



Extremos na Concentração de Dióxido de Enxofre na Camada Limite Planetária no Sul da América do Sul - Comparação Entre Megacidades
Extreme in Sulphur Dioxide Concentration in the Planetary Boundary Layer in Southern South América - Comparison of Mega Cities

Mateus Dias Nunes; Glauber Lopes Mariano & Ericka Voss Chagas Mariano

Universidade Federal de Pelotas, Faculdade de Meteorologia
Programa de Pós-Graduação em Meteorologia, Av. Ildefonso Simões Lopes, 2751, 96060-290, Pelotas, RS
E-mails: nunes.mateusdias@gmail.com, glaubermariano@gmail.com, erickavoss@gmail.com
Recebido em: 07/08/2015 Aprovado em: 23/12/2015
DOI: http://dx.doi.org/10.11137/2015_2_127_136

Resumo

Neste estudo analisou-se o valor da coluna total de dióxido de enxofre (SO₂), para algumas das principais regiões metropolitanas do sul da América do Sul (Porto Alegre, Montevidéu, Buenos Aires), utilizando dados do sensor OMI (Ozone Monitoring Instrument) no período de 2005 a 2012. Foram investigadas suas variações anuais e mensais através do percentil de 99% (P99) para os valores máximos diários da concentração da coluna total de SO₂ na Camada Limite Planetária (CLP). Dentre as regiões analisadas, Montevidéu teve o maior valor de P99 chegando a 4,90 UD sendo considerada a região de maior concentração de SO₂ da região Sul da América do Sul. Os histogramas indicaram que as maiores frequências para as três regiões analisadas se dão nos quatro primeiros intervalos de classes. Foi possível observar valores crescentes da linha de tendência na dispersão dos dados para as três regiões para o mesmo período analisado.

Palavras-chave: Dióxido de enxofre; América do Sul; Sensor OMI

Abstract

In this study the value of the sulfur dioxide (SO₂) total column was assessed, to some of the major metropolitan areas of southern South America (Porto Alegre, Montevideo, Buenos Aires), using data from the sensor OMI (Ozone Monitoring Instrument) for the period 2005-2012. Their annual and monthly variations were investigated using the 99% percentile (P99) for the maximum daily values of the SO₂ total column in the planetary boundary layer (PBL). Among the regions analyzed, Montevideo had the highest value of P99 reaching 4,90 DU, being the region more contaminated by SO₂ of southern South America. The histograms indicate that the highest frequencies for the three regions analyzed are given in the first four classes of intervals. It was observed increasing values of trend line in the dispersion of the data for the three regions for the same period analyzed.

Keywords: Sulfur dioxide; South America; OMI Sensor

1 Introdução

Os ciclos dos gases presentes na atmosfera terrestre englobam um grande número de processos. Suas quantidades vêm sendo alteradas devido às atividades humanas, como por exemplo, a urbanização, as atividades agrícolas e industrialização, que são os principais fatores que influenciam nas emissões de gases e partículas na atmosfera (Bekki, 1995).

O tempo de permanência dos gases e aerossóis na atmosfera varia de minutos a séculos, dependendo do número e da efetividade dos processos de remoção. A maioria das espécies de gases emitida para a troposfera possui um tempo de vida curto e são destruídas na própria troposfera (Schroeder & Lane, 1998). Sendo relativamente leves, esses poluentes, circulam e ocorre dispersão tanto horizontalmente quanto verticalmente conforme a orientação dos ventos que promovem os as interações entre os poluentes (fase vapor) e aerossóis. Essa interação dos poluentes é muito importante na cadeia da poluição que podem resultar nas transformações físico-químicas desses poluentes (Martins & Andrade, 2002).

Além dos componentes naturais presentes na troposfera, são lançados diariamente na atmosfera gases e partículas poluentes (Mariano, 2012; Mariano *et al.*, 2014). O dióxido de enxofre, um dos mais comuns poluentes encontrados na atmosfera, é lançado no meio ambiente proveniente de atividades antropogênicas (como por exemplo, a queima de combustíveis fósseis e a queima de biomassa) e por fontes naturais (erupções vulcânicas e emissões biogênicas), em grandes quantidades. Uma vez emitido na atmosfera, o SO_2 pode reagir com vários oxidantes presentes na atmosfera tornando-se formador de sulfato particulado, na forma de gotas de H_2SO_4 (ácido sulfúrico) ou na forma de partículas neutralizadas tais como sulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$). O processo de oxidação do SO_2 e outras espécies de enxofre ocorrem tanto em fase gasosa em dias claros, como também em fase aquosa, na presença de nuvens e nevoeiros (Lee *et al.*, 2011). Em certas condições, o SO_2 pode transformar-se em SO_3 (trióxido de enxofre) e, com a umidade atmosférica, transformar-se em H_2SO_4 (ácido sulfúrico), sendo assim um dos componentes precursores para a formação da chuva ácida. Também tem grande significância no processo físico

da formação das nuvens, aumentando a refletividade das mesmas (Bekki, 1995). Quando chega à região estratosférica, principalmente catapultados por emissões vulcânicas, recombina-se com a água, assim formando aerossóis de sulfato que podem agir como núcleos de condensação de nuvens que por sua vez têm seu albedo (coeficiente de reflexão) alterado fazendo com que a incidência de radiação de onda curta diminua na superfície da Terra resultando no seu resfriamento (Liou, 2002)

Wang *et al.* (2006) definem que medições de emissões, dispersão e comportamento do total de SO_2 na coluna atmosférica tanto podem ser feitas através de sensores a bordo de satélites (ex.: OMI - Ozone Monitoring Instrument, TOMS - Total Ozone Mapping Spectrometer, GOME - Global Ozone Monitoring Experiment) quanto por instrumentos de superfície (ex.: Espectrofotômetro de Brewer). Operando desde agosto de 2004 a bordo do satélite Aura da NASA (National Aeronautics and Space Administration), o sensor OMI, projetado para monitorar ozônio e outras espécies de gases, realiza entre outras funções, medições diárias globais da coluna total de SO_2 (Krotkov *et al.*, 2006).

A precisão e exatidão dos derivados de SO_2 nas colunas variam consideravelmente com a altitude do centro de massa (Krotkov *et al.*, 2006). Classificações de qualidade de dados são fornecidas para cada um dos quatro produtos de SO_2 fornecidos Camada Limite Planetária, na Baixa Troposfera, na Média Troposfera e Troposfera Superior, conforme as diferentes fontes: a queima de combustíveis fósseis, indústrias, desgaseificação vulcânica (processo que se dá devido às variações no gradiente geotérmico fazendo com que as rochas que afundam se liquefaçam ou passem para o estado gasoso sob altas pressões), e erupções vulcânicas. Quantitativamente, o SO_2 antropogênico é mais difícil de medir do espaço, já que a absorção de ozônio e espalhamento Rayleigh reduz a sensibilidade aos poluentes na baixa troposfera (Yang *et al.*, 2007). Devido a essas características mencionadas, o sensor OMI torna-se mais sensível ao SO_2 acima das nuvens e da neve (gelo), e menos sensível ao SO_2 abaixo das nuvens (Krotkov *et al.*, 2008). Devido à sensibilidade reduzida do OMI para SO_2 , próximo a superfície, este produto deve ser usado somente sob condições de visualização ideal (sem a presença de nuvens, nevoeiros e etc). O desvio padrão de ruído (sigma) é

de aproximadamente 1,5 UD (Unidade Dobson) nos trópicos, mas aumenta com a latitude, visualização e ângulos zenitais solares. Devido a estes fatores, apenas plumas de fortes fontes antropogênicas de SO₂ (tais como indústrias e usinas de energia que utilizam da queima de carvão) e de forte poluição regional, podem ser detectadas (Krotkov *et al.*, 2006; 2008).

A região sul da América do Sul é composta por alguns centros populacionais de grande e de médio porte que contribuem para as emissões de SO₂ através de atividades antropogênicas como, por exemplo, Porto Alegre, Buenos Aires, Montevidéu (Mariano, 2012). De posse dessas informações o objetivo deste trabalho é identificar as variações anuais, mensais e sazonais a partir dos valores máximos diários da total concentração de SO₂ na coluna atmosférica.

2 Materiais e Métodos

2.1 Região de Estudo

A região do sul da América do Sul foi delimitada entre as latitudes 19°42'S e 58°11'S e longitudes 70°28'W e 40°35'W englobando estados do Sul, Sudeste e Centro-oeste do Brasil, sul da Bolívia, Paraguai, Uruguai, Chile e Argentina (Figura 1). Algumas das principais regiões metropolitanas do sul da América do Sul apresentam forte poder econômico devido ao crescimento populacional, ao desenvolvimento industrial nas cidades e regiões metropolitanas de grande e médio porte (IBGE, 2010).

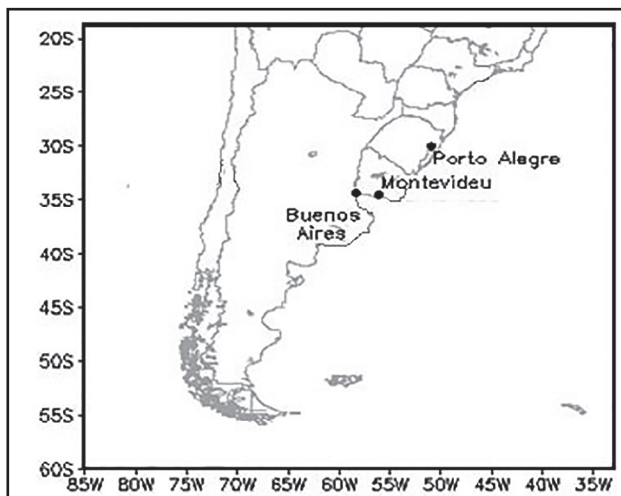


Figura 1 Área onde se localizam alguns dos principais centros urbanos da região sul da América do Sul (Buenos Aires, Montevidéu e Porto Alegre).

Essa região da América do Sul é caracterizada pela presença de relevo e bacias hidrográficas peculiares como, por exemplo, a Cordilheira dos Andes em sua maior parte no Chile e a Bacia do rio da Prata localizada mais ao centro do continente. Juntamente com outros fatores, estes podem ser considerados de grande influência a esta região, na regência de sua climatologia, como por exemplo, a atuação dos Sistemas Convectivos de Mesoescala (SCMs), Sistemas Frontais (SF), presença da Zona de Convergência do Atlântico Sul (ZCAS) entre outros fenômenos meteorológicos. Sakamoto *et al.* (2009), afirmam que as condições atmosféricas estáveis ocorrem com maior frequência no período outono/inverno, e conseqüentemente, o nível de concentração de poluentes é maior.

A Tabela 1 indica as regiões (baseadas em algumas das principais regiões com alto desenvolvimento econômico) em que o total de dióxido de enxofre na coluna atmosférica foi comparada. Para delimitarmos as áreas de estudo nas diferentes regiões metropolitanas e devido a possíveis falhas nos dados obtidos utilizou-se um incremento de 1,0° na latitude e 1,0° de longitude a partir de cada ponto observado.

Região	Latitude	Longitude
Porto Alegre	30°01'S	51°13'W
Buenos Aires	34°36'S	58°22'W
Montevidéu	34°53'S	56°10'W

Tabela 1 Localização de alguns dos principais centros urbanos do sul da América do Sul.

2.2 Dados do Sensor OMI

Neste trabalho foram utilizados os dados diários da concentração total de dióxido de enxofre na coluna atmosférica correspondente a camada limite planetária no sul da América do Sul durante o período de janeiro 2005 a dezembro 2012, obtidos através do sensor OMI a bordo do satélite Aura. Os dados utilizados estão disponíveis no site da NASA em <http://so2.gsfc.nasa.gov>. Utilizou-se o nível L2G, nível que representa as emissões antropogênicas provenientes de atividades industriais e emissões veiculares referente à recuperação do SO₂, por

apresentar melhor qualidade na base de dados. Este nível é gerado a partir do nível L2 onde é desconsiderada espessura ótica da camada, cobertura de nuvens, albedo da superfície entre outros fatores. Na prática significa que os dados passaram por teste de qualidade caso contrário seriam eliminados (cerca de 30% dos dados obtidos são eliminados) (Krotkov *et al.*, 2006). O sensor OMI opera dentro da faixa do UV/VIS entre 306-380nm (nanômetros), realizando varreduras diárias em órbita da Terra captando informações de dados com uma resolução espacial de $0,125^\circ \times 0,125^\circ$ no nível L2G, baseados na extinção de Radiação de Onda Longa (ROL) ascendente que é proveniente da Radiação Infravermelha (IR) refletida pelo sistema Terra-atmosfera (Krotkov *et al.*, 2008).

Usa-se a altura da pluma de SO_2 altitude do centro de massa referente ao nível da camada limite planetária, sendo a coluna vertical de dióxido de enxofre corresponde à altitude do centro de massa de 0,9 km. Utilizou-se o nível de observação na camada limite planetária da coluna total de SO_2 , por esta ser a camada que sofre maior influência antropogênica de acordo com Krotkov *et al.*, (2008). Conforme valores apresentados por Fioletov *et al.* (2011), utilizando os valores máximos diários, estabeleceu-se um limiar máximo para o total de dióxido de enxofre na coluna atmosférica de 5,0 UD (Unidade Dobson), eliminando valores superiores a 5,0 UD e inferiores a zero, onde os registros de valores (negativos e acima de 5,0 UD) foram considerados como possíveis falhas nas medições do sensor, sendo tratados como valores nulos. Estas possíveis falhas podem ser resultantes da atenuação que o sensor sofre devido estar mais afastado da fonte (na camada limite planetária). Se comparado ao nível na atmosfera superior (STL), teríamos pouca atenuação (por nuvens, espessura da camada etc.) devido à menor distância entre fonte e sensor, ocorrendo o inverso com sensores a bordo de instrumentos em superfície.

2.3 Classificação dos Extremos a Partir do Percentil (P99)

Aplicando-se o limiar superior de 5 UD, resultou-se na exclusão de valores que se apresentavam acima deste além da exclusão de valores negativos (possíveis falhas no produto final do sensor) de 488 (quatrocentos e oitenta e

oito) casos para a região de Porto Alegre-RS, 448 (quatrocentos e quarenta e oito) para Buenos Aires na Argentina, 477 (quatrocentos e setenta e sete) casos para Montevideu no Uruguai, resultando em aproximadamente 85% do total de casos para o período de 2005 a 2012. Para conhecer o comportamento e variabilidade desses dados foram utilizadas análises através de histogramas e gráficos de dispersão para todo o período em cada região selecionada (Wilks, 2006).

O comportamento dos dados dentro do período de estudo também foi analisado através de média móvel com período igual 30 dias (MM30). Através da variabilidade da concentração da coluna de SO_2 na atmosfera, poderá se conhecer os pontos (localidades), na região do estudo, com altos valores de concentração total de SO_2 . Os casos extremos de máxima concentração da coluna total de SO_2 foram identificados através do percentil 99% (P99), que indicam onde se concentram os 1% dos casos extremos encontrados, tanto anualmente, sazonalmente quanto mensalmente durante o período de dados. A análise anual ocorreu a partir da quantificação dos casos onde ocorreram os valores extremos (valores acima do P99) para cada uma das regiões escolhidas.

Para compreender e analisar a distribuição mensal dos valores diários do total de dióxido de enxofre na coluna atmosférica, mostrando onde estão alocados os dados através de mediana e quartil, utilizaram-se gráficos boxplot. No boxplot, a linha central representa a mediana, a parte inferior da caixa é delimitada pelo primeiro quartil (Q1) e a parte superior pelo terceiro quartil (Q3). Podemos, com isso, verificar também o intervalo interquartil dado pela diferença entre o primeiro e o terceiro quartil ($\text{IQR} = \text{Q3} - \text{Q1}$). As hastes inferiores e superiores se estendem, respectivamente, do quartil inferior até o menor valor não inferior a $\text{Q1} - 1.5 \cdot \text{IQR}$ e do quartil superior até o maior valor não superior a $\text{Q3} + 1.5 \cdot \text{IQR}$. Os valores inferiores a $\text{Q1} - 1.5 \cdot \text{IQR}$ e superiores a $\text{Q3} + 1.5 \cdot \text{IQR}$ são representados individualmente no gráfico sendo estes valores caracterizados como *outliers*, ou seja, todos os valores que estiverem fora do intervalo $\text{Q1} - 1.5 \cdot \text{IQR} < \text{valor} < \text{Q3} + 1.5 \cdot \text{IQR}$ (Wilks, 2006). Então serão comparados todos os meses, principalmente através da distribuição da mediana destes, a partir do P99 no período de 2005 a 2012.

3 Resultados e Discussão

3.1 Quantificação dos Casos

Extremos Acima do P99 – Análise Anual

A partir do cálculo do P99 foi possível identificar os períodos com maiores valores na concentração do poluente, para as medições da coluna total de SO₂ na camada limite planetária (CLP), de alguns dos principais centros urbanos do sul da América do Sul vistos na Tabela 2.

Região	Valor do Percentil 99% - P99 (UD)	Numero de eventos acima do P99
Porto Alegre	4,84	16
Buenos Aires	4,84	16
Montevideu	4,90	18

Tabela 2 Valores do percentil 99% (P99) para as regiões analisadas no período de 2005 a 2012.

Verificou-se que a região da cidade de Montevideu foi a que apresentou o maior valor (4,90 UD), dentro de uma quantidade de 18 (dezoito) casos identificados acima do valor do P99 para o período de 2005 a 2012, tendo nas regiões das cidades de Porto Alegre e Buenos Aires o menor valor do P99 de 4,84 UD com 16 (dezesseis) casos, totalizando a menor quantidade de casos extremos acima do percentil 99% (tabela 2).

Para as medições da coluna total de SO₂ na cidade de Porto Alegre-RS no período de 2005 a 2012, as medidas mostram o valor de 4,84UD para o P99 indicando que no ano de 2007 não houve registro de casos em que o valor estivesse acima desse percentil (Figura 2a). No período de 2005 a 2011 não houve grandes variações nos números de casos acima do P99. Ao analisar o ano de 2012, verificou-se o maior número de casos num só ano com valores acima do P99 (num total de cinco casos) para a região de Porto Alegre. O ano de 2009 foi onde se registrou o maior valor de 4,99 UD para o dia 29 de abril.

Para a região da cidade de Buenos Aires, foram registrados no ano de 2010, 6 (seis) eventos de máximos valores do total de SO₂ na coluna atmosférica, acima do percentil 99%, para valores além de 4,84 UD. Nos anos de 2006, 2009 e 2012 foram registrados apenas 1 (um) caso onde o valor

ficou acima do P99. Já em 2008 e 2011 foram registrados dois casos onde o valor acima dos valores de P99. Como ocorrido na cidade de Porto Alegre-RS em 2007 não se obteve registros de casos onde os valores do total de SO₂ ultrapassassem o percentil 99%. O número de eventos com valores acima do P99 se manteve ligeiramente constante com exceção ao ano de 2010 que possuiu três vezes mais casos em relação à média formada pelos outros anos (Figura 2b).

A região metropolitana da cidade de Montevideu (Uruguai) apresentou no período de 2005 a 2012 um valor de 4,91 UD do percentil 99%. Totalizando 5 (cinco) casos, 2006 foi o ano onde se verificou o maior número de eventos com valores acima do P99. Nos anos de 2005 e 2009 não houve registro de casos com valor acima do P99 pra a região metropolitana de Montevideu (Figura 2c). No período de 2007 a 2012 a quantidade de eventos acima do P99 se manteve aproximadamente constante (exceto o ano de 2009 que não registrou nenhum evento), ocorrendo em 2007 e 2008 dois casos para cada ano, e no intervalo entre 2010 a 2012 registrou-se 3 (três) eventos de concentração elevada do total de SO₂ na coluna atmosférica.

3.2 Análises da Dispersão dos Dados Para o Período de 2005 a 2012

Através da análise da dispersão dos dados dos valores máximos diários do total de SO₂ na coluna atmosférica é possível identificar, através da reta de regressão linear (linha em vermelho na figura 3), que a tendência dos dados está basicamente concentrada entre 1,7 UD e 2,1 UD para a região de Porto Alegre. A linha sobreposta à reta de regressão linear mostra a média móvel (MM30) entre os dados com período igual a 30 (trinta), onde é destacado é sua variação mensal. O período onde a média móvel teve a sua maior oscilação ocorreu no ano de 2008, variando entre 1,1UD e 2,7UD na região de Porto Alegre. Nota-se que ao início de cada ano (com exceção a 2007 e 2008) a MM30 se concentra acima da reta de regressão linear (Figura 3a). Na região metropolitana da cidade de Buenos Aires no período de 2005 a 2012 a linha de tendência mostra que os dados concentram-se entre 1,7UD e 2,0UD, mostrando que há uma variação média de 0,3 UD ao longo dos anos analisados. Os anos de 2007 e 2012

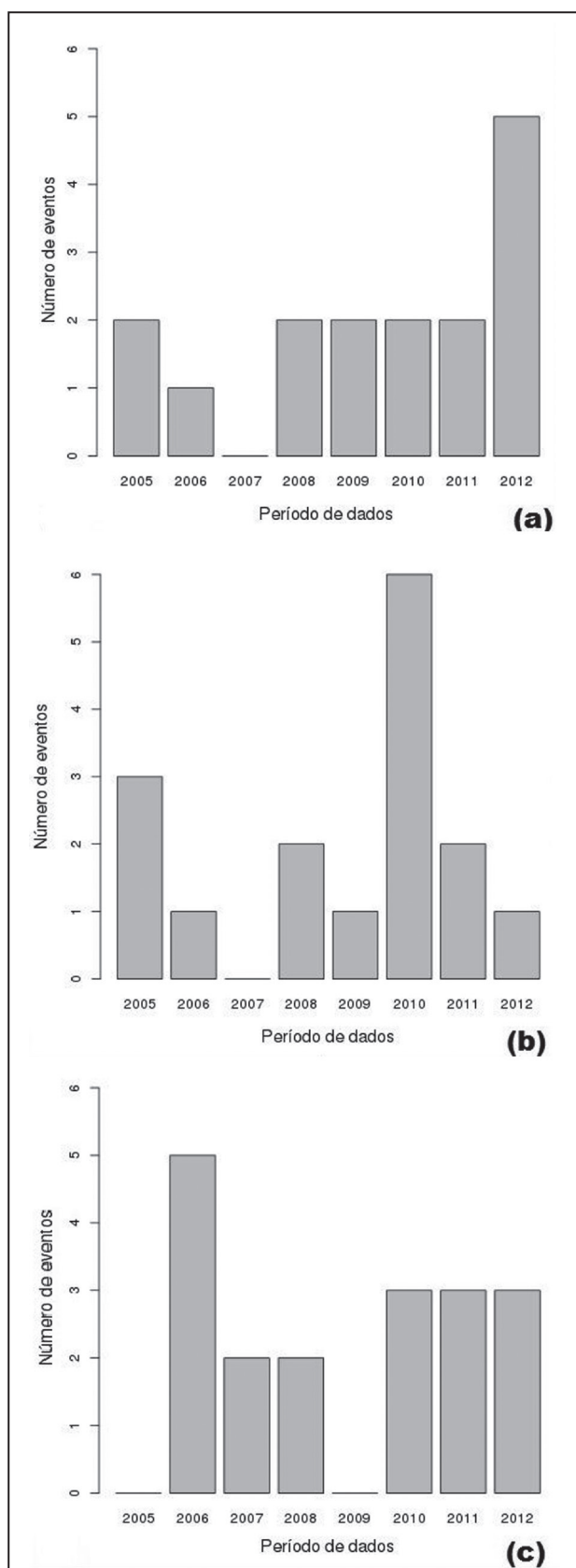


Tabela 2 Valores do percentil 99% (P99) para as regiões analisadas no período de 2005 a 2012.

foram anos onde a MM30 se concentrou abaixo da linha de tendência dos dados, mostrando que a maior parte dos dados tem valores inferiores ao valor da reta de regressão linear. Já no ano de 2010 a média móvel esteve acima da reta de regressão linear em mais de 50% do ano. Pode-se observar que a média móvel se concentra acima da reta de regressão linear na transição dos anos 2009 e 2010, porém em todas as outras transições de anos a MM30 está abaixo da reta de regressão linear (Figura 3b).

De acordo com a Figura 3c, a distribuição da dispersão do conjunto de dados do total de SO₂ coluna atmosférica da região da cidade de Montevideú segue o mesmo padrão da cidade de Buenos Aires, variando entre 1,7 UD e 2,0 UD no período de 2005 a 2012. Existe a possibilidade que devido estas duas cidades serem próximas e estarem separadas geograficamente pelo Rio da Prata, com uma distância de aproximadamente 200 km, tenha se configurado um padrão muito semelhante na dispersão dos dados. Ao analisar o gráfico de dispersão, identificou-se que os dados estão mais dispersos acima da linha de tendência, fazendo com que a MM30 fique mais presente na parte inferior a linha de tendência. Em todas as transições entre os anos no período de 2005 a 2012 a média móvel está abaixo da linha de tendência, mostrando que no trimestre de verão DJF (Dezembro-Janeiro-Fevereiro), assim como em Buenos Aires a predominância de valores abaixo está do valor da linha de tendência.

Na investigação do histograma representativo à região de Porto Alegre, foi possível constatar que as maiores frequências dos dados se concentram nos quatro primeiros intervalos de classes, onde os valores se concentram até 2,0 UD, onde o segundo intervalo mostra a maior frequência, onde foram computados 298 registros/dias dos dados ratificando o que já se havia observado na Figura 2a. Facilmente é percebido que a partir do segundo intervalo de classe há um decréscimo da frequência absoluta em direção aos últimos intervalos de classe. As duas menores frequências se dão basicamente nos dois últimos intervalos de classes, que abordam as faixas entre 4,0 UD a 4,5 UD e de 4,5 UD a 5,0 UD, tendo suas frequências em com 84 e 75 registros respectivamente nos dois últimos intervalos.

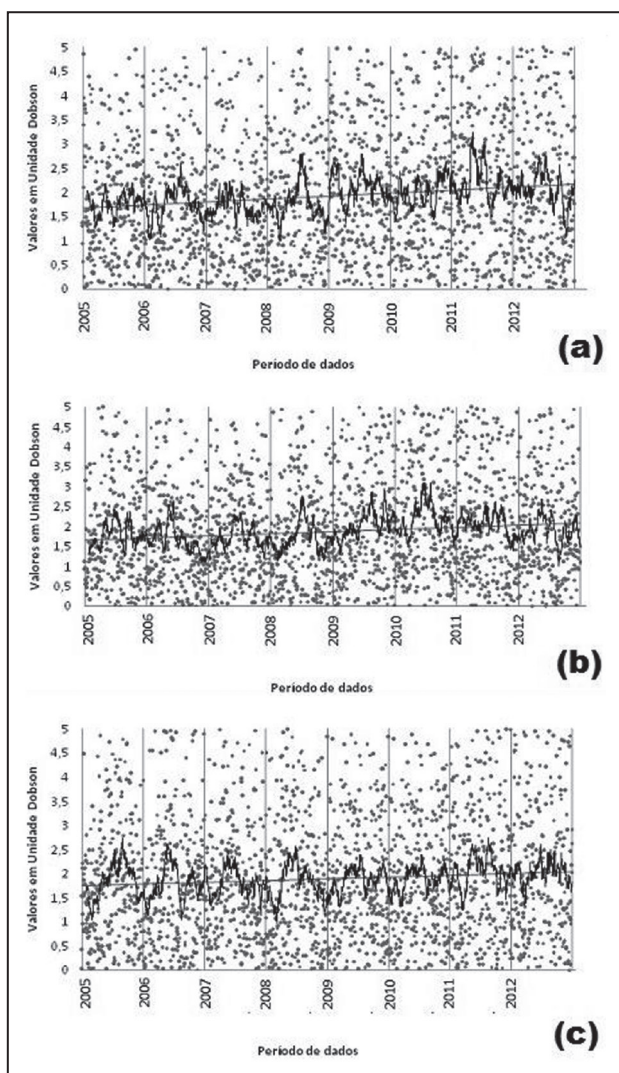


Figura 3 Dispersão, linha tendência e média móvel dos dados de valores máximos diários da coluna total de SO_2 na região sul da América do Sul no período de 2005 a 2012. (a) Porto Alegre, (b) Buenos Aires, (c) Montevideú.

A região de Buenos Aires apresenta certa semelhança com a cidade de Porto Alegre com relação à disposição dos intervalos de classes, pois a maior concentração dos valores máximos diários da coluna total de dióxido de enxofre de 2005 a 2012 encontra-se entre o primeiro e quarto intervalo de classe. Nota-se também que a partir do quarto intervalo há um decréscimo da frequência dos dados, concordando com a Figura 2b que mostra que os dados estão mais dispersos acima da linha de tendência assim não se concentrando e se repetindo os valores a partir da quarta classe. A quinta classe, onde ocorrem os valores extremos da coluna total, é a classe com menor quantidade de dados registrados sendo bem parecido com a região de Porto Alegre com uma frequência de 73 para esta classe (Figura 4b).

Montevideú tem em sua região uma distribuição dos dados muito semelhante com a configuração encontrada em Buenos Aires, onde a maioria dos dados se concentra da primeira a quarta classe concordando também com o gráfico de dispersão na Figura 2c. A região dos últimos dois intervalos de classe onde ocorrem os valores extremos também se assemelha ao histograma da cidade de Buenos Aires registrando uma frequência de 74 (setenta e quatro) valores nesse intervalo de classe. A maior frequência registrada num mesmo intervalo de classe foi de 335 (trezentos e trinta e cinco) onde se localiza basicamente a reta de regressão que está basicamente na região de até 1,5 UD (Figura 4c)

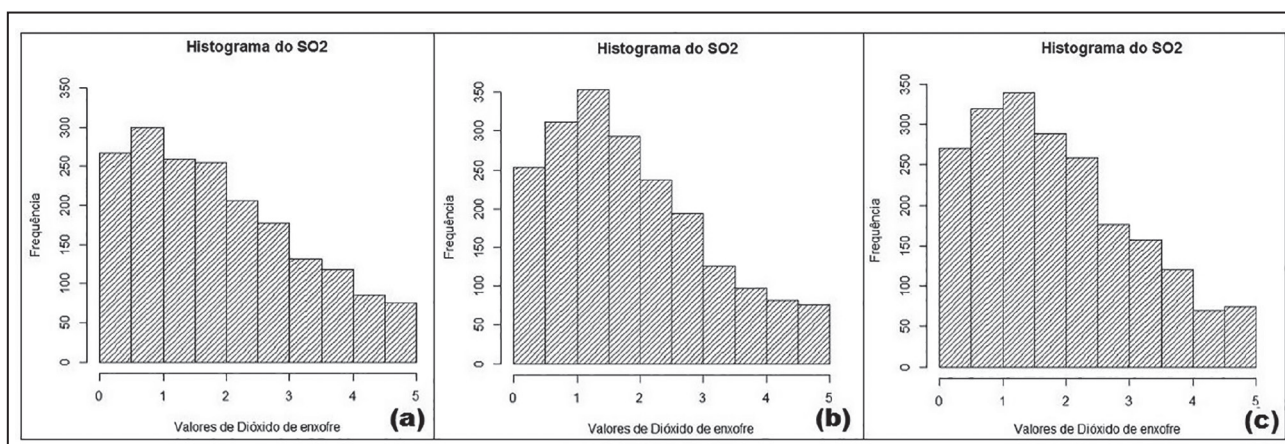


Figura 4 Histograma das distribuições de frequências dos dados para o período de 2005 a 2012 para a região sul da América do Sul. (a) Porto Alegre, (b) Buenos Aires, (c) Montevideú.

3.3 Análise Interquartílica Mensal dos Máximos Valores Diários do Total de Dióxido de Enxofre na Coluna Atmosférica

Para a região da cidade de Porto Alegre a distribuição mensal dos máximos valores diários do total de SO_2 na coluna atmosférica mostra que a distribuição dos dados com relação à mediana se mantém aproximadamente contínua, variando entre 1,2 UD e 1,8 UD para todos os meses, tendo nos meses de maio até julho uma leve elevação aos demais meses. Ressalta-se novamente que, nessa época do ano a atmosfera apresenta uma configuração mais estável que não propicia a dispersão da coluna total de dióxido de enxofre fazendo com que nesse período do ano tenhamos este leve aumento na mediana dos dados. Quanto aos quartis, a região da cidade de Porto Alegre apresentou nos meses de agosto e outubro o maior intervalo interquartílico com valor de 2,0 UD, já os meses de dezembro apresentaram o menor intervalo interquartílico, 1,49 UD (Figura 5a).

A região da cidade de Buenos Aires tem em sua distribuição dos valores da mediana muito bem organizada quanto à época do ano, sendo possível identificar isso na distribuição mensal dos valores máximos diários para a coluna total de SO_2 (Figura 5b). Nos meses considerados os mais quentes JFM (Janeiro-Fevereiro-Março) e OND (Outubro-Novembro-Dezembro) quando a instabilidade atmosférica é mais presente, o valor das medianas se mantém aproximadamente em 1,4 UD. Já nos meses MJJ (Maio-Junho-Julho), meses considerados mais frios em que a atmosfera se encontra mais estável não favorecendo na dispersão da coluna total de dióxido de enxofre, ocorre um leve aumento nos valores da mediana, com um valor aproximado de 2,0 UD, mostrando uma diferença de 0,6 UD em relação aos meses mais quentes.

A região da cidade de Montevidéu apresenta características bem parecidas com a região de Buenos Aires quanto à distribuição mensal para os valores das medianas com relação aos meses quentes e frios. Porém, a região de Montevidéu apresenta uma distribuição trimestral bem definida das medianas para o período de 2005 a 2012. Nos meses quentes (DJF e OND) a mediana apresenta sempre valores menores ou iguais a 1,6 UD sendo este valor baixo com relação aos meses mais frios (AMJ),

que tem a mediana com valor mínimo de 2,0 UD. Com relação aos quartis, a região de Montevidéu apresenta maior intervalo interquartílico com valor de aproximadamente 2,0 UD nos meses de abril, julho e agosto mostrando que os dados estão mais dispersos nestes meses (Figura 5c).

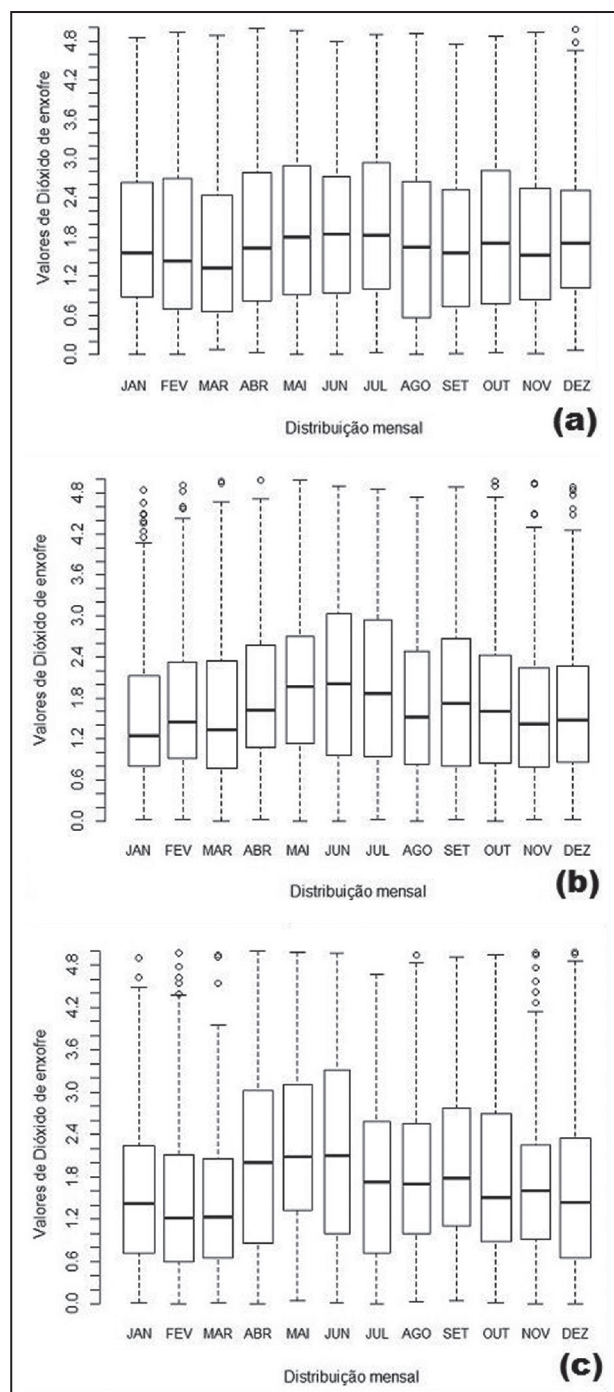


Figura 5 Distribuição mensal dos máximos valores diários da coluna total de dióxido de enxofre para o período de 2005 a 2012. (a) Porto Alegre, (b) Buenos Aires, (c) Montevidéu.

4 Conclusões

Após análise dos resultados dos valores da coluna total de enxofre referente à camada limite planetária para diferentes regiões metropolitanas do sul da América do Sul, percebe-se que para a região da cidade de Porto Alegre foi possível identificar que a MM30 esteve sempre acima da reta de regressão linear nos trimestres de verão DJF (com exceção aos anos de 2007 e 2008) representando 75% dos casos para o período de 2005 a 2012. Na região de Buenos Aires no ano de 2010 a MM30 esteve acima da linha de tendência em mais de 50% do ano. Com exceção aos anos de 2009 e 2010 o valor da MM30 esteve sempre abaixo da reta de regressão linear nas transições entre os anos para a região de Buenos Aires. Assim como em Buenos Aires, a região de Montevideu teve em 75% das transições dos anos sua MM30 abaixo da reta de regressão linear que esteve entre 1,7 UD e 2,0 UD, sendo possivelmente a proximidade geográfica o motivo desta semelhança de valores. Foi possível identificar que na cidade de Porto Alegre no período mais quente (verão) há uma leve tendência para que aumente o número de casos de valores máximos acima do valor da linha de tendência.

Os histogramas indicaram que as maiores frequências para as três regiões analisadas se dão nos quatro primeiros intervalos de classes. No histograma da região de Buenos Aires o terceiro intervalo de classe (de 1,0 UD a 1,5 UD), apresenta a maior frequência da disposição dos dados com de aproximadamente 360 (trezentos e sessenta) registros.

Para um percentil 99%, a região metropolitana da cidade de Montevideu no Uruguai teve o maior valor (4,91 UD) dentre todas as regiões analisadas no período. A região metropolitana da cidade de Buenos Aires no ano de 2010 teve a maior quantidade de casos acima de P99. Quanto à distribuição interquartilica pode-se observar que nos meses chamados quentes JFM e SON os valores da mediana são menores do que nos períodos frios onde há maior estabilidade da atmosfera fazendo com que haja mais casos de altos valores da coluna total de SO₂, assim elevando o valor da mediana. Neste estudo, é exemplificado um melhor conhecimento quantitativo dos eventos de altas concentrações na coluna total de dióxido de enxofre, sendo de grande relevância por conta dos

problemas que essas altas concentrações podem trazer a população dessas grandes cidades.

Foi possível observar valores crescentes da linha de tendência na dispersão dos dados para as três regiões para o mesmo período analisado, indicando que há um aumento nos níveis da concentração de SO₂ na coluna atmosférica na camada limite planetária.

Os altos valores nas concentrações de SO₂ na camada limite planetária das três regiões analisadas podem contribuir para o processo de alteração do albedo das nuvens que por sua vez diminuem a incidência de radiação de onda curta na superfície assim causando o seu resfriamento.

Ressalta-se que estudos sobre emissões de gases enxofre são de grande interesse para análise de chuva ácida que pode causar danos importantes para agricultura, construção civil entre outros problemas que podem causar prejuízos a população, estudos estes ainda escassos no Brasil. O SO₂, como poluente atmosférico em concentrações elevadas, pode ainda ocasionar problemas respiratórios (aumento na incidência de renite, bronquite, entre outros) sendo, dessa forma, necessário seu monitoramento.

5 Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES pelo apoio financeiro.

6 Referências

- Bekki, S. 1995. Oxidation of volcanic SO₂: a sink for stratospheric OH and H₂O. *Geophysical Research Letters*, 22: 913 - 916.
- Fioletov, V.E.; McLinden, C.A.; Krotkov, N.A.; Moran, M.D.; Yang, K. 2011. Estimation of SO₂ emissions using OMI retrievals. *Geophysical Research Letters*, 32: 1 - 4.
- IBGE. 2015. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística <http://www.ibge.gov.br/> (acessado em 20 de janeiro de 2015).
- Krotkov, N.A.; Carn, S.A.; Krueger, A.J.; Bhartia, P.K.; Yang, K. 2006. Band residual difference algorithm for retrieval of SO₂ from the Aura Ozone Monitoring Instrument (OMI). *IEEE Transactions Geoscience and Remote Sensing*, 44: 1259 - 1266.
- 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. 2008. Validation of SO₂ retrievals from the Ozone Monitoring Instrument (OMI) over NE China. *Journal of Geophysical Research*, 113: D16S40, doi:10.1029/2007JD008818.
- 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. 2011. SO₂ emissions and lifetimes:

- Estimates from inverse modeling using in situ and global, space-based (SCIAMACHY and OMI) observations. *Journal of Geophysical Research*, 116: D06206, doi:10.1029/2010JD014758.
- Liou, K.N. 2002. *An introduction to atmospheric radiation*. Califórnia: Academic Press. 583p.
- Mariano, E.V.C. 2012. *Desenvolvimento de metodologia para validação e análise de dados de dióxido de enxofre (SO₂) atmosférico sobre o Continente Sul-americano e região metropolitana subantártica*. Programa de Pós-graduação em Geofísica Espacial - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos. Tese de Doutorado, 89p.
- Mariano, E.V.C; Nunes, M.D. & Mariano, G.L. 2014. Dióxido de enxofre atmosférico – fontes, medições, monitoramento e impactos na América do Sul. In: MARIANO, G.L (ed.). *Meteorologia em Tópicos*. Clube dos Autores, p. 47-95.
- Martins, C.R. & Andrade, J.B. 2002. Química atmosférica do enxofre (IV): emissões, reações em fase aquosa e impacto ambiental. *Química Nova*, 25: 259 - 272.
- Sakamoto, M.S. 2009. *Sistemas Convectivos de Mesoescala observados na Região Subtropical da América do Sul durante o SALLJEX*. Programa de Pós-graduação em Meteorologia, Universidade de São Paulo, Tese de Doutorado, 243p.
- Schroeder, W.H. & Lane, D.A. 1998. The fate of Toxic Airborne Pollutants. *Environmental Science Technology*, 2: 240 - 246.
- Yang, K.; Krotkov, N.A.; Krueger, A.J.; Carn, S. A.; Bhartia, P.K. & Levelt, P.F. 2007 Retrieval of large volcanic SO₂ columns from the Aura Ozone Monitoring Instrument: Comparison and Limitations. *Geophysical Research*, 96: 711 - 20.
- Wang, P.; Richter, A.; Bruns, M.; Burrows, J. P.; Scheele, R.; Junkermann, W.; Heue, K. P; Wagner, T.; Platt, U.; Pundt, I. 2006. 86 Airborne multi-axis DOAS measurements of tropospheric SO₂ plumes in the Povalley, Italy. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6: 329 - 338.
- Wilks, D.S. 2006. *Statistical Methods in the atmospheric science*. California, Academic Press. 676 p.