

A CONCENTRAÇÃO DE MONÓXIDO DE CARBONO (CO) NO AR COMO PARÂMETRO DE PUREZA

V.W.J.H. KIRCHHOFF e E.V.A. MARINHO

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

Carbon monoxide (CO) is a natural atmospheric component, taking part in some important chemical cycles, especially regarding ozone. Combustion processes can add CO to the atmosphere, and in this case it may become an ozone precursor. Our objective is to determine quantitatively to what degree industrial centers can affect the atmosphere of natural ecosystems. INPE's ozone group has recently installed a CO sensor of great sensitivity, capable of detecting a few parts per billion of CO. Initial measurements were made with air samples from São José dos Campos, Cachoeira Paulista, Dutra Highway, and near a forest preserve in Campos do Jordão, in the state of São Paulo, and in Belém, in the state of Pará. The largest concentrations were observed in São José dos Campos where in comparison to the forest preserve the concentrations are between 3 to 6 times larger. Surface concentrations are larger in the morning, decreasing towards the afternoon by dilution in the mixing layer.

INTRODUÇÃO

O monóxido de carbono (CO) é um constituinte natural da atmosfera, que tem uma importância muito grande na fotoquímica da atmosfera em geral (Logan et al., 1981; Kirchhoff, 1984b), e em particular na química do ozônio (Kirchhoff, 1983). Além disso, pode também influir indiretamente na oxidação de vários outros compostos químicos naturais ou artificiais da atmosfera, pois reage diretamente com um dos mais poderosos oxidantes da atmosfera, a oxidrila, OH.

O monóxido de carbono também pode ser introduzido artificialmente na atmosfera via interferência do Homem. Esta contribuição antropogênica é intensa principalmente nos meios urbanos, onde o CO é produzido principalmente por veículos de motor a combustão. Nas regiões rurais, a contribuição antropogênica pode também assumir grandes proporções por ocasião da queima de biomassa. Esta prática, ligada a processos primitivos de agricultura, é predominante na região tropical do nosso planeta, da qual o Brasil ocupa uma larga faixa.

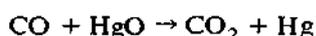
O objetivo deste trabalho é relatar as primeiras medidas de CO em meios rurais e urbanos do Brasil usando um sistema moderno de cromatografia gasosa a ser descrito mais adiante. O aparelho utilizado é especialmente dedicado à medida de CO e é capaz de detectar algumas partes por bilhão (ppb) com grande precisão. O objetivo a longo prazo é um melhor conhecimento da atmosfera tropical, cujas propriedades são diferentes da atmosfera de regiões mais afastadas do equador (Crutzen, 1985). Pesquisas principalmente com ozônio (Kirchhoff & Motta, 1983; Kirchhoff et al., 1985, 1987; Logan & Kirchhoff, 1986) mostram a conveniência de se obter dados simultâneos de CO e O₃ obtendo-se com isto um poder de interpretação dos dados muito maior.

Retrospecto Histórico sobre CO Atmosférico

Parece que não existe, no momento, evidência direta para definir a história de evolução do CO na atmosfera terrestre, numa escala de tempo que envolve algumas centenas de anos. É difícil, portanto, determinar o efeito de ações antropogênicas sobre a concentração do CO. Alguns indícios sugerem que houve um aumento na concentração de CO, um fator de dois mais CO hoje do que em tempos pré-históricos, e é claro que se tal aumento ocorreu realmente a química da atmosfera é diferente daquela de alguns séculos passados (Gammon et al., 1986).

A molécula de CO tem a propriedade de absorver radiação na faixa infra-vermelha do espectro (comprimento de onda de 4,67 μ). Esta característica foi efetivamente usada há quase 40 anos, para identificar a presença deste gás na atmosfera terrestre através da observação e análise do espectro solar (Migeotte & Neven, 1949). Esta técnica foi novamente usada em trabalhos recentes (Rinsland & Levine, 1985; Levine et al., 1985) para analisar espectros no infra-vermelho obtido nos anos 50.

A reatividade do CO com HgO



parece ter sido usada pela primeira vez como método de detecção por Moser & Schmidt (1914), que determinaram a concentração do CO medindo a concentração do CO₂ resultante. O método foi aperfeiçoado por Robbins et al. (1968) e Seiler & Junge (1967) que passaram a medir a absorção atômica do Hg para determinar a concentração do CO. Conseguiram com isto um limite mínimo de detecção bem abaixo do anterior, da ordem de 1 ppbv, contra cerca de 200 ppbv (partes por bilhão por volume, 1 em 10⁹).

CO em Ambientes Urbanos

Como mostra a Fig. 1, as concentrações de CO em ambientes urbanos são, em geral, muito maiores do que em regiões rurais, variando aproximadamente entre 1 e 140 ppmv (partes por milhão por volume, 1 em 10^6). Estudos do final dos anos 60 (Larsen & Burke, 1969) feitos em várias cidades grandes dos Estados Unidos indicaram os valores seguintes, usando médias de períodos de 8 horas: valores máximos anuais em regiões de tráfego intenso, 115 ppmv; 75 ppmv em vias expressas ou artérias principais, 40 ppmv em centros comerciais e áreas industriais mistas, e cerca de 23 ppmv em áreas residenciais. Em garagens subterrâneas e túneis, onde em geral a ventilação é deficiente, a concentração de CO pode chegar a 100 ppmv.

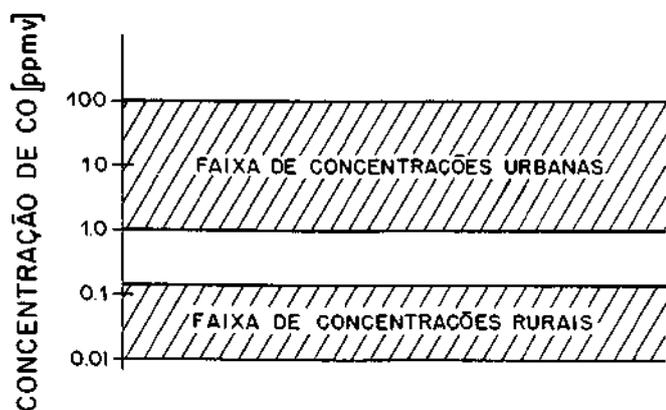


Figura 1 – Resumo das faixas típicas de concentrações de CO encontradas em ambientes rurais e urbanos.

CO em Ambientes Rurais ou Remotos

As concentrações de CO observados em ambientes rurais, longe da ação antropogênica, variam entre 10 e 200 ppbv. A técnica de absorção no infravermelho não é mais suficientemente sensível para medir concentrações baixas, da ordem de dezenas de ppbv. A separação cromatográfica seguida de detecção por vapor de mercúrio é uma técnica moderna e linear nas concentrações mais baixas (10 a 90 ppbv) e, por isto, foi escolhida para as medidas a serem descritas.

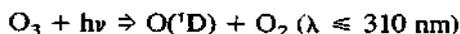
A variação latitudinal do CO foi estudada por vários pesquisadores em viagens de navio (Seiler & Junge, 1970) de avião (Seiler, 1974; Seiler & Fishman, 1981); ou via sensores em satélites (Reichle et al., 1986; Fishman et al., 1986). Observa-se uma tendência de haver concentrações maiores de CO no Hemisfério Norte, pelo menos duas vezes maiores do que as do Hemisfério Sul, o que se justifica dada a sua maior atividade industrial. É interessante notar que comportamento semelhante foi atribuído à variação latitudinal do ozônio, mas as medidas mais recentes de Natal não seguem esta regra (Kirchhoff, 1984a; Logan & Kir-

chhoff, 1986). Deve-se notar também que nestas medidas de longos percursos não se leva em conta, em geral, a oposição das sazonalidades nos dois hemisférios.

A variação sazonal do CO numa estação da África do Sul (34°S) é de 53 ppbv de janeiro a março, sendo da ordem de 80 ppbv em setembro-outubro (Seiler et al., 1984). Acredita-se que esta variabilidade sazonal natural é causada pela variação correspondente do radical OH, principal oxidante do CO. Esta variação pode influenciar a sazonalidade do O₃. Acredita-se que as medidas de O₃ de Natal (6°S) têm também forte influência do aumento da concentração do CO, através das queimadas do Brasil central, na época da seca (Logan & Kirchhoff, 1986). É claro que neste caso além da química, é importante também, a circulação da atmosfera.

Fotoquímica do CO

São principalmente duas as moléculas mais importantes que reagem com o CO: o ozônio, O₃, e a oxidrila, OH (Kirchhoff, 1984b). Por ser muito reativo o OH é capaz de oxidar praticamente todas as moléculas de hidrocarbonetos, o CO e os poluentes clorados. Sua produção na atmosfera depende da presença do ozônio (Kirchhoff, 1983; Kirchhoff et al., 1987). A fotodissociação do ozônio produz oxigênio atômico excitado

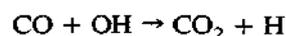


que por sua vez pode atacar a molécula d'água produzindo duas moléculas de OH (Crutzen, 1985)



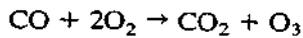
Vários constituintes emitidos da superfície para a atmosfera são relativamente pouco solúveis em água como por exemplo, o H₂S e os gases orgânicos, e portanto não seriam "lavados" por chuva. Por outro lado, não reagindo com O₂, N₂, estes constituintes teriam um tempo médio de permanência na atmosfera muito grande. Tudo leva a crer que é a molécula de OH que oxida estas substâncias, reduzindo consideravelmente seu tempo de residência. É o caso do CO, H₂S, NO, NO₂, e quase todos os gases orgânicos (hidrocarbonetos). Vários dos produtos das reações com OH são solúveis na água, o que implica na sua remoção da atmosfera com a ocorrência de chuvas (Crutzen, 1985). Em suma, o OH é um efetivo limpador da atmosfera inferior.

A reação de CO com OH representa a maior perda química do CO

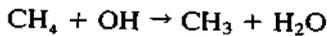


e pode ser o primeiro passo para a produção de ozônio via uma série de reações secundárias em presença de

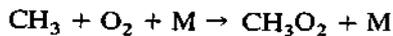
NO e NO₂, com resultado final



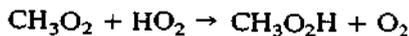
A principal fonte de produção de CO parece ser a oxidação do metano, CH₄



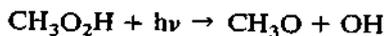
com taxa de reação $k = 2,4 \times 10^{-12} \exp(-1710/T)$. O radical CH₃ se agrega, em seguida, à molécula do oxigênio, em presença do terceiro corpo M,



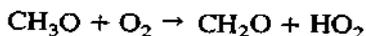
A molécula agregada CH₃O₂ eventualmente é transformada em CO via reação catalítica com HO₂, no processo



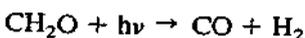
$k = 6 \times 10^{-12}$, seguida de fotodissociação



sendo o radical HO₂ regenerado através de



e o CO pode ser obtido neste estágio através de mais uma fotodissociação



Deve-se notar que existem ainda outras possibilidades para se obter CO como pode ser visto em Logan et al. (1981). É importante notar que a principal fonte conhecida de produção de CO, é menor do que a principal fonte de destruição do CO. Isto levou vários pesquisadores a postular a existência de fontes adicionais desconhecidas de CO (Seiler et al., 1984; Crutzen, 1985). Há suspeitas de que a queima de biomassa possa contribuir mais do que atualmente é aceito, mas também há fortes indícios de que florestas tropicais possam indiretamente representar uma fonte apreciável de CO, emitindo principalmente o isopreno (C₅H₈), que oxidado por OH pode produzir CO (Zimmermann et al., 1978; Brewer et al., 1984; Jacob & Wofsy, 1987; Rasmussen & Khalil, 1987). Pesquisas intensas estão sendo realizadas sobre este aspecto.

A produção máxima de CO ocorre na superfície, e decresce rapidamente com altura. A produção na superfície é da ordem de 10⁶ moléculas de CO cm⁻³ s⁻¹. Este valor é 1000 vezes menor na altura de 15 km. Também a concentração decresce com altura. Fishman & Seiler (1983) mostram uma média de gradientes de concentração de 5,5 ppbv/km, entre 0 e 10 km de altura.

Não existe ainda uma técnica de precisão suficientemente boa capaz de medir as concentrações de OH. Por isto existe sempre uma certa incerteza quando se necessita de valores da sua concentração para cálculos. Esta incerteza é transferida de acordo à molécula de CO. Seguindo Seiler et al. (1984) e usando para OH concentrações típicas de 1,6 x 10⁸ moléculas cm⁻³ para o verão e 6 x 10⁵ cm⁻³ para o inverno, o tempo médio de vida de uma molécula de CO na atmosfera é de 1 mês no verão e 3 meses no inverno, aproximadamente. Perfis verticais e variações diurnas calculadas podem ser vistas em Logan et al. (1981).

A principal perda de CO, como visto, ocorre também via oxidação com OH. Resulta daí uma possibilidade interessante, a priori, de instabilidade na concentração de CO (realimentação positiva). Se, por exemplo, CO é produzido em excesso, através da oxidação causará uma maior redução em OH, o que por sua vez deve diminuir a perda química do CO, levando também a um aumento no CO (Wofsy, 1976).

Medidas simultâneas de CO e O₃ parecem indicar concordância com a fotoquímica descrita. Nos locais em que há fortes indícios de poluição, isto é, com emanações elevadas de produtos de combustão, observa-se uma boa correlação entre as concentrações de CO e O₃. Já em ambientes rurais "limpos", observa-se uma anti-correlação entre CO e O₃ (Fishman & Seiler, 1983; Fishman et al., 1980; Seiler & Fishman, 1981).

Medidas de CO no Brasil

A estação seca na Amazônia corresponde ao período de junho a agosto. Durante este período, nos anos de 1979 e 1980, Crutzen et al. (1985) realizaram expedições científicas ao Brasil com instrumentação adaptada ao uso em aeronave. Mediram concentrações de vários constituintes atmosféricos incluindo o CO. Vários perfis verticais foram obtidos principalmente na região do campo cerrado, no Brasil central, e na mata Amazônica. Durante a época da seca é comum a ocorrência de enormes áreas do cerrado com fogo. Os resultados obtidos nestas expedições mostram que no cerrado as concentrações de CO são da ordem de 400 ppbv, enquanto que o valor médio obtido na região da floresta foi de 300 ppbv. Estes valores são representativos da camada de mistura, isto é, a camada atmosférica inferior. Obtidos durante a estação seca, são considerados muito altos e refletem a existência, na época, de inúmeras regiões de grandes queimadas.

Durante os meses de março e abril de 1983 cientistas da Universidade de Harvard realizaram uma expedição científica ao Brasil, a convite do Instituto de Pesquisas da Amazônia (INPA), e mediram entre outros constituintes da atmosfera, concentrações de CO em vários pontos do território nacional. Os valores absolutos foram determinados no laboratório do Oregon Graduate Center, no caso do CO. Os resultados são mostrados na Fig. 2, de Wofsy (1984), e variam entre

130 ppbv ao sul a 302 ppbv no extremo nordeste, com um ponto anômalo, muito alto, em Cuiabá, na região sul do cerrado. A variação geográfica obtida é a de isolinhas quase paralelas à linha de contorno da costa brasileira, com as concentrações aumentando para o interior do país. Os valores máximos registrados indicam a presença de uma fonte local de produção de CO. Tudo leva a crer que esta fonte é o resultado da queima de biomassa (Delany et al., 1985; Crutzen et al., 1985).

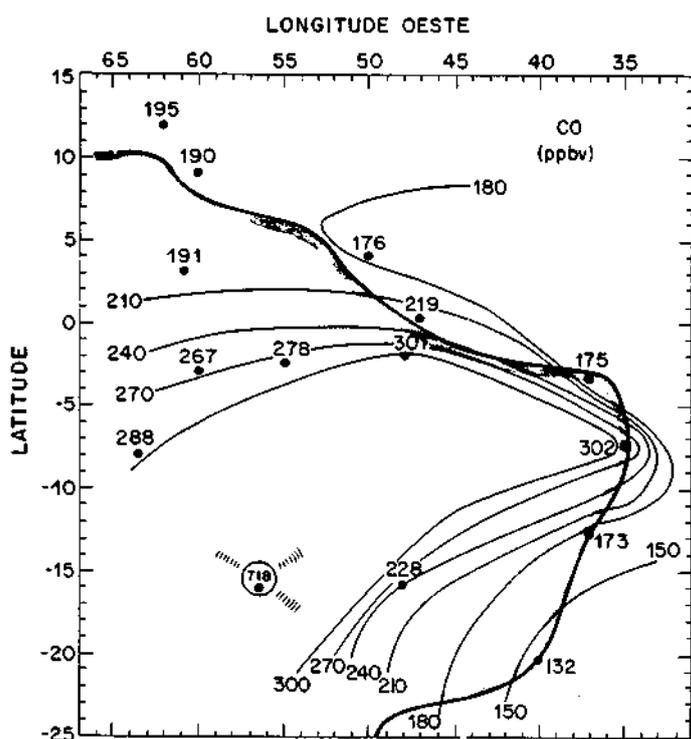


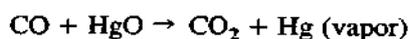
Figura 2 - Distribuição geográfica da concentração de CO encontrada pelo grupo de Harvard (Wofsy, 1984).

O Governo do Estado de São Paulo parece ter sido um dos primeiros a se preocupar com o monitoramento da qualidade do ar, principalmente na capital. Usando a técnica de absorção no infra-vermelho, cujo limite de detecção é de 500 ppbv, a CETESB iniciou monitoramentos de CO na capital em 1976, e em outros locais próximos, em 1981. Os valores típicos medidos são da ordem de 15 ppm de CO, e a variação diurna está em fase com os momentos de pico de tráfego.

TÉCNICA DE MEDIDA

Segue-se uma breve descrição das partes principais do instrumento usado para medir o CO. A amostra a ser analisada é injetada no módulo cromatográfico, na coluna de amostragem, que tem apenas 2 ml de volume. A coluna de amostragem é então inserida em série com a coluna de separação através de uma válvula,

e a amostra é então levada à coluna de separação pelo gás de arraste (ar sintético). A coluna de separação é a coluna cromatográfica propriamente dita, onde os diversos componentes da amostra são separados por adsorção (absorção temporária na superfície) nas partículas do material da coluna, mantida a uma temperatura de 80°C. Os gases são então dirigidos a um segundo módulo, o módulo que tem a função de detectar o CO. Os gases passam primeiro pela câmara reatora onde uma camada de HgO entra em contato com os gases da amostra a uma temperatura de 160°C. É neste reator que o CO é transformado em CO₂, liberando o Hg, na reação



O vapor de mercúrio liberado é então detectado no bloco sensor de Hg, que é um sistema óptico onde a radiação UV de uma lâmpada de Hg é atenuada ou não pela maior ou menor presença de mercúrio vaporizado liberado na reação anterior. O monitor é em geral um registrador de pena, ou um integrador. Na entrada do aparelho, uma coluna auxiliar tem a função de eliminar gases orgânicos indesejáveis. Na saída, um filtro de catalização elimina os gases tóxicos de Hg antes da amostra sair para o ar do laboratório.

Um pequeno laboratório foi especialmente instalado para operação do sensor de CO. Além das concentrações de CO também o O₃ foi monitorado, simultaneamente. Os primeiros resultados foram obtidos em agosto de 1986, fazendo medidas diárias no INPE de São José dos Campos pela manhã e pela tarde. A partir de novembro mais uma amostra tem sido analisada um pouco antes do meio dia, diariamente. A partir de dezembro de 1986 iniciamos também a coleta de amostras em coletores especiais, capazes de armazenar uma amostra de ar sem contaminá-la, por alguns meses. São tubos de aço inoxidável com capacidade de 800 ml e que tem um acabamento interno especial de um super-polimento, para evitar que moléculas gasosas sejam fixadas nas paredes internas. Estes tubos são encheidos com a amostra através de uma pequena bomba de diafragma, operada a pilha, e que permite introduzir a amostra a uma pressão de aproximadamente 2 bar. Estes canecos amostradores são enviados a diversos pontos estratégicos no Brasil para coleta de amostras, que são posteriormente analisadas no laboratório de São José dos Campos. As amostras são coletadas, em geral, a 1,5 metros acima do solo. A calibração absoluta do instrumento é obtida, como de praxe em métodos de cromatografia, através da comparação com os gases de concentração padrão.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Variação Diurna

O estudo da variação diurna foi feito usando as três medidas diárias de São José dos Campos. Os re-

sultados são apresentados em termos de concentrações relativas. Para identificar o padrão típico de variação mostramos as Figs. 3 e 4, com os resultados para os meses de novembro e dezembro. Pode-se notar que os valores maiores são observados pela manhã, e os menores, à tarde. Os valores observados ao meio dia ocupam uma faixa intermediária. Esta característica mostrou-se bastante consistente, repetindo-se em todos os meses observados. Nas Figs. 3 e 4 mostra-se também a média mensal das medidas (traços horizontais), assinaladas pelas letras M. A variabilidade de dia para dia é grande, principalmente nas medidas matutinas.

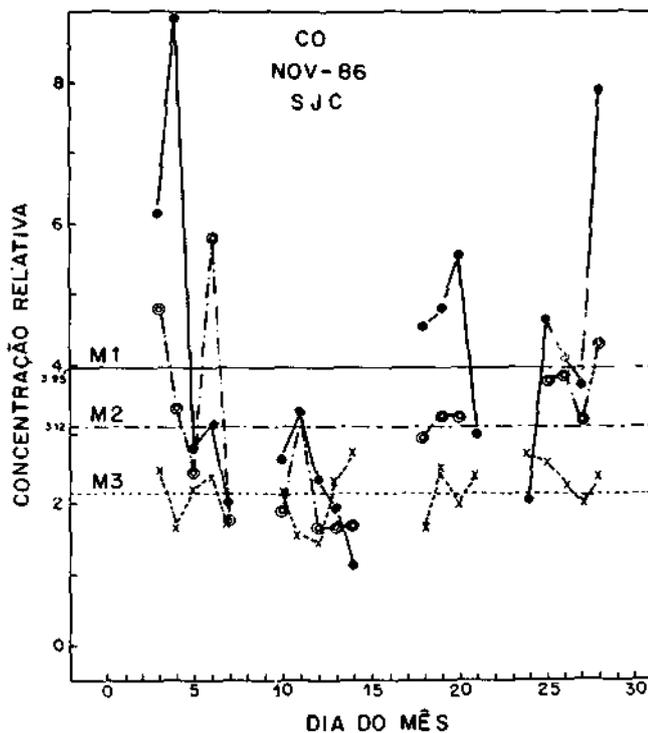


Figura 3 – Variação relativa das concentrações de CO no mês de novembro de 1986. Em destaque a variação dia a dia e a variação diurna em São José dos Campos (SP). O período da manhã corresponde ao intervalo 09-10 horas, meio dia, a 11-12 horas, e o período da tarde, entre 16 e 17 horas.

A Tabela 1 mostra os valores médios mensais e respectivo desvio padrão para todos os dados obtidos até março de 1987. O número de dias do mês com medidas é também indicado, assim como a variabilidade relativa, isto é, a razão entre o desvio padrão e a média, em porcentagem. O padrão identificado nas Figs. 3 e 4 é novamente observado na Tabela 1. Todas as médias do período da manhã são maiores do que as do meio dia, que por sua vez são maiores do que as do período da tarde. Através do parâmetro V, a variabilidade relativa, parece comprovada a maior variabilidade pela manhã, e menor variabilidade à tarde, como parecem indicar também os gráficos das Figs. 3 e 4. É interessante observar também que parece haver uma

tendência de crescimento nos valores médios da concentração do CO com o tempo, para todos os períodos observados. Tendência de crescimento também é observada para os dados de Cachoeira Paulista, cujas médias mensais estão indicadas na Tabela 2. Os valores diários observados durante dezembro de 1986 são mostrados na Fig. 5.

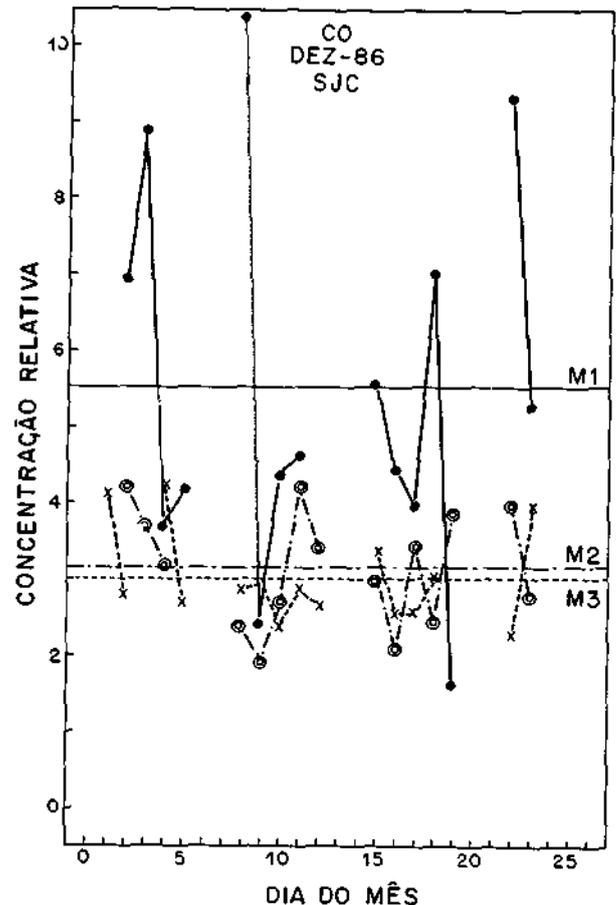


Figura 4 – Variação relativa das concentrações de CO no mês de dezembro de 1986. Em destaque a variação dia a dia e a variação diurna em São José dos Campos (SP). O período da manhã corresponde ao intervalo 09-10 horas, meio dia, a 11-12 horas, e o período da tarde, entre 16 e 17 horas.

É interessante notar que a razão entre os valores medidos, durante o dia, parece ser bastante estável. Por exemplo, o valor medido ao meio dia é uma certa fração do valor da manhã, e o valor observado à tarde é uma fração regular também da concentração matutina. Este resultado está indicado em forma de diagrama na Fig. 6. Normalizaram-se todos os valores de concentração de CO matutino ao valor unitário. Os valores relativos das medidas do meio dia e da tarde são, respectivamente, $0,78 \pm 0,17$ (variabilidade de apenas 22%) e $0,62 \pm 0,07$ (variabilidade de apenas 11%). Os valores relativamente pequenos desta variabilidade relativa indicam que sua ocorrência se deve a um processo físico regular. Tudo indica que este processo é o

Tabela 1 - Concentrações relativas de CO para São José dos Campos em termos de médias mensais para três períodos do dia.

Mês/Ano	Dias (+)	Concentração de CO \pm desvio padrão					
		Manhã	V (*)	Meio Dia	V	Tarde	V
AGO/86	7	2.07 \pm 0.45	22			1.59 \pm 0.55	35
SET/86	22	2.80 \pm 1.69	60			1.80 \pm 0.97	54
OUT/86	22	3.44 \pm 1.71	50	2.97 \pm 1.13	41	2.08 \pm 0.86	41
NOV/86	19	3.95 \pm 2.03	51	3.12 \pm 1.18	38	2.17 \pm 0.39	18
DEZ/86	15	5.52 \pm 2.52	46	3.15 \pm 0.76	24	3.01 \pm 0.62	21
JAN/87	18	5.24 \pm 2.58	49	4.01 \pm 1.86	46	3.40 \pm 1.39	41
FEV/87	18	6.68 \pm 2.97	44	4.45 \pm 1.37	38	3.91 \pm 1.80	46
MAR/87	9	5.63 \pm 2.27	40	6.16 \pm 3.59	57	3.82 \pm 1.97	52
Médias			45		40		38
Desvio Padrão			11		10		13

+ - Número de dias em que foram obtidas as amostras.

* - V é a variabilidade relativa, isto é, a razão entre o desvio padrão e a média, em porcentagem.

estado de mistura em que se encontra a camada de mistura da baixa troposfera. Durante a noite, e pela manhã, existem fortes camadas de inversão próximas à superfície, que tem a tendência de impedir a mistura (e, portanto, diluição) das massas de ar. Ao meio dia as camadas de inversão já foram dissipadas, e a forte mistura turbulenta vertical faz com que o CO seja diluído com relação à concentração da manhã. Motivo semelhante justifica os valores menores observados à tarde.

Estudo Comparativo

Para efeito comparativo iniciamos coletas de amostras de ar em 3 locais, com características bem di-

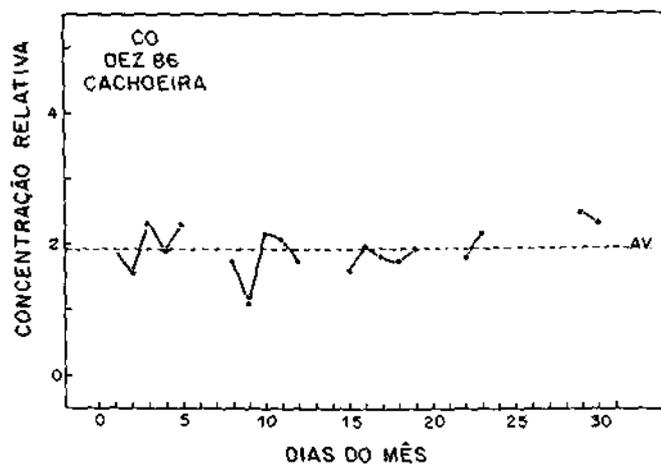


Figura 5 - A variação dia a dia da concentração de CO para Cachoeira Paulista (SP) para o mês de dezembro de 1986.

ferentes. Na via Dutra, entre Taubaté e Caçapava, na confluência com a estrada que vai a Campos do Jordão, que chamaremos de Dutra, no túnel da estrada que vai a Campos do Jordão, e, finalmente, no Horto Florestal de Campos do Jordão. Os resultados das amostragens estão indicados na Tabela 3.

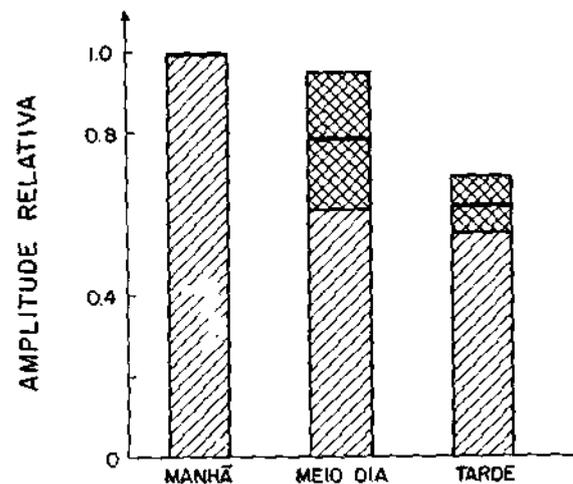


Figura 6 - A variação diurna da concentração do CO em São José dos Campos (SP), normalizada ao valor matutino.

As menores concentrações de CO foram observadas no Horto, conforme o esperado. Em seguida vem o túnel, com maiores concentrações na Dutra. Também a variabilidade relativa segue esta ordem.

O resultado novo que se obteve, obviamente, é o fator quantitativo, isto é, quantas vezes mais CO existe no túnel, em relação à Dutra, ou em relação ao am-

- FISHMAN, J., SEILER, W. & HAAGENSON, P. – 1980 – Simultaneous presence of O₃ and CO bands in the troposphere. *Tellus*, **32**: 456-463.
- FISHMAN, J. & SEILER, W. – 1983 – Correlative nature of ozone and carbon monoxide in the troposphere: implications for the tropospheric ozone budget. *J. Geophys. Res.*, **88**: 3662-3670.
- FISHMAN, J., MINNIS, P. & REICHLER JR., H.G. – 1986 – Use of satellite data to study tropospheric ozone in the tropics. *J. Geophys. Res.*, **91**: 14451-14465.
- GAMMON, R., WOFSY, S.C., CICERONE, R.J., DELANY, A.C., HARRISS, R.T., KHALIL, M.A.K., LOGAN, J.A., MIDGLEY, P. & PRATHER, M. – 1986 – In *Atmospheric Ozone 1985*. WMO Report No. 16, Vol. 1, Chapter 3, 100-106.
- HOELL JR., J.M., GREGORY, G.L., MCDUGAL, D.S., SACHSE, G.W., HILL, G.F., CONDON, E.P. & RASMUSSEN, R.A. – 1986 – Airborne intercomparison of carbon monoxide measurement techniques. Accepted for publication in *J. Geophys. Res.*
- JACOB, D.J. & WOFSY, S.C. – 1987 – Photochemistry of biogenic emissions over the Amazon forest. Submitted *J. Geophys. Res.*
- JAFFE, L.S. – 1975 – The global balance of carbon monoxide. In: *The Changing Global Environment*, S. Fred Singer, ed., D. Reidel Publ. Co., Dordrecht-Holland, 83-110.
- KIRCHHOFF, V.W.J.H. – 1983 – Modelagem do ozônio da atmosfera terrestre. INPE-2698-PRE/294, apresentado na 35ª Reunião Anual da SBPC, Belém, 06-13 de julho.
- KIRCHHOFF, V.W.J.H. & MOTTA, A.G. – 1983 – Medidas de ozônio na troposfera e estratosfera de Natal. *Rev. Bras. Geof.*, **2**: 25-30.
- KIRCHHOFF, V.W.J.H. – 1984a – Are Northern Hemisphere tropospheric ozone densities larger? *EOS*, **65**: 449.
- KIRCHHOFF, V.W.J.H. – 1984b – Química da Atmosfera. INPE-3190-PRE/554, parte do curso "Geofísica da Alta Atmosfera", da SBGF, apresentado na 36ª Reunião Anual da SBPC, 04-11 de julho, São Paulo.
- KIRCHHOFF, V.W.J.H., ALVES, J.R. & SILVA, I.M.O. – 1986 – Medidas de O₃ no Amazonas: primeiros resultados. INPE-3735-PRE/865, apresentado no 1º Encontro Regional de Geofísica, INPE, 27-29 de novembro.
- KIRCHHOFF, V.W.J.H., MOTTA, A.G. & AZAMBUJA, S.O. – 1987 – Camada de ozônio: um filtro ameaçado. *Ciência Hoje*, **5(28)**: 29-33.
- LARSEN, R.I. & BURKE, H. – 1969 – Ambient carbon monoxide exposures. Paper 69-167, 62nd Annual Meeting Air Pollution Control Association, New York, June.
- LEVINE, J.S., RINSLAND, C.P. & TENNILLE, G.M. – 1985 – The photochemistry of methane and carbon monoxide in the troposphere in 1950 and 1985. *Nature*, **318**: 254-257.
- LOGAN, J.A., PRATHER, M.J., WOFSY, S.C. & MCELROY, M.B. – 1981 – Tropospheric chemistry: a global perspective. *J. Geophys. Res.*, **86**: 7120-7254.
- LOGAN, J.A. & KIRCHHOFF, V.W.J.H. – 1986 – Seasonal variations of tropospheric ozone at Natal, Brazil. *J. Geophys. Res.*, **91**: 7875-7881.
- MIGEOTTE, M.V. & NEVEN, L. – 1949 – The fundamental band of carbon monoxide at 4.7μ in the solar spectrum. *Phys. Rev.*, **75**: 1108-1109.
- MOSER, L. & SCHMIDT, O. – 1914 – Die Bestimmung des Kohlenoxids durch gelbes HgO. *Anal. Chem.*, **53**: 217-233.
- RASMUSSEN, R.A. & KHALIL, M.A.K. – 1987 – Isoprene (C₅H₈) in the Amazon: fluxes, lifetime and role in the OH cycle. Submitted *J. Geophys. Res.*
- REICHLER JR., H.G., CONNORS, V.S., HOLLAND, J.A., HYPES, W.D., WALLIO, H.A., CASAS, J.C., GORMSEN, B.B., SAYLOR, M.S. & HESKETH, W.D. – 1986 – Middle and upper tropospheric carbon monoxide mixing ratios as measured by a satellite borne remote sensor during November 1981. Submitted *J. Geophys. Res.*
- RINSLAND, C.P. & LEVINE, J.S. – 1985 – Free tropospheric carbon monoxide concentrations in 1950 and 1951 deduced from infrared total column amount measurements. *Nature*, **318**: 250-254.
- ROBBINS, R.C., BORG, K.M. & ROBINSON, E. – 1968 – Carbon monoxide in the atmosphere. *J. Air Pollut. Contr. Ass.*, **18**: 106-110.
- SEILER, W. & JUNGE, C. – 1967 – Entwicklung eines Messverfahrens zur bestimmung kleiner Mengen CO. *Meteorol. Rundsch.*, **40**: 175-176.
- SEILER, W. & JUNGE, C. – 1970 – Carbon monoxide in the atmosphere. *J. Geophys. Res.*, **75**: 2217-2226.
- SEILER, W. – 1974 – The cycle of atmospheric CO. *Tellus*, **26**: 116-135.
- SEILER, W. & GIEHL, H. – 1977 – Influence of plants on the atmospheric carbon monoxide. *Geophys. Res. Lett.*, **4**: 329-332.
- SEILER, W. & FISHMAN, J. – 1981 – The distribution of carbon monoxide and ozone in the free troposphere. *J. Geophys. Res.*, **86**: 7255-7265.
- SEILER, W., GIEHL, H., BRUNKE, E.G. & HALLIDAY, E. – 1984 – The seasonality of CO abundance in the Southern Hemisphere. *Tellus*, **36B**: 219-231.
- WOFSY, S.C. – 1976 – Interactions of CH₄ and CO in the earth's atmosphere. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, **4**: 441-469.
- WOFSY, S.C. – 1984 – Amazonian atmospheric studies: preliminary report. Internal report.
- ZIMMERMANN, P.R., CHATFIELD, R.B., FISHMAN, J., CRUTZEN, P.J. & HANST, P.L. – 1978 – Estimates on the production of CO and H₂ from the oxidation of hydrocarbon emissions from vegetation. *Geophys. Res. Lett.*, **5**: 679-682.

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