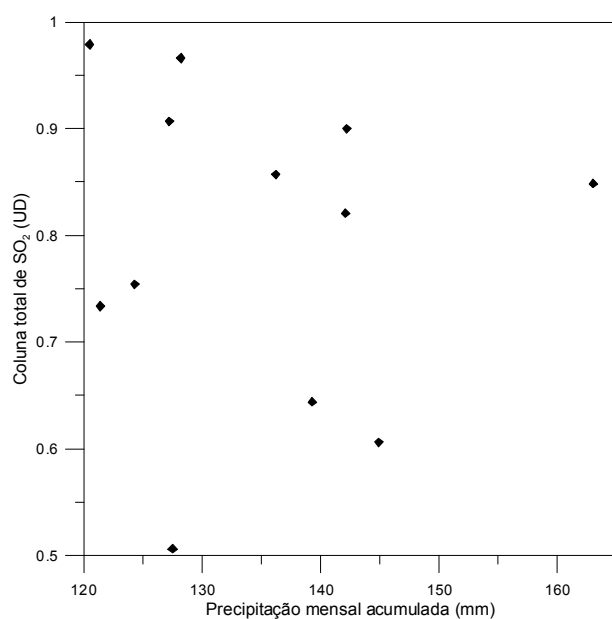


Figura 4.4 – Diagrama de dispersão para a normal climatológica de precipitação e as colunas totais médias mensais para Santa Maria – RS.

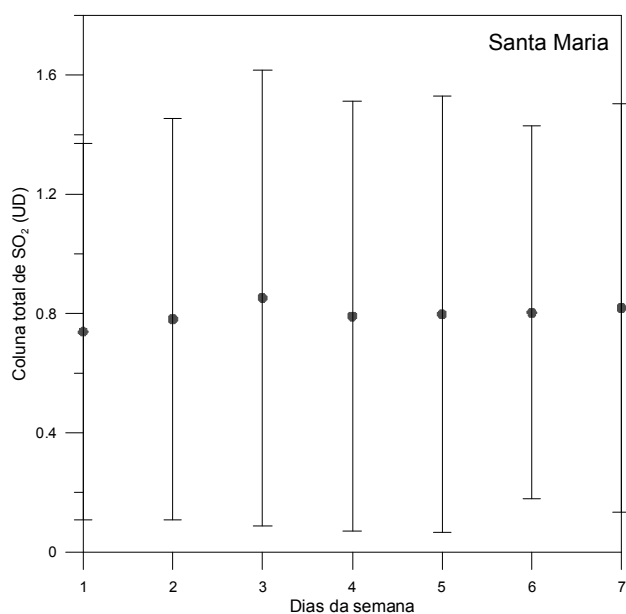


Figura 4.5 – Perfil semanal médio da coluna total de SO₂ para a cidade de Santa Maria – RS, entre 19/01/1997 e 30/11/2007

4.2 Natal

Para Natal, a média total observada foi de $1,4 \pm 0,9$ UD para todo o período avaliado, com máximo de 6,5 UD em 13/01/01, e com a maioria dos valores (80%) variando até 4 UD (Figura 4.6).

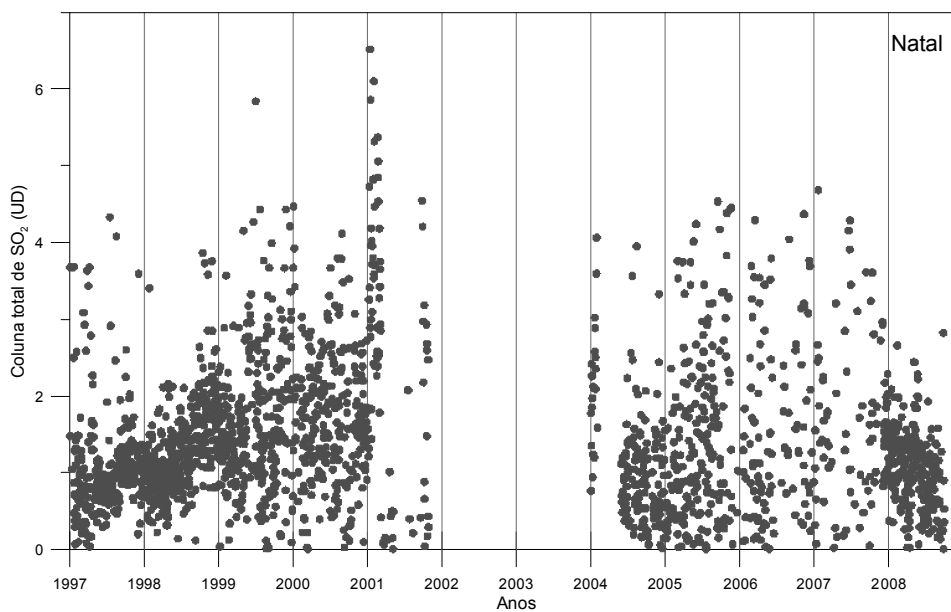


Figura 4.6 – Colunas totais médias diárias de SO₂ para a cidade de Natal - RN no período entre 02/01/1997 e 27/10/2001 e 01/01/2004 e 28/09/2008.

Com relação às médias mensais, o máximo observado foi de 3,5 UD em fevereiro de 2001 e o mínimo de 0,2 UD em agosto deste mesmo ano, porém, este valor é relacionado a apenas uma medida feita neste mês e ano (Figura 4.7).

Avaliando o perfil anual médio da coluna total para Natal (Figura 4.8), é possível perceber que há vários picos sobre o local, um mais alto em novembro, um segundo em janeiro e fevereiro, e um terceiro em junho. O valor médio máximo observado foi de 1,7 UD, e o mínimo de 1,2 UD. Realizando o teste ANOVA para um fator, observou-se que não existe diferença significativa entre os meses, mas com o teste T de Student foi possível observar diferença

significativa entre o mês de menor média (abril) e os meses de outubro e novembro ($p < 0,05$), indicando uma possível variação sazonal para esta localidade.

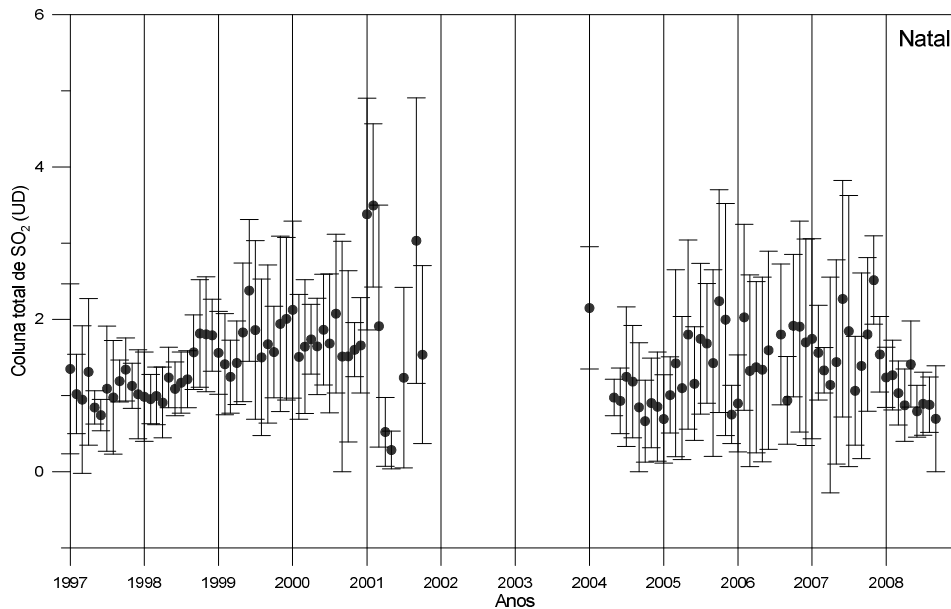


Figura 4.7 – Colunas totais médias mensais de SO₂ para a cidade de Natal – RN, entre janeiro de 1997 e outubro de 2001 e janeiro de 2004 e setembro de 2008.

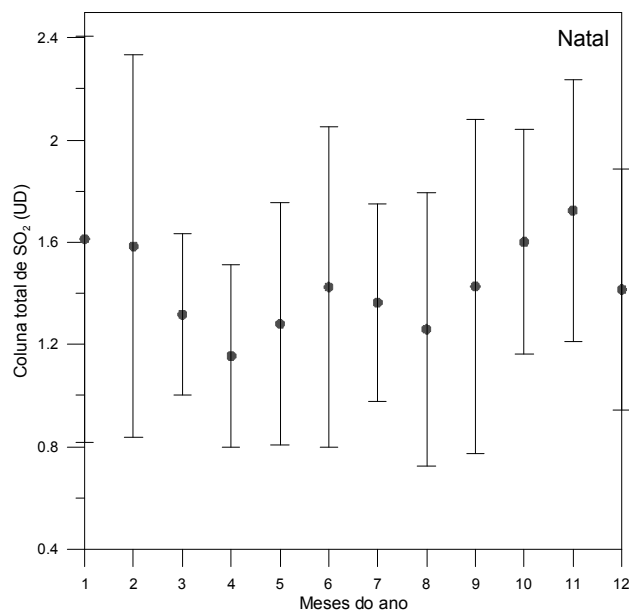


Figura 4.8 – Perfil anual médio para as colunas totais de SO₂ na cidade de Natal – RN, de 1997 a 2001 e de 2004 a 2008.

Através da correlação de Pearson entre os dados de precipitação e as médias mensais de SO₂ (Figura 4.9), verificou-se que existe forte correlação negativa ($r = -0,777$) entre as variáveis. Este resultado indica que, quando a precipitação aumenta, a coluna total de SO₂ tende a diminuir, o que era esperado, em teoria, para todos os locais; isto pode ser indicação de que o mecanismo de remoção de SO₂ da atmosfera relacionado com a precipitação funcione sem influência de outros fatores para esta localidade.

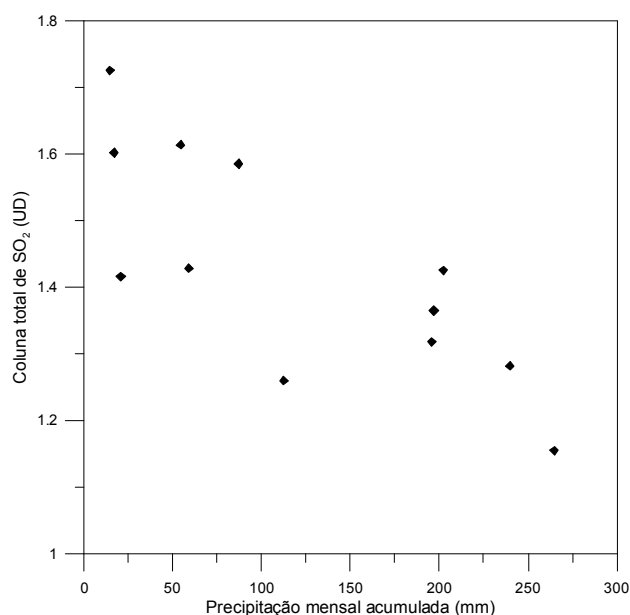


Figura 4.9 – Diagrama de dispersão para a normal climatológica de precipitação e as colunas totais médias mensais para Natal - RN.

Com relação ao perfil semanal das colunas totais de SO₂ para Natal (Figura 4.10), foi possível notar uma grande uniformidade nos dados, cujas colunas totais variaram entre 1,4 e 1,5 UD, com desvios padrões semelhantes para todos os dias. Não houve diferença significativa entre os dias analisados ($p < 0,05$). Isto indica que a fonte de emissão de SO₂ é constante na região.

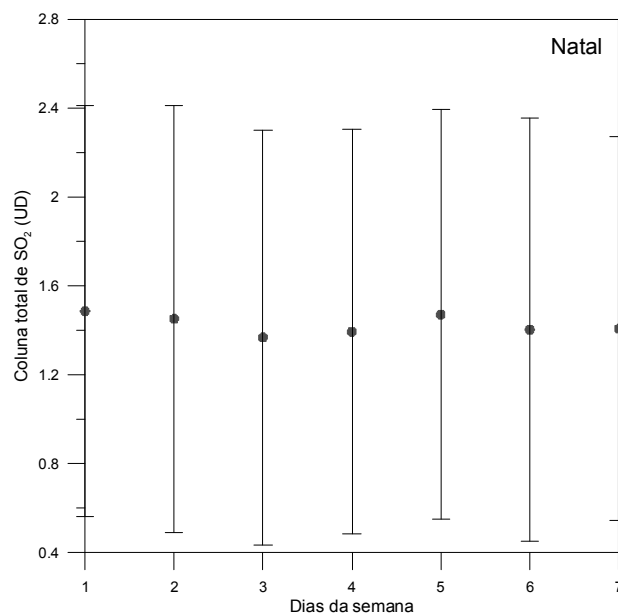


Figura 4.10 - Perfil semanal médio da coluna total de SO₂ para a cidade de Natal - RN, entre 02/01/1997 e 27/10/2001 e 01/01/2004 e 28/09/2008

4.3 Cuiabá

Em Cuiabá as medidas foram analisadas entre 01 de junho de 2004 e 31 de outubro de 2007. É possível perceber grande variabilidade nos dados (Figura 4.11), com média para o período total de $1,4 \pm 0,8$ UD, e valor máximo de 4,1 UD. Comportamento similar a este foi encontrado por Sahai et al. (1997). Foram encontradas colunas totais de 6 UD, resultado do efeito da erupção do Monte Pinatubo em junho de 1991. Alguns meses depois a coluna total retornou ao valor médio de 1 UD.

Não foi possível determinar se existe sazonalidade marcante no comportamento da coluna total do SO₂ ao longo de todo o ano, por causa das poucas medidas nos meses de março, abril, maio e junho (Figura 4.12). O mesmo problema pode ser visualizado na Figura 4.13, onde é possível observar com mais representatividade apenas o segundo semestre do perfil anual.

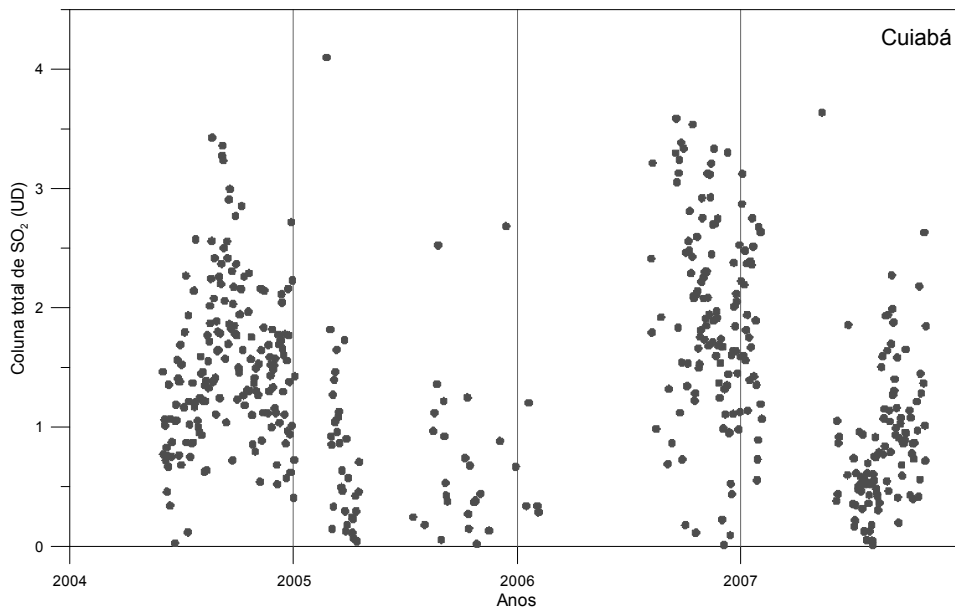


Figura 4.11 – Colunas totais médias diárias de SO₂ para a cidade de Cuiabá - MT, no período entre 01/06/2004 e 31/10/2007.

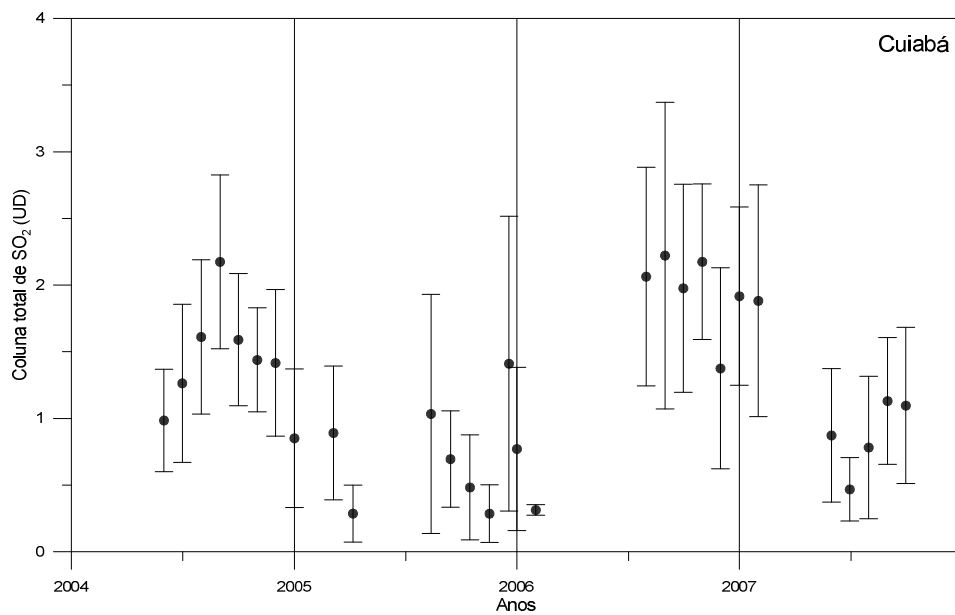


Figura 4.12 – Colunas totais médias mensais para a cidade de Cuiabá – MT entre junho de 2004 e outubro de 2007.

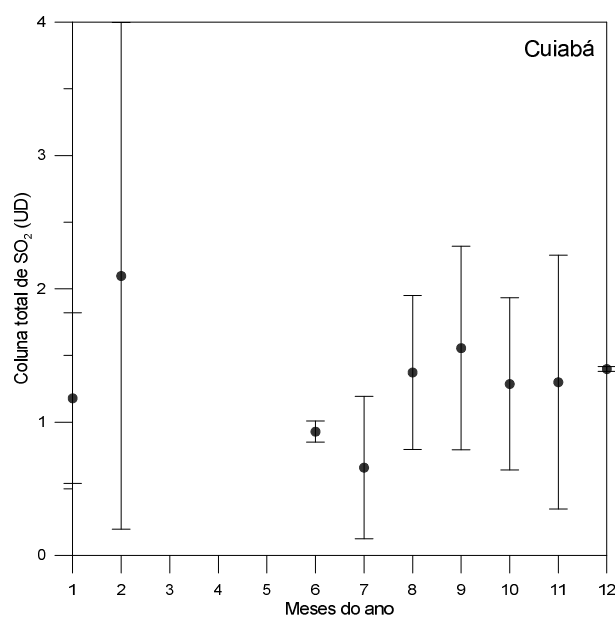


Figura 4.13 – Perfil anual médio para as colunas totais de SO₂ na cidade de Cuiabá - MT, de 2004 a 2007.

O teste de Pearson indicou haver correlação moderada entre as médias mensais de SO₂ e a normal climatológica de precipitação, com um valor de 0,54 (Figura 4.14). Embora seja uma região em que há muitas queimadas, o SO₂ não é emitido em grandes quantidades por estes eventos.

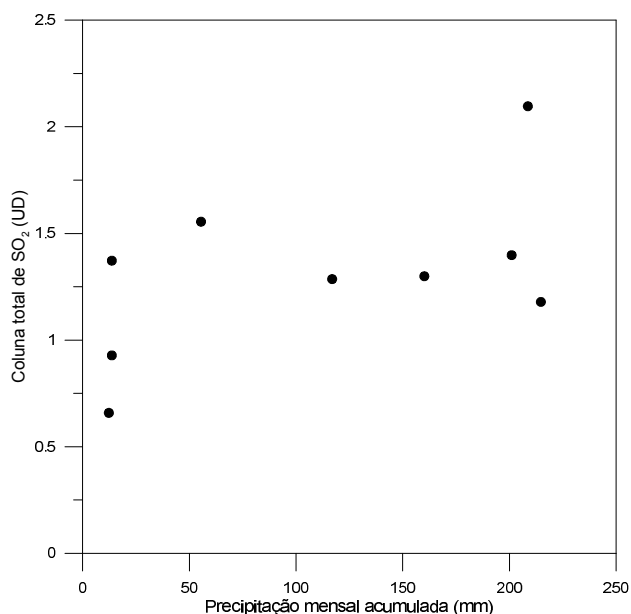


Figura 4.14 – Diagrama de dispersão para a normal climatológica de precipitação e as colunas totais médias mensais para Cuiabá - MT.

O perfil semanal das colunas totais de SO₂ foi avaliado para Cuiabá (Figura 4.15), observando os valores de coluna total variando entre 1,3±0,9UD e 1,5±0,8 UD, não havendo diferença significativa entre os dias da semana (p<0,05).

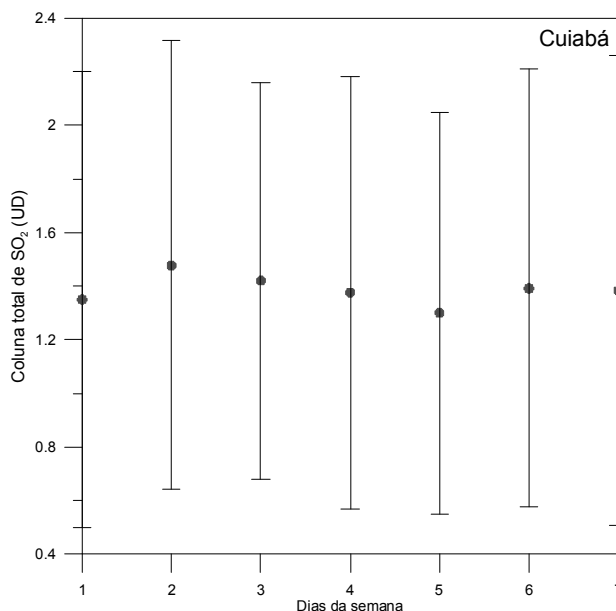


Figura 4.15 - Perfil semanal médio da coluna total de SO₂ para a cidade de Cuiabá - MT, no período entre 01/06/2004 e 31/10/2007.

4.4 Punta Arenas

Para a localidade de Punta Arenas, os dados foram observados entre 13 de dezembro de 1997 e 11 de novembro de 2000 (Figura 4.16). A média total para o período foi de 0,5±0,5 UD, com valor máximo de 5,0 UD em 05 de novembro de 2000.

O comportamento ao longo do ano não apresenta sazonalidade bem definida (Figura 4.17), com médias mensais variando entre valores muito próximos a zero e 3,5 UD, com este último valor sendo resultado de um extremo ocorrido em novembro de 2000, quando foram feitas apenas 2 medidas de coluna total de 5,0 e 2 UD.

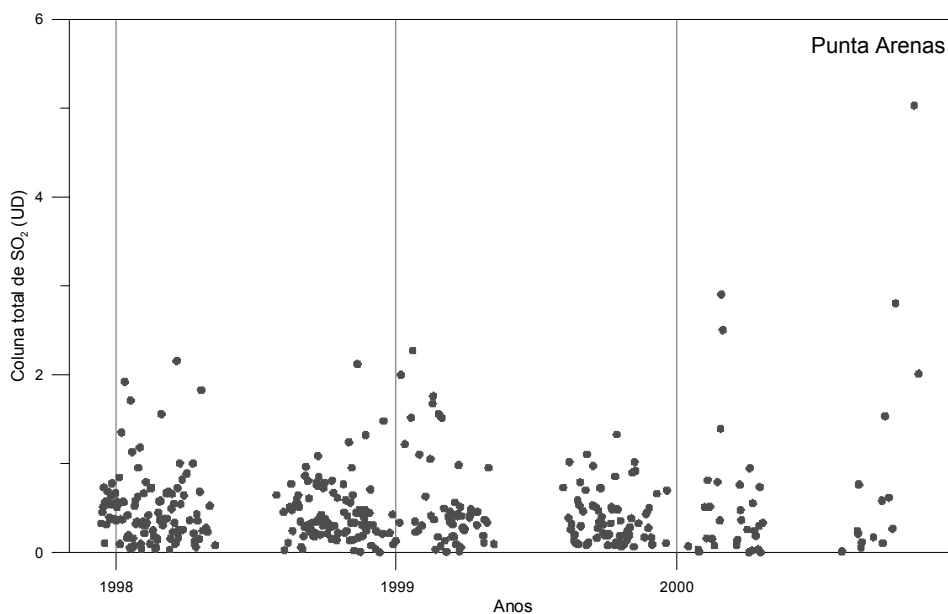


Figura 4.16 – Colunas totais médias diárias de SO₂ para a cidade de Punta Arenas - Chile, no período entre 13/12/1997 e 11/11/2000.

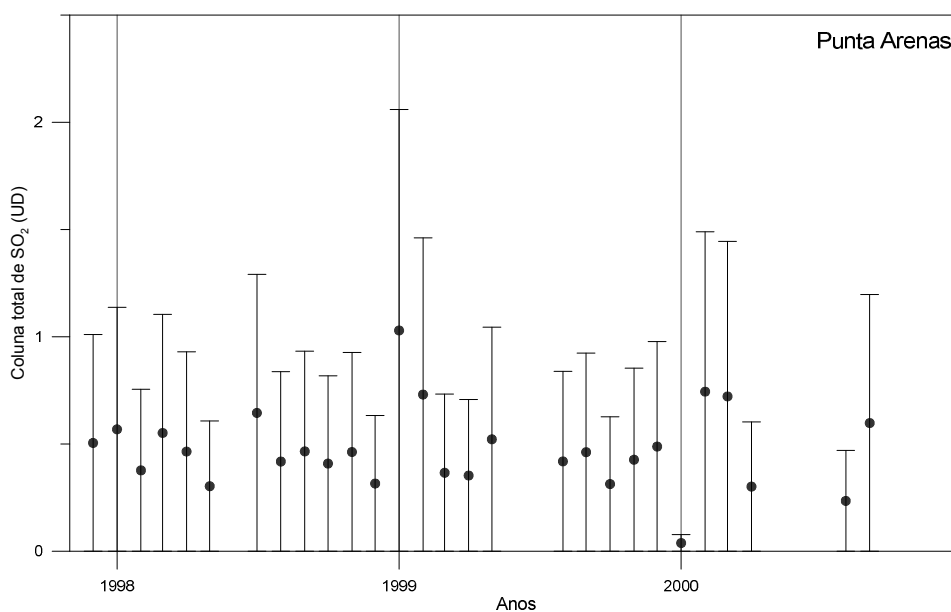


Figura 4.17 – Colunas totais médias mensais para a cidade de Punta Arenas – Chile entre dezembro de 1997 e novembro de 2000.

Na Figura 4.18, pode-se observar o perfil anual médio da coluna total de SO₂. Nota-se uma ausência de medidas no mês de junho, e apenas uma medida de coluna total em julho de 1998 (0,6UD), e por isso não há desvio padrão para este mês. A ausência de medidas direto ao Sol (DS) pelo Brewer resulta da ocorrência de alta nebulosidade, impedindo a medição. De fato, entre os meses de maio, junho e julho, há uma grande redução no número de dias com medidas DS válidas, impossibilitando uma melhor avaliação do comportamento da coluna total ao longo do ano. Para o cálculo do perfil ao longo do ano, a medida do valor máximo de 5,0 UD observado no mês de novembro não foi considerada.

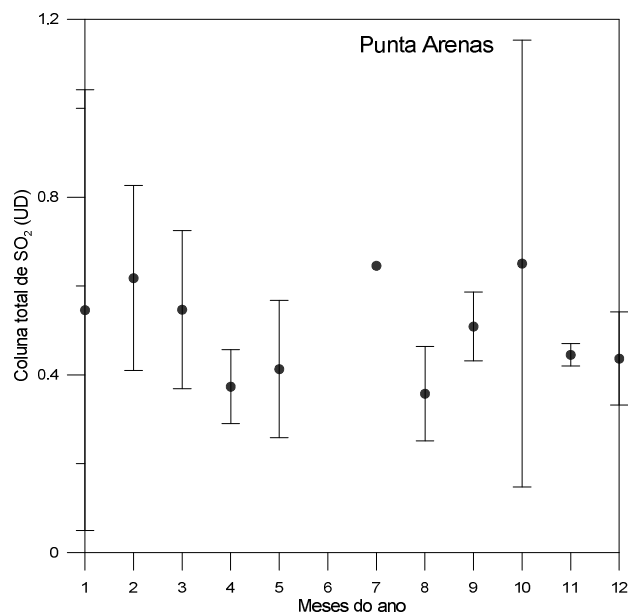


Figura 4.18 – Perfil anual médio para as colunas totais de SO₂ na cidade de Punta Arenas – Chile, de 1997 a 2000.

A Figura 4.19 mostra o perfil semanal das colunas totais de SO₂ para Punta Arenas. As colunas totais observadas são muito baixas, variando entre 0,4 e 0,5 UD para todos os dias da semana. Com o teste ANOVA, verificou-se não haver diferença significativa entre os dias avaliados.

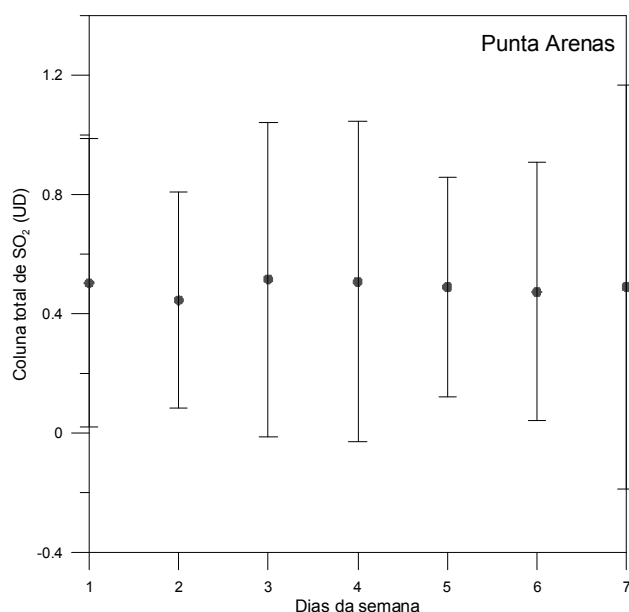


Figura 4.19 - Perfil semanal médio da coluna total de SO₂ para a cidade de Punta Arenas - Chile, no período entre 13/12/1997 e 11/11/2000.

4.5 Cachoeira Paulista

Na Figura 4.20 é possível observar as colunas totais médias diárias de SO₂ para todo o período analisado.

As colunas totais de SO₂ aparecem bastante variáveis durante o período avaliado. A média total para o período foi de $1,2 \pm 0,7$ UD, com a maioria das colunas totais variando até o máximo de cerca de 4,0 UD.

Na Figura 4.21 é possível ver o comportamento médio mensal das colunas totais de SO₂. Os valores máximos foram medidos no ano de 2000, mas em geral as colunas totais ficaram entre 0,4 e 2 UD.

Para Cachoeira Paulista, foram obtidos dados de precipitação acumulada (em mm) medidos pelo CPTEC. Através do teste de Pearson, encontrou-se um coeficiente de correlação de 0,111, indicando não existir correlação entre as medidas de colunas totais de SO₂ e a precipitação, para este local (Figura 4.22).

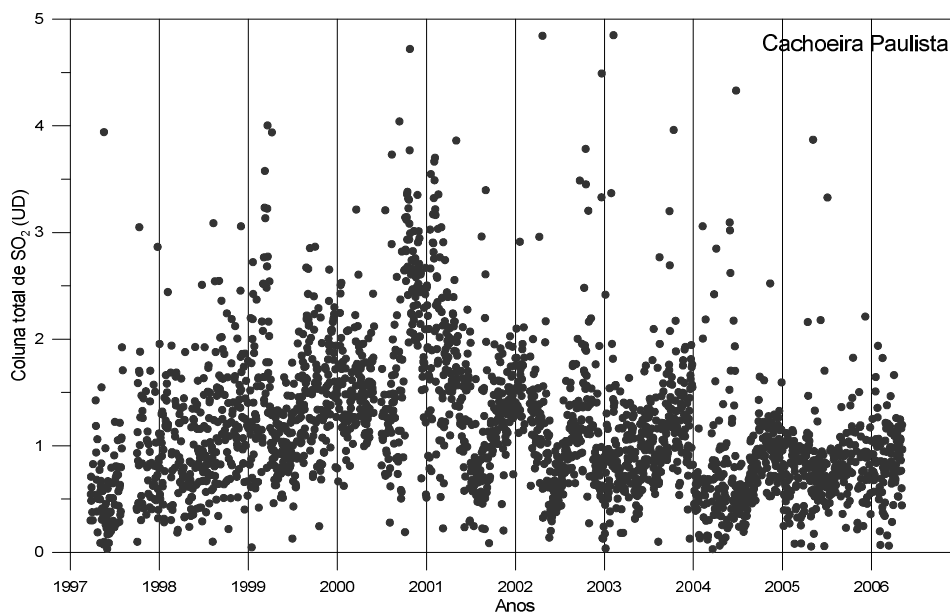


Figura 4.20 – Colunas totais médias diárias de SO₂ para a cidade de Cachoeira Paulista – SP, no período entre 25/03/1997 e 07/05/2006.

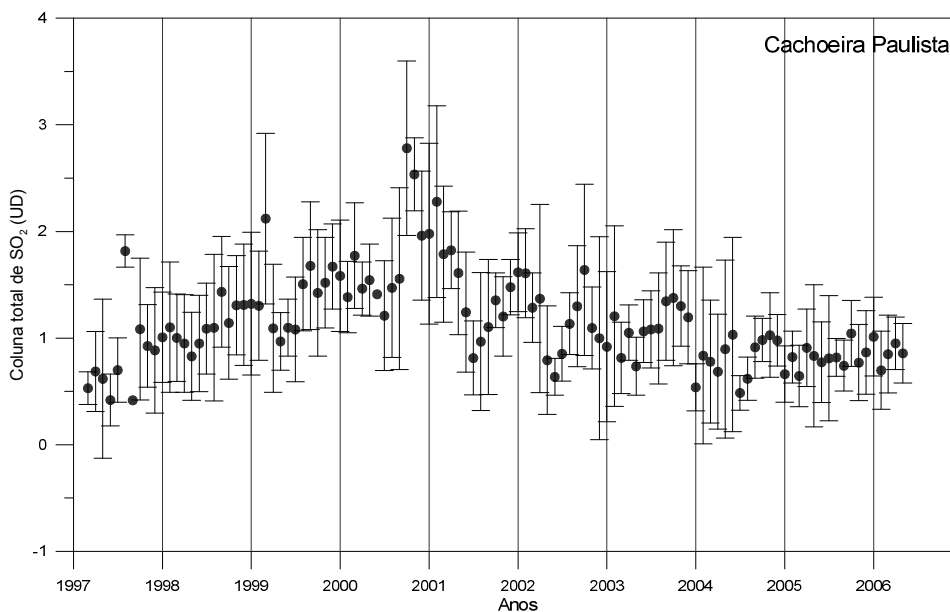


Figura 4.21 – Colunas totais médias mensais para a cidade de Cachoeira Paulista – SP entre março de 1997 e maio de 2006.

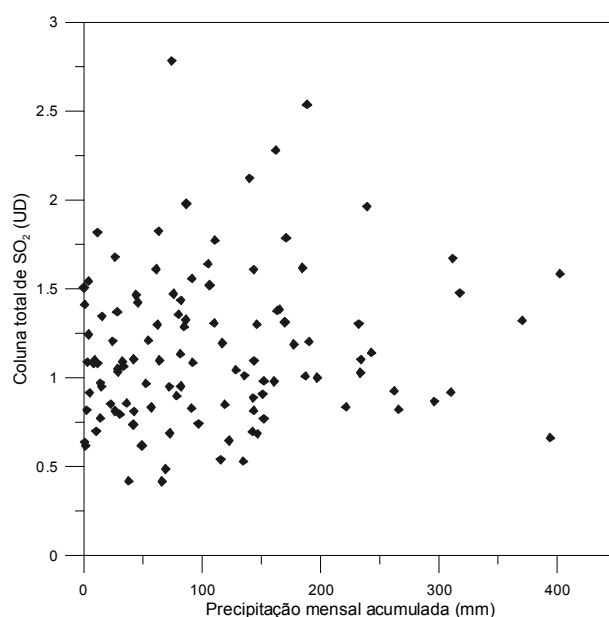


Figura 4.22 – Diagrama de dispersão para a precipitação acumulada e colunas totais médias mensais de SO₂ para Cachoeira Paulista - SP.

Observa-se na Figura 4.23 que, embora a variação entre o mês de menor média (0,9 UD em julho) e o de maior média (1,4 em outubro) seja de apenas 0,5 UD, há uma diminuição da coluna total de SO₂ nos meses mais frios (maio, junho e julho). O teste de ANOVA para um fator indica não haver diferença significativa entre todos os meses avaliados, mas comparando os meses de menores e maiores médias com o teste t de Student, verificou-se existir diferença significativa entre julho e os meses de outubro e dezembro, entre junho e outubro e entre maio e outubro ($p < 0,05$), ou seja, entre meses de outono/inverno e primavera/verão, provavelmente por causa das condições meteorológicas locais.

Analisando a Figura 4.24, uma variação ao longo dos anos também pode ser percebida. Houve aumento nas colunas totais de SO₂ até o ano de 2000, com diminuição a partir deste ano, e é possível perceber que a tendência é de leve aumento a partir de 2006. Isto pode ser explicado através do controle de teor de enxofre no diesel, que passou a ser reduzido a partir do ano 2000.

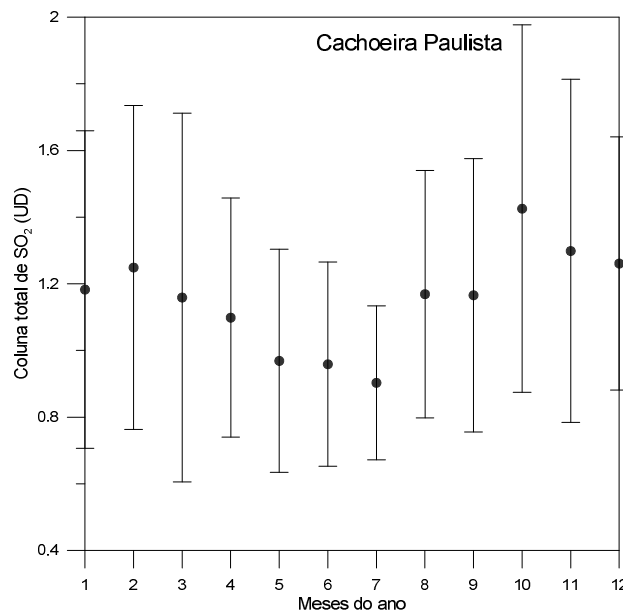


Figura 4.23 – Perfil anual médio para as colunas totais de SO₂ na cidade de Cachoeira Paulista – SP, de 1997 a 2006.

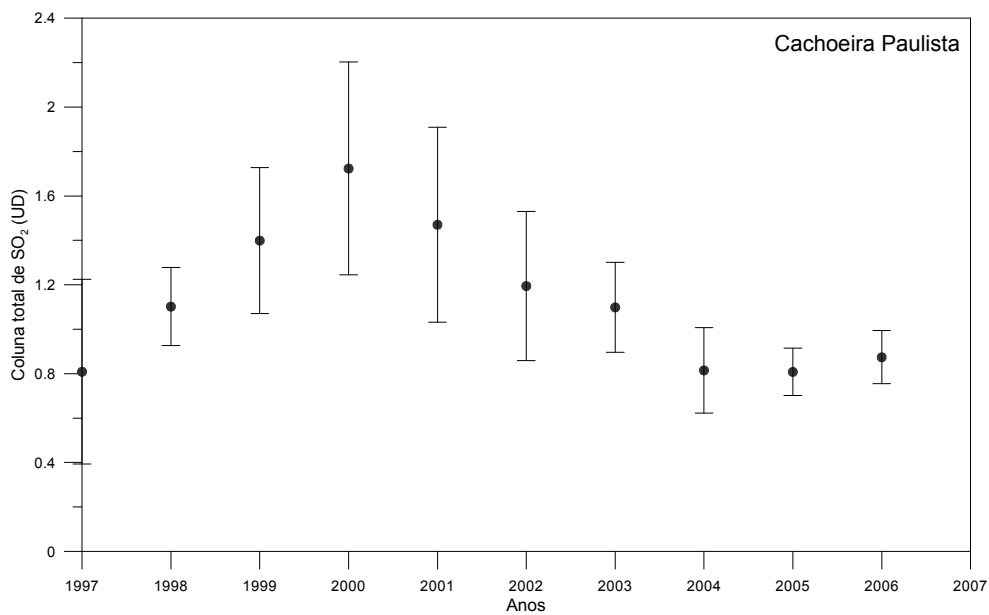


Figura 4.24 – Média anual da coluna total de SO₂ para a cidade de Cachoeira Paulista, entre 1997 e 2006.

O perfil semanal das colunas totais de SO₂ para Cachoeira Paulista é mostrado na Figura 4.25, com médias de 1,2 UD, sendo de 1,1 UD em apenas um dia da

semana (terça-feira). Ao longo da semana, o comportamento do SO_2 no local é bem semelhante, indicando que a influência da Rodovia Presidente Dutra ocorre continuamente. Não houve diferença significativa para os dias avaliados ($p < 0,05$)

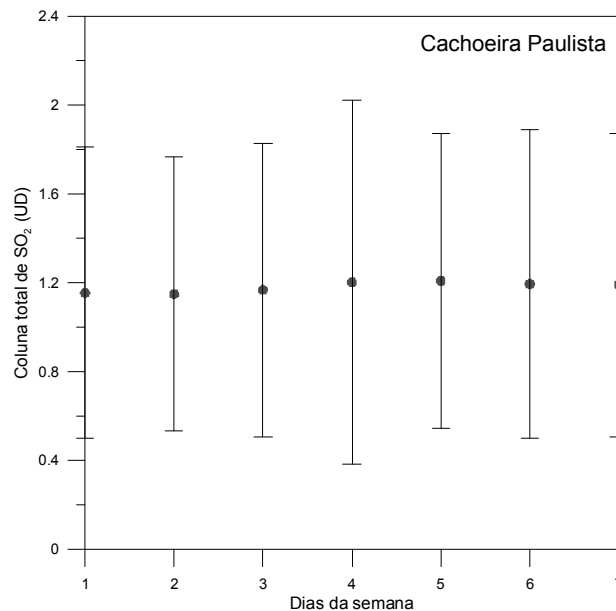


Figura 4.25 - Perfil semanal médio da coluna total de SO_2 para a cidade de Cachoeira Paulista – SP, no período entre 25/03/1997 e 07/05/2006.

Avaliando a direção do vento medida em Cachoeira Paulista (Figura 4.26), foi possível perceber que, observando somente o período diurno, a direção predominante do vento no local foi entre norte e nordeste, o que concorda com o posicionamento do equipamento com relação à Rodovia Presidente Dutra e à cidade de Cachoeira Paulista (Figura 4.27), confirmando a contribuição para os níveis de coluna total de SO_2 na região.

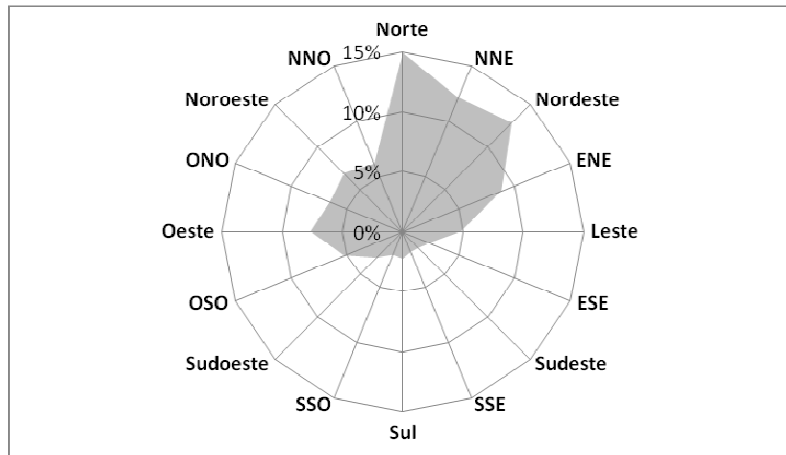


Figura 4.26 – Direção do vento diurno observada na cidade de Cachoeira Paulista – SP, no período entre 25/03/1997 e 07/05/2006.

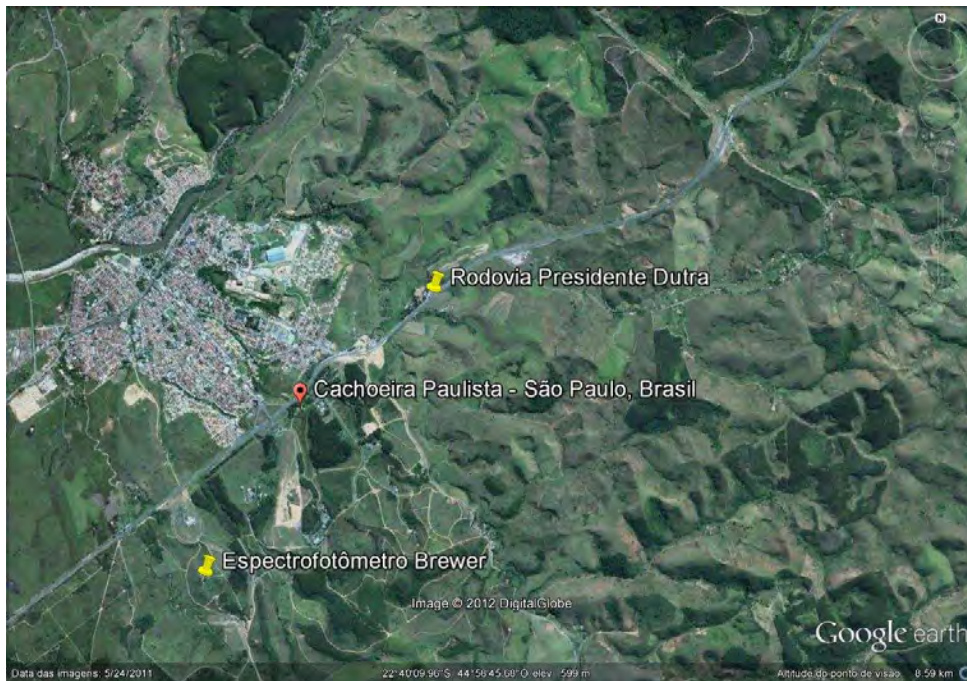


Figura 4.27 – Localização da Rodovia Presidente Dutra com relação à cidade de Cachoeira Paulista e ao Espectrofotômetro Brewer.

4.6 São Paulo

O valor máximo de coluna total de SO₂ observado no local foi de 2,6 UD, enquanto a média total foi de 1,3±0,5 UD, a média para o primeiro período foi de 1,0±0,4 UD e para o segundo período, de 1,5±0,4 UD. Para uma cidade como São Paulo, com altos níveis de poluição por fontes automotivas e industriais, esperava-se uma coluna total de SO₂ mais elevada, o que não ocorreu. De acordo com a CETESB, as concentrações de dióxido de enxofre vêm diminuindo ao longo dos anos, o que está relacionado com os esforços governamentais em controlar e reduzir as emissões de enxofre (CETESB, 2003), e para o ano de 2006 as médias anuais de SO₂ estiveram bem abaixo dos padrões de qualidade do ar (CETESB, 2006).

Foram avaliadas 18 semanas, com um intervalo de 10 semanas entre os dois períodos de medida (Figura 4.28).

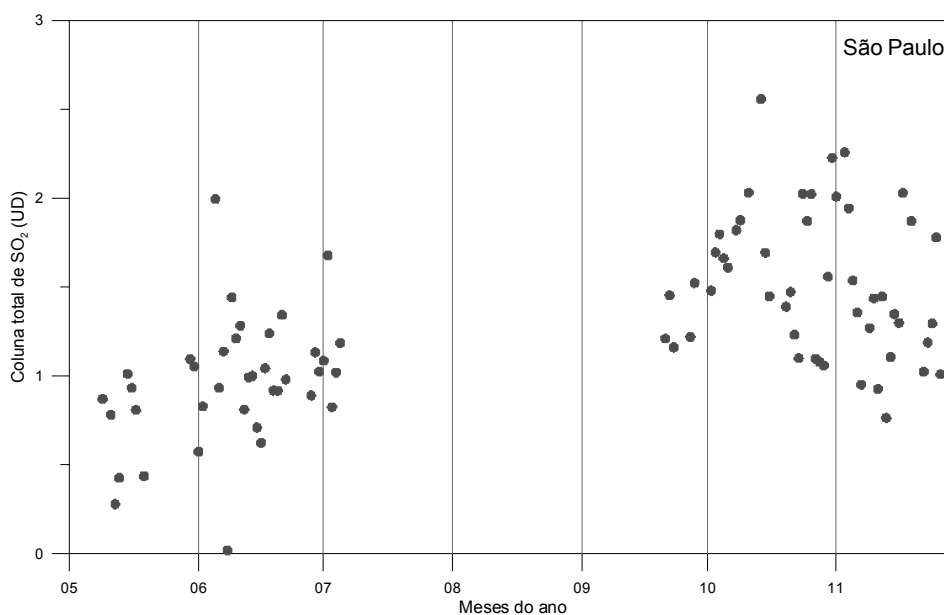


Figura 4.28 – Colunas totais médias diárias para a cidade de São Paulo, nos períodos entre 09/05/2006 e 05/07/2006 e de 21/09/2006 a 21/11/2006.

A diferenciação foi feita chamando o primeiro período, nos meses de maio, junho e início de julho de inverno (8 semanas de medidas), e o segundo período, em setembro, outubro e novembro, de primavera (10 semanas de medidas) (Figura 4.29).

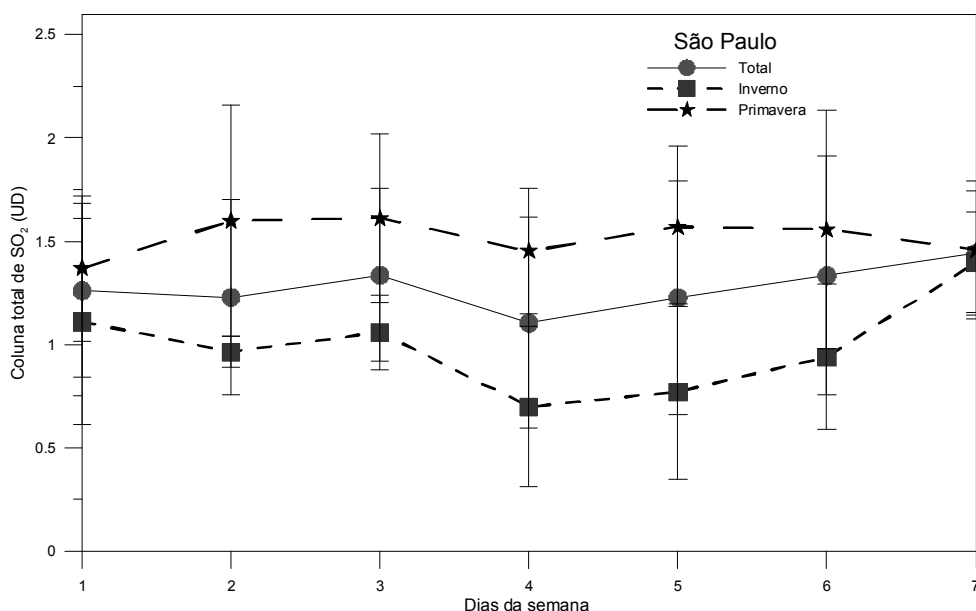


Figura 4.29 – Perfil semanal das colunas totais médias para cada dia da semana na cidade de São Paulo, na campanha realizada em 2006.

Avaliando estatisticamente o período total de medidas, através do teste ANOVA para um fator pode-se afirmar não existir diferença significativa entre os dias da semana, cujas médias variaram entre 1,1 UD na quinta-feira, e 1,4 UD no domingo, e entre as quais não existe diferença significativa de acordo com o teste T de Student ($p < 0,05$).

O mesmo comportamento pôde ser observado para o período de inverno, onde também não houve diferença significativa entre os dias da semana, com mínima de 0,7 UD na quinta-feira, e máximo de 1,4 UD no domingo. Entre estes dois dias, para este período, houve diferença significativa ($p < 0,05$). Já no período de primavera, os dias da semana apresentam comportamento da

coluna total muito pouco variável, entre 1,4 e 1,6UD, e sem diferença estatisticamente significativa entre os dias.

Pode-se afirmar que nos meses de inverno, o comportamento semanal da coluna total de SO₂ se apresenta mais distinto entre os dias da semana, possivelmente pelo efeito das condições de emissões e umidade relacionadas à conversão do gás e à sua remoção da atmosfera. Os meses de abril a setembro possuem as menores taxas de precipitação acumulada para a cidade de São Paulo, de acordo com as normais climatológicas do INMET (entre 39,9 e 76,2mm). No entanto, ao contrário do que se esperaria, os meses com maior precipitação, já no período de primavera, apresentam também maiores colunas totais de SO₂. Gonçalves et al. (2010), em estudo avaliando os processos de remoção de sulfato e dióxido de enxofre na região metropolitana de São Paulo, afirmam que a remoção de poluição intra-nuvem apresenta características de maior eficiência do que os processos abaixo da nuvem, o que pode explicar esta diferença não esperada para os meses de inverno e primavera.

4.7 Cubatão

A média diária da coluna total de SO₂ sobre Cubatão (Figura 4.30) variou de um mínimo de 1,3 UD a um máximo de 10,8 UD, com a maioria dos valores sendo superiores a 3 UD, com uma média de 3,9 UD, valor muito acima do que o encontrado para as outras localidades. A variabilidade observada pode estar relacionada às fontes emissoras, enquanto que os valores mais baixos devem estar associados com a precipitação local. Num estudo que incluiu vários locais diferentes na União Européia e Índia, Georgoulas et al. (2009) encontraram colunas totais de SO₂ que variaram de $-0,4 \pm 0,6$ UD em Arosa (Suíça) a $3,6 \pm 3,2$ em Nova Déli (Índia), uma cidade com mais de 14 milhões de habitantes. Cubatão, com cerca de 130.000 habitantes, devido à industrialização, a presença de uma refinaria de petróleo e também pela fonte biogênica através da emissão de DMS pelos oceanos, mostra uma coluna total próxima ao dobro do valor encontrado para Nova Deli.

Quando consideramos uma coluna total de SO_2 , o gás está principalmente preso na camada de mistura (CAPPELANI E BIELI, 1994). Isto indica que em Cubatão o principal responsável pela alta concentração do gás é a emissão antropogênica em superfície. É importante salientar que a maior parte destas medições foi feita durante o período de inverno, o que deve ter contribuído para o acúmulo de poluentes na camada limite, resultando em maiores valores de coluna total de SO_2 .

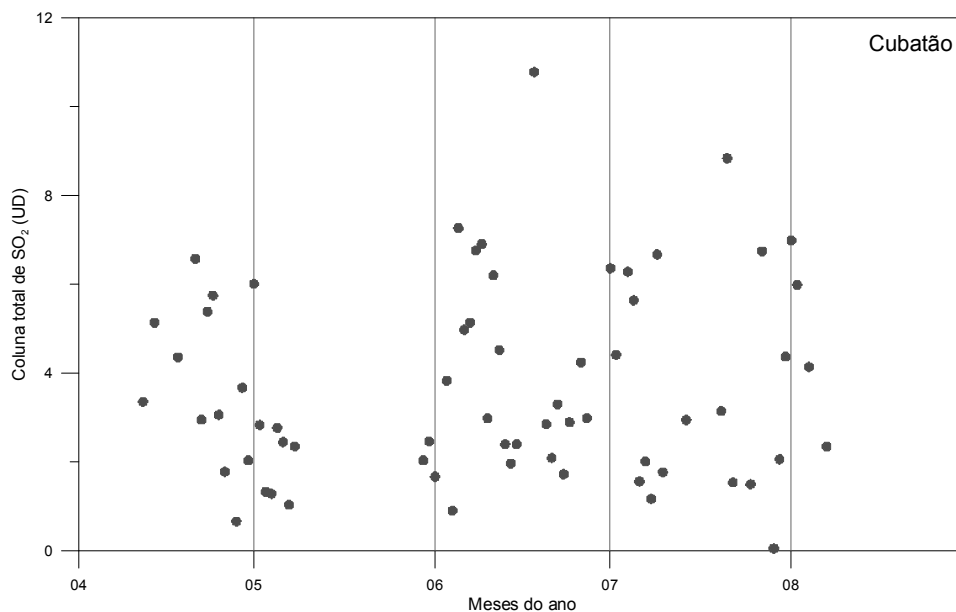


Figura 4.30 – Colunas totais médias diárias para a cidade de Cubatão - SP, no período entre 12/04/2007 e 07/08/2007.

Para Cubatão, foram feitas medidas em 66 dias. Fazendo-se o perfil semanal (Figura 4.31), percebe-se que os valores médios de coluna total para Cubatão variam entre $2,8 \pm 1,7$ UD aos domingos a $4,4 \pm 3,3$ UD às segundas-feiras. Através do teste ANOVA, verificou-se não haver diferença significativa entre estes dias ($p < 0,05$), o que está de acordo com o fato das principais fontes no local serem industriais.

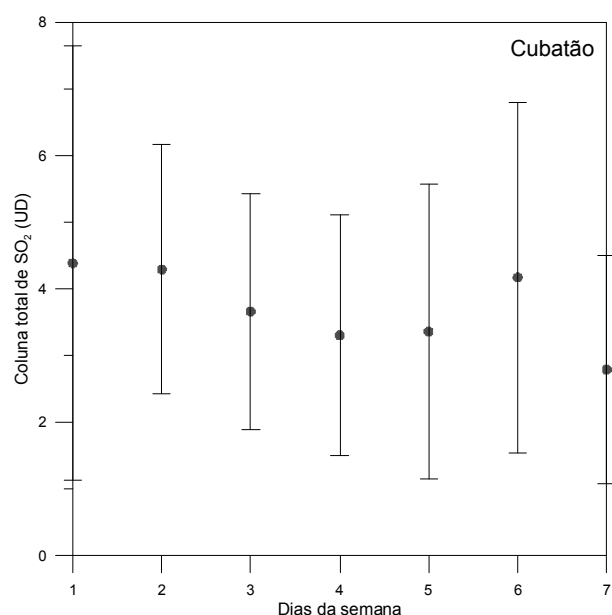


Figura 4.31 - Perfil semanal médio da coluna total de SO₂ para a cidade de Cubatão – SP, no período entre 12/04/2007 e 07/08/2007.

4.8 São José dos Campos

Na Figura 4.32, é possível observar as médias diárias para o período de estudo. O valor médio total da coluna total de SO₂ para o período avaliado foi de $1,1 \pm 0,6$ UD. O valor máximo observado foi de 3,7 UD no dia 23 de setembro de 2005.

No período avaliado de 27 semanas de medidas pode-se verificar, no perfil semanal (Figura 4.33), uma ligeira diminuição nos valores na segunda-feira e terça-feira. Através do teste de Kruskal-Wallis foram comparadas as distribuições das colunas totais por dia da semana, e é possível afirmar que existe diferença significativa entre os dias da semana ($p < 0,05$). Através do teste de Mann-Whitney, foi possível verificar que existe diferença significativa entre os dias de segunda e quarta e terça e quarta ($p < 0,05$). Este comportamento está de acordo com o tempo de residência de SO₂ na atmosfera urbana, de 1-2 dias (GEORGOULIAS et al, 2009): aos sábados e domingos, é possível que haja uma diminuição nas emissões na região, e isto se reflete no resultado das medidas feitas nas segundas e terças. Com o

retorno das emissões na segunda-feira, há o pico de coluna total de SO₂ observado na quarta-feira. Isto deveria ocorrer, em teoria, em todos os locais cujo comportamento semanal foi avaliado, mas provavelmente por conta das condições locais de emissão (fontes industriais e automotoras), só percebe-se esse comportamento em São José dos Campos.

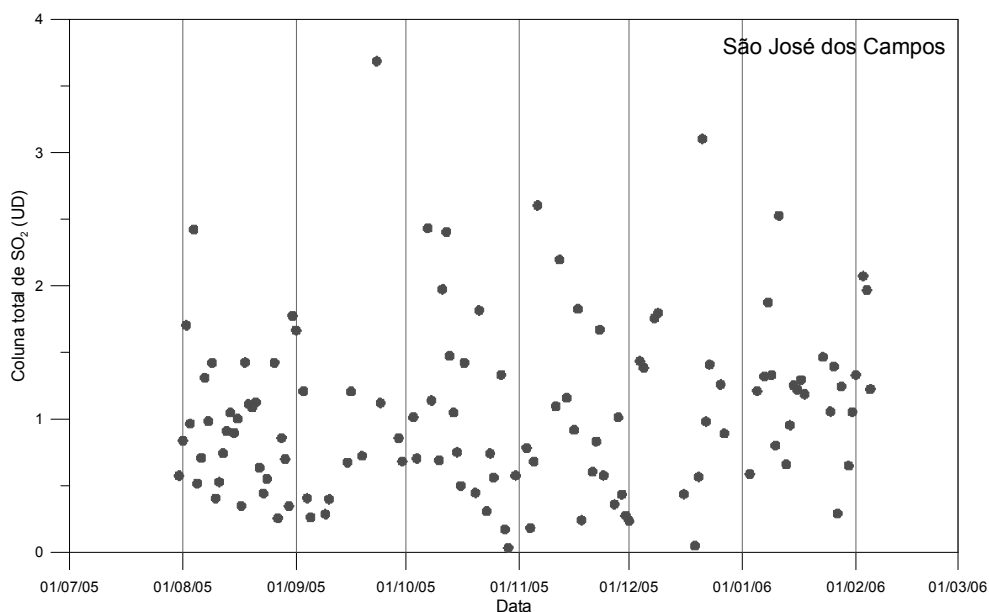


Figura 4.32 – Coluna total de SO₂ para a cidade de São José dos Campos, de 31 de julho de 2005 a 05 de fevereiro de 2006.

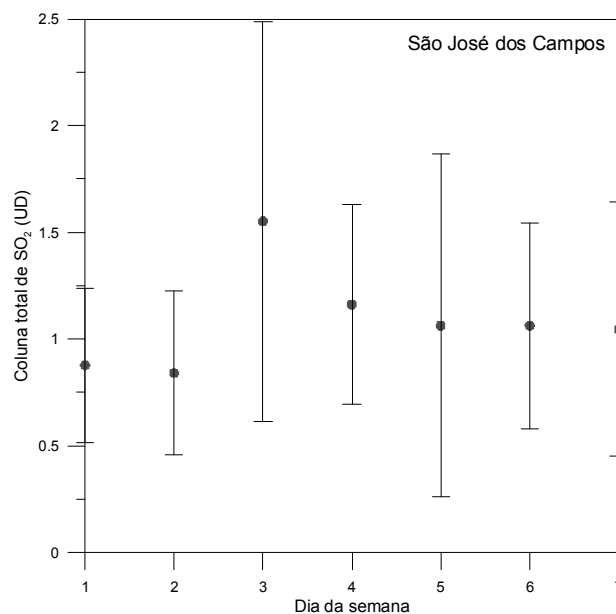


Figura 4.33 – Perfil semanal médio da coluna total de SO₂ para o período entre de 31 de julho de 2005 e 05 de fevereiro de 2006.

4.9 Estação Antártica Comandante Ferraz

Na Estação Antártica Comandante Ferraz foram analisados dados de 2003 a 2008; as lacunas apresentadas estão relacionadas ao desligamento do equipamento, tanto por conta das baixas temperaturas, como pela ausência de radiação solar para as medidas. É possível notar uma grande variabilidade nos dados (Figura 4.34). Quando a coluna total aumenta, em dias isolados, é pouco provável que isto esteja associado com um aumento de SO₂ na estratosfera, a não ser quando há relação com erupções vulcânicas, o que não é o caso no período estudado em Ferraz. Na Antártica, a principal contribuição para a manutenção natural da coluna de SO₂ (mesmo em baixas concentrações) é possivelmente a conversão da matéria orgânica dos solos e a oxidação do dimetilsulfeto (DMS) sobre o oceano; as mais significativas contribuições antropogênicas estão relacionadas à geração de energia, as operações com navios, e a queima de resíduos na área da estação, provocando um impacto local.

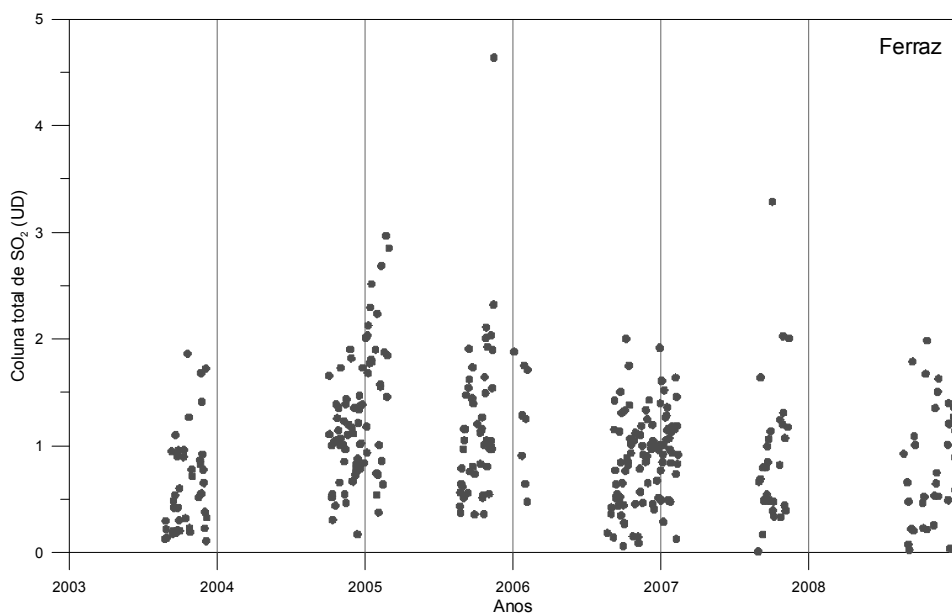


Figura 4.34 – Colunas totais médias diárias de SO₂ para a Estação Brasileira Comandante Ferraz - Antártica, no período entre 25/08/2003 e 31/12/2008.

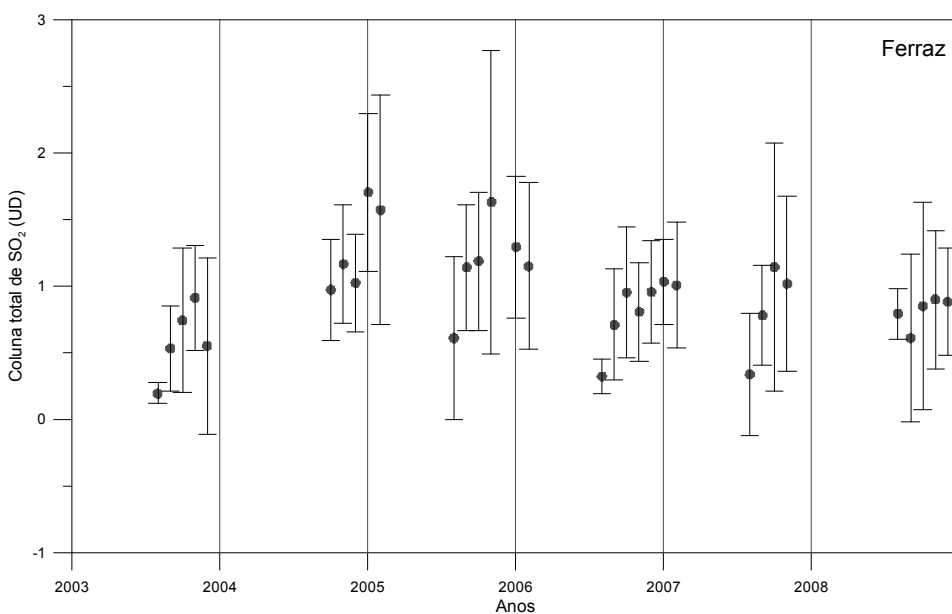


Figura 4.35 – Colunas totais médias mensais para a Estação Brasileira Comandante Ferraz - Antártica, entre agosto de 2003 e dezembro de 2008.

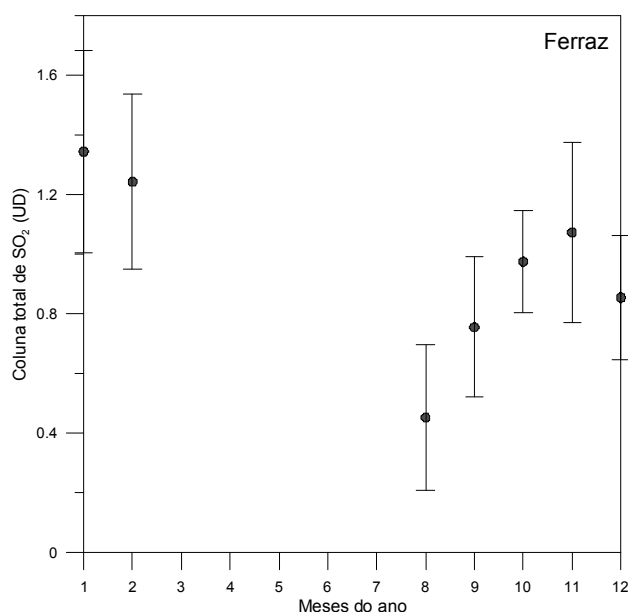


Figura 4.36 – Perfil anual médio para as colunas totais de SO₂ na Estação Brasileira Comandante Ferraz - Antártica, de 2003 a 2008.

Como a região da Antártica é um local remoto, colunas totais acima de 2 UD podem ser consideradas relativamente elevadas, tendo em conta o nível de poluição natural local. No período de 2003 a 2008, apenas 18 dias apresentaram colunas totais acima deste valor. O valor máximo de 4,6 UD foi observado em 2005, uma taxa comparável com a vista em cidades como Cubatão, conhecida por seus altos níveis de poluição, mas que ocorreu em um episódio isolado.

A Figura 4.37 mostra a direção predominante do vento na Estação Antártica Comandante Ferraz durante o período do estudo. A maior predominância é dos ventos de oeste e norte, com aproximadamente 22% das observações, e leste, com cerca de 15% das observações. Avaliando o mapa para o local (Figura 4.38), observa-se que estas direções predominantes trazem SO₂ do continente e da enseada Martel, o que concorda com a hipótese de influência de operações com navios e geração de energia para a estação.

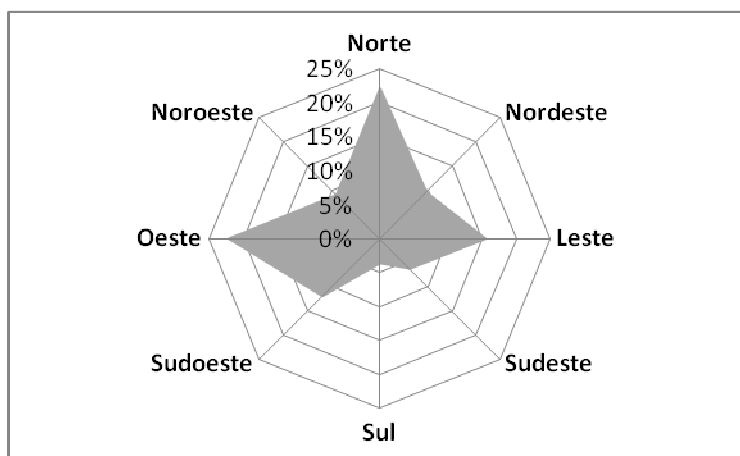


Figura 4.37 – Direção predominante do vento na Estação Brasileira Comandante Ferraz - Antártica, de 2003 a 2008.

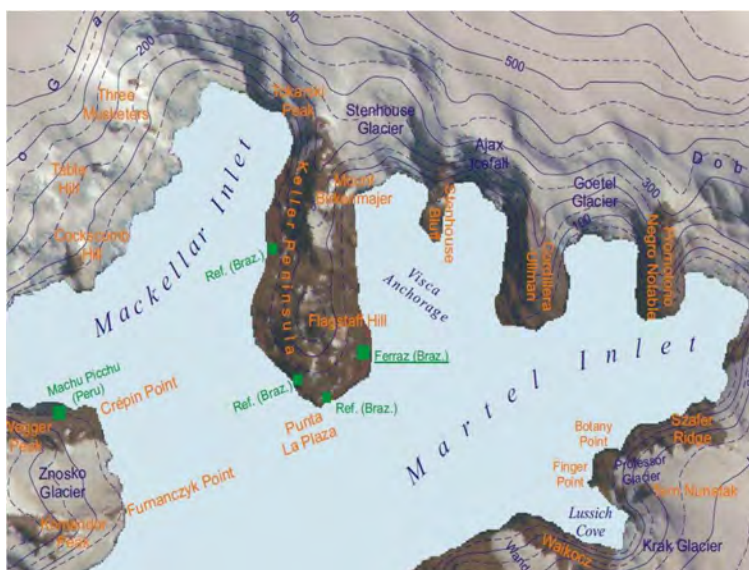


Figura 4.38 – Localização da Estação Brasileira Comandante Ferraz – Antártica.
 Fonte: adaptado de http://hs.pangaea.de/Images/Maps/King_George_Island/King_George_Island_Map.pdf

Poucos estudos sobre a coluna total de SO_2 foram realizados na Antártica. Chakrabarty e Peshin (2007), avaliando medidas feitas com um espectrofotômetro Brewer nesta estação, encontraram um padrão na coluna total de SO_2 diferente do encontrado neste estudo, e com valores máximos ultrapassando 3 UD. No caso da Estação Brasileira Comandante Ferraz, os

dados aparecem mais dispersos, enquanto que em Maitri (70,7°S, 11,7°E), estação indiana na Antártica, a distribuição é aproximadamente gaussiana.

Com relação ao perfil semanal da coluna total de SO₂ em Ferraz, ao longo da semana as médias ficaram entre 0,9 e 1,0 UD, sem diferença significativa entre os dias avaliados (Figura 4.39).

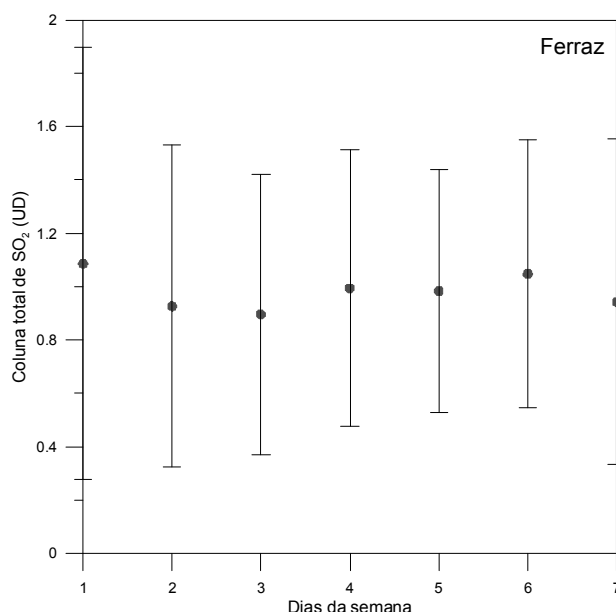


Figura 4.39 - Perfil semanal médio da coluna total de SO₂ para a cidade de Cubatão – SP, no período entre 12/04/2007 e 07/08/2007.

4.10 Comparação das médias mensais

Na Figura 4.40, é possível observar as médias mensais para as localidades de Santa Maria, Cachoeira Paulista, Natal, Punta Arenas, Cuiabá e Estação Antártica Comandante Ferraz.

As medidas feitas em Natal indicam que com relação ao comportamento ao longo do ano, este local é o que tem maiores colunas totais de SO₂, entre as localidades avaliadas, com média de 1,4±0,2UD. A localização do Brewer de Natal sugere que a influência biogênica pela geração de DMS seja predominante, por causa da direção do vento, atuando de forma a levar ar marinho para o local de instalação do equipamento. Isto provavelmente faz

com que os valores de coluna total sejam até mais elevados do que os observados em Cachoeira Paulista, que tem influência direta da Rodovia Presidente Dutra.

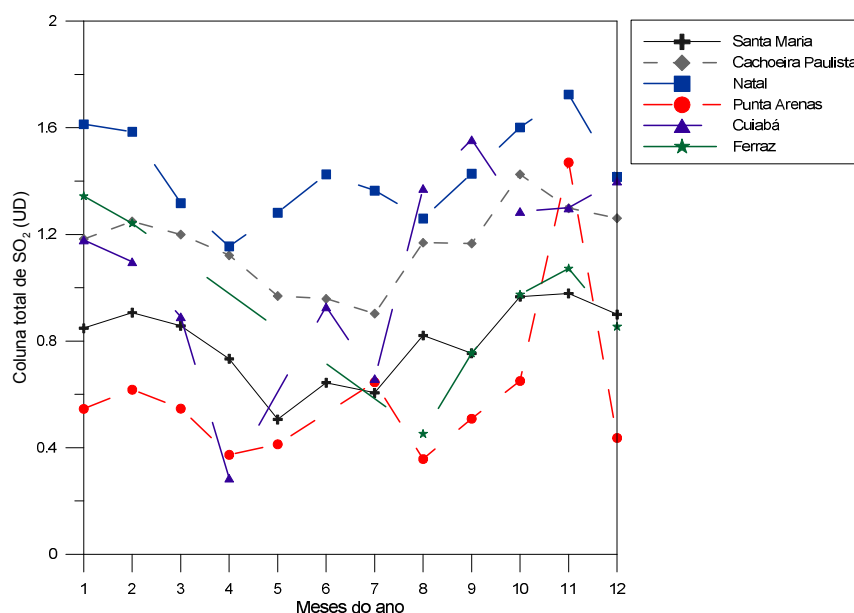


Figura 4.40 – Comparação das médias mensais da coluna total de SO₂ para as localidades de Santa Maria, Cachoeira Paulista, Natal, Punta Arenas, Cuiabá e Ferraz.

As colunas totais mais baixas foram observadas em Punta Arenas (0,4 UD) e Santa Maria (0,5 UD). O extremo em Punta Arenas (1,5 UD) no mês de novembro está relacionado com poucas medidas de valores mais altos. Para Ferraz, só foram avaliados sete meses de medidas, com valores relativamente baixos, provavelmente relacionados com a emissão de DMS pelo oceano.

Avaliando o comportamento geral do SO₂ ao longo do ano para estas localidades, é possível concluir que estes locais não são considerados poluídos no que se refere ao SO₂. Em média, os valores observados ficaram abaixo de 2 UD. Considera-se que os valores típicos de coluna total de SO₂ estejam em torno de 1-2 UD para regiões consideradas não poluídas, aumentando para 4-6 UD em locais poluídos (FIOLETOV et al, 1998). A maior parte dos estudos encontrados avalia o efeito das erupções vulcânicas na coluna total do SO₂

medida pelo Brewer (SAHAI et al (1997), THOMAS et al (2005), FIOLETOV et al, 1998), impossibilitando comparações com as medidas aqui encontradas. Georgoulas et al (2009), em estudo cobrindo várias regiões, encontrou os valores médios mostrados na tabela 4.1. Entretanto, uma comparação direta não é possível, uma vez que além de todas as estações avaliadas estarem no Hemisfério Norte, não foi utilizada a mesma metodologia, o que pode ser observado pelos valores negativos em algumas colunas totais.

Tabela 4.1 – Colunas totais de SO₂ para várias localidades.

Estação	Coluna total de SO ₂ (UD)
Arosa (Suíça)	-0,354±0,619
De Bilt (Holanda)	0,304±0,763
Hohenpeissenberg (Alemanha)	0,551±0,556
Kodaikanal (India)	1,745±0,880
Madri (Espanha)	0,454±0,941
Nova Deli (India)	3,593±3,158
Roma (Italia)	-0,182±1,802
Thessaloniki (Grécia)	1,753±0,633

Fonte: Adaptada de Georgoulas et al (2009)

4.11 Comparação das médias semanais

Na Figura 4.41, são apresentadas as médias das colunas totais de SO₂ ao longo da semana para as várias localidades estudadas, sendo o número 1 a segunda-feira, e assim sucessivamente.

É possível perceber, de forma bem evidente, que Cubatão é o local que apresenta maiores níveis de poluição por SO₂, com médias acima de 3 UD, com exceção do domingo, cuja média foi de 2,8 UD.

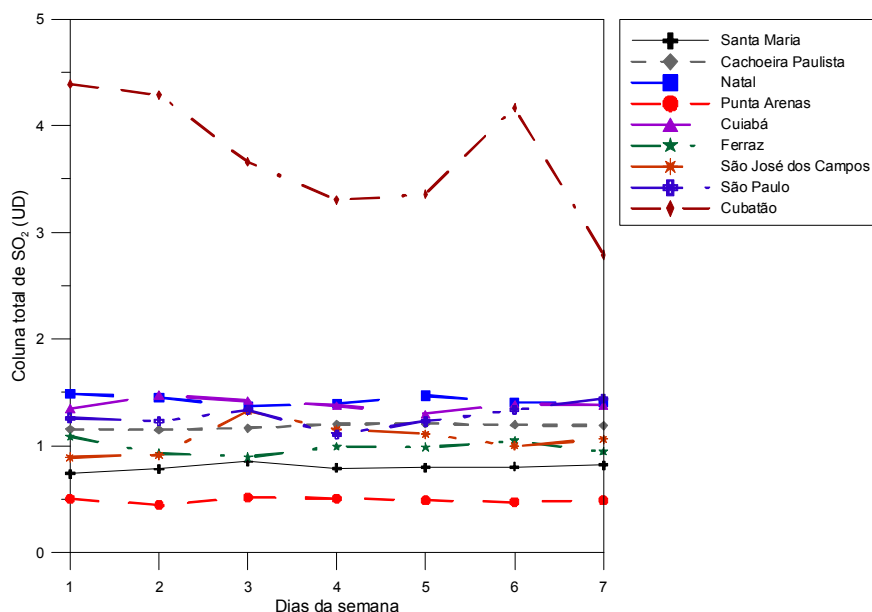


Figura 4.41 – Comparação das médias semanais das colunas totais de SO₂ para as localidades de Santa Maria, Cachoeira Paulista, Natal, Punta Arenas, Cuiabá, Ferraz, São José dos Campos, São Paulo e Cubatão.

Para melhor visualização, a Figura 4.42 mostra as localidades avaliadas excetuando-se Cubatão. Para Natal, Cuiabá, Cachoeira Paulista e São Paulo observaram-se médias de coluna total ao longo da semana acima de 1 UD. São José dos Campos foi apenas levemente diferente, por apresentar colunas totais de 0,9 UD as segundas e terças, como já apresentado anteriormente. A localidade de Natal, além de possuir influência das emissões antropogênicas, tem colunas totais de SO₂ associadas com emissões biogênicas do oceano.

Ao contrário do que era esperado, Ferraz não foi a localidade com as menores colunas totais, provavelmente pela sua proximidade com o oceano, pela produção de DMS, e pelas operações na Estação Brasileira, para geração de energia e queima de lixo. Santa Maria apresentou colunas totais relativamente baixas, devido em grande parte à localização do equipamento, distante de grandes fontes antropogênicas. Punta Arenas foi a localidade com menores valores de colunas totais.

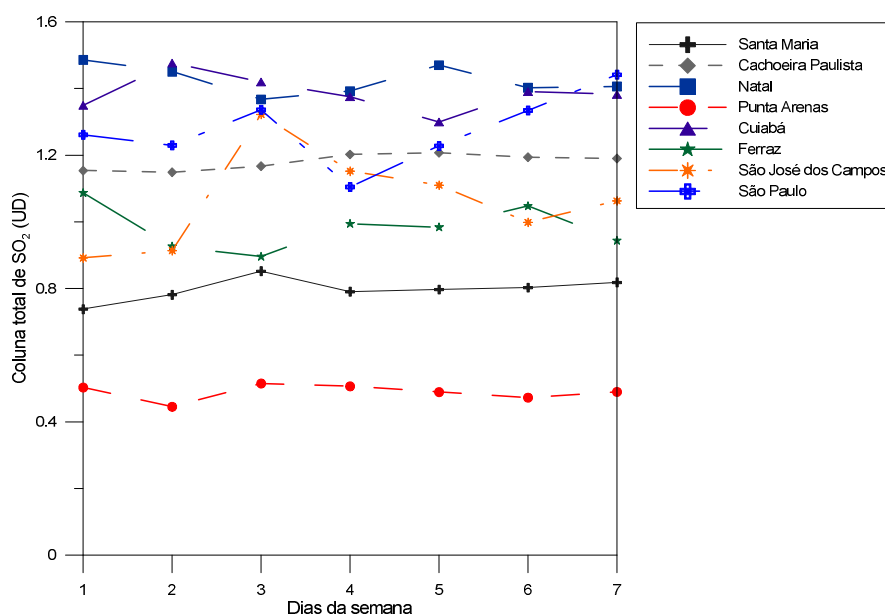


Figura 4.42 – Comparação das médias semanais das colunas totais de SO₂ para as localidades de Santa Maria, Cachoeira Paulista, Natal, Punta Arenas, Cuiabá, Ferraz, São José dos Campos e São Paulo.

4.12 Comparação – Natal, Cachoeira Paulista e Punta Arenas

Foi feita uma comparação das médias mensais para as localidades de Natal (5°47'S, 35°13'W), Cachoeira Paulista (22°39'S, 45°00'W) e Punta Arenas (53°10'S, 70°54'W) (Figura 4.42). Estes locais foram escolhidos por dois motivos: possuem latitudes com características bastante distintas entre si, e um período de dados mais consistente, com medidas entre dezembro de 1997 e novembro de 2000.

É possível perceber que Punta Arenas apresentou os menores valores de colunas totais para o período avaliado, com médias variando entre 0,4 e 1,5 UD, com este último valor, mais alto, relacionado a duas medidas mais elevadas em novembro de 2000 (2,0 e 5,0 UD).

Não é possível notar nenhum padrão de comportamento avaliando-se os três locais em conjunto. Apenas nos meses de março e outubro, Cachoeira Paulista apresentou colunas totais mais elevadas do que na cidade de Natal. Como

visto anteriormente, Natal foi a única localidade em que houve correlação entre colunas totais e precipitação.

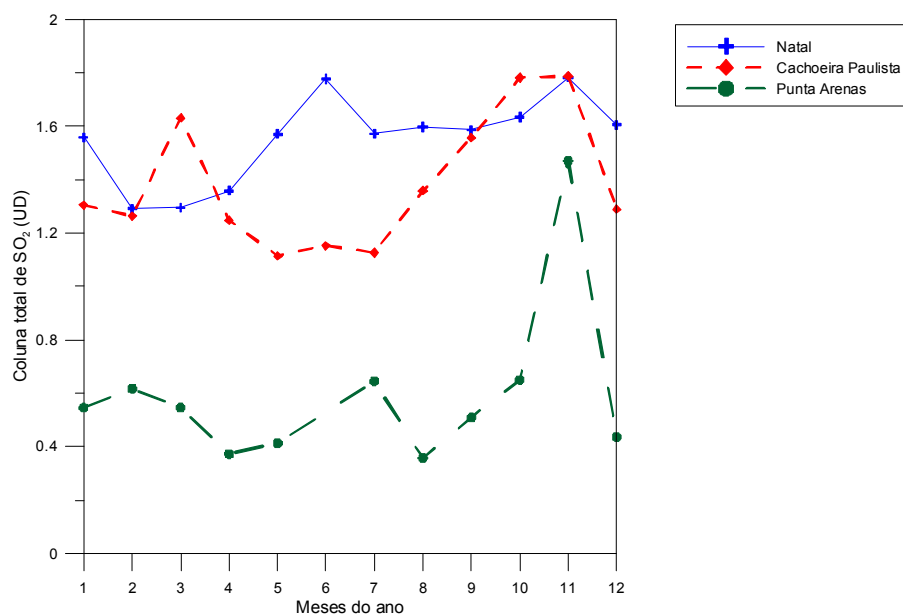


Figura 4.43 – Comparação das médias mensais das colunas totais de SO₂ para as localidades de Natal, Cachoeira Paulista, e Punta Arenas.

5 CONCLUSÕES

Com este trabalho, foi possível avaliar o uso do espectrofotômetro Brewer com relação às medidas de dióxido de enxofre feitas por este equipamento. Ressalta-se que este trabalho é pioneiro na América do Sul, tendo avaliado várias latitudes com comportamentos distintos. O acompanhamento das emissões de SO_2 em superfície, utilizando equipamentos como o espectrofotômetro Brewer é essencial para auxiliar nos modelos de dispersão e previsão de poluentes, e tem papel primordial na calibração de dados de satélites, já que oferece uma melhor visualização do SO_2 na camada limite planetária.

A alteração feita no algoritmo para tratamento dos dados foi fundamental para a melhor avaliação dos dados. Anteriormente, o grande número de dados negativos fazia com que os resultados fossem visualizados de forma não tão representativa, e o ajuste do coeficiente de Rayleigh para os Brewers na América do Sul apresentou melhor os dados para as condições existentes.

Ao contrário do que era esperado, não foram observadas sazonalidades aparentes nos vários locais estudados. Isto pode ser indicativo de influências de outras condições meteorológicas que não a precipitação, o que deve ser investigado.

Comparando latitudes diferentes, recomenda-se uma investigação para verificar uma possível influência da latitude nas colunas totais, como foi visto comparando-se Natal, Cachoeira Paulista e Punta Arenas. Na localidade mais próxima ao Equador, houve influência da precipitação no comportamento das colunas totais de SO_2 ao longo do ano, o que não ocorreu nas latitudes maiores.

Dentre os locais avaliados, o que apresentou maiores colunas totais de SO_2 foi Cubatão - SP, com média de 3,9 UD. Isto era esperado, dados os altos índices de poluição registrados na cidade desde as décadas anteriores, embora estes

níveis tenham sido reduzidos com políticas de controle de poluentes. Em seguida, e com colunas totais muito abaixo dos valores apresentados em Cubatão, ficaram as localidades de Natal e Cuiabá, com média de 1,4 UD.

São Paulo, Cachoeira Paulista e São José dos Campos mostraram colunas totais de 1,3 UD, 1,2 UD e 1,1 UD respectivamente. A cidade de São Paulo tem altos níveis de poluição por conta da urbanização e tráfego de veículos, enquanto Cachoeira Paulista sofre a influência da Rodovia Presidente Dutra. São José dos Campos é uma cidade altamente industrializada, também com influência da Rodovia Presidente Dutra.

Já a Estação Brasileira Comandante Ferraz apresentou colunas totais levemente mais elevadas do que seria esperado (média de 1,0 UD), dado ser um local com pouca influência antropogênica. O que pode ter tornado estes valores de colunas totais mais altos é a influência da conversão de DMS emitido por fitoplânctons, e a geração de energia e uso de combustíveis nos navios próximo à Estação, o que deve ser avaliado.

Os únicos locais que apresentaram colunas totais de SO₂ abaixo de 1 UD foram Santa Maria (0,8 UD) e Punta Arenas (0,5 UD). Com exceção de Cubatão, nenhuma das localidades avaliadas pode ser considerada poluída com relação à SO₂, já que os níveis estão abaixo de 2,0 UD para todos os locais.

Com relação ao comportamento semanal, a maior parte das localidades avaliadas não apresentou predominância de maiores colunas totais em dias específicos da semana, com exceção de São José dos Campos: as segundas e terças-feiras, as colunas totais tiveram valores de 0,9 UD, estatisticamente diferentes da coluna total para a quarta-feira, o que está de acordo com o tempo de residência do SO₂ na atmosfera urbana, de 1-2 dias. Mesmo assim, este resultado não foi encontrado para nenhum outro local, o que sugere que pode haver outros fatores influenciando a coluna total.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se fazer medidas meteorológicas nos mesmos locais do Brewer, tais como precipitação acumulada, direção e velocidade do vento, de forma a verificar se existe influência das condições meteorológicas locais sobre as colunas totais medidas pelo instrumento.

Nos locais onde foram feitas campanhas mais curtas, é importante realizar medidas em diferentes estações do ano, para verificar se existe alguma influência de fatores sazonais.

Recomenda-se fazer campanhas conjuntas com o espectrofotômetro Brewer e aparelhos analisadores de SO₂, para comparar as medidas de coluna total com medidas do gás em superfície e avaliar o comportamento das mesmas, especialmente em locais com mais emissões de poluentes, como Cubatão, São Paulo e São José dos Campos.

Faz-se necessária uma comparação entre os dados encontrados neste trabalho e dados de satélite, quando disponíveis para as latitudes avaliadas, verificando se o comportamento do gás se apresenta o mesmo para ambas as medidas.

REFERÊNCIAS

ALVES, K.M.; ALVES, A.E.L.; SILVA, F.M. Poluição do ar e saúde nos principais centros comerciais da cidade de Natal/RN. **Holos**. Ano 25, v. 4. p. 81-95. 2009.

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

BRASSEUR, G.P.; ORLANDO, J.J.; TYNDALL, G.S. **Atmospheric chemistry and global change**. Oxford: Oxford University Press, 1999. 654p.

BUSSAB, W.O.; MORETTIN, P.A. **Estatística Básica**. São Paulo: Saraiva, 2010. 540p.

CAPPELLANI, E.; BIELLI, A. Correlation between SO₂ and NO₂ measured in an atmospheric column by a Brewer spectrophotometer and at ground-level by photochemical techniques. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 35, p. 77-84, 1995.

CASICCIA C.; KIRCHHOFF, V.W.J.H.; TORRES, A. Simultaneous of ozone and ultraviolet radiation: spring 2000, Punta Arenas, Chile. **Atmospheric Environment**, v.37, n. 3, p. 383-389. 2003.

CASICCIA, C.; KIRCHHOFF, V. W. J. H.; VALDERRAMA, V.; ZAMORANO, F. Observaciones de la columna de ozono en Punta Arenas en los años 1992-1993. In: MEDRANO-BALBOA, R. A.; PEREIRA, E. B. (eds.). **Ciências espaciais e atmosféricas na antártica**. São José dos Campos: Transtec, 1995.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL,(CETESB). **Relatório de qualidade do ar no Estado de São Paulo.– 2003**. São Paulo: Secretaria Do Meio Ambiente, Série Relatórios. Disponível em: <www.cetesb.sp.gov.br>. Acesso em: 26/10/2011

_____. **Relatório de qualidade do ar no Estado de São Paulo - 2009**, São Paulo: Secretaria Do Meio Ambiente. Série Relatórios. Disponível em: <www.cetesb.sp.gov.br> Acesso em: 26/10/2011

_____. **Relatório de qualidade do ar no Estado de São Paulo - 2006**, São Paulo: Secretaria Do Meio Ambiente. Série Relatórios. Disponível em: <www.cetesb.sp.gov.br>. Acesso em: 26/10/2011

CHAKRABARTI, D.K.; PESHIN, S.K. Effect of stratospheric O₃ depletion on tropospheric SO₂ column in Antarctica. **Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics**, v. 69, p. 1377-1387, 2007.

CHARLSON R. J.; RODHE, H. Factors controlling the acidity of natural rain water. **Nature**, v. 295, p. 683-685, 1982.

CHARLSON R.J.; LANGNER J.; RODHE, H.; LEOVY, C.B.; WARREN, S.G. Perturbation of the northern hemisphere radiative balance by backscattering from anthropogenic aerosols. **Tellus**, v. 43A–B, p.152–63, 1991.

CHARLSON, R. J.; LOVELOCK, J. E.; ANDREAE, M. O.; WARREN, S. G.. Oceanic phytoplankton, atmospheric sulphur, cloud albedo and climate. **Nature** v. 326, n. 6114, p. 655–661, 1987.

CHARLSON, R.J.; SCHWARTZ, S.E.; HALES, J.M.; CESS, R.D.; COAKLEY JR. J.A.; HANSEN, J.E.; HOFFMAN, D.J. Climate forcing by anthropogenic aerosols. **Science**, v.255, p. 423-430, 1992.

CRUTZEN, P.J.; LELIEVELD, J. Human impacts on atmospheric chemistry. **Annual Review of Earth and Planetary Sciences**, v. 29, p.17–45, 2001.

D'ALMEIDA, G. A.; KOEPKE, P.; SHETTLE, E.P. **Atmospheric aerosols: global climatology and radiative characteristics**. Hampton, Virginia: A Deepak Publishing, 1991. 561p.

DE BACKER, H.; DE MUER, D. Intercomparison of total ozone data measured with Dobson and Brewer ozone spectrophotometers at Uccle (Belgium) from January 1984 to March 1991, including zenith sky observations. **J. Geophys. Res.**, v. 96, n. (D11), p. 20,711–20,719, 1991.

DENTENER, F.; CRUTZEN, P. Reaction of N₂O₅ on tropospheric aerosols: Impact on the global distributions of NO_x, O₃, and OH. **Journal of Geophysical Research**, v. 98, n. (D4), 1993.

EISINGER, M.; BURROWS, J.P. Tropospheric sulfur dioxide observed by the ERS-2 GOME instrument. **Geophysical Research Letters**, v. 25, n. 22, p. 4177-4180, 1998.

FINLAYSON-PITTS, B.J.; PITTS, J.N. **Chemistry of the upper and lower atmosphere** - theory, experiments, and applications. Academic Press, 2000. 969p.

FIOLETOV, V., GRIFFIOEN, E., KERR, J., WARDLE, D.; UCHINO, O. Influence of volcanic sulfur dioxide on spectral UV irradiance as measured by Brewer spectrophotometers. **Geophysical Research Letters**, v, 25, n.10, 1998.

FIOLETOV, V.E.; KERR, J.B.; MCELROY, C.T.; WARDLE, D.I.; SAVASTIOUK, V.; GRAJNAR, T.S. The Brewer Reference Triad. **Geophysical Research Letters**, v. 32, p.1-4, 2005.

GEORGOULIAS, A.K.; BALIS, D.; KOUKOULI, M.E.; MELETI, C.; BAIS, A.; ZEREFOS, C.. A study of the total atmospheric sulfur dioxide load using ground-based measurements and the satellite derived Sulfur Dioxide Index. **Atmospheric Environment**, v.43, n.9, p. 1693-1701, 2009.

GONÇALVES, F.L.T.; MANTOVANI JUNIOR, L.C.; FORNARO, A.; PEDROTTI, J.J. Modelagem dos processos de remoção sulfato e dióxido de enxofre presente no particulado em diferentes localidades da região metropolitana de São Paulo. **Revista Brasileira de Geofísica**, v. 28, n. 1, p. 109-119, 2010.

GONÇALVES, F.L.T.; MASSAMBANI, O.; BEHENG, K.D.; VAUTZ, W.; SCHILLING, M.; SOLCI, M.C.; ROCHA, V.; KLOCKOW, D. 2000. Modeling and measurements of below cloud scavenging processes in the highly industrialized region of Cubatão-Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 34, p. 4113 – 4120.

HOBBS. P.V. **Introduction to atmospheric chemistry**. 2. ed. Cambridge: University Press, 2000. 262p.

HULTBERG, H.; APSIMON, H.; CHURCH, R.M.; GRENNFELT, P.; MITCHELL, M.J.; MOLDAN, P.; ROSS, H.B. Sulphur. In: MOLDAN, B.; CERNY, J. (ed.). **Biogeochemistry of small catchments: a tool for environmental research**. New York: John Wiley & Sons Ltd. 1994. cap. 10, p. 229-254.

INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA (INMET). **Normais Climatológicas do Brasil 1961-1990**. Organizadores: Andrea Malheiros Ramos, Luiz André Rodrigues dos Santos, Lauro Tadeu Guimarães Fortes. Brasília, DF : INMET, 2009. 465 p.

INOMATA, Y.; IWASAKA, Y.; OSADA, K.; HAYASHI, M.; MORI, I.; KIDO, M.; HARA, K.; SAKAI, T. Vertical distributions of particles and sulfur gases (volatile sulfur compounds and SO₂) over east Asia: comparison with two aircraft-borne measurements under the Asian continental outflow in spring and winter. **Atmospheric Environment**, v. 40, p. 430–444, 2006.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Censo demográfico 2010**. Disponível em <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/censo2010/>. Acesso em: 18/10/2011

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC). **IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories**: reference manual. Cambridge, UK: WMO. Cambridge University Press, 1996.

JACOB, D.J. **Introduction to atmospheric chemistry**. Princeton: University Press, 1999.

JUNGE, C. E. Comments on Concentration and size distribution measurements of atmospheric aerosols and a test of the theory of self-preserving size distributions. **J. Atmos. Sci.**, v.26, p. 603-608, 1969.

KANITZ, T., SEIFERT, P.; ANSMANN, A.; ENGELMANN, R., ALTHAUSEN, D.; CASICCIA, C.; ROWHER, E.G. Contrasting the impact of aerosols at northern and southern midlatitudes on heterogeneous ice formation. **Geophysical Research Letters**, v. 38, L17802, 2011.

KAUFMANN, R.K.; KAUPPI, H.; MANN, M.L.; STOCK, J.H. Reconciling anthropogenic climate change with observed temperature 1998–2008. **Proceedings of the National Academy of Science**, v. 108, n. 29, 2011.

KERR, J. B.; MCELROY, C.T.; OLAFSON, R.A. Measurements of ozone with the Brewer spectrophotometer. In: QUADRENNIAL INTERNATIONAL OZONE SYMPOSIUM, 1981, Boulder. **Proceedings...** Boulder, CO: Natl. Cent. for Atmos. Res., 1981. pp. 74– 79.

KHODER, M.I. Atmospheric conversion of sulfur dioxide to particulate sulfate and nitrogen dioxide to particulate nitrate and gaseous nitric acid in an urban area. **Chemosphere**, v.49, p. 675–684, 2002.

KIRCHHOFF, V. W. J. H. **Ozônio e radiação UV-B**. São José dos Campos: Transtec Editorial, 1995. 149p.

KIRCHHOFF, V. W. J. H., ALVES, J. R., SILVA, F. R., MOTTA, A. G., CHAGAS, J. R., VALDERRAMA, V., ZAMORANO, F. & CASICCIA, C. The Brazilian Network of Stratospheric Ozone Monitors: Observations of the 1992 Ozone Hole. **Rev. Bras. Geofís.** v.11, n. 2, p. 205-214. 1993.

KIRCHHOFF, V.; GUARNIERI, F.L. Missing ozone at high altitude: Comparison of in situ and satellite data. **Journal of Geophysical Research**, v. 107, n. D11, 2002.

KROTKOV, N. A.; CARN, S. A.; KRUEGER, A. J.; BHARTIA, P. K.; YANG, K. Band residual difference algorithm for retrieval of SO₂ from the Aura Ozone Monitoring Instrument (OMI). **IEEE Trans. Geosci. Remote Sens.**, v. 44, n. 5, p. 1259–1266, 2006.

KROTKOV, N.A.; McCLURE, B.; DICKERSON, R.R.; CARN, S.S.; LI, C.; BHARTIA, P.K.; YANG, K.; KRUEGER, A.J.; LI, Z.; LEVELT, P.F.; CHEN, H.; WANG, P.; LU, D. Validation of SO₂ retrievals from the Ozone Monitoring Instrument (OMI) over NE China. **Journal of Geophysical Research**, v. 113,D16S40, 2008.

LEE, C.; MARTIN, R.V.; VAN DONKELAAR, A.; LEE, H.; DICKERSON, R.R.; HAINS, J. C.; KROTKOV, N.; RICHTER, A.; VINNIKOV, K.; SCHWAB, J.J. SO₂ emissions and lifetimes: Estimates from inverse modeling using in situ and global, space-based (SCIAMACHY and OMI) observations. **Journal of Geophysical Research**, v. 116, n. D06304, 2011.

LENZI, E.; FAVERO, L.O.B. **Introdução à química da atmosfera: ciência, vida e sobrevivência**. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

MAITELLI, G. T. **Uma abordagem tridimensional de clima urbano em área tropical continental: o exemplo de Cuiabá-MT**. 1994. 204 p. Tese (Doutorado em Geografia Física) – Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas, Universidade de São Paulo, São Paulo.

MARTINS, C.R.; ANDRADE, J.B.; Química atmosférica do enxofre (IV): emissões, reações em fase aquosa e impacto ambiental. **Química Nova**, v. 25, n. 2, p. 259-272, 2002.

PINHEIRO, D. K. **Estudo do comportamento do dióxido de nitrogênio atmosférico com base em dados do espectrofotômetro Brewer**. 2003. 371p. (INPE-10017-TDI/881). Tese (Doutorado em Geofísica Espacial) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2003. Disponível em: <<http://urlib.net/sid.inpe.br/jeferson/2003/10.01.10.43>>. Acesso em: 03 abr. 2012.

RASCH, P.J.; TILMES, S.; TURCO, R.P.; ROBOCK, A.; CHEN, J.; STENCHIKOV, G.L.; GARCIA, R.R. An overview of geoengineering of climate using stratospheric sulphate aerosols. **Phil. Trans. R. Soc. A** 13 November v. 366 n. 1882, p. 4007-4037, 2008.

ROBOCK, A. Volcanic eruptions and climate. **Rev. Geophys.**, v. 38, p. 191-219, 2000. (Invited paper)

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

ROCHA, J.R.; FIGUEIRÓ, A.S. Poluição do ar no bairro centro de Santa Maria/RS: variáveis geourbanas e geoecológicas. **Mercator**, v. 9, n. 18, p. 105-120, 2010.

RODHE, H. Human impact on the atmospheric sulfur balance. **Tellus**, v. 51A-B, p. 110-122, 1999.

SAHAI, Y., KIRCHHOFF, V., LEME, N.; CASICCIA, C. Total ozone trends in the tropics. **Journal of Geophysical Research**, v.105, n. D15, 2000.

SAHAI, Y.; KIRCHHOFF, V; ALVALÁ, P. Pinatubo eruptions: effects on stratospheric O₃ and SO₂ over Brasil. **Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics**, v. 59, n. 3, 1997.

SALCEDO, D.; VILLALTA, P.W.; VARUTBANGKUL, V.; WORMHOUDT, J.C.; MIAKE-LYE, R.C.; WORSNOP, D.R.; BALLENTHIN, J.O.; THORN, W.F.; VIGGIANO, A.A.; MILLER, T.M.; FLAGAN, R.C.; SEINFELD, J.H. Effect of relative humidity on the detection of sulfur dioxide and sulfuric acid using a chemical ionization mass spectrometer. **International Journal of Mass Spectrometry**, v. 231, p.17–30, 2004.

SAVASTIOUK, V. **Improvements to the direct-sun ozone observations taken with the Brewer spectrophotometer**. Thesis (Ph.D.)--York University, Toronto, 2005.

SCI-TEC Instruments. **Brewer MKIII Spectrophotometer (Double Spectrometer) operator's manual**. Saskatoon, 1999. OM-BA-C231 Rev B Aug 17, 1999.

SEINFELD, J.H.; PANDIS, S.N. **Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2006. 1225p.

SEINFELD, J.H.; PANDIS, S.N. **Atmospheric chemistry and physics**: from air pollution to climate change. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1998. 1360p.

SILVA, A. A. **A espessura óptica de aerossóis na banda do UV-B**. 2001. 129 p. (INPE-8754-TDI/797). Tese (Doutorado em Geofísica Espacial) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2001. Disponível em: <<http://urlib.net/sid.inpe.br/iris@1905/2005/08.02.22.02.57>>. Acesso em: 03 abr. 2012.

SOLOMON, S. Antarctic ozone: toward a quantitative understanding. **Nature**, v. 347, p 347-354. 1990.

SPIEGEL, M.R.; STEPHENS, L.J. **Estatística**. São Paulo: Bookman, 2009.597p.

SPINEI, E., CARN, S.A., KROTKOV, N.A. MOUNT, G.H. YANG, K., KRUEGER, A. Validation of ozone monitoring instrument SO₂ measurements in the Okmok volcanic cloud over Pullman, WA, July 2008. **Journal of Geophysical Research**, v.115, p 01-14. 2010.

STERN, D.I. Global sulfur emissions from 1850 to 2000. **Chemosphere**, v.58, p.163-175, 2005.

THOMAS, W.; ERBERTSEDER, T.; RUPPERT, T.; VAN ROOZENDAEL, M.; VERNDEBOUT, J.; BALIS, D.; MELETI, C.; ZEREFOS, C. On the retrieval of volcanic sulfur dioxide emissions from GOME backscatter measurements. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v. 50, p. 295–320. 2005.

THORNTON, D.C.; BANDY, A.R.; BLOMQUIST, B.W.; DRIEDGER, A.R.; WADE, T.P. Sulfur dioxide distribution over the Pacific Ocean 1991-1996. **Journal of Geophysical Research**, v. 104, n. D5, p 5845-5854, 1999

TILMES, S., MÜLLER, R., SALAWITCH, R. 2008 The sensitivity of polar ozone depletion to proposed geo-engineering schemes. **Science**. 320, 1201–1204

TURNER, J. Antarctic climate. **Encyclopedia of atmospheric science**. v. 01,. p. 137-142, 2003. Holton,J.R.; Curry, J.A.; Pyle, J.A (ed)..

WALLACE, W.M.; HOBBS, P.V. **Atmospheric science** – an introductory survey. London: Elsevier, 2006. 483p.

WANG, P.; RICHTER, A.; BRUNS, M.; BURROWS, J. P.; SCHEELE, R.; JUNKERMANN, W.; HEUE, K.-P; WAGNER, T.; PLATT, U.; PUNDT, I.

Airborne multi-axis DOAS measurements of tropospheric SO₂ plumes in the Po-valley, Italy. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 6, p. 329–338, 2006.

WARNECK, P. **Chemistry of natural atmosphere**. San Diego: Academic Press. 1988. 757p.

WHITTEN, R. C.; PRASAD, S. S. OZONE PHOTOCHEMISTRY IN THE STRATOSPHERE. In: WHITTEN, R. C.; PRASAD, S. S. (eds). **Ozone in the free atmosphere**. New York: Van Nostrand Reinhold. 1985. cap. 2, p. 81 - 122.

WILKS, D.S. **Statistical Methods in the Atmospheric Sciences**. San Diego: Academic Press, 2006. 627p.

WMO – WORLD METEOROLOGICAL ORGANIZATION. **Global atmosphere watch**: reactive gases. Disponível em: http://www.wmo.ch/pages/prog/arep/gaw/reactive_gases.html. Acesso em 01/02/2008.

APÊNDICE A - Modificações no algoritmo

Trechos alterados no programa Bcalc.exe, que lê o arquivo B gerado pelo Brewer. Autoras: Damaris Kirsch Pinheiro e Manuele Kirsch Pinheiro. A listagem original do programa pode ser vista em Pinheiro (2003).

8.1 Linhas de 42 a 58.

```
/*
 * CONSTANTES
 *
 * Equivale as definicoes nos passos 7.2 e 7.3
 */
#define IT    0.1147          /* fator de escala considerando o tempo de
                             * amostragem e o ciclo da mascara*/
#define R     6371.229       /* raio da terra */
#define Z1    5              /* altitude para calc. do compr. do caminho
                             * (massa de ar) para o espalhamento
                             Rayleigh (M3) */
#define Z2    22            /* altitude para calc. do compr. do caminho
                             * (massa de ar) para O3 e NO2 (M2) */

double BE[] = { 0.0, 5095, 4834, 4609, 4407, 4221 };/* coeficientes de
                             * espalhamento Rayleigh para calculo de O3 na faixa de
                             ultravioleta */
double NBE[] = { 0.0, 1155, 1092, 1037, 988, 943 }; /* coeficientes de
                             * espalhamento Rayleigh para o calculo de NO2 na faixa
                             visivel */
```

8.2. Linhas de 1159 a 1183

```
/*
 * salva em arquivo as variaveis de O3 e SO2, se validas
 * (desvio padrao SO3 <= 2.5).
 */
void saveO3DS (char *TIME, double ZAAVERAGE, double M2,
              int P, int TE, double O3, double SO3,
              double SO2, double SSO2)
{
    char filename[MAX];
    FILE *fp = NULL;

    if (TIME!=NULL && SO3 <= 2.5 && SO2 > 0)
    {
        sprintf (filename,"O3DS%03d%02d.%03d",ddd,yy,nnn);
        fp = fopen (filename,"a");

        if ( fp != NULL )
        {
            /* colocar cabecalho */
            if (O3DSHeader != TRUE) {
                fprintf (fp, "%s\t%f\t%f\n",STATION,LAT,LONG);
                fprintf (fp, "TIME\tZAAVERAGE\tM2\tP\tTE\tO3\tSO3\tSO2\tSSO2\n");
                fflush (fp);
                O3DSHeader = TRUE;
            }
        }
    }
}
```


APÊNDICE B - Estatística

9.1 Teste U de Mann-Whitney

De acordo com Spiegel e Stephens (2008), o teste U de Mann-Whitney é um teste não paramétrico utilizado para decidir se existe ou não diferença entre duas amostras ou, equivalentemente, se elas têm ou não origem na mesma população. O teste consiste das seguintes etapas:

- Dada uma amostra, ordenar todos os valores amostrais, do menor para o maior valor, e atribuir postos a todos os valores. Se dois ou mais valores da amostra forem idênticos, isto é, existem valores empatados ou empates, são atribuídos a cada valor amostral um posto igual à média dos postos.
- Determinar a soma dos postos para cada amostra. Representar estas somas por R_1 e R_2 , onde N_1 e N_2 são os respectivos tamanhos amostrais. Por conveniência, escolher N_1 como o de menor tamanho se forem desiguais, de modo que $N_1 \leq N_2$. Uma diferença significativa entre as somas R_1 e R_2 implica uma diferença significativa entre as amostras.
- Para testar a diferença entre as somas dos postos usa-se a estatística

$$U = N_1 N_2 + \frac{N_1(N_1 + 1)}{2} - R_1$$

Correspondente à amostra 1. A distribuição de amostragem de U é simétrica e possui média e variância dadas, respectivamente, por

$$\mu_U = \frac{N_1 N_2}{2}$$

$$\sigma_U^2 = \frac{N_1 N_2 (N_1 + N_2 + 1)}{12}$$

Se N_1 e N_2 forem pelo menos iguais a 8, verifica-se que a distribuição de U é aproximadamente normal, de forma que

$$z = \frac{U - \mu_U}{\sigma_U}$$

É normalmente distribuída com média zero e variância 1.

9.2 Teste H de Kruskal-Wallis

O teste U é um teste não-paramétrico para decidir se duas amostras se originam da mesma população. Uma generalização para k amostras é proporcionada pelo teste H de Kruskal-Wallis, ou teste H (SPIEGEL E STEPHENS, 2008).

Suponha que se tenham k amostras de tamanhos N_1, N_2, \dots, N_k . Além disso, suponha que os dados do conjunto de todas as amostras são ordenados (são atribuídos postos) e que as somas dos postos das k amostras são R_1, R_2, \dots, R_k , respectivamente. Se definirmos a estatística

$$H = \frac{12}{N(N+1)} \sum_{j=1}^k \frac{R_j^2}{N_j} - 3(N+1)$$

Então pode-se mostrar que a distribuição amostral de H é muito próxima de uma distribuição qui-quadrado com k-1 graus de liberdade, desde que N_1, N_2, \dots, N_k sejam todos pelo menos iguais a 5.

O teste H fornece um método não-paramétrico para a análise da variância para classificação de um critério ou experimentos com um fator, podendo-se fazer generalizações.

9.3 Distribuição t de Student

Define-se a estatística

$$t = \frac{\bar{X} - \mu}{s} \sqrt{N-1} = \frac{\bar{X} - \mu}{\hat{s}/\sqrt{N}}$$

Que é semelhante à estatística z dada por

$$z = \frac{\bar{X} - \mu}{\sigma/\sqrt{N}}$$

Se considerarmos amostras de tamanho N, extraídas de uma população normal (ou aproximadamente normal) de média μ , e, se para cada amostra calcularmos o valor de t, por meio da média amostral \bar{X} e do desvio padrão s, a distribuição amostral de t pode ser obtida. Essa distribuição é dada por

$$Y = \frac{Y_0}{\left(1 + \frac{t^2}{N-1}\right)^{N/2}} = \frac{Y_0}{\left(1 + \frac{t^2}{v}\right)^{(v+1)/2}}$$

Em que Y_0 é uma constante que depende de N , de forma que a área sob a curva é igual a 1, e a constante $v = (N-1)$ é denominada número de graus de liberdade (BUSSAB E MORETTIN, 2010).

9.4 ANOVA

Para se testar a significância das diferenças entre três ou mais médias amostrais ou, de forma equivalente, testar a hipótese nula de que as médias amostrais são todas iguais utiliza-se a análise de variância ou ANOVA.

Amostras aleatórias de tamanho n são selecionadas de cada população k .

As k populações são classificadas com base em um único critério, como diferentes conjuntos ou tratamentos.

Assume-se que as k populações são independentes e normalmente distribuídas com médias $\mu_1, \mu_2, \mu_3, \dots, \mu_k$ e variância comum σ^2 .

Seja Y_{ij} a j -ésima observação do i -ésimo tratamento. O modelo ANOVA leva em consideração três importantes medidas de variabilidade:

SQT = Soma dos quadrados total, onde:

$$SQT = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^n (Y_{ij} - \bar{Y}_{..})^2$$

SQA = Soma dos quadrados do tratamento

$$SQA = n \sum_{i=1}^k (\bar{Y}_{i.} - \bar{Y}_{..})^2$$

SQE = Soma dos quadrados do erro

$$SQE = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^n (Y_{ij} - \bar{Y}_{i.})^2$$

A partir das somas dos quadrados são calculados os quadrados médios:

Quadrado médio do tratamento:

$$s_1^2 = SQA / (k-1)$$

Quadrado médio do erro:

$$s^2 = SQE / (k(n-1))$$

Finalmente, calcula-se a razão:

$$F = \frac{s_1^2}{s^2}$$

Que tem distribuição F de Fisher-Snedecor com k-1 e k(n-1) graus de liberdade e é utilizada para a tomada de decisão sobre a aceitação ou rejeição da hipótese nula.

A análise de variância pode ser apresentada através de uma tabela onde são apresentados os cálculos acima descritos:

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	Fcalc
Tratamentos	SQA	k-1	$s_1^2 = \frac{SQA}{(k-1)}$	$\frac{s_1^2}{s^2}$
Erro	SQE	k(n-1)	$s^2 = \frac{SQE}{(k(n-1))}$	
Total	SQT	kn-1		

9.5 Kolmogorov-Smirnov

Um teste usado com frequência para verificar a qualidade do ajuste é o teste de Kolmogorov-Smirnov (K-S) para uma amostra (BUSSAB E MORETTIN, 2010). Esta estatística é obtida tomando o máximo dos valores absolutos das diferenças $F(x_i) - F_e(x_i)$, $i=1, \dots, n$. Nessas diferenças, calculadas nos valores amostrais, $F(x_i)$ é o valor calculado sob a hipótese nula H_0 , ou seja, é o valor que a função de distribuição acumulada hipotetizada toma no ponto x_i . Formalmente, a estatística a ser usada no teste é

$$D = \max |F(x_i) - F_e(x_i)|$$

O valor encontrado deve ser comparado com um valor crítico, tabelado, fixado um nível de significância do teste. Se D for maior que o valor tabelado, rejeita-se H_0 (WILKS, 2006).