Instituto de Física

Universidade de São Paulo

Modelamento dos processos de conversão gás-partícula e de formação de núcleos de condensação de nuvens na Amazônia

SBI-IFUSP
305M81013748

Luciana Varanda Rizzo

Dissertação de Mestrado

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Paulo Eduardo Artaxo Netto – IFUSP (orientador)

Prof. Dr. Pedro Leite da Silva Dias – IAG-USP

Prof. Dr. Alberto Setzer - INPE

Apoio: **FAPESP**

São Paulo

Outubro de 2002

Prof. Armando Corbani Ferraz
Presidente da Comissão de Pós Graduação

INSTITUTO DE FÍSICA
Serviço de Biblioteca e Informação
Tombo: 3748
ex. 1

551.513
R627m
M
ex. 1

FICHA CATALOGRÁFICA
Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Rizzo, Luciana Varanda

Modelamento dos Processos de Conversão Gás-Partícula e de Formação de Núcleos de Condensação de Nuvens na Amazônia.

Dissertação (Mestrado) Universidade de São Paulo Instituto de Física – Departamento Física Aplicada

Orientador: Prof. Dr. Paulo Eduardo Artaxo Netto
Área de Concentração: Física Aplicada

Unitermos: 1. Aerossóis;
2. Amazônia;
3. Atmosfera;
4. Meio Ambiente

USP/IF/SBI-057/2002

Para Beatriz

Agradecimentos

Ao Paulo, pela orientação, pela confiança e pela motivação durante o desenvolvimento deste trabalho.

À Alessandra, Ana Maria e Márcia, pela revisão do texto.

Ao pessoal do GEPA, Alcides, Alexandre, Aline, Ana Lúcia, Ana Maria, Andréa, Iracema, Társis, Theo e Vanderlei, pela amizade, e pelas discussões científicas e pouco científicas.

À Ana Maria, pela ajuda com o bê-a-bá da química atmosférica.

Ao Társis, pelo apoio moral.

Aos meus pais, Léo e Cândida, pelo amor absoluto, e pela suavização das "condições de contorno" deste trabalho.

À minha filha, Beatriz, companheira de todos os momentos.

À FAPESP (proc.no.00/09118-4), pelo apoio financeiro.

Resumo

A região amazônica constitui um complexo ecossistema, integrando a floresta, o sistema hídrico e a atmosfera. A região tem passado por profundas mudanças no uso do solo, com a troca de floresta por pastagens e culturas agrícolas, alterando o funcionamento natural do ecossistema. Tais alterações vêm sendo estudadas pelo Experimento de Grande Escala da Biosfera-Atmosfera na Amazônia (LBA). Fazendo uso do modelo MAPS (*Model for Aerosol Process Studies*), do tipo caixa de dimensão zero, foram simulados os processos dinâmicos de produção de aerossóis orgânicos a partir de precursores gasosos (*VOCs – Volatile Organic Compounds*), e da formação de núcleos de condensação de nuvens (*CCN – Cloud Condensation Nuclei*) na Amazônia.

Os resultados deste trabalho mostram que o processo de conversão gás-particula altera as propriedades físico-químicas da população de aerossóis e CCNs. A oxidação dos monoterpenos, compostos orgânicos voláteis emitidos pela vegetação, leva à produção de aerossóis secundários na moda fina. A conversão de floresta para pastagem reduz as emissões de monoterpenos, com uma conseqüente diminuição na produção de novas partículas orgânicas. Em 24 horas de simulação, o modelo MAPS calcula uma concentração de 2.0 $\mu g/m^3$ de aerossóis orgânicos secundários para o ambiente de floresta, em comparação com o valor de 0.69 $\mu g/m^3$ previsto para o ambiente de pastagem. A produção de aerossóis orgânicos secundários, devido à conversão gás-partícula, traz conseqüências para os processos de produção de CCN e formação de nuvens. A partir de uma população natural de aerossóis constituída majoritariamente por compostos orgânicos, o modelo prevê a ativação de 90% das partículas à supersaturação de 0.5%, evidenciando o papel dos aerossóis biogênicos orgânicos no processo de formação de nuvens na Amazônia. O material particulado das estações seca e chuvosa da Amazônia apresenta características muito diversas, no que diz respeito à distribuição de tamanho e de espécies químicas. A partir das propriedades físico-químicas dos aerossóis de queimadas, o modelo calculou uma concentração de 250 partículas de CCN por cm^3 a uma supersaturação de 0.15%, em oposição às 100 partículas de CCN por cm^3 produzidas a partir de aerossóis naturais, sob condições idênticas de umidade. A maior quantidade de CCNs na estação seca interfere nos processos físicos de produção de nuvens, podendo provocar uma diminuição da taxa de crescimento de gotas, um aumento no tempo de residência das nuvens, e a conseqüente redução da taxa de precipitação na Amazônia.

Abstract

The Amazon Forest is a very complex ecosystem, which integrates its vegetation, its hydrological system, and the atmosphere. The Amazonian vegetation, with its natural metabolism, emits a large amount of biogenic particles and trace gases to the atmosphere. The region is passing through deep changes with respect to land use and land cover. The conversion of forest to pasture or agricultural land alters the ecosystem natural behavior. Using a zero dimensional box model named MAPS (Model for Aerosol Processes Studies), the dynamical processes of gas-to-particle conversion and cloud condensation nuclei (CCN) formation have been simulated for Amazonia. The parameters that constraint the model were based on data collected during the Large Biosphere-Atmosphere Experiment in Amazon (LBA).

This work shows that gas-to-particle conversion processes affects the physical and chemical properties of natural aerosol population. Oxidation of monoterpenes, volatile organic compounds emitted by vegetation, causes a fine mode secondary organic aerosol production. The conversion of forest to pasture land reduces monoterpene emissions, diminishing the production of new organic particles as consequence. In 24 hours of simulation, the model predicts a secondary organic aerosol concentration of 2.0 $\mu g/m^3$ for forest, and 0.69 $\mu g/m^3$ for pasture environment. The production of secondary organic aerosol, due to gas-to-particle conversion, influences CCN population and cloud processes formation. From a natural aerosol population composed mainly by organic compounds, the model predicts that 90% of the particles activates at 0.5% of ambient supersaturation, showing the important role of organic aerosol on CCN formation in Amazon. Dry and wet season particulate matter in Amazonia shows very distinct characteristics of size and chemical species distribution. From a typical burning season aerosol, the model predicted a concentration of 250 CCN/cm^3 at a supersaturation of 0.15%. With similar humidity conditions, a concentration of 100 CCN/cm^3 was calculated from natural wet season aerosol. The increased number of CCN during the dry season affects cloud formation, and can reduce the growth rate of droplets, enlarge cloud lifetime, and consequently diminish cloud precipitation rates.

Índice

1 Introdução 1

1.1 Compostos orgânicos voláteis (VOCs) e a produção de aerossóis orgânicos secundários 5
1.2 Formação de núcleos de condensação de nuvens 9
1.3 Objetivos 14

2 Metodologia: descrição do modelo MAPS 15

2.1 Mecanismo fotoquímico (SAPRC-97) 17
2.2 Processos dinâmicos na fase de aerossol no modelo MAPS 18

3 Resultados e Discussão 24

3.1 Produção de aerossóis biogênicos a partir de precursores gasosos na Amazônia 24
3.1.1 Condições iniciais e de contorno utilizadas para a simulação dos processos de conversão gás-partícula no modelo MAPS 25
3.1.2 Modelamento dos processos de conversão gás-partícula 33
3.1.3 Considerações finais sobre a produção de aerossóis orgânicos 42

3.2 A Formação de núcleos de condensação de nuvens na Amazônia 43
3.2.1 Condições iniciais e de contorno para o modelamento dos processos de ativação de CCN 44
3.2.2 Modelamento dos processos de ativação de CCN 49
3.2.3 Influência das emissões de monoterpenos sobre a concentração de CCN 53
3.2.4 Considerações finais sobre a produção de CCN na Amazônia 55

4 Conclusões 57

ApêndiceI: Dedução da equação de Khöler 59

Apêndice II: Medidas de propriedades físicas e químicas de aerossóis e núcleos de condensação de nuvens na Amazônia 62

5 Referências bibliográficas 70

1 – Introdução

As questões científicas relativas às alterações ambientais ocupam cada vez mais espaço na sociedade, em âmbito internacional. Temas como: desenvolvimento sustentável, redução da emissão de gases de efeito estufa e preservação de biodiversidade constituem preocupações importantes para diversos setores sociais. Em particular, as alterações que a região Amazônica está sofrendo podem ter importantes conseqüências regionais e globais. A região Amazônica é formada por um complexo e heterogêneo ecossistema, e exerce forte influência sobre a química atmosférica global (*Artaxo et al., 2002b, Nobre et al., 1996*). A região passa por mudanças profundas em conseqüência da ação antropogênica, principalmente no que se refere à utilização do solo. O estudo de propriedades atmosféricas na Amazônia teve um grande impulso nos últimos anos com a implantação do Experimento de Grande Escala da Biosfera-Atmosfera na Amazônia (LBA) (*Nobre et al., 1996*). O experimento LBA foi planejado para gerar novos conhecimentos científicos necessários à compreensão do sistema climatológico, ecológico, biogeoquímico e hidrológico da Amazônia; à avaliação do impacto das mudanças de uso da terra sobre o sistema natural; e à análise das interações entre a Amazônia e o sistema biogeofísico global (*Nobre et al., 2001*). O ecossistema Amazônico integra a biosfera, o extenso sistema hídrico e a atmosfera por meio de processos físicos, químicos e biológicos (*Artaxo, 2001a*). A floresta produz, através de seu metabolismo natural, uma grande quantidade de partículas de aerossóis e gases traços para a atmosfera (*Andreae e Crutzen, 1997*).

As **Figuras 1.1a e 1.1b** ilustram as alterações que vêm ocorrendo no ecossistema Amazônico. De uma situação natural (**Figura 1.1a**), onde a formação de ozônio é suprimida pelas baixas concentrações de óxidos de nitrogênio (NO_x), o fluxo de vapor d´água é alto, a concentração de aerossóis é baixa (da ordem de 500 partículas/cm^3, *Zhou et al., 2002*), e as nuvens apresentam baixas altitudes, passamos a uma situação como na **figura 1.1b**. Na Amazônia afetada por processos antropogênicos, as nuvens atingem grandes altitudes, com formação de gelo e número elevado de relâmpagos, altas taxas de aerossóis e baixo fluxo de vapor de água. Com o aumento das concentrações de NO_x, causado pela deficiência de deposição de NO no dossel da floresta e pela maior

incidência de relâmpagos (*Bond et al., 2002*), os processos químicos são deslocados para a produção de ozônio. As altas concentrações de partículas, da ordem de 800 partículas/cm^3 em Rondônia (*Artaxo et al., 2002b*), levam à formação de uma grande quantidade de núcleos de condensação de nuvens, sendo possível suprimir a precipitação, com efeitos importantes para o ecossistema (*Silva Dias et al., 2002, Rosenfeld, 2000*).

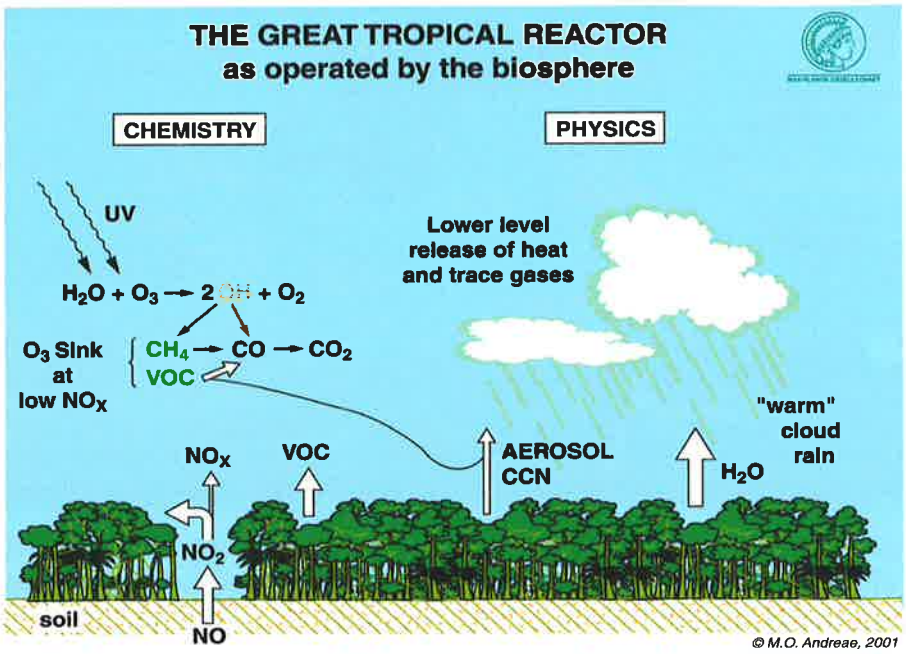


Figura 1.1a: Funcionamento natural do Ecossistema Amazônico do ponto de vista da química de gases e da física de aerossóis e nuvens (*Andreae et al., 2002*).

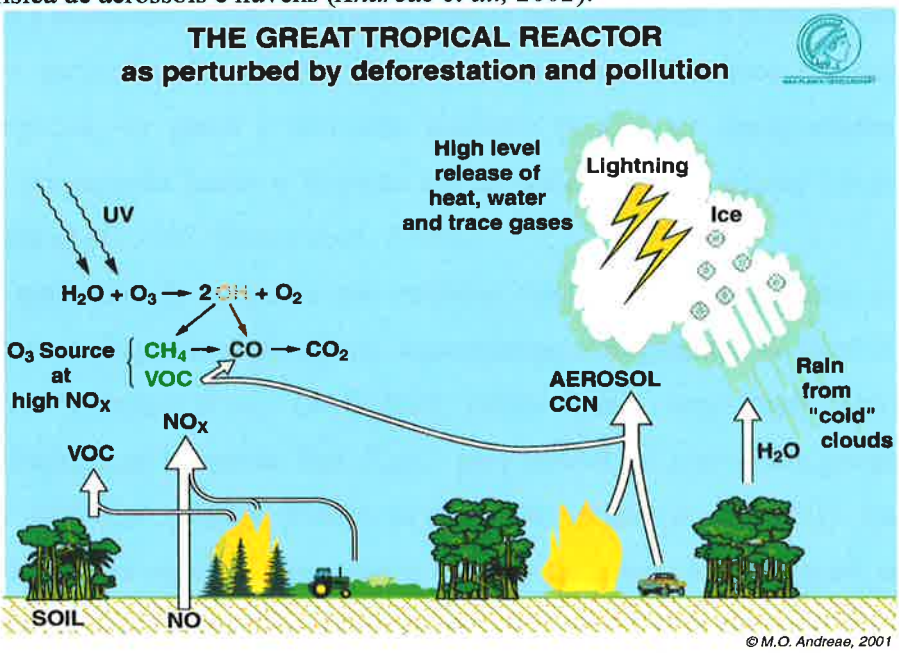


Figura 1.1b: Funcionamento do ecossistema Amazônico perturbado por emissões antropogênicas significativas. O alto fluxo de partículas de aerossóis e de CCNs, e o menor fluxo de vapor de água pode mudar a estrutura das nuvens e a incidência de precipitação (*Andreae et al., 2002*).

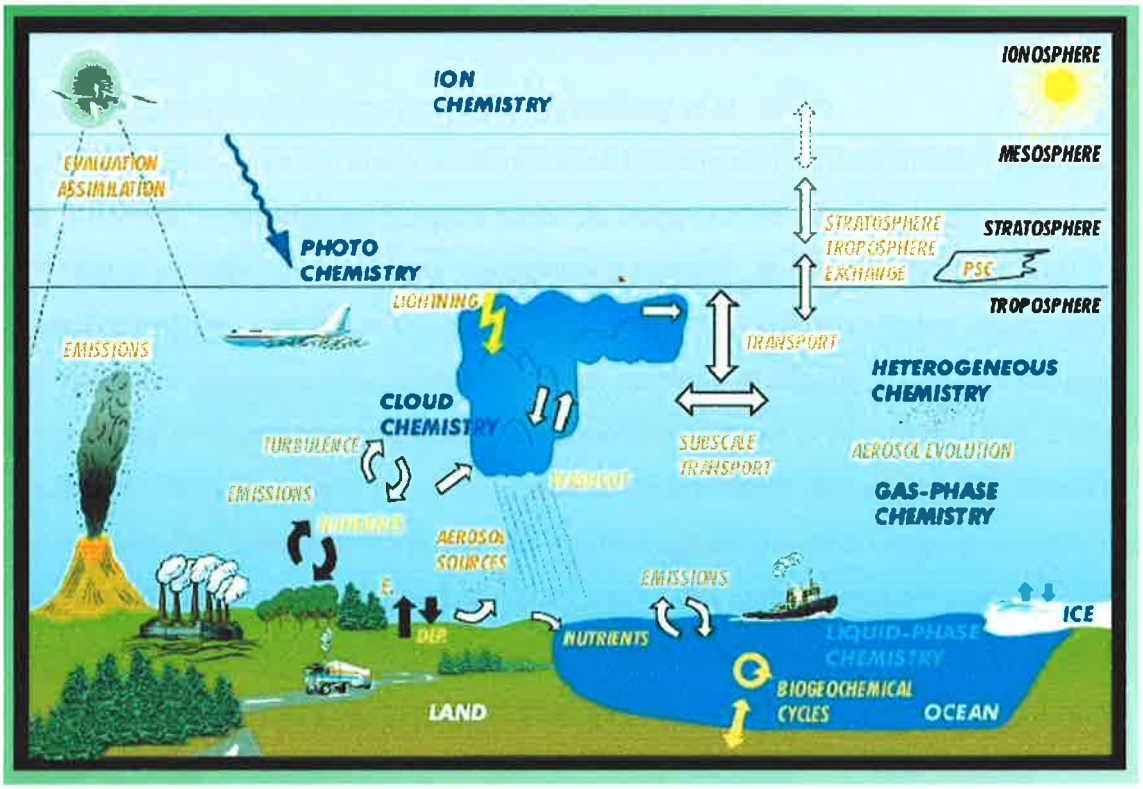


Figura 1.2: Sistema complexo de interações entre a biosfera e a atmosfera, com ênfase nos processos que controlam o fluxo e a concentração de gases e partículas. (*IGBP, 2001*).

A **Figura 1.2** ilustra de modo esquemático o sistema complexo de interações entre a biosfera e a atmosfera, enfatizando os processos que controlam o fluxo e a concentração de gases e partículas. Devido aos fortes movimentos convectivos característicos de regiões tropicais, os gases e aerossóis emitidos podem ser transportados a longas distâncias, propagando assim o impacto das emissões à escala global (*Andreae et al., 2001, Freitas et al., 1997, Talbot et al., 1990*).

As partículas de aerossóis são emitidas diretamente, sob a forma de grãos de pólen, bactérias, fragmentos de folhas, excrementos e fragmentos de insetos (*Artaxo e Hansson, 1995, Artaxo et al., 1998, 1994, 1990*). Porém, uma fração importante das partículas biogênicas na moda fina (D_p<2 μm) resulta da conversão gás-partícula de compostos orgânicos voláteis (*Pandis et al., 1992; Artaxo et al., 1995*). Os aerossóis atmosféricos afetam significativamente o balanço radiativo, influenciando as taxas de reações fotoquímicas (*Longo et al., 1999b, Artaxo et al., 2002b*). A **Figura 1.3** apresenta o fluxo de radiação na faixa de freqüência de absorção de O_3 e NO_2, com e sem a presença de partículas. Pode-se observar que o fluxo radiativo cai pela metade quando

são considerados os efeitos das partículas (*Greenberg et al., 1999*).

Os aerossóis atuam ainda sobre os ciclos biogeoquímicos de nutrientes essenciais para a floresta, constituindo eficientes meios de transporte de cálcio, fósforo, nitrogênio, potássio e enxofre, entre outros compostos (*Andreae et al., 2002*). Significativas alterações estão ocorrendo em relação ao uso do solo na Amazônia (*Nobre et al., 2002*). Tais mudanças afetam a concentração de gases de efeito estufa, de aerossóis e de gases que regulam a capacidade de oxidação da atmosfera (*Artaxo et al., 1995, 1997, 1998*). Atualmente, a comunidade científica busca a compreensão dos efeitos atmosféricos dessas alterações. Este trabalho propõe-se a estudar alguns desses efeitos e a entender os fatores que controlam a troca líquida de gases e aerossóis entre a floresta e a atmosfera na Amazônia, tanto em situações naturais quanto em situações onde ocorreram mudanças de uso do solo.

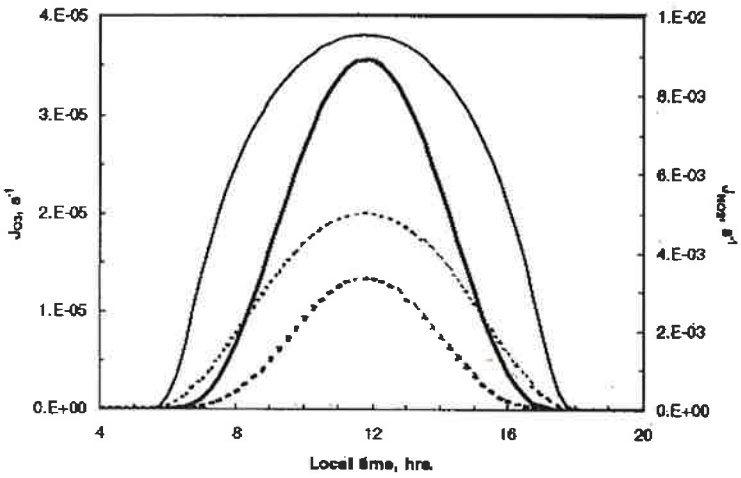


Figura 1.3: Fluxo de radiação na faixa de absorção de O_3 e NO_2, sem (linhas sólidas) e com partículas de aerossóis (linha tracejada) para medidas na África (*Greenberg et al., 1999*). O déficit de radiação causado pela presença dos aerossóis altera o fluxo de radiação e as reações fotoquímicas.

A **Figura 1.4** mostra uma típica distribuição de tamanho para aerossóis em áreas remotas como a Amazônia, e alguns dos principais processos físicos e químicos que ocorrem na fase de partícula. Os aerossóis formados a partir da condensação de vapores orgânicos de baixa volatilidade situam-se na moda fina da distribuição de tamanho (D_p < 2μm). Essas partículas secundárias podem constituir núcleos de condensação de nuvens pela agregação de vapor d'água. Sendo assim, as propriedades óticas e microfísicas das nuvens da região amazônica são fortemente influenciadas pelas propriedades físico-químicas dos aerossóis atmosféricos (*Yamasoe et al., 2000, Feingold et al., 2001; Haywood e Boucher, 2000; Martins et al., 1998a,1998b,1999*).

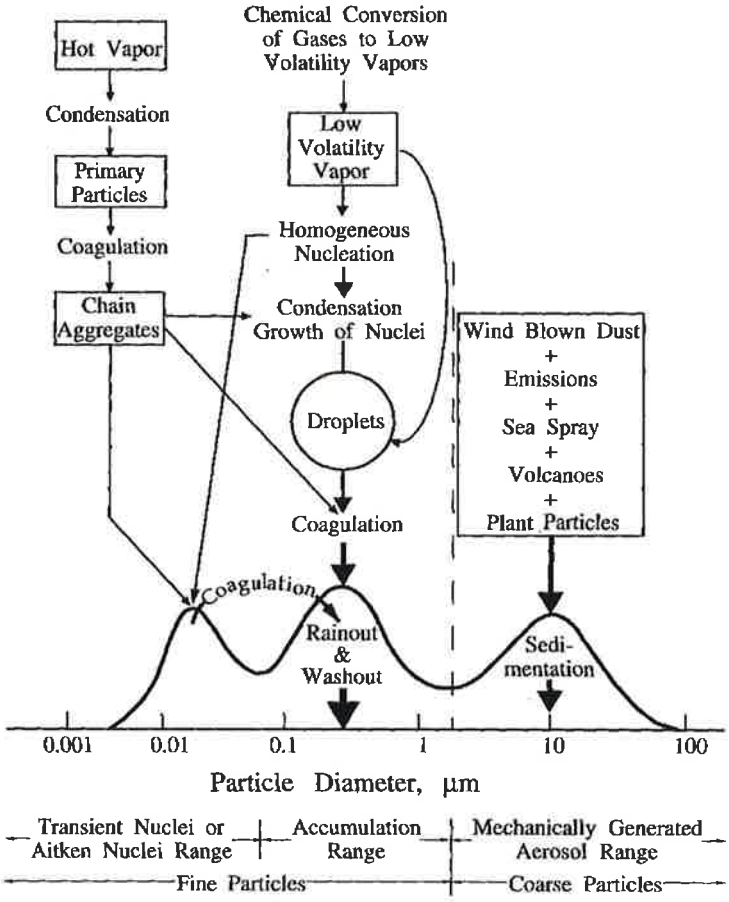


Figura 1.4: Típica distribuição de tamanho de aerossóis em áreas remotas como a Amazônia, e alguns dos processos físico-químicos mais relevantes (*Pueschel, 1995*).

1.1 – Compostos orgânicos voláteis (VOCs) e a produção de aerossóis orgânicos secundários

As florestas tropicais são importantes fontes de compostos orgânicos voláteis (VOCs – *volatile organic compounds*), emitidos naturalmente pela vegetação. As espécies primárias mais abundantes no ecossistema amazônico são o isopreno e os monoterpenos (*Kesselmeier et al., 2000*).

Os fluxos naturais de emissão de VOCs são difíceis de quantificar para áreas extensas e heterogêneas como a floresta amazônica, pois as emissões de isopreno e monoterpenos variam de acordo com a espécie vegetal (*Guenther et al., 1995*). Além disso, os processos bioquímicos e biofísicos que governam a emissão desses compostos apresentam características contrastantes. A emissão de isopreno é conseqüência de processos fotossintéticos, e portanto depende da temperatura e da radiação solar. Já a

emissão de monoterpenos é governada por processos biofísicos associados com a quantidade de terpenóides presente nas resinas das folhas, e com a pressão de vapor dos compostos terpenóides. Dessa maneira, a emissão de monoterpenos varia principalmente com a temperatura (*Guenther et al., 1995; Rinne et al., 2002*).

Os VOCs são substâncias muito reativas, sendo transformadas pelo processo de fotólise e por reações químicas com o radical hidroxila (OH), o radical nitrato (NO_3) e o ozônio (O_3). Na presença de óxidos de nitrogênio (NO_x) e luz solar, as reações de degradação dos compostos orgânicos voláteis levam à conversão de NO para NO_2, e à conseqüente produção de O_3 (*Atkinson, 2000; Kley et al., 1999*). A concentração de O_3 troposférico apresenta um comportamento não-linear em relação aos hidrocarbonetos e ao NO_x, como mostram as isopletas reproduzidas na **Figura 1.5**. Aumentando a concentração de VOCs, ocorre maior produção de O_3. Entretanto, aumentando a concentração de NO_x, a produção de O_3 pode crescer ou diminuir, dependendo da razão VOCs/NO_x. Assim, para uma dada concentração de VOCs existe uma concentração de NO_x que maximiza a produção de O_3.

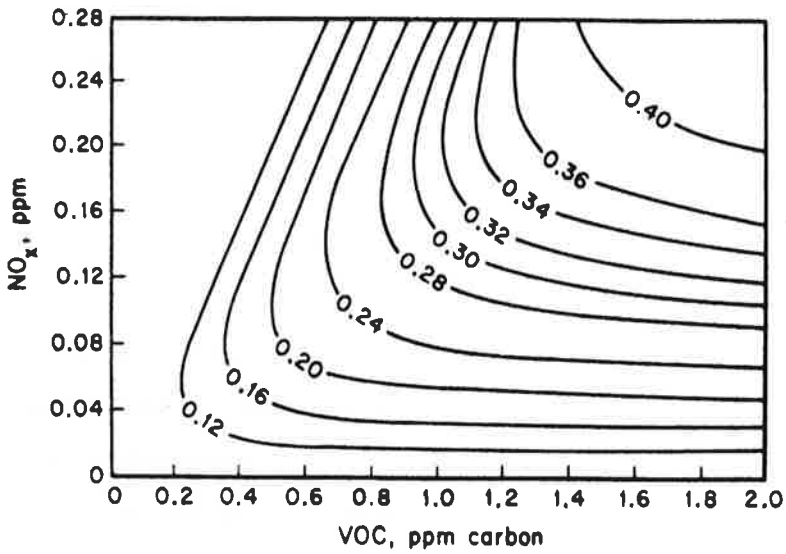


Figura 1.5: Isopletas de concentração de O_3, VOCs e NO_x. As linhas indicam os níveis máximos de O_3 (em ppb) obtidos para uma dada concentração de compostos orgânicos voláteis (VOCs), variando a concentração de óxidos de nitrogênio (NOx), e vice-versa (*Chameides et al., 1992*).

Outra característica importante dos VOCs é a capacidade de atuar como precursores gasosos no processo de formação de material particulado orgânico. Estudos de câmara indicam uma formação rápida de partículas em decorrência da oxidação de compostos orgânicos voláteis (*Hoffmann et al., 1997*), como mostra a **Figura 1.6**. Porém, nem todas as espécies de VOCs são eficientes na produção de aerossóis orgânicos

secundários. Para tanto, os compostos precisam apresentar as seguintes características: (i) devem ser suficientemente abundantes na atmosfera para que os produtos da oxidação atinjam concentrações assaz elevadas; (ii) devem ser bastante reativos para que os produtos da oxidação se acumulem na atmosfera; (iii) os produtos da oxidação devem possuir uma baixa pressão de vapor para que a condensação seja possível (*Jacobson et al., 2000*). Entre os hidrocarbonetos biogênicos, sabe-se que o isopreno não atua como precursor de partículas na atmosfera, mas que os terpenos são efetivas fontes de aerossóis secundários (*Pandis et al., 1991; Hoffmann et al., 1997; Griffin et al., 1999*).

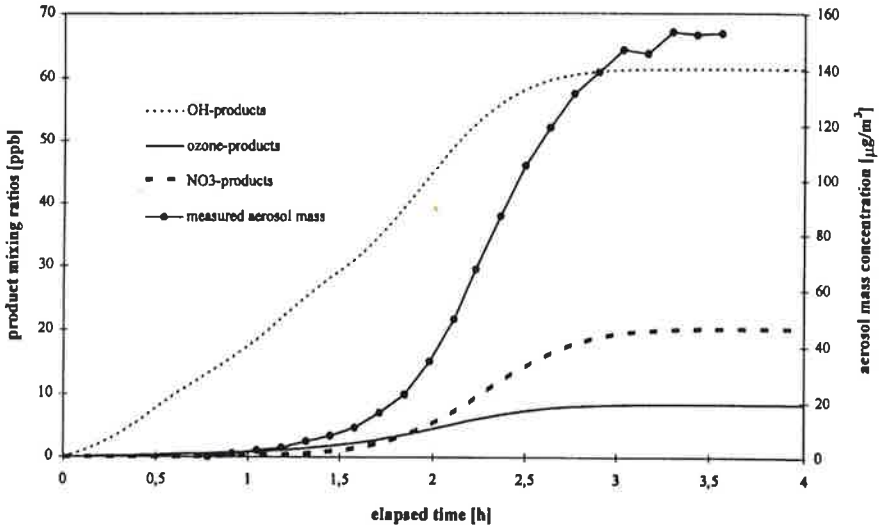


Figura 1.6: Experimento de câmara que quantifica a produção de partículas de aerossóis a partir da oxidação do β-pineno, um dos monoterpenos eficientes na produção de aerossóis (*Hoffman et.al., 1997*).

As partículas orgânicas secundárias são formadas pela transferência de massa de compostos gasosos de baixa pressão de vapor para a fase de partícula. À medida que os VOCs são oxidados pelo ozônio e pelos radicais hidroxila e nitrato, os produtos dessas reações acumulam-se na fase gasosa. Cada uma das espécies resultantes possui uma concentração de saturação dependente da temperatura. Se a concentração de uma determinada espécie é menor do que a respectiva saturação, a substância permanece na fase gasosa. Porém, se a concentração de saturação for superada, a espécie é condensada na superfície do material particulado disponível, até que o equilíbrio entre as fases de gás e aerossol seja restaurado (**Figura 1.7**, *Pandis et al., 1992*).

Entretanto, o mecanismo de formação de aerossóis considerado na **Figura 1.7** é simplista por não levar em conta a influência da quantidade de massa e composição química do material particulado disponível para a condensação dos vapores orgânicos. Os processos de dissolução e absorção dos vapores orgânicos pelas partículas do ambiente

possibilitam a conversão gás-partícula, mesmo que a substância gasosa não tenha atingido a concentração de saturação. A **Figura 1.8** mostra que o ganho de aerossóis a partir do monoterpeno α-pineno aumenta com a concentração de aerossóis orgânicos pré-existentes (*Hoffmann et al., 1997*)

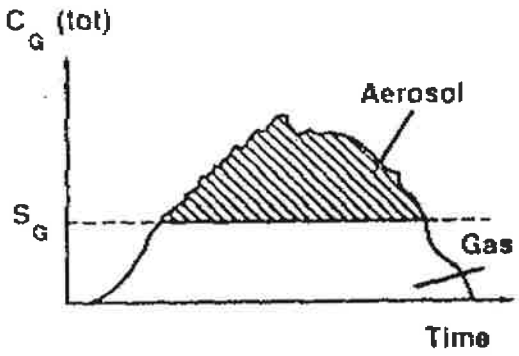
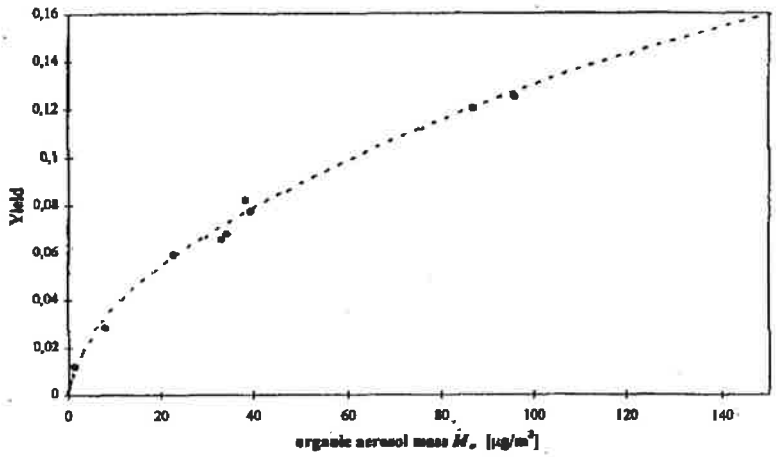


Figura 1.7: Esquema da distribuição de equilíbrio entre as fases de gás e partícula de um produto genérico da oxidação de VOCs. C_G representa a concentração da substância na fase gasosa, e S_G representa a sua concentração de saturação (*Pandis et al., 1992*).

. Em resumo, a produção de aerossóis secundários a partir de precursores gasosos pode ser dividida em duas fases: (i) acumulação dos produtos da oxidação de compostos orgânicos voláteis, dependendo da abundância e da reatividade da espécie de VOC, além da disponibilidade de espécies oxidantes; (ii) distribuição de equilíbrio entre as fases de gás e partícula do composto orgânico secundário, dependendo da pressão de vapor do composto orgânico gasoso e das propriedades físicas e químicas da população de aerossóis pré-existentes.

Figura 1.8: Estudo de câmara que mostra a eficiência de produção de aerossóis secundários do monoterpeno α-pineno em função da concentração de aerossóis orgânicos M_0 (*Hoffman et.al., 1997*).



1.2 – Formação de núcleos de condensação de nuvens (CCN)

As nuvens constituem um dos elementos mais importantes do sistema climático e atmosférico, e influenciam diretamente o balanço radiativo, o ciclo hidrológico e o transporte vertical de gases e partículas. A formação de nuvens na atmosfera está relacionada com processos físicos e químicos nas diversas fases da matéria. As interações entre as fases gasosa, líquida (gotículas de nuvens e aerossóis umedecidos) e sólida (aerossóis secos, insolúveis e cristais de gelo) estão esquematizadas na **Figura 1.9** *(Facchini, 2002)*. A figura mostra que uma partícula emitida na superfície, por fatores antropogênicos, naturais ou pela ação de precursores gasosos, pode eventualmente tornar-se uma gotícula de nuvem. O processo de formação de gotículas depende tanto das propriedades da atmosfera (umidade relativa, temperatura, velocidade vertical) quanto das propriedades do sistema de múltiplas fases (composição química das fases gasosa, propriedades físico-químicas da fase de aerossol).

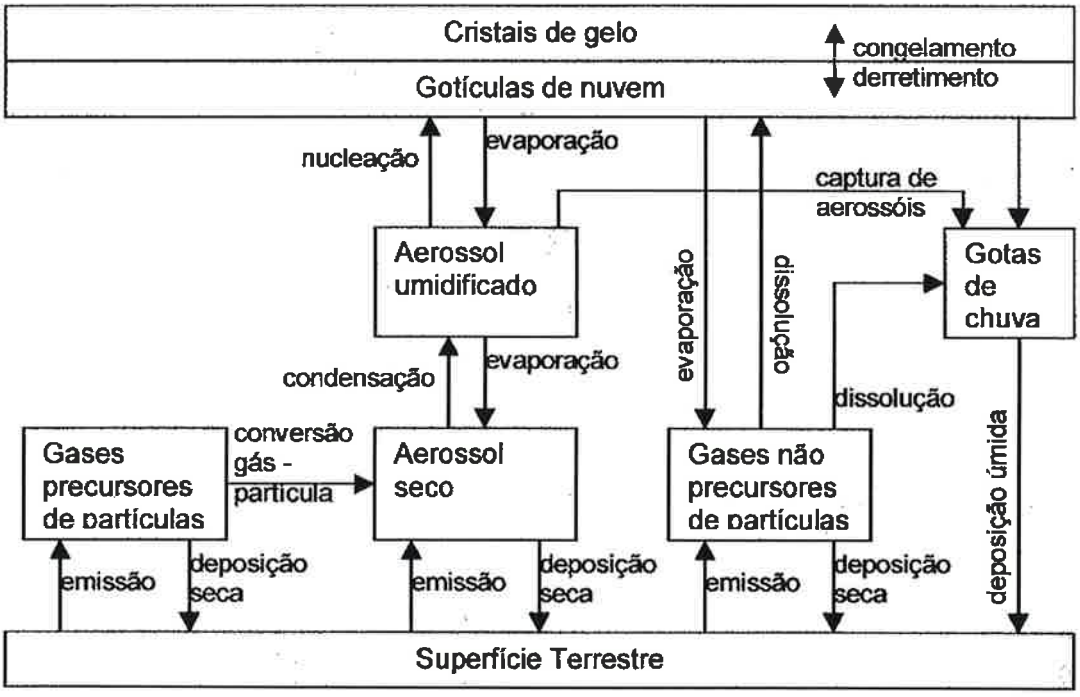


Figura 1.9: Esquema do sistema atmosférico de múltiplas fases. As setas representam os processos físico-químicos que levam à troca de massa entre as diferentes fases (adaptado de *Facchini, 2002*).

São denominados núcleos de condensação de nuvens (CCN – Cloud Condensation Nuclei) os aerossóis atmosféricos que sofrem um rápido crescimento numa supersaturação menor ou igual a 2 %, formando gotículas de nuvens (*Roberts, 2001b*). Definem-se também os núcleos de condensação (CN – Condensation Nuclei), como sendo os aerossóis que formam gotículas em supersaturações maiores do que 400%. Isto é, a classe de CN inclui todas as partículas atmosféricas disponíveis, em toda a faixa de tamanho. A habilidade de atuar como CCN depende do tamanho, solubilidade e atividade superficial das partículas de aerossol. As duas classes de compostos mais importantes no processo de ativação de CCN são os sulfatos e os orgânicos (*Kerminen, 2001*).

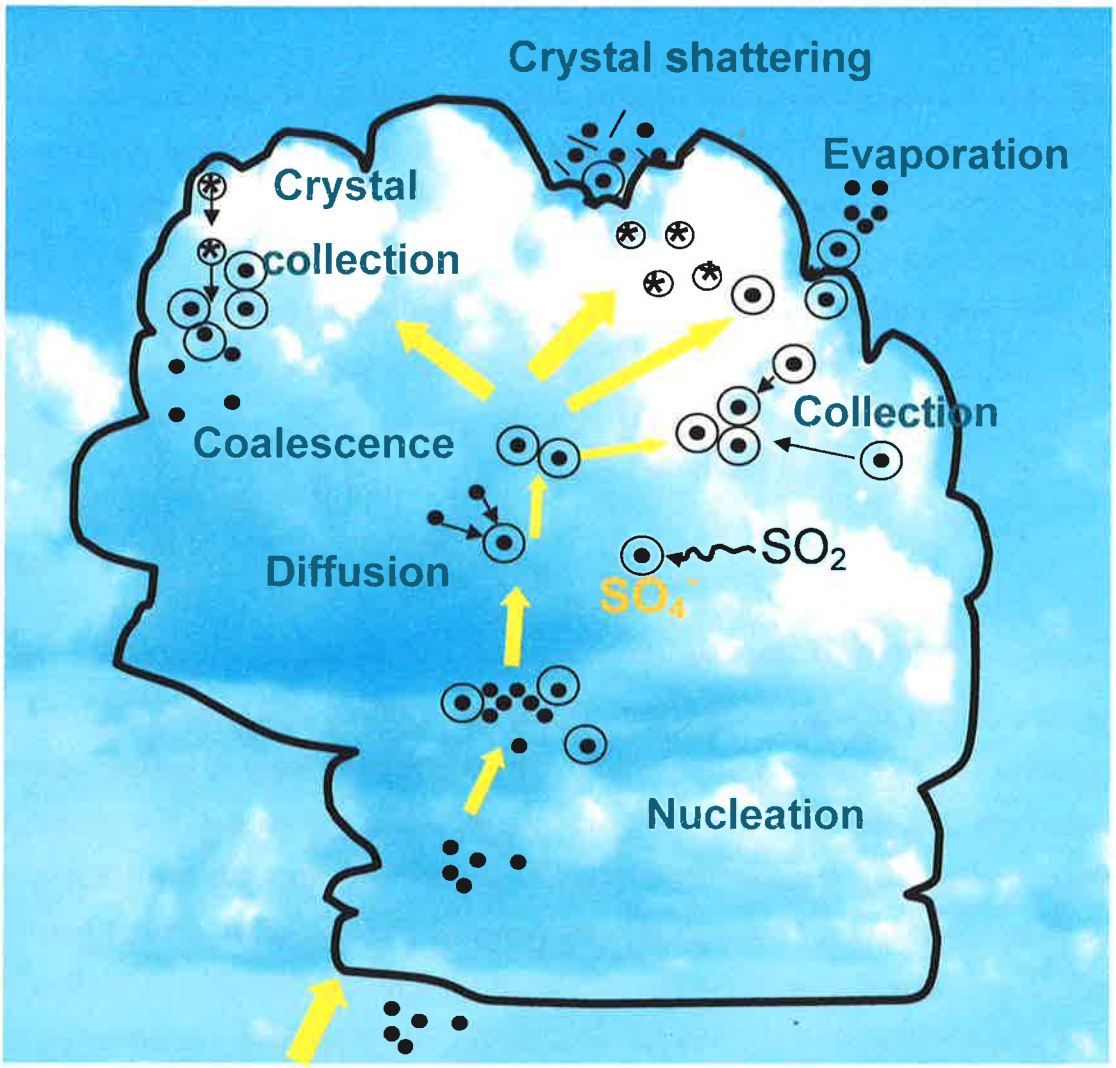


Figura 1.10 – Processos heterogêneos que ocorrem no interior de uma nuvem, envolvendo aerossóis, CCN e gotículas de nuvens (*Huber-Sannwald, et al., 2002*).

A **Figura 1.10** ilustra os complexos mecanismos físicos e químicos que envolvem partículas de aerossóis, CCNs e gotas de nuvens. Durante o processo de formação da nuvem, as partículas que atuam como CCN são ativadas, sofrendo um rápido crescimento por difusão de vapor. Gases solúveis, tais como ácido nítrico (HNO_3), amônia (NH_3) e dióxido de enxofre (SO_2) são dissolvidos nas gotículas formadas. Uma das principais reações aquosas que ocorrem no interior da nuvem consiste na conversão de SO_2 gasoso em partículas de sulfato, utilizando como meio a água presente nas gotículas (*Seinfeld e Pandis, 1998*). Além do desenvolvimento por condensação de vapor, as gotas de nuvem podem crescer pelo processo de coalescência, que consiste na captura de gotículas menores.

As condições de equilíbrio entre uma gotícula de solução aquosa e o meio que a envolve são comumente descritas segundo a teoria de *Köhler, 1936*. A teoria considera o efeito de curvatura da gota, e a presença de compostos inorgânicos dissolvidos. A razão entre a pressão de vapor d'água (e) e a pressão de saturação (e_{sat}) para uma gotícula de solução aquosa de diâmetro D_p, contendo n_s mols de soluto, é dada pela seguinte equação (Apêndice 1):

$$\frac{e}{e_{sat}} = \exp\left[\frac{A}{D_p} - \frac{B}{D_p^3}\right] \tag{1.1}$$

com $A = \dfrac{4M_w\sigma_w}{RT\rho_w}$ e $B = \dfrac{6\nu n_s M_w}{\pi\rho_w}$.

O termo A, no qual M_w é a massa molecular da água, σ_w é a tensão superficial entre o ar e a água, e ρ_w é a densidade da água, representa o efeito da curvatura da gota sobre a pressão de vapor de equilíbrio (efeito Kelvin). A pressão de vapor de um líquido é determinada pela energia necessária para fazer evaporar uma molécula, vencendo as forças atrativas das moléculas vizinhas. Quando a interface entre o líquido e o meio externo é curva, como acontece com uma gotícula de nuvem, o número de moléculas adjacentes às moléculas superficiais é menor do que o seria se a interface fosse plana. Dessa maneira, a evaporação das moléculas da superfície é facilitada, e a pressão de vapor sobre uma interface curva é sempre maior do que a pressão sobre uma interface plana (**Figura 1.11**).

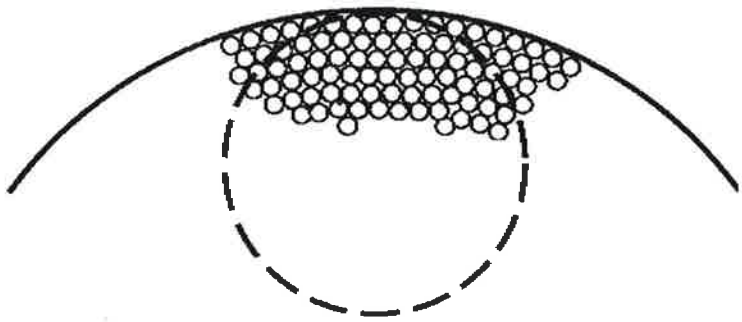
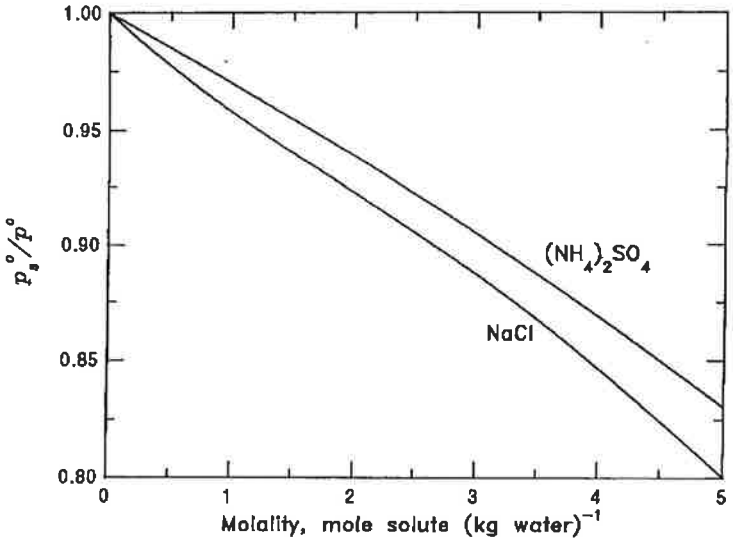


Figura 1.11: Efeito da curvatura de uma gotícula sobre a sua pressão parcial de vapor (*Seinfeld e Pandis, 1998*).

O termo B, no qual ν é o número de íons resultante da dissociação de uma molécula de soluto (fator de van't Hoff), considera o efeito da dissolução de substâncias na gotícula de água (efeito de Raoult). A **Figura 1.12** mostra a dependência da razão de saturação de vapor d'água (e/e_{sat}) com a molalidade dos sais NaCl e $(NH_4)_2SO_4$. A presença de solutos que dissociam, em especial os sais inorgânicos, reduz a pressão de vapor da gotícula, dificultando a evaporação das moléculas da superfície. Essa redução depende do tipo e da quantidade de soluto (*Seinfeld e Pandis, 1998*).

Figura 1.12: Redução da pressão de vapor d'água de uma gotícula em função da molalidade dos sais NaCl e $(NH_4)_2SO_4$ (mols de soluto por quilograma de água) a 25 ° C. (*Seinfeld e Pandis, 1998*).



A curva de Köhler ilustrada na **Figura 1.13** (*Roberts, 2001b*) representa a razão de saturação de vapor d'água de uma gotícula de solução aquosa de $(NH_4)_2SO_4$. O valor máximo de supersaturação obtido com base nas curvas de Köhler define a supersaturação crítica (S_c), acima da qual a gotícula é ativada:

$$\ln S_c = \left(\frac{4A^3}{27B}\right)^{1/2} \qquad (1.2)$$

O correspondente diâmetro crítico da gota (D_{pc}) é dado por:

$$D_{pc} = \left(\frac{3B}{A}\right)^{1/2} \qquad (1.3)$$

A gotícula permanece em equilíbrio estável com o ambiente quando o seu diâmetro é inferior ao diâmetro crítico. Porém, uma vez ativada, isto é, $D_p > D_{pc}$, a gotícula cresce enquanto a pressão de vapor d'água do ambiente for superior à pressão de equilíbrio da gotícula de solução aquosa.

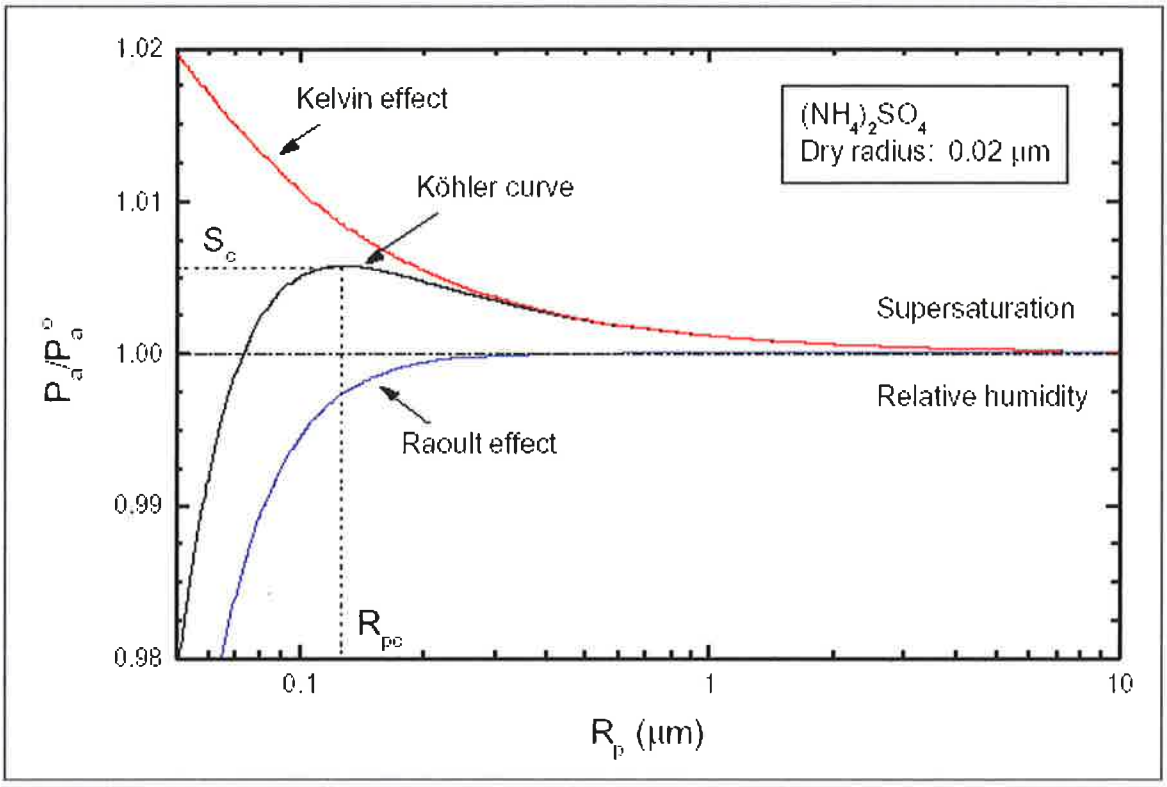


Figura 1.13: Dependência da razão de saturação de uma gotícula de solução aquosa de $(NH_4)_2SO_4$ em função do raio. A curva de Köhler combina os efeitos Kelvin (curvatura da gota) e Raoult (soluto). (*Roberts, 2001b*).

O efeito Raoult (soluto) domina a região de crescimento da curva de Köhler. À medida que a gota cresce, a importância do efeito Kelvin (curvatura) sobre o efeito de Raoult aumenta. Após o diâmetro crítico, a curva de Köhler é fortemente influenciada pela equação de Kelvin, que representa o equilíbrio de uma gotícula de água pura. Nessa região, a concentração de soluto é tão baixa, que a gotícula de solução aquosa aproxima-se cada vez mais de uma gotícula de água pura.

1.3 - Objetivos

Este trabalho é parte integrante do experimento LBA (*Nobre et al., 1996*), e tem por objetivo o estudo de processos dinâmicos de aerossóis na Amazônia, fazendo uso de um modelo numérico. O trabalho propõe-se a avaliar os efeitos da ação antropogênica, tanto pela realização de queimadas quanto pelas mudanças de uso de solo, sobre os processos microfísicos de conversão gás-partícula e de formação de núcleos de condensação de nuvens na Amazônia. Propõe-se também a analisar a importância dos aerossóis orgânicos nos mecanismos de formação de nuvens na região.

2 – Metodologia: descrição do modelo MAPS

É cada vez mais comum a utilização de modelos numéricos nas ciências ambientais para descrever sistemas de processos complexos, não lineares e interdependentes. Sistemas individuais podem ser estudados em laboratório ou diretamente na natureza. Porém, devido às muitas combinações possíveis entre os processos, a compreensão de causas e efeitos é dificultada. Os modelos computacionais visam criar réplicas do comportamento dos sistemas naturais, de modo que estes possam ser investigados como um todo. Uma vez que a confiabilidade de um modelo atinge um nível satisfatório, esse modelo pode ser utilizado para prever condições futuras, decorrentes de alterações em processos tais como atividade solar, emissões de gases traços ou tipo de uso da terra.

Os processos atmosféricos operam sobre uma gama de escalas espaciais e temporais. Os processos moleculares, como por exemplo, fotoquímica de gases traços e reações nas superfícies das partículas, atuam numa escala espacial da ordem de 1 Angström durante um intervalo de tempo da ordem de 10^{-6} segundo. Já os processos sinóticos são caracterizados por uma escala espacial de milhares de quilômetros e por uma escala temporal da ordem de dias. Essa grande variedade de escalas, inerente aos processos atmosféricos, é uma das maiores dificuldades encontradas na área de modelamento. O modelo utilizado neste trabalho privilegia os processos microfisicos da atmosfera, em detrimento dos processos de média e larga escala. Esse tipo de abordagem traz como benefício o detalhamento dos processos físico-químicos nas fases de gás e partícula.

O modelo MAPS (*Model for Aerosol Processes Studies*) foi desenvolvido pelo NCAR (*National Center for Atmospheric Research – EUA*), escrito em código FORTRAN, e roda em estações LINUX. O MAPS é um modelo tipo caixa de dimensão zero, isto é, o domínio da atmosfera é representado por uma única caixa (**Figura 2.1**). Não são considerados quaisquer efeitos de turbulência ou transporte; supõe-se que as espécies envolvidas estejam homogeneamente distribuídas no interior da caixa, de modo que as concentrações variam somente no tempo. São utilizadas como condição de

contorno as emissões de gases e partículas, além de algumas variáveis meteorológicas tais como temperatura, pressão e umidade relativa.

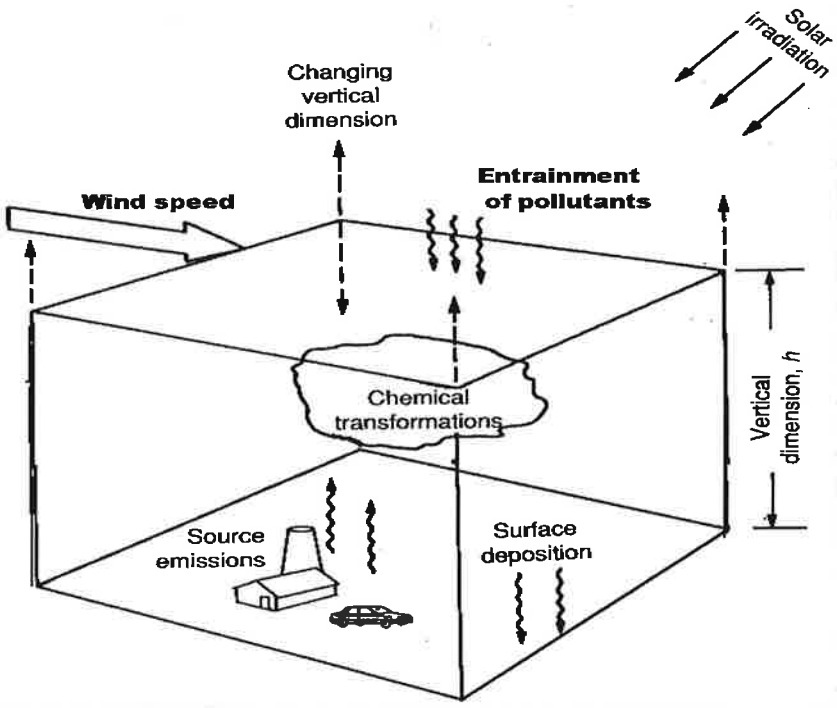


Figura 2.1: Representação esquemática de um modelo atmosférico tipo caixa de dimensão zero (adaptado de *Graedel e Crutzen, 1993*).

No módulo de química em fase gasosa, o modelo MAPS inclui 198 reações, 64 espécies, entre compostos orgânicos e inorgânicos, e processos fotoquímicos baseados em *Carter, 1990 e Pandis et al., 1992*. A componente de aerossóis inclui 21 espécies, tais como: sulfatos, nitratos, cloretos, carbono elementar, partículas de solo, entre outras. Os processos dinâmicos de aerossóis incluídos no modelo (*Wexler et.al., 1994*) estão esquematizados na **Figura 2.2**. O módulo da fase gasosa interage com o módulo dos aerossóis a partir dos processos de condensação e evaporação na superfície das partículas, e por meio de nucleação. O módulo de física de nuvens utiliza as equações de Köhler para descrever as condições de equilíbrio entre uma gotícula de solução aquosa e o meio que a envolve.

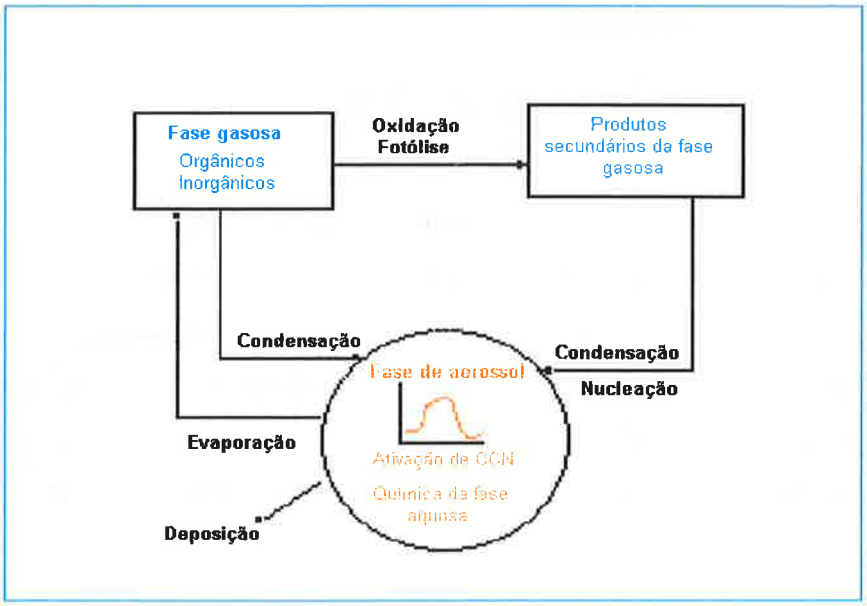


Figura 2.2: Processos atmosféricos simulados pelo modelo MAPS na fase gasosa e na fase de partícula.

2.1 – Mecanismo fotoquímico (SAPRC-97)

O mecanismo fotoquímico utilizado pelo modelo MAPS é o chamado SAPRC-97 (*Statewide Air Pollution Research Center*), baseado em *Carter, 1990*, e inclui espécies orgânicas e inorgânicas. As taxas das reações não-fotolíticas são calculadas pelo método experimental de análise de cinética química, que determina a taxa de decaimento de substâncias no interior de uma câmara. As taxas de reação (k) dependentes da temperatura (T) são estimadas pela equação de Arrhenius, dada por:

$$k = A\left(\frac{300}{T}\right)^{B} \exp\left(\frac{E}{T}\right) \qquad (2.1)$$

onde A representa o fator de colisão entre as substâncias, B o fator de temperatura, e E a energia de ativação da reação.

A taxa de fotólise de uma espécie q que produz uma espécie p é calculada pela expressão:

$$J_{q,p} = \int_{0}^{\infty} 4\pi\, I_{p,\lambda}\, b_{a,g,q,\lambda,T}\, Y_{q,p,\lambda,T}\, d\lambda \qquad (2.2).$$

O termo $4\pi I_{p,\lambda}$ representa o fluxo actinítico no intervalo de comprimento de onda $d\lambda$, isto é, a radiância espectral sobre o ângulo sólido completo de uma esfera. O termo

$b_{a,g,q,\lambda,T}$ representa o coeficiente de absorção da espécie gasosa no intervalo $d\lambda$. Finalmente, o termo $Y_{q,p,\lambda,T}$ representa o ganho quântico[1] do processo fotoquímico no intervalo $d\lambda$ (*Seinfeld e Pandis, 1998*).

Os principais compostos orgânicos encontrados na atmosfera na fase gasosa são representados por 19 variáveis, que agrupam espécies de reatividade semelhante: formaldeído, acetaldeído, aldeídos superiores, aromáticos, isopreno, monoterpenos, alcenos, acetona, ketones, glyoxal, entre outras. O mecanismo foi desenvolvido a partir de 550 experimentos de câmara, realizados em diversos laboratórios europeus.

2.2 – Processos dinâmicos na fase de aerossol no modelo MAPS

A componente de dinâmica de aerossóis é baseada no modelo desenvolvido por *Wexler et al., 1994*. A distribuição de tamanho das partículas pode ser dividida em até 64 intervalos de tamanho, e evolui no tempo segundo uma estrutura híbrida, que trata separadamente as espécies voláteis e não-voláteis, como mostra a **Figura 2.3**. As substâncias não-voláteis, como os aerossóis de solo e carbono elementar, são tratadas segundo uma estrutura estacionária que não permite a variação do diâmetro das seções de tamanho. Dessa maneira, durante o processo de condensação, as partículas não-voláteis não crescem; apenas movem-se para intervalos de tamanho superiores. Já as substâncias voláteis, como por exemplo a água, os sulfatos e os nitratos, são tratadas segundo uma estrutura mutante, que permite a alteração do diâmetro médio dos intervalos de tamanho.

A principal aproximação adotada no que diz respeito às espécies químicas é a de que os aerossóis são internamente misturados[2], isto é, partículas de mesmo tamanho possuem a mesma composição química. Desse modo, a composição de uma partícula é função somente do seu diâmetro. Há vários motivos para que essa aproximação seja considerada. Primeiramente, as medidas referentes à mistura de espécies químicas no aerossol atmosférico são escassas. Em segundo lugar, um modelo de aerossóis multicomponentes requereria uma variável independente pará cada espécie,ocupando muita memória e tempo computacional.

---

[1] Probabilidade de dissociação de uma molécula por fóton absorvido.
[2] Tradução do termo "*internally mixed aerosols*".

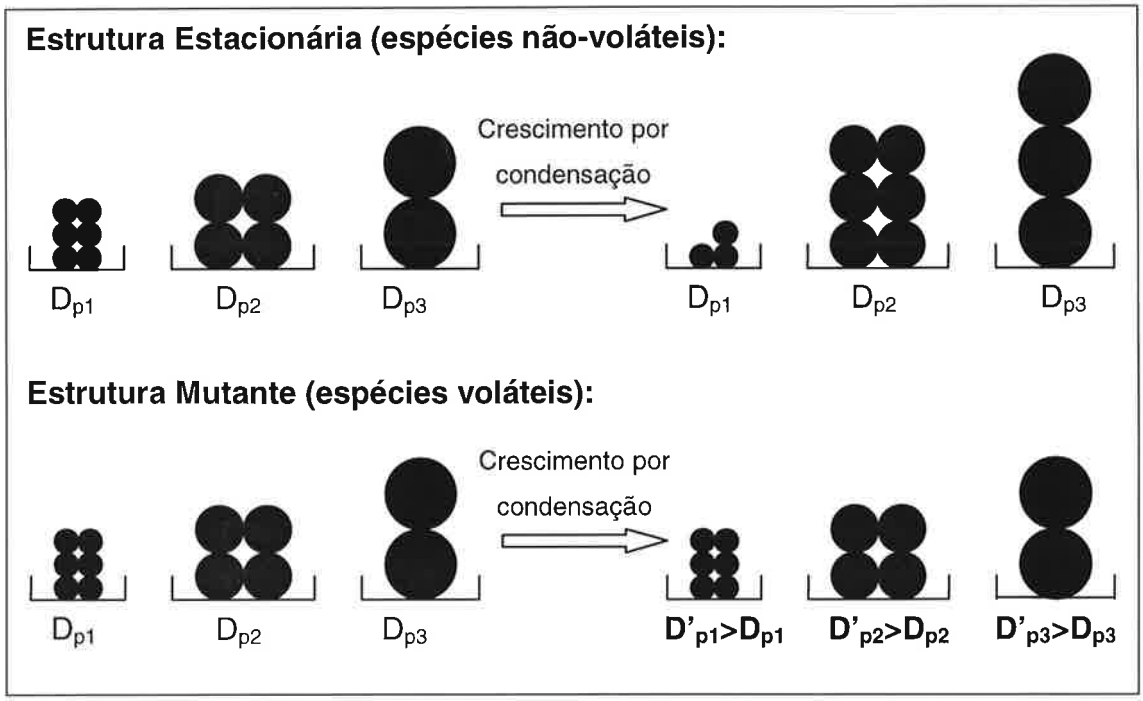


Figura 2.3: Estrutura híbrida de distribuição de tamanho utilizada no modelo MAPS. Note que no tratamento de espécies não-voláteis, o diâmetro dos intervalos de tamanho não muda; as partículas são transferidas para as seções de tamanho superiores durante o crescimento. No tratamento de espécies voláteis, o crescimento dá-se pelo aumento do diâmetro médio dos intervalos de tamanho.

Os processos dinâmicos considerados pelo modelo são: condensação, evaporação, deposição seca, nucleação e emissão. Não são considerados os processos de advecção horizontal e vertical, reações na fase de partícula e coagulação, já que estes ocorrem em escalas de tempo superiores, fugindo do escopo deste trabalho. A **Equação 2.3** é utilizada em conjunto com um modelo físico-químico da fase gasosa, de modo que tanto as concentrações de gases traços quanto as concentrações de partículas podem ser previstas.

$$\frac{\partial q_i(m,t)}{\partial t} = \underbrace{H_i(m,t)q(m,t) - \frac{\partial(mq_iH)}{\partial m}}_{\text{cond./evap.}} - \underbrace{V_d^i(m)\frac{\partial q_i}{\partial z}}_{\text{deposição}} + \underbrace{E_i(m,t)}_{\text{emissão}} + \underbrace{N_i(m,t)}_{\text{nucleação}} \tag{2.3}$$

Na equação acima, q_i representa a concentração de massa da espécie i no instante t, H_i^{-1} representa a taxa de condensação da espécie i, V_d a velocidade de deposição dependente da massa da partícula, $q = \sum_i q_i(m,t)$ e $H = \sum_i H_i(m,t)$.

O termo referente aos processos de condensação-evaporação é bastante

significativo, já que 70% dos aerossóis orgânicos (*Turpin e Huntzicker, 1991*) e 90 % dos inorgânicos (*Eldering et al., 1991*) podem ser provenientes de fontes secundárias, isto é, produzidos a partir de conversão gás-partícula. As taxas de condensação das espécies inorgânicas dependem da pressão parcial de vapor da substância na superfície do aerossol. No modelo MAPS, as pressões parciais do ácido nítrico, ácido clorídrico e amônia são calculadas em função da composição química do aerossol, umidade relativa e temperatura (*Potukuchi e Wexler, 1997*). O modelamento da condensação de compostos orgânicos é fundamentado sobre trabalho de *Pandis et al., 1992*, e utiliza medidas do ganho de aerossóis a partir de alguns compostos orgânicos voláteis como parametrização. Assume-se uma concentração de saturação de 2 ppt para todos os compostos orgânicos condensáveis, em qualquer temperatura, de modo que a condensação é praticamente imediata. A água é a única espécie cujo transporte entre a fase gasosa e a fase de partícula não é calculado pelo modelo. Considera-se um equilíbrio de água entre as fases para contornar os complicados processos que governam a transferência da espécie nas fases puramente aquosas ou puramente sólidas. No início de cada passo de tempo, calcula-se a minimização de energia livre de Gibbs do aerossol para determinar o equilíbrio de fases. Em seguida, o conteúdo de água líquida do aerossol é reajustado para as partículas que apresentaram mudanças de fase.

Parte dos processos de física de nuvens está contida no modelamento dos processos de condensação e evaporação. O processo de ativação de núcleos de condensação de nuvens é calculado segundo a teoria clássica de *Köhler, 1936*, e leva em consideração a influência dos compostos orgânicos solúveis.

O módulo de deposição de partículas faz uso de uma analogia com resistências elétricas (*Wesely, 1989*), a partir da qual o transporte para a superfície é governado pela velocidade de queda gravitacional (v_{grav}), e pela associação de duas resistências: a resistência aerodinâmica (R_a) e a resistência da camada quase laminar (R_b). Assim, a velocidade de deposição da espécie *i* é dada por:

$$V_d^i = \frac{1}{R_a + R_b^i + R_a \cdot R_b^i \cdot v_{grav}^i} + v_{grav}^i \qquad (2.4)$$

A resistência aerodinâmica está relacionada com o transporte turbulento na atmosfera, e é comum a todas as espécies químicas. A resistência da camada quase laminar representa a

resistência ao transporte através da fina camada de ar em contato com a superfície, e depende da difusividade browniana da partícula. A velocidade de queda gravitacional é obtida pela Lei de Stokes.

O processo de nucleação homogênea ocorre quando a pressão parcial de vapor de uma determinada espécie é alta o suficiente para superar a saturação. Considera-se no modelo a reação do dióxido de enxofre (SO_2) com o radical hidroxila (OH), que leva à formação de ácido sulfúrico (H_2SO_4). Sob condições favoráveis, o ácido sulfúrico sofre nucleação com o vapor d´água do ambiente, formando novas partículas, que rapidamente atingem 0.01 μm de diâmetro. Como o modelo não se propõe a simular o comportamento de partículas inferiores a esse tamanho, o processo de nucleação é calculado por meio de uma relação empírica. A equação 2.5 determina a concentração crítica de H_2SO_4 gasoso que resulta na formação de um núcleo por cm^3 por segundo, numa dada temperatura e umidade relativa (*Jaeckel-Voirol e Mirabel, 1989*):

$$C_{crit} = 0.16 \exp\left(\frac{T}{10} - 3.5 \frac{UR}{100} - 27.7 \right) \qquad (2.5).$$

Quando a concentração de H_2SO_4 excede esse valor, o excesso é removido da fase gasosa para a menor partição de tamanho da fase de aerossol.

A **Figura 2.4** é um fluxograma do algoritmo utilizado para o modelamento dos processos dinâmicos de aerossóis. Os parâmetros de entrada para o operador são: composição química da fase gasosa, composição química e distribuição de tamanho da fase de aerossol, temperatura, umidade relativa e sua taxa de variação com o tempo. Depois de determinar a mudança na concentração dos solutos devida à variação da umidade relativa do ar, o operador calcula as concentrações de equilíbrio superficiais a partir da minimização da energia livre de Gibbs no sistema. O cálculo é realizado com base no código AIM – "*Aerosol Inorganics Model*" (*Wexler e Seinfeld, 1991*). Se ocorrer mudança de fase, o conteúdo de água líquida do aerossol é ajustado. Em seguida, são calculados os valores das taxas de condensação ou evaporação da água (H_w) e das demais espécies de aerossol (H_i). A quantidade H_i^{-1}, que representa o tempo característico para a troca de massa devido a condensação ou evaporação, influencia o tamanho do passo de tempo do modelo. Se H_i^{-1} é grande, então a composição da partícula não está mudando

rapidamente, de modo que o termo pode ser calculado com menos freqüência, diminuindo o passo de tempo.

Outro fator que influi no tamanho do passo de tempo é $\tau_{gas,i}$, a constante de tempo das mudanças nas concentrações das espécies da fase gasosa devido aos processos de condensação ou evaporação. A partir das constantes de tempo da fase de gás ($\tau_{gas,i}$) e da fase de partícula (H_i^{-1}), calcula-se o passo de tempo a ser utilizado na integração dos termos de condensação e evaporação. O passo de tempo deve ser suficientemente pequeno para que permaneçam constantes as concentrações das espécies voláteis, e as concentrações superficiais de equilíbrio das espécies voláteis no aerossol. Depois de calcular o tamanho do passo de tempo, o operador integra os termos de condensação e evaporação utilizando o método numérico ASD – *Accurate Space Derivatives* (*Chock, 1985 e Chock e Dunker, 1983*), alterando as concentrações e distribuições de tamanho da fase de aerossol. Depois disso, são calculadas as mudanças nas concentrações das espécies na fase gasosa por meio da conservação da massa de cada composto condensável.

Se o processo de condensação não alterou significativamente a composição do aerossol numa dada seção de tamanho, ou se as partículas são sólidas ou osmoticamente dominadas pelo composto condensado, então as concentrações de equilíbrio superficiais não precisam ser recalculadas. Porém, se as concentrações de equilíbrio superficiais foram substancialmente alteradas, o algoritmo é reiniciado, efetuando novamente a minimização da energia livre de Gibbs do sistema.

Ao término dos processos de condensação e evaporação, o algoritmo verifica se a concentração de H_2SO_4 gasoso supera a concentração crítica dada pela equação (2.5), fazendo com que o excedente seja condensado nas menores secções de tamanho das partículas. Finalmente, o algoritmo retorna a composição de gases e partículas atualizada.

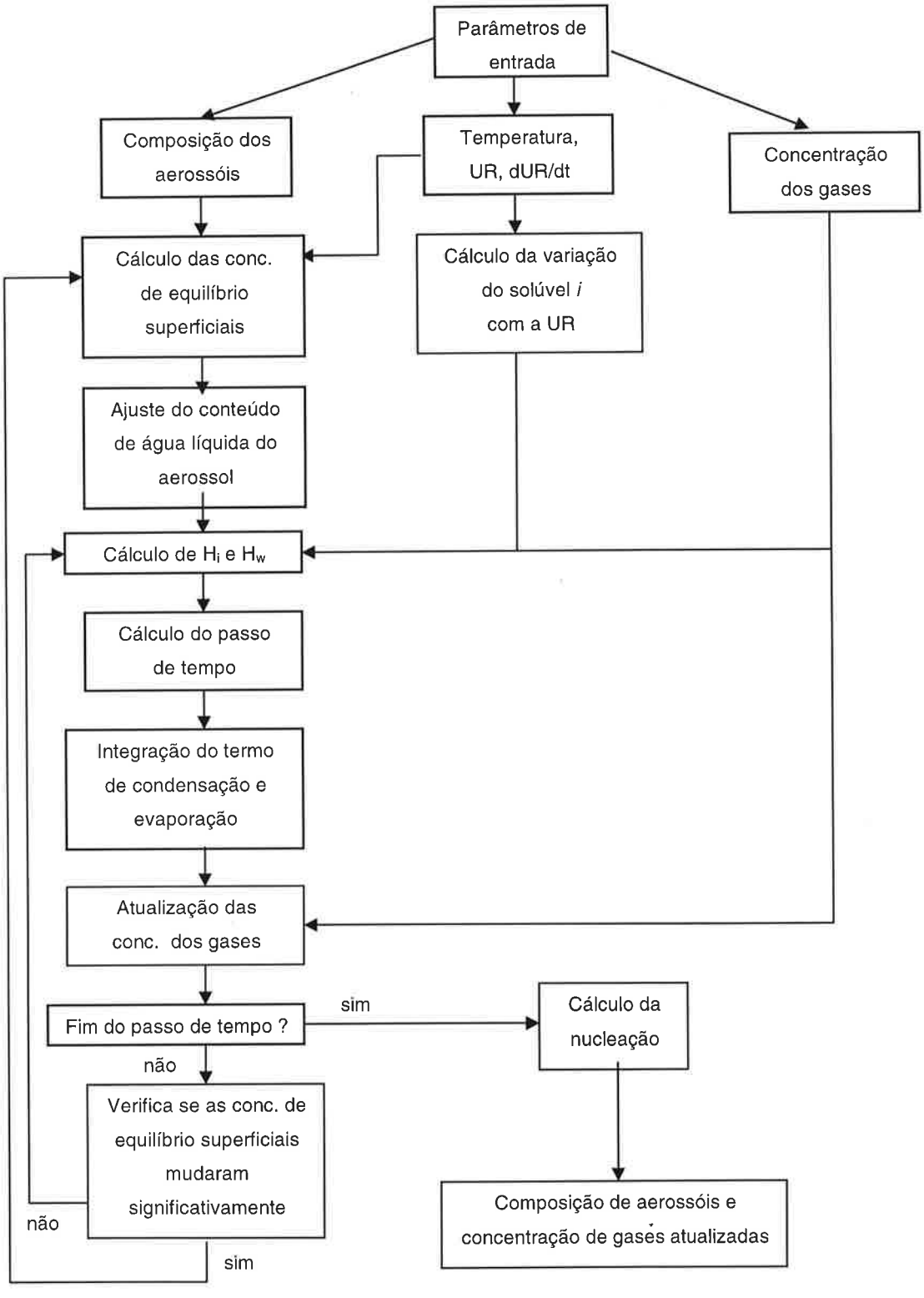


Figura 2.4: Fluxograma do operador da fase de aerossol do modelo MAPS (adaptado de *Wexler et al., 1994*).

3 – Resultados e Discussão

Para facilitar a compreensão do trabalho, o capítulo de resultados está dividido em duas partes. No item 3.1 são apresentados os resultados do modelamento produção de aerossóis biogênicos a partir de precursores gasosos. Na seção 3.2, são discutidos os processos de formação de núcleos de condensação de nuvens na Amazônia.

3.1 - Produção de aerossóis biogênicos a partir de precursores gasosos na Amazônia

As florestas tropicais são importantes fontes de compostos orgânicos voláteis (*VOCs – Volatile Organic Compounds*), emitidos pela vegetação (*Andreae e Crutzen, 1997*). Algumas espécies, tais como os monoterpenos α-pineno e β-pineno, atuam como precursores gasosos no processo de formação de material particulado orgânico.

Experimentos recentes demonstram que as concentrações de isopreno e monoterpenos variam consideravelmente com o tipo de uso de solo. Num ambiente de pastagem (Ji-Paraná, Rondônia), *Gatti et al. 2002* mediram uma concentração média de 0.01 ppb para os monoterpenos e de 0.85 ppb para o isopreno durante a estação chuvosa. Já num ambiente de floresta (Balbina, Amazonas), as concentrações chegam a atingir de 0.5 a 1.0 ppb para os monoterpenos e de 4 a 10 ppb para o isopreno durante a estação chuvosa (*Kesselmeier et al., 2000*). Mudanças nas emissões naturais de VOCs afetam a produção de aerossóis orgânicos provenientes de conversão gás-partícula, e, conseqüentemente, podem afetar as propriedades de ativação de CCN (núcleos de condensação de nuvens).

Para estudar o impacto das emissões de VOCs sobre a população de aerossóis, foram simulados um ambiente de floresta e um ambiente de pastagem. O processo de deposição não foi considerado no modelamento, de modo que a produção de aerossóis orgânicos secundários dá-se de forma cumulativa. São comuns a ambas as simulações a distribuição inicial de partículas, a concentração inicial de gases traços, a emissão de óxido de nitrogênio (NO), e os ciclos diurnos de temperatura e altura da camada limite planetária. A única diferença entre as simulações reside nos fluxos de emissão de

isopreno e monoterpenos. Dessa forma, qualquer diferença nos resultados obtidos para os ambientes de floresta e pastagem é conseqüência exclusiva dos processos de conversão gás-partícula. As informações experimentais utilizadas como parâmetros de entrada para o modelo são apresentados na sub-seção 3.1.1. Em seguida, são descritos os resultados das simulações dos processos de conversão gás-partícula, e o conseqüente impacto sobre a concentração de espécies oxidantes na atmosfera (sub-seção 3.1.2).

3.1.1 – Condições iniciais e de contorno utilizadas para a simulação dos processos de conversão gás-partícula no modelo MAPS

Os parâmetros de entrada utilizados nas simulações computacionais são baseados nas medidas realizadas na região amazônica como parte do projeto LBA. O modelo MAPS utiliza como condição de contorno as concentrações e emissões de gases traços e partículas, além de variáveis meteorológicas como temperatura, pressão e umidade relativa.

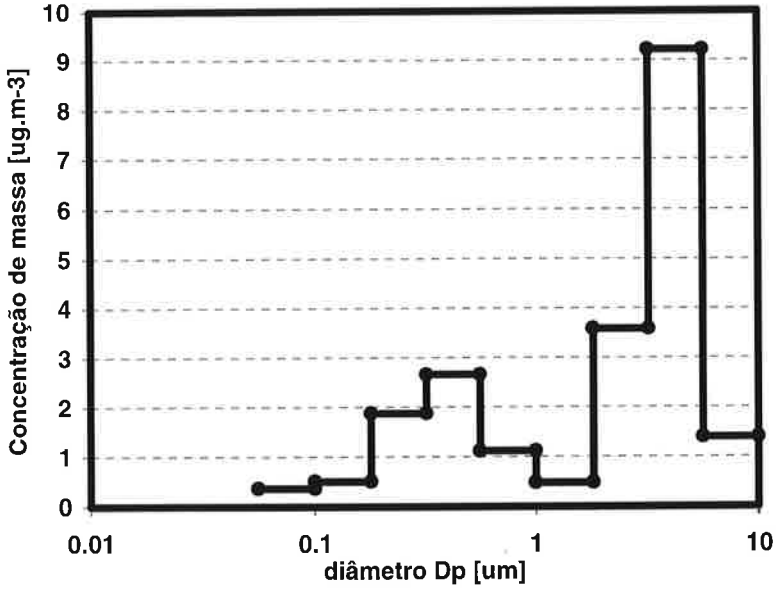


Figura 3.1 - Típica distribuição de tamanho de aerossóis, medida por meio do impactador em cascata MOUDI durante o experimento LBA-CLAIRE 1998.

A **Figura 3.1** ilustra uma típica distribuição de tamanho de aerossóis, medida pelo impactador MOUDI durante o experimento LBA-CLAIRE[3] 1998. As medidas foram realizadas no mês de março de 1998 em Balbina, região de floresta com baixa influência antropogênica, situada a nordeste de Manaus. Foi baseada nesse espectro a distribuição inicial de tamanho utilizada nas simulações do modelo MAPS. A adequação do espectro medido aos intervalos de tamanho do modelo foi realizada em duas etapas: (i) ajuste de uma função contínua às observações experimentais; (ii) conversão da função contínua ajustada em uma distribuição discreta, segundo os intervalos de tamanho do modelo.

As distribuições de tamanho medidas são bimodais, constituídas por uma fração fina ($D_p < 2.0\ \mu m$) e por uma fração grossa ($D_p > 2.0\ \mu m$). Uma das funções matemáticas que melhor se ajusta às distribuições de tamanho dos aerossóis atmosféricos é a distribuição lognormal (*Hinds, 1999*), aplicada às modas fina e grossa. A distribuição lognormal equivale a uma gaussiana sobre uma escala logarítmica, e é determinada por três parâmetros: o diâmetro geométrico médio (D_g), o desvio-padrão geométrico (σ_g), e a massa total associada à distribuição (M). Sobre o espectro de tamanho medido pelo impactador em cascata (**Figura 3.1**), foram ajustadas duas distribuições lognormais. O diâmetro geométrico médio[4] (D_g) foi calculado para cada uma das modas através da seguinte expressão (*Jacobson, 1999*):

$$\ln D_g = \frac{1}{M}\sum_{j=1}^{n}\left(m_j \ln d_j\right) \qquad (3.1)$$

onde m_j é a concentração de massa das partículas de diâmetro médio d_j no estágio j do impactador, e $M = \sum_{j=1}^{n} m_j$ é a concentração de massa total (μg/m^3), somada ao longo dos n estágios do impactador. O desvio-padrão geométrico (σ_g) de cada uma das modas é calculado a partir de:

$$\ln \sigma_g = \sqrt{\frac{1}{M}\sum_{j=1}^{n}\left(m_j \ln^2 \frac{d_j}{D_g}\right)} \qquad (3.2)$$

A distribuição contínua de massa ajustada sobre o espectro medido está

[3] CLAIRE - Cooperative LBA Airbone Regional Experiment (*Andreae et al., 2001; Formenti et al., 2001*).
[4] O diâmetro aerodinâmico médio é dado por: $D_p = D_g \exp\left(\ln^2 \sigma_g / 2\right)$ (*Seinfeld e Pandis, 1998*).

representada na **Figura 3.2**. Uma vez que os parâmetros da função lognormal bimodal foram determinados, a distribuição contínua é transformada novamente numa distribuição discreta, adequando-se aos intervalos de tamanho empregados no modelo MAPS. A equação que converte uma distribuição contínua lognormal na concentração de massa (m_i) do intervalo i do modelo é:

$$m_i = \frac{M\Delta d_i}{d_i\sqrt{2\pi}\ln\sigma_g}\exp\left[-\frac{\ln^2\left(d_i/D_g\right)}{2\ln^2\sigma_g}\right] \qquad (3.3)$$

onde Δd_i é a largura do intervalo i *(Jacobson, 1999)*. A distribuição de massa utilizada como condição inicial abrange partículas desde 0.05 μm até 20 μm de diâmetro, e é dividida em 64 intervalos de tamanho.

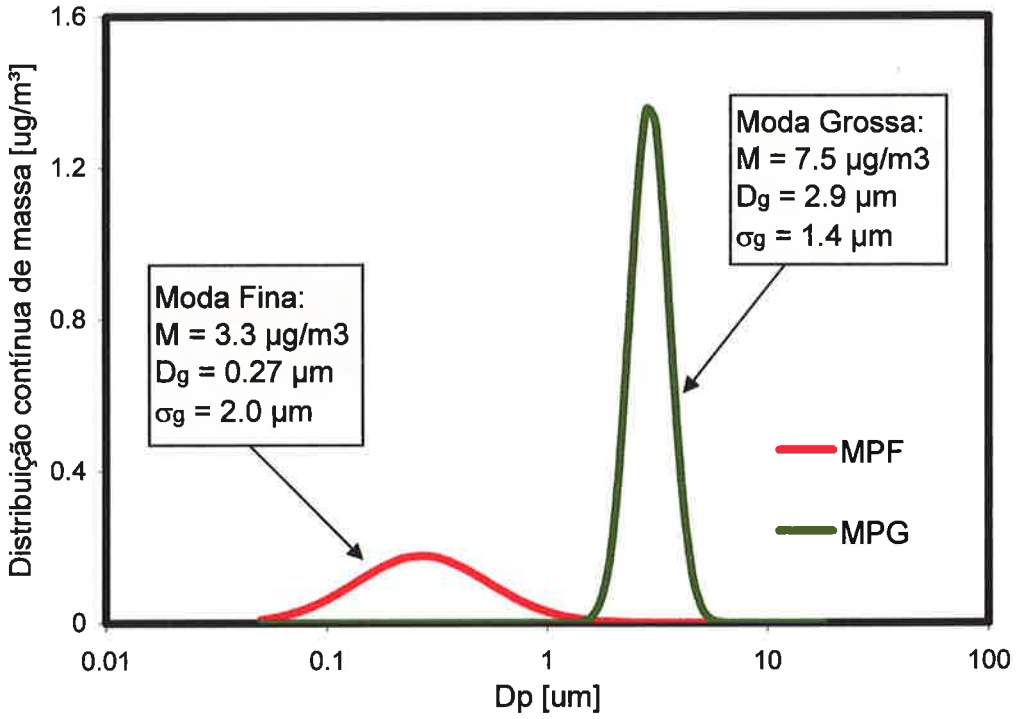


Figura 3.2: Distribuição lognormal bimodal ajustada ao espectro de tamanho medido pelo impactador em cascata MOUDI.

A caracterização química dos aerossóis foi obtida pela análise PIXE sobre os filtros do amostrador AFG. As medidas de composição elementar, obtidas durante o experimento LBA-CLAIRE 1998, estão apresentadas na **Tabela 3.1** (*Longo, 1999a*). O

particulado é constituído por compostos orgânicos, inorgânicos, *Black carbon*[5] e água. O material inorgânico pode ser estimado a partir dos compostos comumente presentes na fase de aerossol. As partículas de solo são caracterizadas pelos compostos: Al_2O_3, SiO_2, K_2O, $CaCO_3$, TiO, Fe_2O_3 e VO (*Artaxo et al., 1994, 1998; Castanho, 1999*). Os aerossóis marinhos são constituídos por NaCl. A concentração de sulfato (SO_4^{2-}) foi determinada a partir da suposição de que estes são majoritariamente neutralizados pela amônia ($NH4^+$) (*Seinfeld e Pandis, 1998, Andrade, 1993*), de modo que as partículas contêm enxofre na forma do composto sulfato de amônia ($(NH_4)_2SO_4$) e bissulfato de amônia (NH_4HSO_4). A partir da massa molar dos compostos, e das concentrações elementares medidas, foram determinadas as porcentagens relativas das partículas de solo, marinhas e de sulfato, como mostra a **Tabela 3.2**. Apesar do método PIXE não permitir a quantificação de nitrogênio, adotamos uma concentração típica de nitratos. A concentração de Black Carbon equivalente (BCE)[6] foi medida a partir da técnica de refletância (*Castanho, 1999*; *Andreae et al., 1983*), que considera a quantidade de luz absorvida pela amostra de partículas. Os aerossóis biogênicos são caracterizados pelos elementos S, K, Cl e Zn na moda fina, e pela presença de P, K, Cl na moda grossa (*Artaxo et al., 1994, 1998*). A porcentagem relativa de aerossóis orgânicos foi calculada de modo a completar a massa das frações fina e grossa.

	Moda Fina	Moda Grossa		Moda Fina	Moda Grossa
Massa total	3268	7513	**Mn**	1.13	5.35
BCE	0.12	0	**Fe**	64.9	91.4
Al	234	200	**Ni**	0.26	0.29
Si	255	240	**Zn**	0.91	0.98
P	3.32	28.7	**Sr**	0.47	1.80
S	121	44.5	**Zr**	1.25	0.35
Cl	27.8	159	**Pb**	0.86	0
K	36.9	80.4	**Mg**	44.5	95.3
Ca	20.9	44.6	**Sc**	1.74	4.10
Ti	11.3	20.6	**V**	0.72	1.40
Cr	1.44	3.92	**Br**	2.00	0

Tabela 3.1: Composição elementar medida no experimento LBA-CLAIRE 1998, durante a estação chuvosa. As concentrações são expressas em ng/m³.

[5] Aerossol carbonáceo resultante principalmente da queima de biomassa; é por vezes denominado carbono elementar.

[6] Partículas que apresentam propriedades de absorção de luz semelhantes às partículas provenientes da queima de biomassa. São quantificadas segundo a técnica de refletância (*Castanho, 1999*).

A porcentagem obtida para cada grupo de espécies da fração fina (oceano, solo, biogênicos, *Black Carbon*, sulfatos, nitratos) foi multiplicada pela distribuição de massa discreta correspondente. O mesmo processo foi realizado para a fração grossa do aerossol. A distribuição de tamanho utilizada como condição inicial do modelo corresponde à soma das distribuições obtidas para a moda fina e para a moda grossa, variando segundo as espécies químicas (**Figura 3.3**).

Grupo de espécies	Moda Fina		Moda Grossa	
	%	μg/m³	%	μg/m³
Oceano	0.6	0.020	1.5	0.113
Solo	9.0	0.294	5.0	0.376
Orgânicos	74.4	2.432	90.5	6.799
Black Carbon	2.0	0.065	0.0	0.000
Sulfatos	11.0	0.359	2.0	0.150
Nitratos	3.0	0.098	1.0	0.075
Massa total	100.0	3.268	100.0	7.513

Tabela 3.2: Concentração relativa de massa para cada grupo de espécies de partículas.

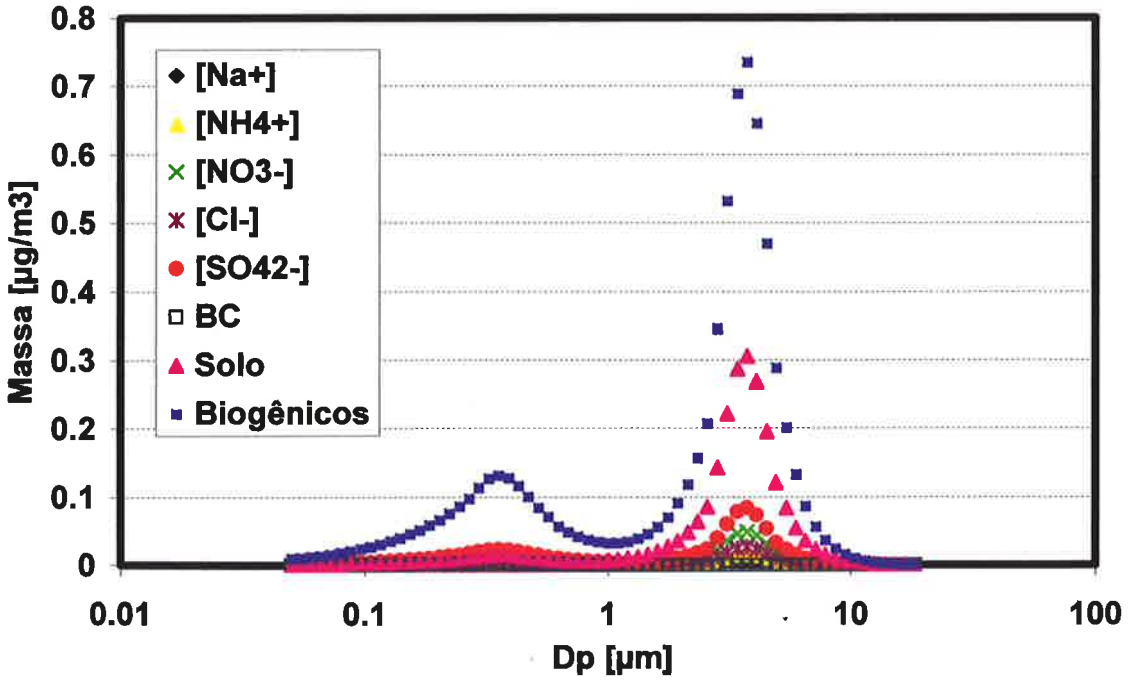


Figura 3.3: Distribuição de massa para cada espécie, utilizada como condição inicial para o modelo MAPS.

No módulo de fotoquímica gasosa, a dinâmica do sistema NO, NO_2 O_3 e VOCs é fundamental para o entendimento dos demais processos que ocorrem nessa fase, já que o sistema influencia a concentração de espécies oxidantes na atmosfera. Durante a estação chuvosa, a principal fonte de NO é a emissão do solo, com um fluxo médio de 0.65 $ngN.m^{-2}.s^{-1}$ na pastagem (*Kirkman et al., 2002*). As baixas concentrações de NO_x, características das regiões com baixa influência antropogênica, resultam em uma baixa produção de ozônio, cuja concentração atinge um máximo de 15 ppb no período de maior insolação do dia (*Cordova et al., 2002*). A **Figura 3.4** mostra os ciclos diurnos médios dos gases traços NO, NO2 e O3, medidos em Santarém, durante a estação chuvosa de 2000.

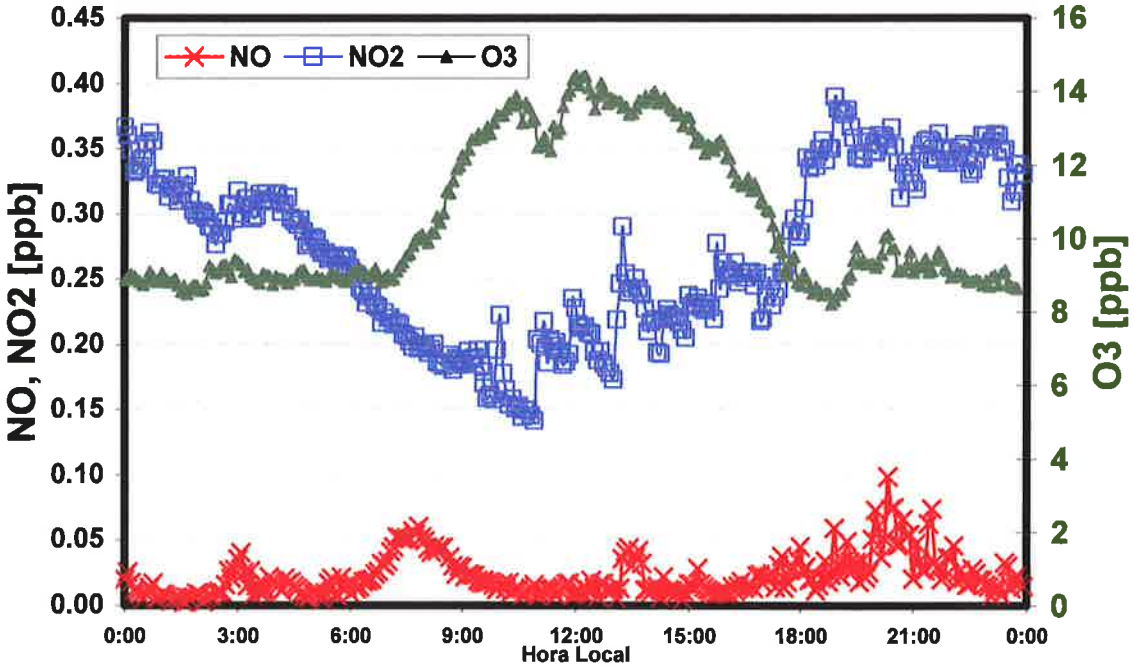


Figura 3.4: Média dos ciclos diurnos de concentração dos gases traços NO, NO_2 e O_3, observados em fevereiro de 2000 na floresta de Tapajós, em Santarém (*Gatti et al., 2002*).

As espécies de VOCs emitidas em maior concentração pelas plantas são o isopreno (C_5H_8) e os monoterpenos ($C_{10}H_x$), sendo que os últimos atuam como precursores gasosos na formação de partículas orgânicas secundárias (*Guenther et al., 1995; Hoffmann et al., 1997*). A **Figura 3.5** mostra as concentrações de algumas espécies de VOCs medidas em abril de 1998, numa região de floresta (Balbina, Amazonas, *Kesselmeier et al., 2000*). A concentração de isopreno variou de 4 a 10 ppb. A

concentração total de monoterpenos foi medida entre 0.5 e 1 ppb. Foram identificadas várias espécies de monoterpenos, sendo α-pineno, β-pineno, limoneno e p-cimeno os compostos mais abundantes. As concentrações de VOCs variam significativamente com o tipo de cobertura vegetal (*Guenther et al., 1995*). *Gatti et al. 2002* mediram uma concentração média de 0.01 ppb para os monoterpenos e de 0.85 ppb para o isopreno num ambiente de pastagem (Ji Paraná, Rondônia), durante os meses de fevereiro e março de 2002.

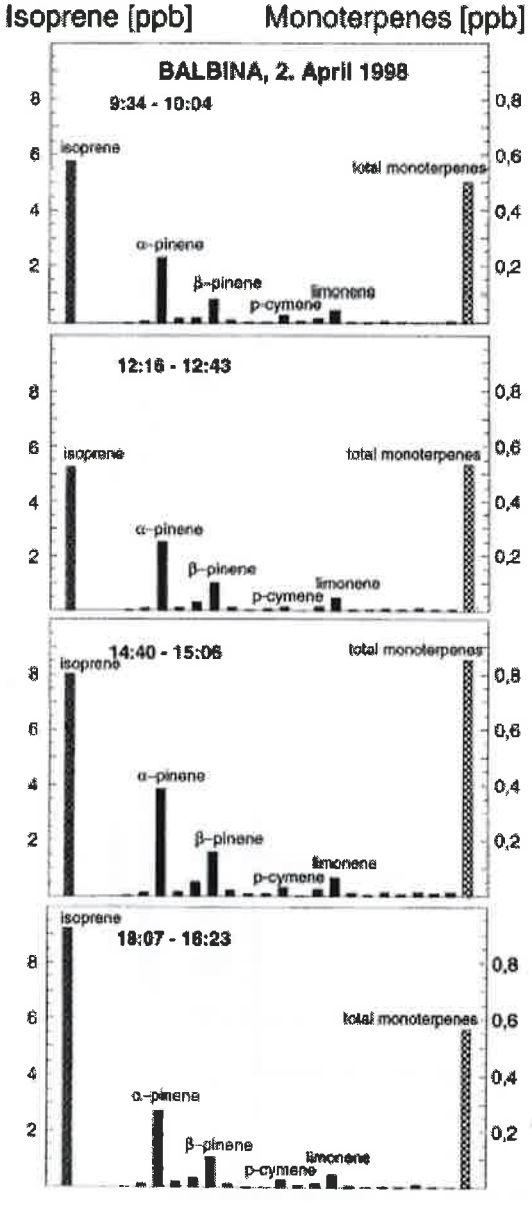


Figura 3.5: Medidas de concentração de isopreno e monoterpenos (alfa-pineno, beta-pineno, p-cymeno e limoneno) ao longo do dia, numa região de floresta primária. Experimento LBA-CLAIRE 1998. (*Kesselmeier et al., 2000*).

A taxa de emissão de isopreno depende da radiação solar e da temperatura, e apresenta um ciclo diurno bem definido, com uma baixa emissão durante a noite e um

pico ao redor do meio-dia (*Jacob et al., 1988; Guenther et al., 1995*). Nas simulações computacionais descritas neste capítulo, utilizamos como condição de contorno uma emissão média de isopreno de 1.5 $mg.m^{-2}.hr^{-1}$ para a região de floresta primária, e de 0.3 $mg.m^{-2}.hr^{-1}$ para a região de pastagem (**Figura 3.6**). A emissão de monoterpenos depende principalmente da temperatura (*Guenther et al., 1995*). Desse modo, os fluxos de emissão dessas espécies permanecem praticamente constantes ao longo do dia, pois a amplitude térmica na região amazônica é baixa. A variação diurna das emissões de monoterpenos utilizadas como condição de contorno está exposta na **Figura 3.7**. Para a simulação de um ambiente de floresta, consideramos uma emissão média de 0.085 $mg.m^{-2}.hr^{-1}$; enquanto que, para a região de pastagem, foi utilizada uma emissão média de 0.021 $mg.m^{-2}.hr^{-1}$.

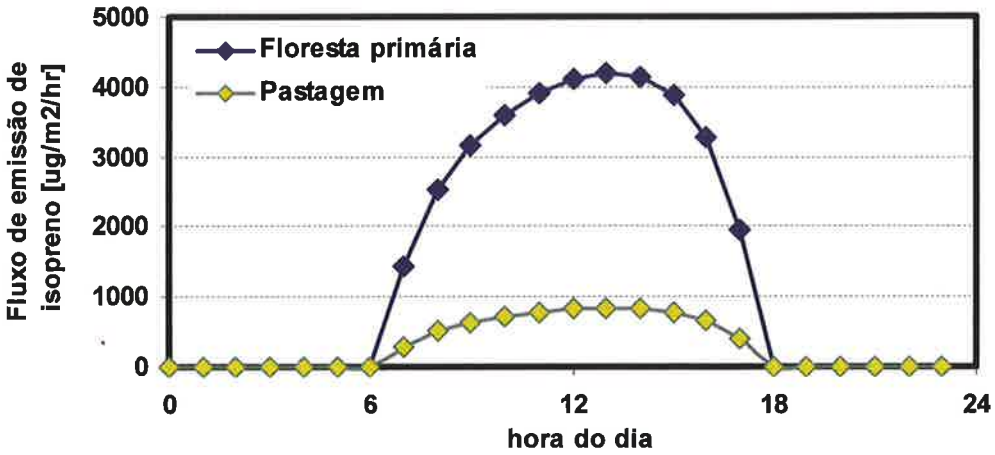


Figura 3.6: Variação diurna das emissões de isopreno utilizadas como condição de contorno na simulação de floresta primária e de um ambiente de pastagem.

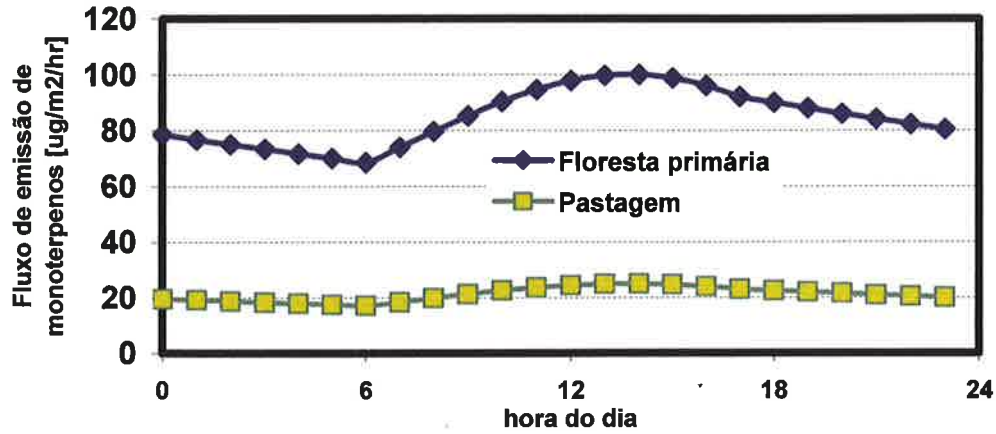


Figura 3.7: Variação diurna das emissões de monoterpenos utilizadas como condição de contorno na simulação de um ambiente de floresta primária e de uma ambiente de pastagem.

O efeito do ciclo diurno da camada limite planetária na concentração dos gases é indiretamente considerado por meio das emissões utilizadas como condição de contorno. Os parâmetros de emissão de gases traços são inseridos no modelo em unidades de fluxo, e divididos pela altura do topo da camada limite (**Figura 3.8**). A camada limite planetária é a região da atmosfera cujos campos de ventos estão sob a influência da superfície da Terra. Sob a camada limite, ocorre a dispersão de poluentes pelo fenômeno de difusão turbulenta, determinada por fatores térmicos (temperatura da superfície, fluxo de calor a partir do solo) e mecânicos (rugosidade, velocidade do vento na superfície). Os perfis verticais de temperatura determinam em parte a estabilidade da atmosfera, isto é, o quanto a turbulência induzida pela velocidade do vento, rugosidade da superfície ou pelos fluxos de calor, pode propagar-se por toda a camada (*Stull, 1988*).

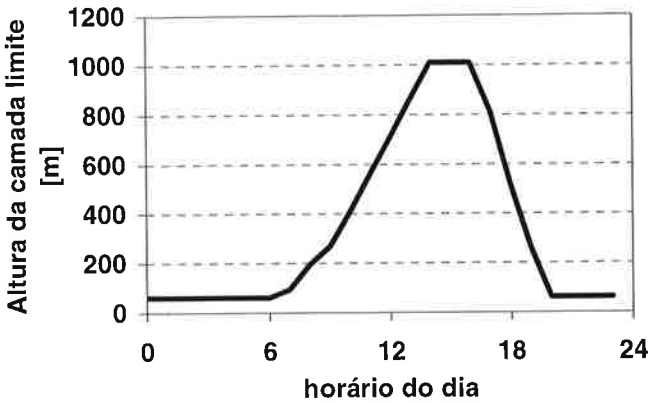


Figura 3.8: Interpolação das estimativas de altura do topo da camada limite planetária, colhidos durante a estação chuvosa de 1999 em Rondônia (*Fish, informação pessoal*).

3.1.2 –Modelamento dos processos de conversão gás-partícula

Serão apresentados nesta seção os resultados obtidos pelo modelo MAPS no que diz respeito ao papel dos VOCs na produção de aerossóis orgânicos secundários. Dentre os VOCs emitidos pela vegetação, o isopreno e os monoterpenos são as espécies mais abundantes na Amazônia (*Kesselmeier et al., 2000*). Porém, somente os monoterpenos são capazes de atuar como precursores gasosos no processo de formação de partículas secundárias (*Hoffmann et al., 1997*). As mudanças de uso da terra que vêm acontecendo na região ao longo das últimas décadas (*Parayil e Tong, 1998*) provocam alterações nos fluxos de emissão de VOCs, podendo influenciar a concentração de aerossóis orgânicos.

O conhecimento científico atual acerca dos produtos da oxidação de

hidrocarbonetos é bastante limitado. A partir de experimentos de câmara, é possível determinar o ganho de aerossóis formados a partir de VOCs (*Zhang et al., 1992, Hoffmann et al., 1997*). Entretanto, as reações químicas que envolvem a produção de aerossóis orgânicos secundários não são conhecidas em detalhe. Sendo assim, o mecanismo fotoquímico SAPRC-97, acoplado ao modelo MAPS, agrupa os hidrocarbonetos cujas reatividades são semelhantes, de modo a viabilizar a descrição dos processos químicos. O isopreno é tratado individualmente, enquanto que os monoterpenos (α-pineno, β-pineno, limoneno, entre outros) são reunidos em uma única variável. O mecanismo fotoquímico simula a oxidação do isopreno pelo radical hidroxila (OH), radical nitrato (NO_3) e ozônio (O_3), e os principais produtos dessas reações são: aldeídos, ácidos orgânicos, monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO_2). No caso da oxidação dos monoterpenos, além dos produtos citados, o modelo considera ainda a formação de compostos orgânicos de baixa volatilidade (COCs – *condensible organic compounds*), que não são quimicamente classificados pelo modelo. A transferência de massa entre as fases de gás e partícula é simulada por meio da condensação imediata dos COCs, levando à formação de aerossóis orgânicos secundários na moda fina da distribuição de tamanho.

Para estudar o impacto das emissões de monoterpenos sobre a população de aerossóis, foram simulados um ambiente de floresta e um ambiente de pastagem. Os parâmetros de entrada são comuns a ambas as simulações, variando somente as taxas de emissão de isopreno e de monoterpenos, representadas respectivamente nas **Figuras 3.6 e 3.7**. Dessa maneira, quaisquer diferenças entre as simulações são, direta ou indiretamente, decorrentes das mudanças nos fluxos de emissão das duas espécies. As simulações foram realizadas para um período de 24 horas, com o objetivo de reproduzir os ciclos diurnos de concentração medidos, e de prever a quantidade de aerossóis orgânicos formada por conversão gás-partícula.

Os ciclos diurnos de concentração de monoterpenos, simulados para floresta primária e pastagem, estão representados na **Figura 3.9** a seguir. Na simulação do ambiente de pastagem, o modelo prevê uma concentração de 0.006 ppb de monoterpenos ao meio-dia, concordando com os valores experimentais correspondentes, que variam de 0.004 a 0.033 ppb (*Gatti et al., 2002*). A concentração média de monoterpenos simulada

para a floresta (0.22 ppb) foi subestimada, pois o valor experimental médio correspondente equivale a 0.55 ppb (*Kesselmeier et al., 2000*). A diminuição da concentração prevista pelo modelo durante o dia pode ser explicada pelo efeito de diluição das espécies gasosas devido à variação da altura da camada limite atmosférica, e pela oxidação dos monoterpenos por compostos tais como o radical OH e o ozônio.

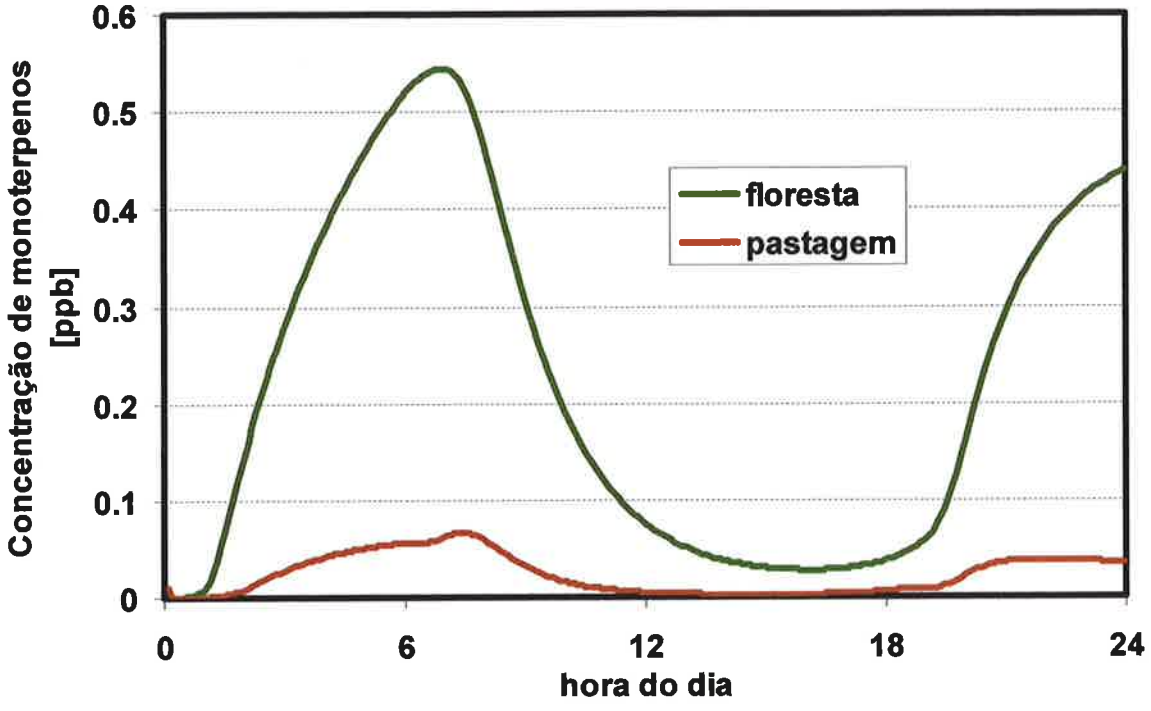


Figura 3.9: Ciclo diurno de concentração de monoterpenos previsto pelo modelo MAPS para um ambiente de floresta primária e para um ambiente de pastagem.

A **Figura 3.10** mostra a produção de aerossóis orgânicos a partir da oxidação dos monoterpenos, prevista ao longo de 24 horas de simulação. O modelo calcula a formação de 2.06 $\mu g/m^3$ de partículas secundárias para a floresta, e 0.69 $\mu g/m^3$ para a pastagem. A produção é mais intensa no ambiente de floresta devido à maior disponibilidade de precursores gasosos. Uma maneira de validar o ganho previsto de aerossóis consiste no cálculo da concentração final de partículas a partir da eficiência de produção dos monoterpenos, estimada por *Pandis et al., 1992* em 762 $\mu g/m^3$/ppm por meio de um experimento de câmara. Na simulação do ambiente de floresta foi considerada uma emissão total de 3.13 ppb de monoterpenos em 24horas, enquanto que, para a pastagem, a emissão total foi de 0.78 ppb (monoterpenos)/24hr. Multiplicando as emissões totais pela

eficiência de produção dos monoterpenos, são obtidas as seguintes concentrações de aerossóis orgânicos secundários: 2.39 $\mu g/m^3$ para a floresta e 0.60 $\mu g/m^3$ para a pastagem. A produção de partículas orgânicas, simulada para os ambientes de floresta e pastagem, concorda em 15% com os valores calculados a partir da eficiência de produção dos monoterpenos.

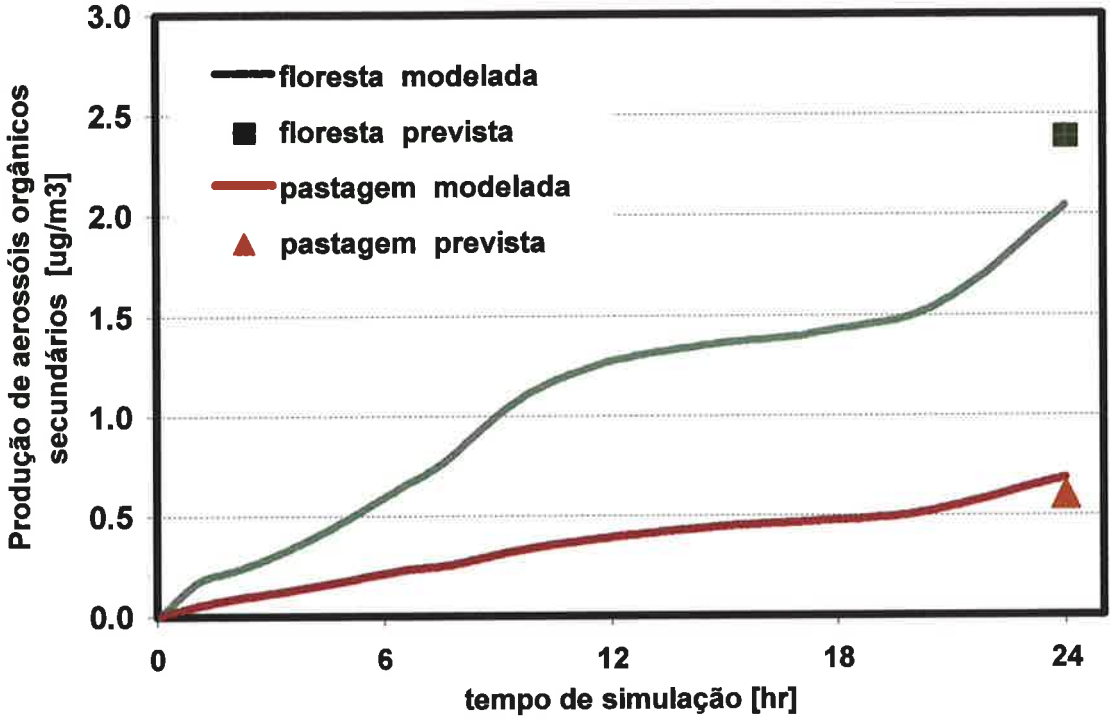


Figura 3.10: Comparação entre os valores modelados para a produção de aerossóis orgânicos secundários e os valores previstos por meio de experimentos de câmara (*Pandis et al., 1992*) para os ambientes de floresta e pastagem.

O processo de conversão gás-partícula altera a composição química da moda fina do aerossol, como mostra a **Figura 3.11**. Na simulação de floresta, a concentração de aerossóis orgânicos sofre um aumento de 84%, devido à produção de partículas secundárias. Já para o ambiente de pastagem, foi previsto um aumento de 28% na concentração de compostos orgânicos. A produção de partículas a partir da oxidação de monoterpenos modifica as propriedades higroscópicas do aerossol (*Virkkula et al., 1999*), isto é, altera as taxas de crescimento das partículas por agregação de vapor d'água. Os compostos orgânicos podem influenciar os processos de formação de nuvens, fornecendo material parcialmente solúvel e alterando a tensão superficial das gotículas (*Shulmann et al., 1996*).

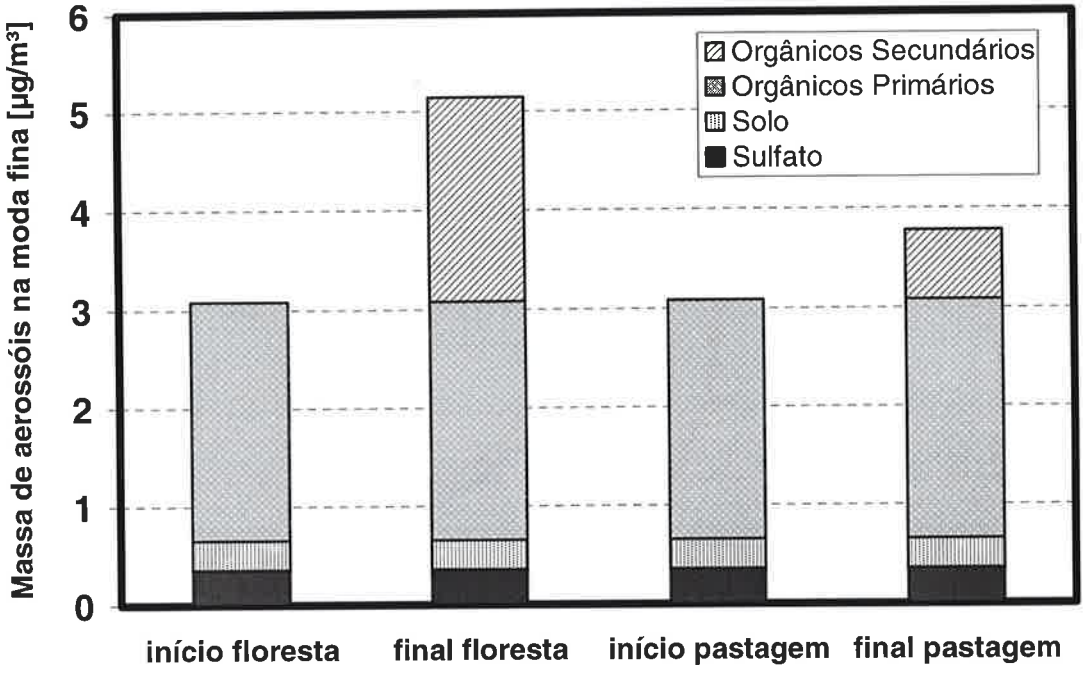
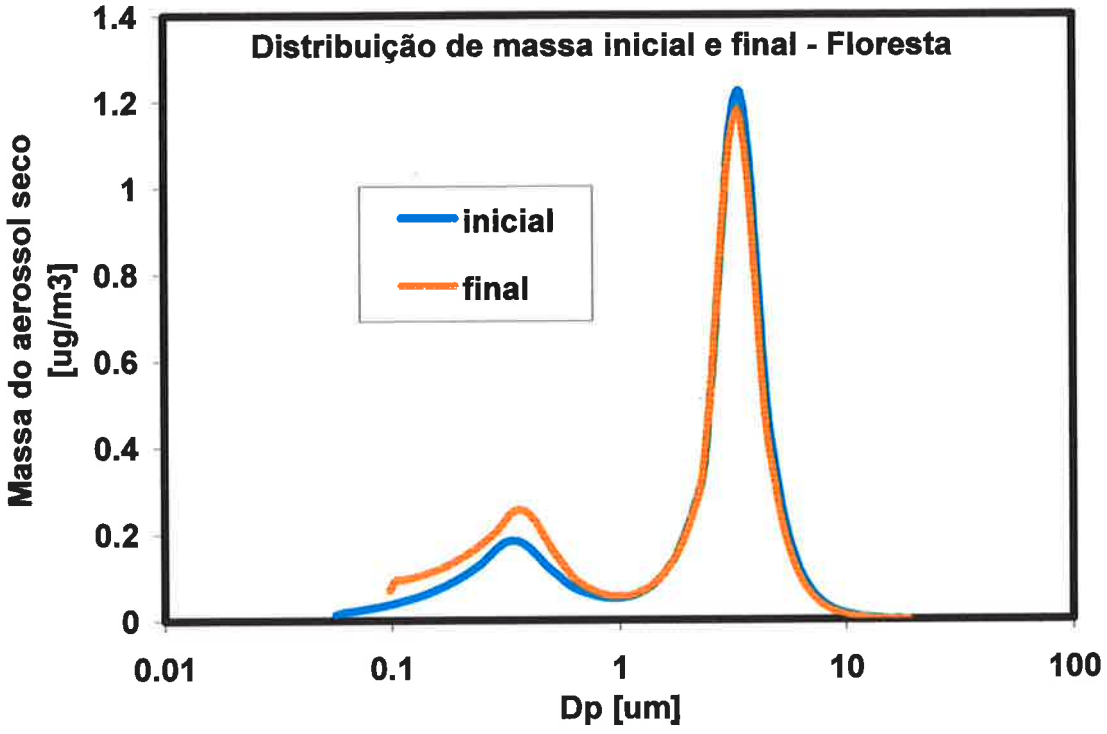


Figura 3.11: Composição química inicial e final da fração fina do aerossol modelado para floresta e pastagem.

As **Figuras 3.12a e 3.12b** comparam a distribuição inicial de massa seca do aerossol com as distribuições finais após 24 horas de simulação, respectivamente para os ambientes de floresta e pastagem. Não foram considerados nas simulações quaisquer fluxos de emissão ou deposição de partículas, de modo que a massa inicial dos aerossóis é conservada. O pequeno decréscimo de massa observado na moda grossa, tanto para floresta quanto para pastagem, é devido à evaporação de compostos voláteis inorgânicos que não foram realimentados pela fase gasosa no modelo. Na **Figura 3.12a** pode-se observar um acréscimo de 13% na massa total, devido à formação de aerossóis orgânicos secundários. Na simulação do ambiente de pastagem (**Figura 3.12b**), a massa total não sofre um aumento significativo (2%), já que a produção de partículas é menor.



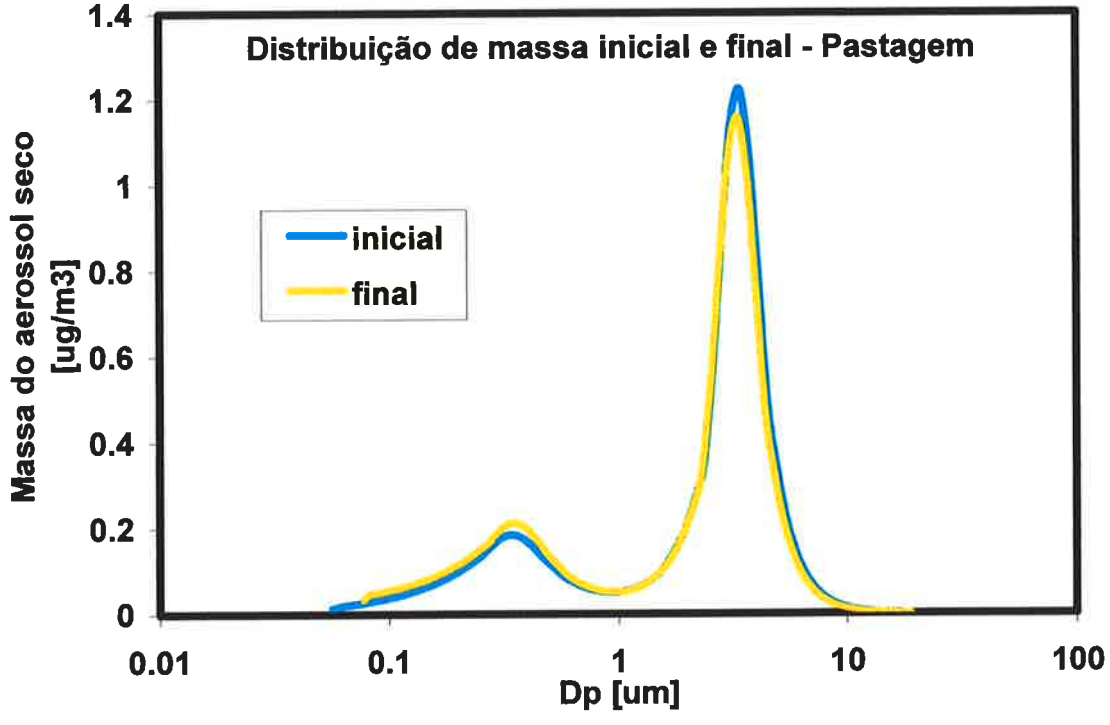


Figura 3.12: Comparação entre as distribuições de massa inicial e final, após 24 horas de simulação para floresta (a) e pastagem (b).O acréscimo de massa na fração fina decorre dos processos de conversão gás-partícula.

A **Figura 3.13** exibe a variação diurna prevista pelo modelo para a concentração de isopreno. As concentrações máximas obtidas, 9.3 ppb para floresta e 1.3 ppb para pasto, são similares aos valores experimentais, respectivamente 10 ppb (*Kesselmeier et al., 2000*) e 1.13 ppb (*Gatti et al., 2002*). Entretanto, o formato da variação diurna afasta-se do esperado, pois o modelo prevê uma concentração noturna não-nula para o isopreno, especialmente no ambiente de floresta. A presença de isopreno na atmosfera é devida, única e exclusivamente, à emissão de fontes primárias, isto é, o composto não é produzido por reações químicas. Dessa maneira, a ausência de emissão de isopreno das 18 horas em diante (**Figura 3.6**) deveria resultar numa concentração próxima de zero a partir do mesmo horário. As concentrações noturnas previstas pelo modelo só podem ser explicadas pela insuficiência de espécies oxidantes para reagir com o isopreno emitido até as 18 horas.

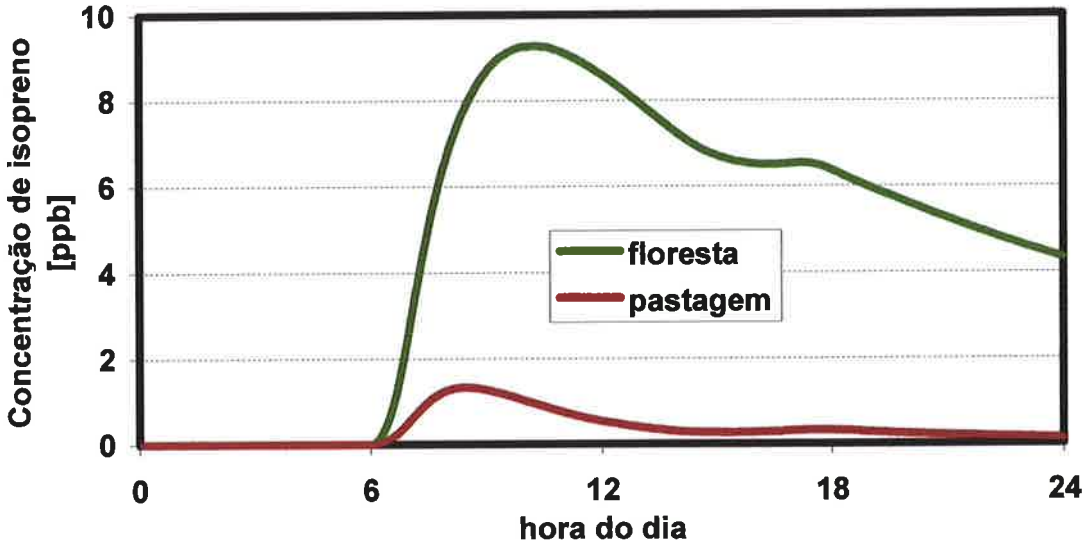


Figura 3.13: Variação diurna de concentração de isopreno prevista para os ambientes de floresta primária e pastagem.

O isopreno é removido da atmosfera por meio das reações de oxidação com os radicais OH, NO_3 e com o ozônio. A **Figura 3.14** mostra as concentrações simuladas para o radical hidroxila (OH), que possui um papel importante na química troposférica apenas durante o dia, já que a sua produção está relacionada a processos fotoquímicos[7]. A

[7] O radical OH é produzido na troposfera através da fotólise do ozônio (O_3) e do ácido nitroso (HONO), e através da reação do NO com o radical HO_2.

magnitude do pico de concentração simulado para a floresta concorda com o valor experimental de 0.02 ppt, medido por *Crutzen et al., 2000*, no Suriname. Nota-se que a concentração diurna de OH calculada para a pastagem é quase 4 vezes maior do que a concentração prevista para a floresta, devido à menor disponibilidade de hidrocarbonetos na simulação do ambiente de pastagem. Este resultado evidencia o papel das emissões de VOCs no controle da capacidade oxidante da atmosfera. Porém, quantitativamente, o resultado deve ser visto com cautela, já que os mesmos fluxos de emissão de gases traços foram utilizados para ambas as simulações de floresta e pastagem, o que não corresponde à realidade. As emissões de NO pelo solo podem diferir em até 9 vezes, dependendo da cobertura vegetal da região (*Kirkman et al., 2002*). Tais diferenças influem na concentração do radical OH, pois um dos seus principais meios de produção consiste na reação do NO com o radical HO_2.

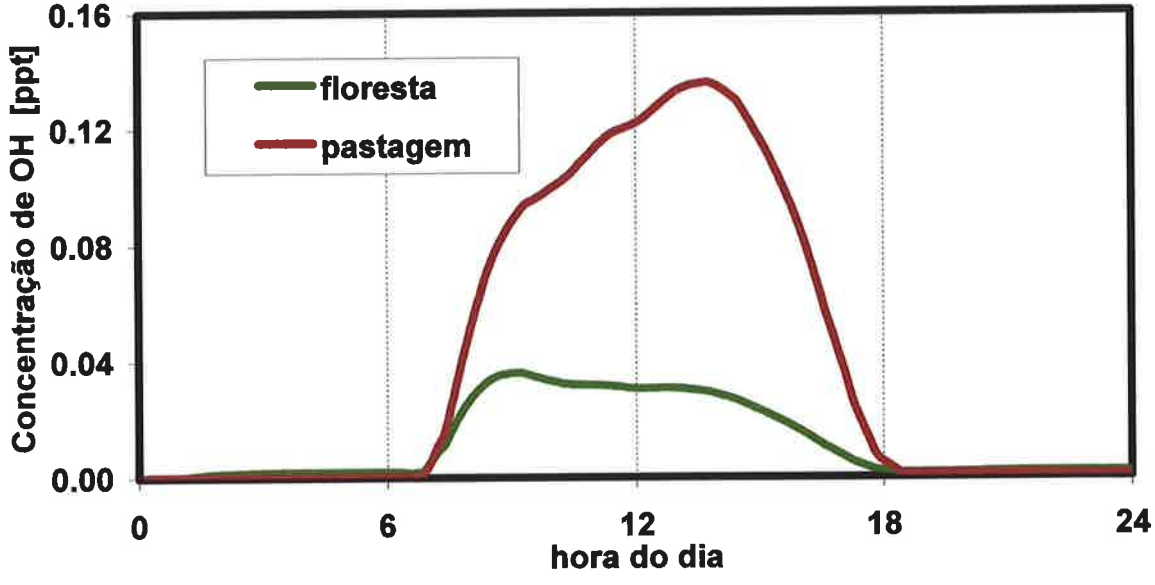


Figura 3.14: Concentração do radical hidroxila (OH) simulada para os ambientes de floresta e pastagem.

No período noturno, o radical nitrato (NO_3) adquire um papel importante nos processos de oxidação que ocorrem na atmosfera. Sendo assim, o radical NO_3 seria responsável pela remoção de isopreno após o encerramento dos processos fotoquímicos. As altas concentrações de isopreno previstas pelo modelo após às 18 horas indicam que o mecanismo fotoquímico não foi capaz de gerar o radical nitrato em quantidade suficiente. O principal pré-requisito para a produção do radical nitrato na atmosfera é a presença

simultânea de NO_2 e O_3, conforme as reações:

$$\begin{aligned} NO_2 + O_3 &\longrightarrow NO_3 + O_2 \\ NO_2 + NO_3 &\xleftrightarrow{M} N_2O_5 \end{aligned} \qquad (3.4)$$

A **Figura 3.15** mostra que há O_3 disponível na simulação do ambiente de floresta, mas a concentração noturna de NO_2 é baixa para que ocorra uma produção significativa de NO_3.

O sistema fotoquímico que envolve NO, NO_2 e O_3 pode ser descrito, em primeira aproximação, pelo conjunto das reações:

$$\begin{aligned} NO_2 &\xrightarrow{h\nu} NO + O(^1D) \\ O(^1D) + O_2 &\xrightarrow{M} O_3 \\ O_3 + NO &\longrightarrow NO_2 + O_2 \end{aligned} \qquad (3.5)$$

Durante a noite, as duas primeiras reações são suprimidas, levando à acumulação de NO_2 na atmosfera. Esse comportamento não foi corretamente reproduzido pelo mecanismo fotoquímico utilizado. O modelo superestima a concentração de ozônio, já que os valores típicos observados na Amazônia variam de 1 até 20 ppb. Porém deve-se lembrar que a simulação não considerou os efeitos de deposição seca do ozônio, importante nas regiões remotas (*Kaplan et al., 1988; Kirkman et al., 2002*).

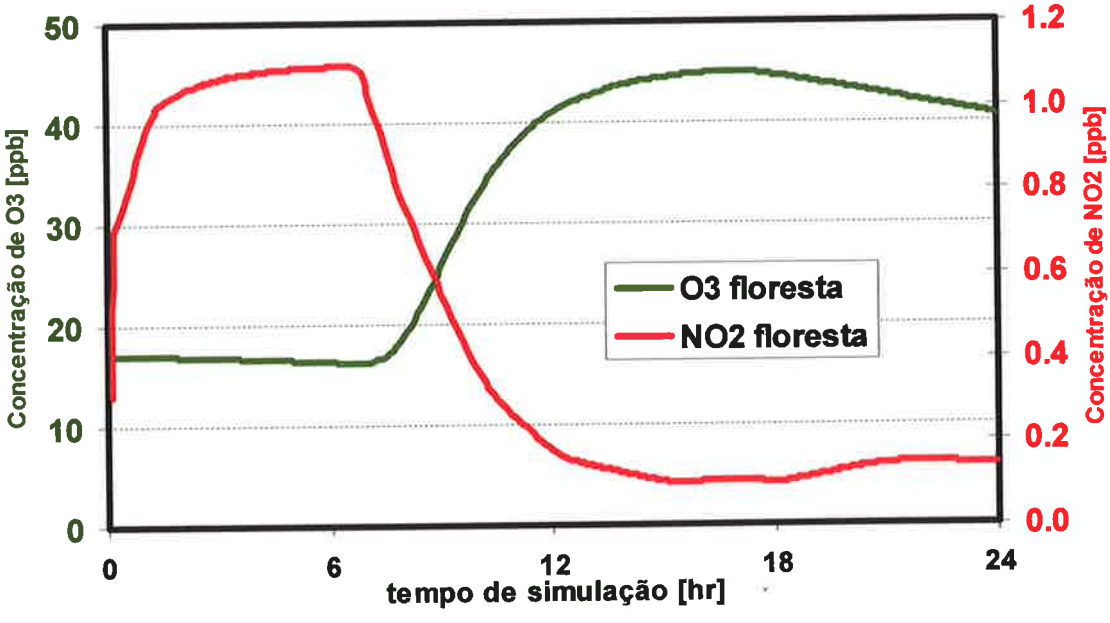


Figura 3.15: Concentrações de O_3 e NO_2 simuladas para floresta primária.

3.1.3 – Considerações finais sobre a produção de aerossóis orgânicos

O modelo MAPS é bastante simplista no tratamento dos processos de conversão gás-partícula, pois assume uma eficiência de produção constante para os monoterpenos. Não são considerados os efeitos de disponibilidade de partículas orgânicas no cálculo do ganho de aerossóis. Mesmo assim, os resultados obtidos para a produção de aerossóis a partir da oxidação de monoterpenos (**Figura 3.10**) apresentam uma concordância de 15% com os valores previstos por experimentos de câmara.

A influência dos fluxos de emissão de VOCs sobre a distribuição de tamanho dos aerossóis torna-se evidente na **Figura 3.12a**, que mostra um acréscimo de 13% de massa total devido ao processo de conversão gás-partícula. A composição química da moda fina é modificada, pelo acréscimo de material orgânico secundário (**Figura 3.11**). Mudanças nas propriedades físico-químicas dos aerossóis podem afetar os processos de formação de nuvens e, conseqüentemente, o balanço radiativo. Dessa maneira, a alteração dos parâmetros de emissão natural de VOCs, tais como mudança de uso do solo ou temperatura, pode trazer conseqüências no âmbito regional.

O modelo deixa a desejar no que concerne à reprodução de processos fotoquímicos. As concentrações previstas para o isopreno no período noturno (**Figura 3.13**) evidenciam a ineficiência do modelo em produzir o radical nitrato, substância que possui um papel importante nas reações de oxidação na atmosfera. Além disso, o mecanismo fotoquímico superestimou em três vezes a concentração do ozônio durante o dia, e não foi capaz de reproduzir a formação noturna de NO_2 (**Figura 3.15**). Por ser um modelo tipo caixa, o MAPS desconsidera os processos de turbulência e transporte a longa distância, fenômenos que podem influenciar a concentração de gases traços especialmente em regiões pouco poluídas como a Amazônia não-perturbada.

O mecanismo fotoquímico SAPRC-97 foi desenvolvido com base em uma série de experimentos de câmara, em diferentes laboratórios. A acurácia das informações provenientes desses experimentos depende da correta parametrização de variáveis tais como: temperatura, umidade relativa e luminosidade no interior da câmara, além dos efeitos de contaminação. As dificuldades que envolvem a caracterização da intensidade

luminosa no interior das câmaras acarretam em incertezas de até 30% no cálculo das taxas de fotólise de moléculas tais como o O_3 e o NO_2 (*Dodge, 2000*). Uma outra limitação dos experimentos de câmara é a necessidade de lidar com altas concentrações, no intuito de minimizar os efeitos das paredes das câmaras. Algumas substâncias aderem à superfície das paredes e podem ser re-emitidas mais tarde, influenciando os resultados subseqüentes. Além das dificuldades relativas aos experimentos de câmara, a limitação do conhecimento científico atual acerca de alguns processos químicos provoca deficiências nos mecanismos fotoquímicos em geral. Por todos esses motivos, o mecanismo SAPRC-97 apresenta falhas no modelamento dos processos de formação de espécies oxidantes, especialmente ao lidar com baixas concentrações de gases traços, características de áreas remotas da Amazônia.

3.2 – A formação de núcleos de condensação de nuvens na Amazônia

Os núcleos de condensação de nuvens (CCN – *Cloud Condensation Nuclei*) constituem uma fração dos aerossóis atmosféricos cujas propriedades físico-químicas são favoráveis à absorção de vapor d´água. Sujeitas a uma supersaturação menor ou igual a 2%, tais partículas sofrem um crescimento higroscópico, podendo formar gotículas de nuvens na atmosfera. Os processos de ativação de CCN ocorrem em múltiplas fases, e dependem tanto das propriedades do ambiente (disponibilidade de vapor d´água, temperatura, velocidade vertical) quanto das propriedades das partículas hospedeiras (tamanho, solubilidade, higroscopicidade).

Pesquisas recentes apontam para mecanismos peculiares de formação de nuvens na Amazônia. As baixas concentrações de CCN (*Roberts et.al., 2001a*) e a conseqüente formação de "nuvens quentes", isto é nuvens que não contém água na fase de gelo, são características de áreas oceânicas (*Pruppacher e Klett, 1997*). A habilidade de uma partícula em atuar como CCN depende de propriedades físicas e químicas, tais como tamanho, composição elementar e solubilidade.A mais difundida teoria de ativação de CCN (*Köhler, 1936*) considera somente o efeito dos aerossóis inorgânicos. Porém, as atuais pesquisas evidenciam a influência dos compostos orgânicos sobre os processos de formação de nuvens (*Shulman et al., 1996; Facchini et al., 1999; Charlson et al., 2001;*

O'Dowd et al., 2002, Novakov e Corrigan, 1996).

O módulo de física de nuvens do modelo MAPS utiliza uma versão modificada da teoria de Köhler para descrever as condições de equilíbrio de uma gotícula de solução aquosa. No modelo, os aerossóis orgânicos são considerados parcialmente solúveis, contribuindo para a redução da supersaturação crítica e para o crescimento das gotículas.

Neste item serão apresentados os resultados do modelamento de CCN na Amazônia, tanto na estação seca quanto na estação chuvosa. As informações experimentais utilizadas como parâmetros de entrada para o modelo são descritas na sub-seção 3.2.1. Em seguida, são apresentadas as simulações dos processos de ativação de CCN (sub-seção 3.2.2), e um estudo da influência das emissões de monoterpenos sobre a concentração de CCN na Amazônia (sub-seção 3.2.3).

3.2.1 – Condições iniciais e de contorno para o modelamento dos processos de ativação de CCN

A distribuição de tamanho e a caracterização química de partículas, empregadas como condição inicial para o modelo, foram baseadas nas medidas realizadas na região da Amazônia durante o experimento LBA. Para o modelamento da estação chuvosa, foram utilizadas as concentrações de partículas sub-micrométricas medidas na região de Balbina (Amazonas), durante os meses de março e abril de 1998 (*Zhou et al., 2002*). Em 80% dos casos, observou-se que as distribuições de tamanho apresentavam duas modas: a moda de Aitken e a moda de acumulação. A **Tabela 3.3** mostra a análise estatística realizada sobre os 1381 espectros de tamanho medidos pelo contador de partículas sub-micrométricas DMPS (*Differential Mobility Particle Sizer*). Curvas lognormais foram ajustadas às distribuições de número a partir da seguinte equação:

$$\frac{dN}{d\log D_p} = \frac{N}{\sqrt{2\pi}\ln\sigma_g}\exp\left[-\frac{(\ln D_p - \ln D_g)^2}{2\ln^2\sigma_g}\right] \qquad (3.6),$$

onde D_p representa o diâmetro aerodinâmico, D_g o diâmetro geométrico médio, σ_g o desvio-padrão geométrico, e N o número total de partículas.

A partir das distribuições de número observadas experimentalmente, foi calculada a distribuição de massa da moda fina do aerossol, fazendo uso da seguinte expressão:

$$\frac{dM}{d\log D_p} = \frac{\pi}{6}\rho D_p^3 \frac{dN}{d\log D_p} = \frac{\pi}{6}\rho D_p^3 \frac{N}{\sqrt{2\pi}\log\sigma_g}\exp\left[-\frac{(\log D_p - \log D_g)^2}{2\ln^2\sigma_g}\right] \quad (3.7)$$

onde ρ é densidade média das partículas, estimada em 1,78 g/cm^3 (*Seinfeld e Pandis, 1998*). A distribuição de massa da moda grossa foi obtida com base nas medidas do impactador MOUDI, também realizadas no mês de março de 1998 em Balbina (**Figura 3.1**). As distribuições contínuas de massa ajustadas para a moda de Aitken, moda de acumulação e moda grossa estão representadas na **Figura 3.16**.

Moda	Ocorrência [%]	N [#/cm^3]	D_g [nm]	σ_g [nm]
Aitken	100	259 ± 220	68 ± 12	1.40 ± 0.15
Acumulação	99	175 ± 114	152 ± 22	1.40 ± 0.10

Tabela 3.3: Ajuste de duas curvas lognormais de parâmetros N (número de partículas), D_g (diâmetro geométrico médio) e σ_g (desvio-padrão geométrico) sobre os espectros de tamanho medidos na região de Balbina, durante a estação chuvosa de 1998 (adaptado de *Zhou et al., 2002*).

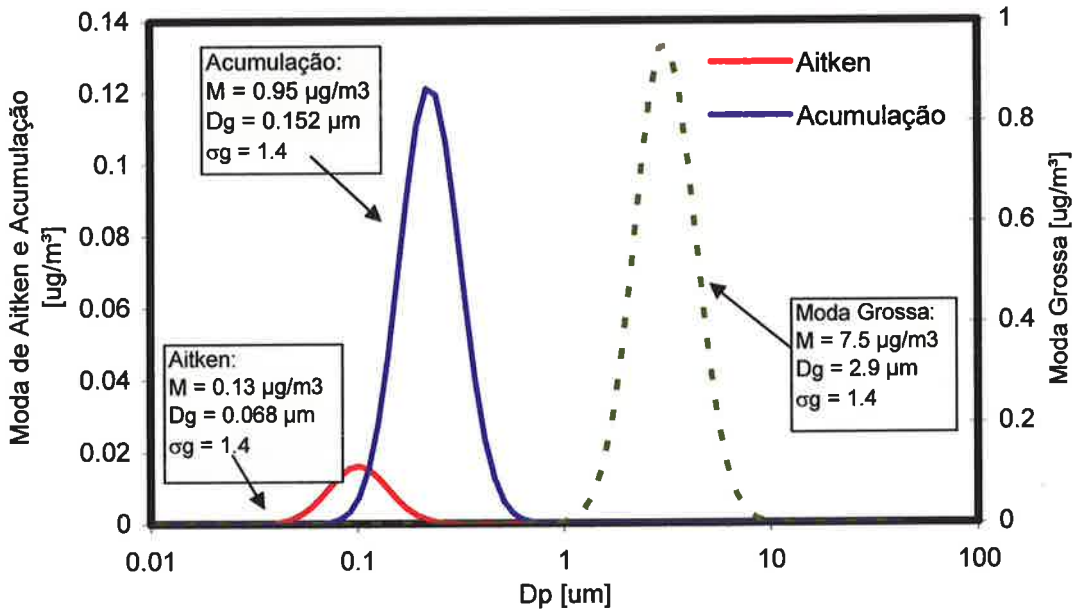


Figura 3.16: Distribuições contínuas de massa, ajustadas aos espectros de tamanho medidos durante a estação chuvosa de 1998, na região de Balbina por *Zhou et al., 2002*.

Os resultados obtidos durante o experimento SCAR-B[8], ocorrido entre os meses de agosto e setembro de 1995, foram utilizados na simulação da estação seca. Instalado em um avião, o impactador MOUDI foi utilizado para medir distribuições de tamanho de aerossóis (*Artaxo et al., 1998*) sobre uma extensa área da Amazônia, fortemente influenciada por emissões de queimadas. Mediu-se uma concentração média de partículas de 105 $\mu g/m^3$, sendo que 78% da massa total corresponde à moda fina, centrada no diâmetro aerodinâmico de 0,33 μm. A moda grossa equivale a 22% da massa total de partículas, centrada no diâmetro aerodinâmico de 3,2 μm. O diâmetro médio aerodinâmico relaciona-se com o diâmetro médio geométrico por meio da seguinte expressão (*Seinfeld e Pandis, 1998*):

$$D_p = D_g \exp\left(\frac{\ln^2 \sigma_g}{2}\right) \tag{3.8}$$

A **Figura 3.17** mostra as distribuições lognormais ajustadas para as frações fina e grossa, e os seus respectivos parâmetros.

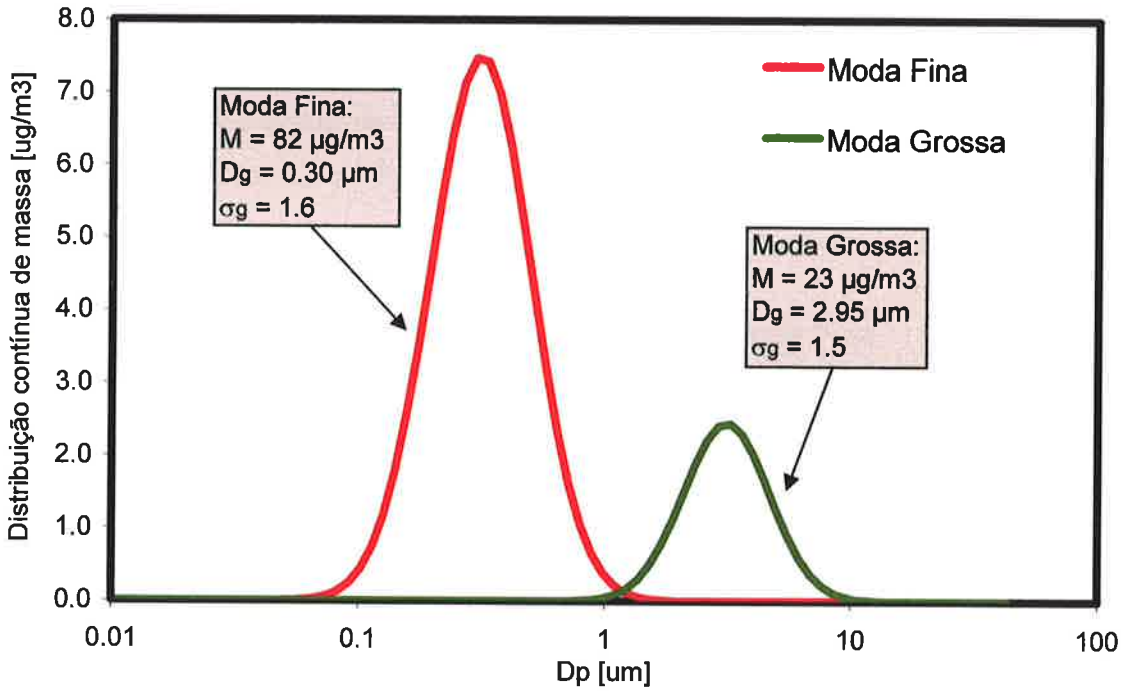


Figura 3.17: Distribuição de massa contínua ajustada sobre os espectros de tamanho medidos pelo impactador MOUDI durante a estação seca de 1995.

[8] *Smoke, Clouds and Radiation – Brazil Experiment* (*Kaufman et al., 1998*)

As distribuições contínuas ajustadas sobre as medidas realizadas durante as estações chuvosa e seca, respectivamente representadas nas **Figuras 3.16 e 3.17**, foram adequadas aos intervalos de tamanho do modelo a partir da seguinte equação

$$m_i = \frac{M\Delta d_i}{d_i\sqrt{2\pi}\ln\sigma_g}\exp\left[-\frac{\ln^2(d_i/D_g)}{2\ln^2\sigma_g}\right] \qquad (3.9)$$

onde Δd_i é a largura do intervalo *i (Jacobson, 1999)*. As distribuições de massa utilizadas como condição inicial em cada simulação são divididas em 64 seções de tamanho, abrangendo partículas desde 0,04 até 40 μm de diâmetro.

A composição química inicial do aerossol foi baseada nas análises PIXE realizadas sobre as amostras de partículas coletadas durante o experimento LBA-CLAIRE 98 (estação chuvosa, **Tabela 3.1**, *Longo, 1999a*) e durante o experimento LBA-EUSTACH[9] 99 (estação seca, **Tabela 3.4**, *Artaxo et al., 2002b*). As concentrações de *Black Carbon* equivalente foram determinadas pela técnica de refletância (*Castanho, 1999; Andreae, 1983*), que mede a quantidade de luz absorvida pelas amostras de partículas. A porcentagem relativa de massa das diferentes espécies de partículas (**Tabela 3.5**) foi calculada a partir dos compostos comumente encontrados na fase de aerossol, conforme descrito na seção 3.1.1.

	Moda Fina	Moda Grossa		Moda Fina	Moda Grossa
Massa total	66900	17800	**Ca**	50,8	135
BCE	7420	0	**Ti**	32,7	65,1
Al	274	502	**Cr**	9,54	12,9
Si	364	875	**Mn**	4,95	16,1
P	32,8	68,2	**Fe**	162	455
S	1104	155	**Cu**	2,09	3,34
Cl	62,2	28,2	**Zn**	8,33	4,18
K	1109	236	**Br**	21,9	47,4

Tabela 3.4: Composição elementar medida no experimento LBA-EUSTACH 1999, durante a estação seca. As concentrações são expressas em ng/m³.

[9] European Studies on Trace Gases and Atmospheric Chemistry, realizado em Rondônia durante as estações seca e chuvosa.

	Estação chuvosa		Estação seca	
Grupo de espécies	**Moda Fina**	**Moda Grossa**	**Moda Fina**	**Moda Grossa**
Oceano	0,6 %	1,5 %	0,1 %	0,1 %
Solo	9,0 %	5,0 %	2,4 %	6,4 %
Biogênicos	74,4 %	90,5 %	79,0 %	89,6 %
Black Carbon	2,0 %	0,0 %	11,0 %	0,0 %
Sulfatos	11,0 %	2,0 %	5,0 %	2,6 %
Nitratos	3,0 %	1,0 %	2,5 %	1,3 %

Tabela 3.5: Porcentagens relativas de massa, atribuídas aos diversos grupos de aerossóis simulados pelo modelo MAPS. Os parâmetros relativos às estação chuvosa e seca foram respectivamente calculados com base nos experimentos LBA-CLAIRE 98 e LBA-EUSTACH 99.

O controle da umidade do ar no modelo MAPS é efetivado por meio da concentração inicial de vapor d'água, e da temperatura no interior da caixa. Não são considerados fontes ou sorvedouros de água, de modo que a concentração total, somando as fases líquida e gasosa, permanece constante. A pressão parcial de vapor d'água (p_{vap}) é determinada pela Lei de Dalton:

$$p_{vap} = p \cdot f_{H2O} \qquad (3.10).$$

A pressão atmosférica p foi considerada constante ao longo das simulações, adotando-se o valor de 950 mb. Para a fração molar de vapor d'água, f_{H2O}, foi considerado inicialmente o valor de 0.024.

A pressão de saturação de vapor d'água (p_{sat}) varia proporcionalmente com a temperatura, de acordo com a expressão (*Wallace e Hobbs, 1977*):

$$p_{sat} = 6.112 \exp\left(\frac{17.67 \cdot T}{T + 243.5}\right) \qquad (3.11)$$

onde p_{sat} é dada em *mb* e T em ^oC. Dessa maneira, a diminuição da temperatura ambiente provoca uma redução na pressão de saturação de vapor d'água, facilitando o processo de condensação.

A umidade relativa do ar é definida pela razão entre a pressão parcial (p_{vap}) e a pressão de saturação de vapor d'água (p_{sat}):

$$UR[\%] = 100 \cdot \frac{p_{vap}/(p - p_{vap})}{p_{sat}/(p - p_{sat})} \qquad (3.12)$$

Quando a pressão parcial de vapor d'água supera a pressão de saturação, a umidade relativa é maior do que 100%, e pode-se dizer que o ar está supersaturado. Esta é uma situação propícia para o crescimento de gotículas de nuvens, já que o sistema tende à restauração do equilíbrio por meio da condensação do vapor d'água excedente. O grau de supersaturação de um ambiente é dado por:

$$S[\%] = UR - 100 \qquad (3.13).$$

Dessa maneira, uma supersaturação de 1% equivale à umidade relativa de 101%.

Para o modelamento dos processos de formação de núcleos de condensação de nuvens, a temperatura foi linearmente diminuída, desde 19.6 até 19.3 °C, causando uma variação de 0 a 0.5 % na supersaturação ambiente.

3.2.2 – Modelamento dos processos de ativação de CCN

Nesta seção serão descritos os resultados do modelamento dos processos de formação de núcleos de condensação de nuvens (CCN) na Amazônia. As gotículas de nuvens são formadas na atmosfera por meio de processos heterogêneos, que dependem principalmente das características químicas e físicas da população de aerossóis, e da disponibilidade de vapor d'água (*Facchini, 2002*).

Controlando a temperatura e a quantidade inicial de vapor d'água do modelo, foram simuladas curvas de produção de CCN em função da supersaturação. Na **Figura 3.18**, a curva simulada para a estação chuvosa é comparada com as medidas realizadas durante o experimento LBA-CLAIRE 98 (*Roberts et al., 2001a*). A razão CCN/CN representa a fração de núcleos de condensação de nuvens em relação ao número total de partículas. O modelo reproduz aproximadamente a taxa de produção de CCN medida em função da supersaturação. Porém, observa-se que todos os valores previstos pelo modelo superam os valores medidos. O instrumento utilizado nas medidas, um contador de CCN de gradiente térmico (*Lala e Jiusto, 1977; Roberts 2001b*), apresenta uma tendência de subestimação no número de partículas ativadas. O aparelho consiste numa câmara formada por duas placas horizontais, umedecidas e mantidas em temperaturas diferentes.

As partículas situadas no interior da câmara são expostas a uma supersaturação controlada pela temperatura das placas. A concentração de partículas ativadas é medida por uma câmera de vídeo. Um dos fatores que podem levar à subestimação no número de CCN é o fato de que os sensores térmicos medem a temperatura do interior das placas, e não da superfície umedecida, de modo que a supersaturação real é, na verdade, ligeiramente menor do que a medida. Além disso, as partículas que estão próximas do seu diâmetro crítico podem não ser contadas, já que o tempo de residência pode não ser suficiente para que as partículas atinjam um tamanho detectável. No cálculo das barras de erro das medidas da **Figura 3.18**, os efeitos acima citados não foram contabilizados.

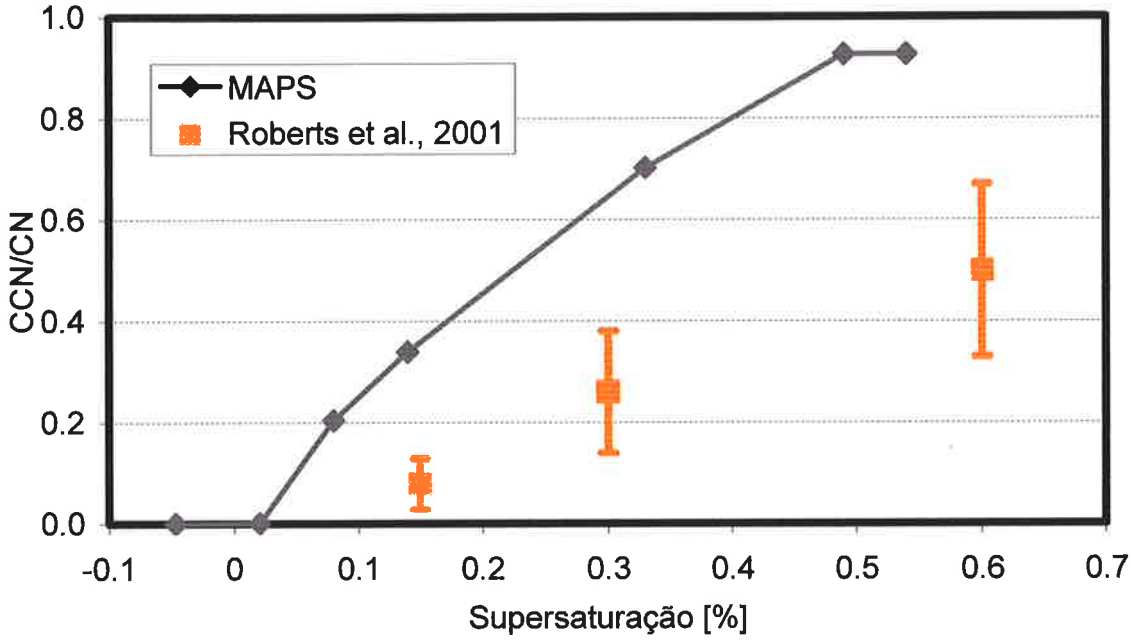


Figura 3.18: Fração do número de partículas ativadas (CCN) em função da supersaturação do ambiente. Curva sólida: resultados do modelo MAPS. Os pontos experimentais correspondem a medidas de CCN realizadas na Amazônia por Roberts et al., 2001.

Além das dificuldades de determinação das incertezas experimentais, algumas aproximações adotadas pelo modelo podem explicar as diferenças entre simulação e medidas de espectros de CCN. Pesquisas recentes evidenciam a importância dos compostos orgânicos nos processos de ativação de CCN (*Shulman et al., 1996; Jacobson et al., 2000; Charlson et al., 2001; Kerminen, 2001*). A teoria clássica de ativação de CCN (*Köhler, 1936*) foi inicialmente formulada considerando apenas sais inorgânicos solúveis. O modelo utiliza uma versão modificada da teoria, que supõe os compostos orgânicos como parcialmente solúveis. Porém, o modelo considera uma fração

INSTITUTO DE FÍSICA
Serviço de Biblioteca e Informação
Tombo: 3748
ex. 1

solubilidade comum a todos compostos orgânicos, desde a moda fina até a moda grossa. Essa hipótese pode causar uma excessiva redução da supersaturação crítica das partículas, já que os compostos orgânicos apresentam propriedades higroscópicas diversas (*Weingartner et al., 1997; Virkkula et al, 1999*).

A **Figura 3.19** compara as simulações realizadas para as estações seca e chuvosa. Pode-se observar que o número total de partículas (CN), referente à estação seca, é cerca de 20 vezes maior em relação à estação chuvosa. Este fato é devido à diferença de massa entre as modas finas das distribuições consideradas (**Figuras 3.16 e 3.17**). Durante a estação seca, a fração fina representa 78% da massa total de aerossóis, devido à emissão de queima de biomassa. Durante a estação chuvosa, a fração fina representa apenas 13% da massa total de partículas. A distribuição de número de partículas é determinada pela massa da fração fina, que contém uma grande quantidade de aerossóis de diâmetros aerodinâmicos inferiores a 2 μm. O aumento do número de CCN traz como conseqüência a ampliação da área superficial disponível para a condensação de vapor d'água pelas partículas. Sendo assim, a taxa de crescimento de gotículas diminui, pois o vapor d'água disponível na atmosfera é dividido entre todas as partículas. Tais alterações podem influenciar a eficiência de precipitação e a vida média das nuvens, provocando mudanças importantes no ciclo hidrológico e no balanço radiativo (*Rosenfeld, 1999 e 2000*).

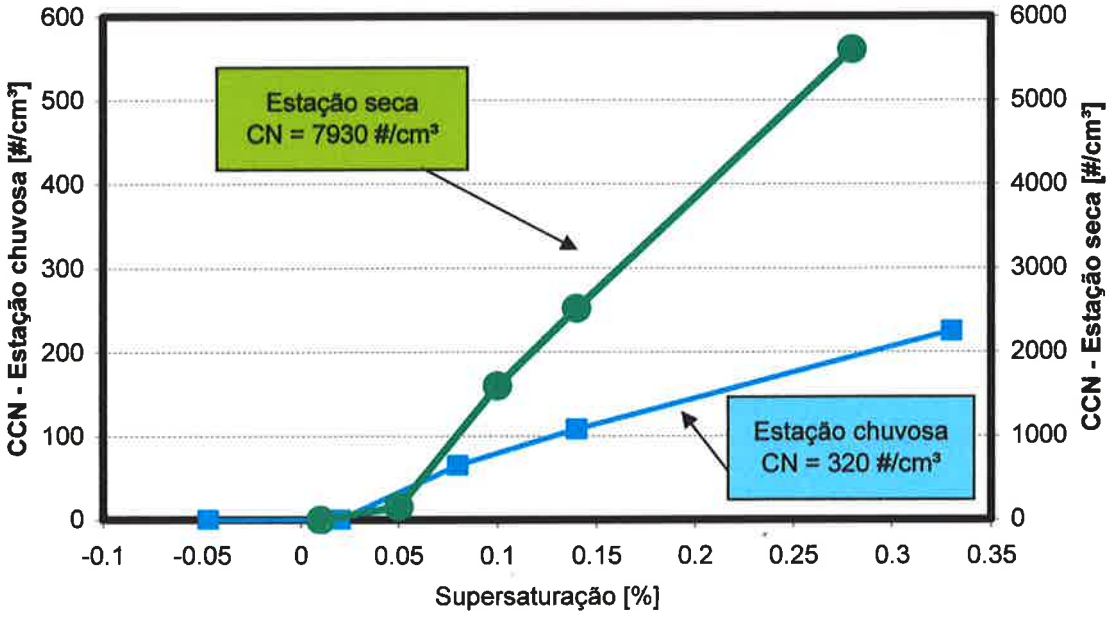


Figura 3.19: Modelamento do número de partículas ativadas (CCN) em função da supersaturação do ambiente para as estações seca e chuvosa.

Juntamente com as propriedades de número e tamanho, a composição química do aerossol influencia o processo de ativação de CCN. A teoria de Köhler, utilizada pelo modelo, calcula a supersaturação crítica das partículas dividindo a distribuição de massa entre compostos solúveis (sulfatos, nitratos, cloretos e parte dos orgânicos) e insolúveis (solo e parte dos aerossóis orgânicos). Para avaliar a influência da composição química sobre os mecanismos de ativação de gotículas, três simulações foram realizadas (**Figura 3.20**), variando a distribuição de espécies do aerossol inicial. A mesma distribuição de tamanho inicial (**Figura 3.16**) foi empregada nas simulações. A composição química proveniente da análise PIXE-CLAIRE 98 (**Tabela 3.5**) foi utilizada nas duas primeiras simulações, considerando frações de solubilidade de orgânicos de 20% e 0%. Na terceira simulação, foi considerado um aerossol inicial composto por 97% de sulfato. O modelo prevê que o aerossol composto majoritariamente por sulfato é totalmente ativado à supersaturação de 0.1%, indicando que o sulfato por si só não explica os mecanismos de produção de CCN na Amazônia, e que os compostos orgânicos possuem um papel importante nesse processo.

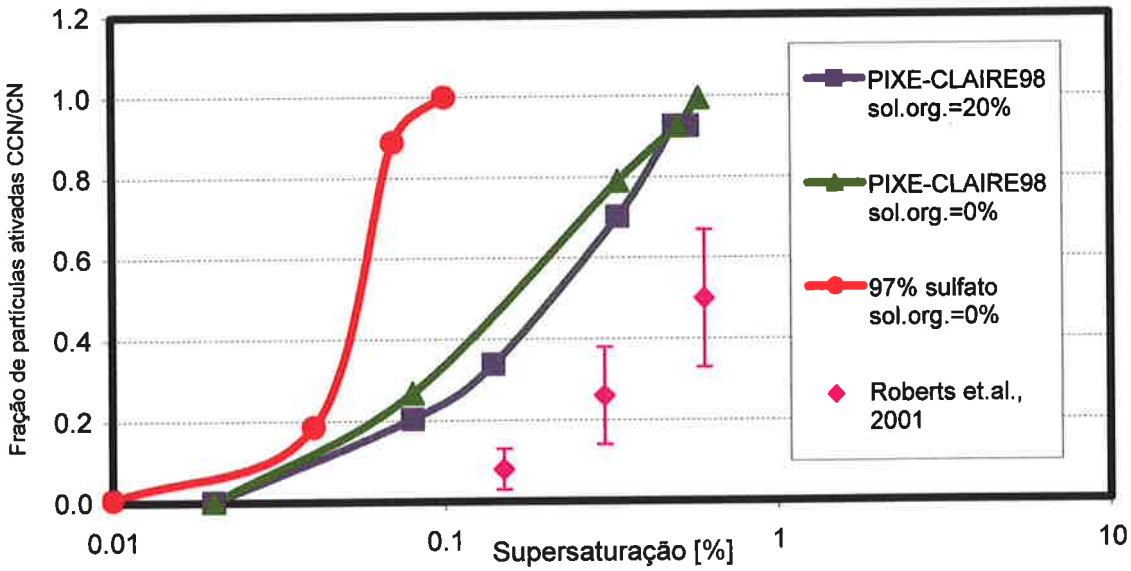


Figura 3.20 : Fração do número de partículas ativadas em função da supersaturação do ambiente e da composição química do aerossol inicial.

3.2.3 – Influência das emissões de monoterpenos sobre a concentração de CCN

Algumas espécies de monoterpenos emitidas pela vegetação, tais como α-pineno, β-pineno e limoneno, atuam como precursores gasosos no processo de conversão gás-partícula. Por meio da oxidação desses compostos, são formados vapores orgânicos de baixa volatilidade, que passam para a fase de partícula e passam a constituir os aerossóis orgânicos secundários (*Hoffmann et al., 1997, Griffin et al., 1999*).

Grupos de espécies	*Floresta e Pastagem Inicial [μg/m³]*	*Pastagem Final [μg/m³]*	Floresta Final [μg/m³]
Oceano	0.25	0.07	0.07
Solo	2.33	2.33	2.33
Orgânicos	6.70	7.69	9.05
Black carbon	0.05	0.05	0.05
Sulfato	1.08	1.08	1.08
Nitrato	0.45	0.00	0.00
Massa Seca Total	11.17	11.22	12.60

Tabela 3.6: Comparação entre a composição química inicial e final, após 24 horas de simulação dos processos de conversão gás-partícula. A mesma distribuição inicial foi utilizada para os ambientes de floresta e pastagem.

Dessa maneira, as emissões de monoterpenos podem afetar indiretamente a ativação de gotículas de nuvens, já que os aerossóis orgânicos secundários podem atuar como CCN (*Cruz e Pandis, 1997, Kerminen, 2001*). O impacto das emissões de monoterpenos sobre uma população de aerossóis foi analisado no item 3.1, através da simulação de um ambiente de floresta e de um ambiente de pastagem. As **Figuras 3.12a e 3.12b** mostram, respectivamente, um acréscimo de 13% na massa total do aerossol modelado para a floresta, e um acréscimo de 2% na massa do aerossol modelado para a pastagem. Como não foram considerados fluxos de emissão ou deposição de partículas, o aumento de massa é devido, exclusivamente, ao processo de conversão gás-partícula. A composição química do aerossol também foi alterada pela formação de partículas orgânicas secundárias. A **Tabela 3.6** ilustra as mudanças ocorridas nas concentrações das espécies químicas. Observa-se um aumento de 15% na concentração total de orgânicos para pastagem, e um aumento de 35% na concentração total de orgânicos para a

simulação de floresta.

Alterações nas propriedades físico-químicas do aerossol hospedeiro influenciam os processos de ativação de CCN. Utilizando o módulo de física de nuvens do modelo MAPS, foram realizadas três simulações, com o objetivo de estudar o efeito indireto das emissões de VOCs sobre a população de CCN. A simulação (I) foi realizada utilizando a distribuição inicial de aerossóis empregada no item 3.1 para as simulações de floresta e pastagem (**Figura 3.2**). Na simulação (II) foi utilizada como condição inicial a distribuição de partículas gerada após 24 horas de simulação do ambiente de pastagem (**Figura 3.12b**). Na simulação (III) foi utilizada como condição inicial a distribuição de aerossóis gerada após 24 horas de simulação do ambiente de floresta (**Figura 3.12a**). A **Figura 3.21** compara os resultados obtidos para os três casos. Nota-se que o número total de partículas variou pouco entre as simulações. Este fato indica que as alterações de massa ocorridas na fração fina do aerossol, como conseqüência de conversão gás-partícula, não influenciaram significativamente os processos de formação de gotículas. Em outras palavras, a mudança dos parâmetros físicos da distribuição de partículas não afetou os processos de ativação de CCN.

Por outro lado, pode-se observar que a ativação de CCN é mais eficiente no caso (III). A distribuição inicial de aerossóis utilizada no caso (III) apresenta a maior concentração relativa de partículas orgânicas, correspondendo a 72% da massa seca total (**Tabela 3.6**). Na simulação (II), os orgânicos equivalem a 67% da massa seca total. Desse modo, a partir dos resultados previstos pelo modelo na **Figura 3.21**, pode-se concluir que a presença de partículas orgânicas facilita a ativação de CCN numa dada supersaturação de vapor.

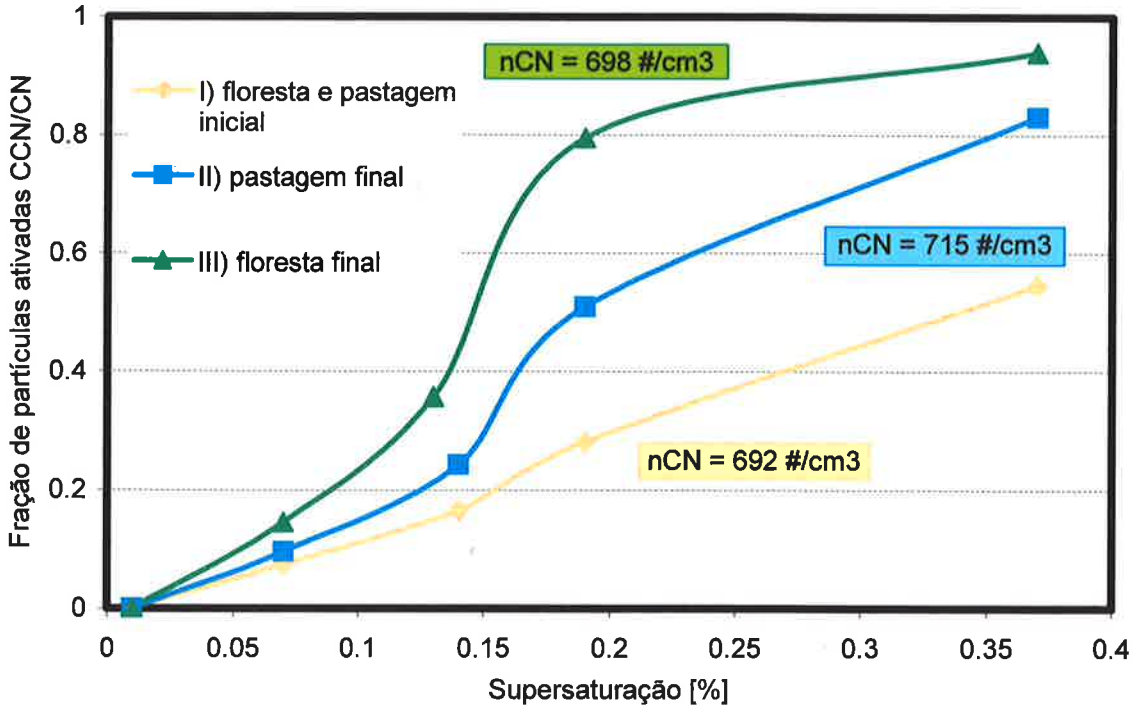


Figura 3.21: Modelamento da fração entre o número de partículas ativadas (CCN) e o número total de partículas (CN) em função da supersaturação local. No caso (I) foi considerada a distribuição de tamanho inicial comum às simulações dos ambientes de floresta e pastagem. No caso (II) foi utilizada a distribuição obtida para o ambiente de pastagem após a simulação dos processos de conversão gás-partícula. No caso (III) foi utilizada a distribuição resultante do modelamento dos processos de conversão gás-partícula no ambiente de floresta.

3.2.4 – Considerações finais sobre a produção de CCN na Amazônia

A simulação dos processos de ativação de CCN trouxe resultados importantes, que evidenciaram a dependência dos mecanismos de formação de nuvens com as propriedades físicas e químicas do aerossol atmosférico. Os resultados obtidos pelo modelo indicam que os aerossóis provenientes de emissões de queimadas na Amazônia levam à produção de 250 gotículas por cm^3 à supersaturação de 0.15%, em oposição às 100 gotículas por cm^3 produzidas durante a estação chuvosa sob condições idênticas de umidade (**Figura 3.19**). O aumento do número de CCN influencia a taxa de crescimento das gotículas de nuvens, pois o vapor d'água disponível na atmosfera é dividido entre todas as partículas. Dessa maneira, alterações de origem antropogênica podem afetar a eficiência de precipitação das nuvens, trazendo conseqüências para o ciclo hidrológico da região (*Rosenfeld, 1999 e 2000*).

Outro resultado importante alcançado com o uso do modelo consiste no impacto das emissões de monoterpenos sobre as concentrações de CCN (**Figura 3.21**). Mudanças nas emissões naturais de monoterpenos provocam alterações nas propriedades físico-químicas dos aerossóis, pelo processo de conversão gás-partícula. Os resultados obtidos sugerem que a eficiência de ativação de CCN é alterada pela porcentagem relativa de massa de aerossóis orgânicos.

A concordância entre os valores modelados para a produção de CCN e os valores medidos por *Roberts et al., 2001a* não é razoável. Entretanto, as técnicas disponíveis para a medida de concentração de CCN apresentam dificuldades que podem induzir a erros sistemáticos importantes. Além disso, o modelo traz uma descrição simplificada da teoria de ativação de CCN, desconsiderando o efeito das partículas orgânicas sobre a tensão superficial das gotículas (*Facchini et al., 1999*), e a variação das propriedades higroscópicas do aerossol com o seu tamanho.

4 – Conclusões

O modelo MAPS mostrou-se uma ferramenta adequada para o estudo de processos dinâmicos de aerossóis, entre os quais a conversão gás-partícula e a ativação de núcleos de condensação de nuvens. O modelo simula corretamente a produção de partículas orgânicas a partir da oxidação de monoterpenos, já que o cálculo do ganho de aerossóis concorda dentro de uma incerteza de 15% com os valores medidos por meio de experimentos de câmara.

O mecanismo fotoquímico SAPRC-97, acoplado ao modelo MAPS, não reproduziu corretamente a dinâmica dos processos que envolvem a produção de radicais e espécies oxidantes na Amazônia. As falhas podem estar relacionadas a baixas concentrações de fundo, características de áreas remotas e de baixa influência antropogênica. Os modelos fotoquímicos disponíveis atualmente são mais adequados à descrição de regiões impactadas por altas concentrações de poluentes, de acordo com *Dodge, 2000.*

Na questão do modelamento de CCN, resultados importantes foram obtidos, evidenciando o papel das espécies orgânicas nos processos de formação de nuvens na Amazônia. A curva de produção de CCN modelada para a estação chuvosa superestima o número de gotículas ativadas, em comparação aos valores experimentais medidos em Balbina, Amazonas (*Roberts et al., 2001a*). Porém, há que se admitir que as técnicas de medida de concentração de CCN possuem ainda grandes incertezas, e podem conter erros sistemáticos importantes. Partindo de uma população de aerossóis constituída majoritariamente de compostos orgânicos, o modelo prevê a ativação de 90% do material particulado à supersaturação de 0.5%, mostrando que as partículas orgânicas podem atuar como núcleos de condensação de nuvens de maneira eficiente. Foram observadas importantes diferenças entre as estações seca e chuvosa, no que concerne aos processos de formação de nuvens. O número de gotículas produzidas a partir dos aerossóis de queimada é superior em relação às gotículas provenientes de aerossóis naturais. As simulações indicam que os aerossóis característicos da estação seca levam à produção de 250 gotículas por cm^3 à supersaturação de 0.15%. Em contrapartida, a concentração de partículas ativadas durante a estação chuvosa alcança somente 100 gotículas por cm^3, sob

condições de umidade similares. O acréscimo do número de CCN traz como conseqüência a formação de gotas menores, aumentando da meia vida atmosférica, e afetando a eficiência de precipitação das nuvens, de acordo com *Rosenfeld, 2000*.

O modelo MAPS sugere que o processo de conversão gás-partícula pode modificar propriedades físicas e químicas do aerossol da Amazônia. A formação de partículas orgânicas a partir da oxidação de monoterpenos causa um aumento de até 13% na massa total dos aerossóis, de acordo com as simulações. Modificando a magnitude das emissões de monoterpenos, o modelo calcula diferentes concentrações finais de aerossóis orgânicos secundários para os ambientes de floresta e pastagem. O modelo sugere que a eficiência de ativação de CCN é alterada pela porcentagem relativa de massa de aerossóis orgânicos, prevendo uma produção de gotículas mais eficaz para o ambiente de floresta.

Fica evidente que a ação antropogênica na Amazônia, tanto através das queimadas de grandes proporções, quanto através da mudança de uso do solo, influencia os mecanismos básicos de funcionamento natural do ecossistema. Alterações nas características físicas e químicas dos aerossóis podem trazer efeitos importantes para os processos de formação de nuvens, e, conseqüentemente, para a taxa de precipitação e balanço radiativo.

Por ser um modelo tipo caixa, o MAPS traz uma descrição bastante simplista da atmosfera, desconsiderando fenômenos meteorológicos de transporte horizontal e vertical. Esta limitação impede o modelamento das interações entre regiões perturbadas e não perturbadas da Amazônia, e impede a avaliação da importância dos processos meteorológicos em relação aos processos físico-químicos de aerossóis e gases traços. Porém, o modelo MAPS possui a vantagem de incluir detalhadamente a dinâmica dos processos físico-químicos na atmosfera, que ocorrem em escalas temporais geralmente inferiores aos fenômenos de transporte. Uma alternativa interessante seria utilizar um modelo tipo coluna, que incluiria tanto os fenômenos microfísicos quanto o transporte vertical, aprimorando a descrição dos processos atmosféricos.

Apêndice I: Dedução da equação de Köhler

Consideremos um sistema composto por uma gotícula de solução aquosa de diâmetro D_p e o ar úmido. Se o sistema estiver em equilíbrio, o potencial químico relativo à fase aquosa (μ_w) deve ser igual ao potencial químico da fase de vapor (μ_v):

$$\mu_v = \mu_w \qquad \text{(AI-1)}$$

O potencial químico de uma substância na fase k é dado por:

$$\mu_k(p_k, T, a_k) = \mu_{k,o}(p_k, T) + RT \ln a_k \qquad \text{(AI-2)},$$

onde $\mu_{k,0}$ é o potencial químico da substância pura à pressão p_k e temperatura T, R é a constante universal dos gases, e a_k representa a atividade da substância na fase k, fator que considera a não idealidade da solução. Tomando o diferencial da expressão AI-1 dividida por T, e utilizando a equação AI-2, obtemos:

$$d\left(\frac{\mu_{v,o}}{T}\right) + Rd\ln a_v = d\left(\frac{\mu_{w,o}}{T}\right) + Rd\ln a_w$$

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu_{v,o} - \mu_{w,o}}{T}\right)dT + \frac{\partial}{\partial p_v}\left(\frac{\mu_{v,o}}{T}\right)dp_v - \frac{\partial}{\partial p_w}\left(\frac{\mu_{w,o}}{T}\right)dp_w + Rd\ln\left(\frac{a_v}{a_w}\right) = 0 \qquad \text{(AI-3)},$$

onde p_v é a pressão de vapor d'água sob uma interface plana, e p_w é a pressão de vapor d'água de uma gotícula.

A partir do diferencial da energia livre de Gibbs do sistema (*Callen, 1985*), $dG = -SdT + Vdp + \sum_k \mu_k dn_k$, sabemos que:

$$\left(\frac{\partial \mu_k}{\partial p_k}\right)_{T,n} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_k}\right)_{T,p,n} = v_k$$

onde v_k é o volume molar da fase k. Substituindo em AI-3, vem:

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu_{v,0} - \mu_{w,0}}{T}\right)dT + \frac{v_v}{T}dp_v - \frac{v_w}{T}dp_w + Rd\ln\left(\frac{a_v}{a_w}\right) = 0 \qquad \text{(AI-4)}.$$

O efeito da curvatura sobre a pressão de vapor d'água na gota (p_w) é dado pela equação de Kelvin:

$$\ln\left(\frac{p_w}{p_v}\right) = \frac{4\sigma v_w}{RTD_p} \qquad \text{(AI-5)},$$

onde σ representa a tensão superficial da gota, isto é, a energia necessária para fazer

evaporar uma molécula, vencendo as forças atrativas das moléculas vizinhas. Tomando a derivada total da equação de Kelvin, e considerando que o sistema está em equilíbrio mecânico ($p_v = p_w$), obtemos:

$$dp_w = dp_v + d\left(\frac{4\sigma}{D_p}\right) \qquad \text{(AI-6).}$$

Substituindo em AI-4, vem:

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu_{v,0} - \mu_{w,0}}{T}\right)dT + \frac{v_v - v_w}{T}dp_v - \frac{4v_w}{T}d\left(\frac{\sigma}{D_p}\right) + Rd\ln\left(\frac{a_v}{a_w}\right) = 0 \qquad \text{(AI-7),}$$

A equação acima descreve a condição geral de equilíbrio de uma solução aquosa separada do meio externo através de uma interface curva de diâmetro D_p.

Vamos determinar agora a dependência da pressão de vapor d'água (e) com o diâmetro da gota (D_p). Considerando constantes a temperatura (T) e a pressão total do ar (p), a equação AI-7 reduz-se a:

$$-\frac{4v_w}{T}d\left(\frac{\sigma}{D_p}\right) + Rd\ln\left(\frac{a_v}{a_w}\right) = 0 \qquad \text{(AI-8).}$$

Supondo que o ar que envolve a gota comporta-se como um gás ideal, a atividade do vapor d'água (a_v) é:

$$a_v = x_v = \frac{e}{p} \qquad \text{(AI-9).}$$

Substituindo AI-9 em AI-8, vem:

$$-\frac{4v_w}{T}d\left(\frac{\sigma}{D_p}\right) + Rd\ln\left(\frac{e}{pa_w}\right) = 0$$

$$d\ln e = \frac{4v_w}{RT}d\left(\frac{\sigma}{D_p}\right) + d\ln p + d\ln a_w$$

Como a pressão total do ar (p) é constante, temos

$$d\ln e = \frac{4v_w}{RT}d\left(\frac{\sigma}{D_p}\right) + d\ln a_w \qquad \text{(AI-10).}$$

Integrando e, D_p, a_w até $e = e_{sat}$, $D_p \rightarrow$

$$\int_{e}^{esat} d\ln e' = \frac{4v_w}{RT}\int_{Dp}^{\infty} d\left(\frac{\sigma}{D'_p}\right) + \int_{aw}^{1} d\ln a'_w$$

$$\ln\left(\frac{e_{sat}}{e}\right) = -\frac{4v_w\sigma}{RTD_p} - \ln a_w \qquad \text{(AI-11).}$$

$$\frac{e}{e_{sat}} = a_w \exp\left(\frac{4M_w\sigma}{RT\rho_w D_p}\right)$$

Para uma solução aquosa composta por diversos sais totalmente dissolvidos, a atividade da água (a_w) pode ser escrita como:

$$\ln a_w = -\frac{\nu n_s M_w}{(\pi D_p^3/6)\rho_w} \qquad \text{(AI-12),}$$

onde ν é o número de íons dissociados, n_s é a fração molar do soluto, M_w a massa molar da água, e ρ_w a densidade da água. Substituindo AI-12 em AI-11, obtemos a equação de Köhler:

$$\frac{e}{e_{sat}} = \exp\left[\frac{A}{D_p} - \frac{B}{D_p^3}\right] \qquad \text{(AI-13),}$$

onde $A = \frac{4M_w\sigma}{RT\rho_w}$ é o chamado termo de curvatura, e $B = \frac{6\nu n_s M_w}{\pi\rho_w}$ é o chamado termo do soluto.

Apêndice II – Medidas de propriedades físicas e químicas de aerossóis e núcleos de condensação de nuvens na Amazônia

As informações experimentais que alimentaram o modelo MAPS foram coletadas como parte do Projeto LBA - Experimento de Grande Escala da Biosfera-Atmosfera da Amazônia. O planejamento experimental combina observações de longo prazo à superfície e medições intensivas em campanhas, tanto no solo quanto em aviões instrumentados. A extensa base de informações do projeto LBA contém medidas de aerossóis e gases traços para diversas regiões da Amazônia, com diferentes tipos de uso do solo, e ao longo de ambas as estações seca e chuvosa (**Tabela AII-1**).

Experimento	**SCAR-B**	**CLAIRE-98**	**EUSTACH**	**SANTARÉM 2000**
Local	Vôos sobre diversas localidades na Amazônia	Balbina, Amazonas	Fazenda Nossa Senhora, Rondônia	Floresta Nacional do Tapajós, Pará
Período	ago/set 1995	mar/abr 1998	set/out 1999 fev 2002	fev/mar 2000
Medidas	Aerossóis, Gases Traços	Aerossóis, Gases Traços, VOCs	Aerossóis, Gases Traços, VOCs	Gases Traços
Referências	*Kaufman et al. , 1998*	*Andreae et al., 2001;* *Formenti et al., 2001*	*Artaxo et al., 2002b* *Gatti et al., 2002*	*Gatti et al., 2002*

Tabela AII-1: As informações experimentais utilizadas pelo modelo MAPS foram coletadas ao longo dos experimentos SCAR-B, CLAIRE-98, EUSTACH e SANTARÉM-2000, como parte integrante do projeto LBA.

O material particulado foi coletado com a utilização do chamado Amostrador de Particulado Fino e Grosso (AFG), com o qual determina-se a concentração de aerossóis em duas faixas de tamanho. A composição elementar das partículas foi obtida pela análise PIXE (*Particle Induced X Ray Emission*) e da análise gravimétrica dos filtros. A

partir da concentração elementar é possível identificar as principais fontes de poluentes da região amostrada por meio de análises estatísticas (*Echalar et al., 1998, Artaxo et al., 1999, 1988, Artaxo e Orsini, 1987*). O impactador em cascata inercial MOUDI (*Micro Orifice Uniform Deposit Impactor*) foi utilizado para medir a concentração de partículas em 10 intervalos de tamanho, desde 0.05 até 10 μm de diâmetro. Por meio da análise gravimétrica dos filtros foi possível determinar a distribuição de concentração de massa por intervalo de tamanho. O número total de partículas da moda fina com diâmetros maiores que 10 nm foi medido com o contador CPC (*Condensation Particle Counter*). A distribuição de tamanho de partículas sub-micrométricas, importantes no processo de formação de gotículas de nuvens, foi medida pelo instrumento DMPS (*Differential Mobility Particle Sizer*) (*Zhou et al., 2002*). O aparelho mede o número de partículas por centímetro cúbico, cujos diâmetros estão entre 3 e 850nm, em 36 canais. Para medir a concentração de núcleos de condensação de nuvens foi utilizado um contador de difusão por gradiente de temperatura. Uma descrição detalhada dos métodos empregados na coleta e análise de aerossóis pode ser obtida em *Artaxo, 2002a*.

Dentre os gases traços, foram medidas as concentrações de O_3, NO, NO_2, e CO por meio de monitores de alta resolução temporal (5 minutos) (*Gatti et al., 2002, Cordova et al., 2002*). As concentrações de compostos orgânicos voláteis foram medidas com a utilização de cartuchos preenchidos com material absorvente de VOCs. As amostras foram analisadas por cromatografia gasosa, sendo ionizadas e dissociadas. A quantificação e qualificação das espécies químicas foram obtidas através da detecção da intensidade e freqüência das linhas de decaimento atômico (*Kesselmeier et al., 2001; Greenberg et al., 1999*).

São descritos a seguir técnicas e princípios de funcionamento dos instrumentos utilizados para as medidas de propriedades de partículas de aerossol.

AII.1 - Amostrador de Particulado Fino e Grosso (AFG)

O Amostrador de Particulado Fino e Grosso coleta partículas de aerossóis em dois intervalos de tamanho. A fração grossa (MPG) é composta por partículas cujos diâmetros excedem o valor de 2 μm. O *inlet* do instrumento permite a entrada de partículas de até 10 μm de diâmetro, de modo que o MPG medido consiste de partículas na faixa

$2<D_p<10\mu m$. A fração fina (MPF) é constituída pelas partículas de diâmetros inferiores a 2.0 μm. O material particulado é coletado por impactação inercial, em dois filtros de policarbonatos da *Nuclepore* dispostos em série (**Figura AII-1**). O primeiro estágio retém as partículas da fração grossa com a utilização de um filtro grosso com poros de 8μm de diâmetro. As partículas da fração fina são retidas no segundo estágio, por meio de um filtro com poros de 0.4μm de diâmetro. Ambos os filtros possuem 47 mm de diâmetro (*Artaxo, 2002a*). A massa dos aerossóis coletados nos filtros do AFG é determinada através da análise gravimétrica, cujo princípio resume-se a medir a massa do filtro antes e após a amostragem, em balança analítica de alta precisão e sensibilidade. A diferença entre as massas é devida ao material depositado nos filtros. Conhecendo-se o volume de ar amostrado, pode-se determinar a concentração do particulado coletado nas frações fina e grossa correspondentes a cada filtro *(Hopke et al., 1997)*.

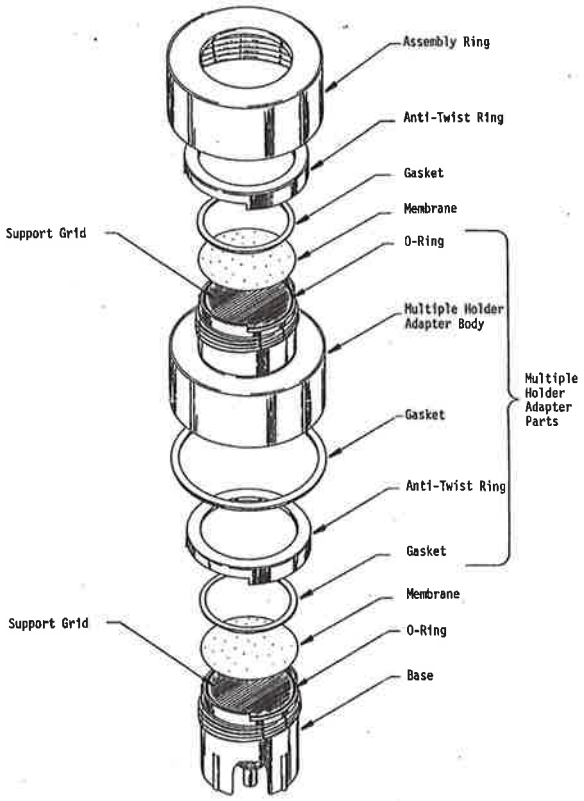


Figura AII-1: Esquema do amostrador de particulado fino e grosso (AFG), que coleta partículas de aerossóis em dois intervalos de tamanho. A fração grossa (MPG) consiste de partículas na faixa $2<D_p<10\mu m$. A fração fina (MPF) é constituída pelas partículas de diâmetros inferiores a 2.0 μm.

AII.2 – Análise Elementar por Emissão de Raios-X Induzida por Partículas (PIXE)

O PIXE – *Particle Induced X Ray Emission* (*Johansson e Campbell, 1988, Artaxo e Orsini, 1987*) é um método analítico que se baseia na emissão induzida de raios-X por prótons de alta energia para identificar e quantificar a concentração de elementos químicos presentes nas amostras de aerossóis. O princípio de funcionamento está ilustrado na **Figura AII-2**. Um feixe de prótons incide na amostra de aerossóis, excitando elétrons das camadas internas dos átomos. Quando estes retornam às camadas originais, ocorre a emissão de raios-X, cujas energias são características individuais dos átomos. As emissões de raios-X são medidas por dois detectores de Si(Li), um ajustado para a detecção de baixas energias, e outro para a detecção energias mais elevadas. Com base nos espectros de raios-X, medidos por ambos os detectores de alta e baixa energias, pode-se identificar e quantificar a concentração dos elementos químicos presentes na amostra (*Maenhaut et al., 1996, 2002, Artaxo et al., 1988, 1999*).

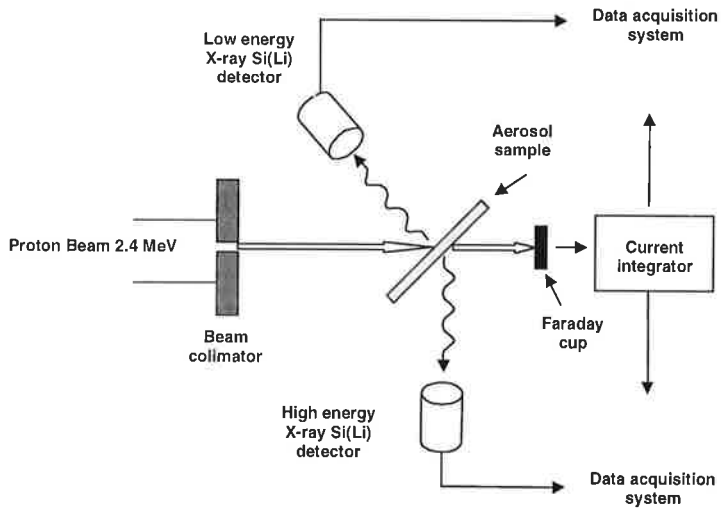


Figura AII-2: Princípio de funcionamento da análise PIXE – *Particle Induced X Ray Emission (Johansson e Campbell, 1988)*.

AII.3 – Impactador em Cascata - MOUDI

O MOUDI – *Micro Orifice Uniform Deposit Impactor* é um impactador inercial em cascata com deposição uniforme (*Castanho, 1999*). O instrumento possibilita a separação física das partículas em vários intervalos de tamanho. Na configuração do impactador MOUDI utilizado neste trabalho, foram utilizados 10 estágios

correspondentes aos seguintes diâmetros de corte: 10, 5.6, 3.2, 1.8, 1.0, 0.56, 0.32, 0.18, 0.1 e 0.056 μm. Para cada fração de tamanho foi realizada uma análise gravimétrica, com o objetivo de obter a distribuição de massa do material particulado coletado. A medida da refletância de cada filtro permite a medida da distribuição de tamanho de partículas de carbono grafítico (*Artaxo, 2002a*).

AII.4 – Contador de Partículas Condensadas - CPC

O contador CPC (*Condensation Particle Counter*) mede o número total de partículas com diâmetros aerodinâmicos maiores que 10 nm. A medida óptica de partículas sub micrométricas é difícil de ser realizada, já que os diâmetros podem ser menores do que o comprimento de onda da luz utilizada. Para contornar esta questão, a amostra passa por uma câmara saturada com vapor de álcool, que condensa sobre as partículas independentemente da composição química. Dessa maneira, são geradas partículas grandes o suficiente para serem medidas pela técnica de espalhamento de luz (**Figura AII-3**).

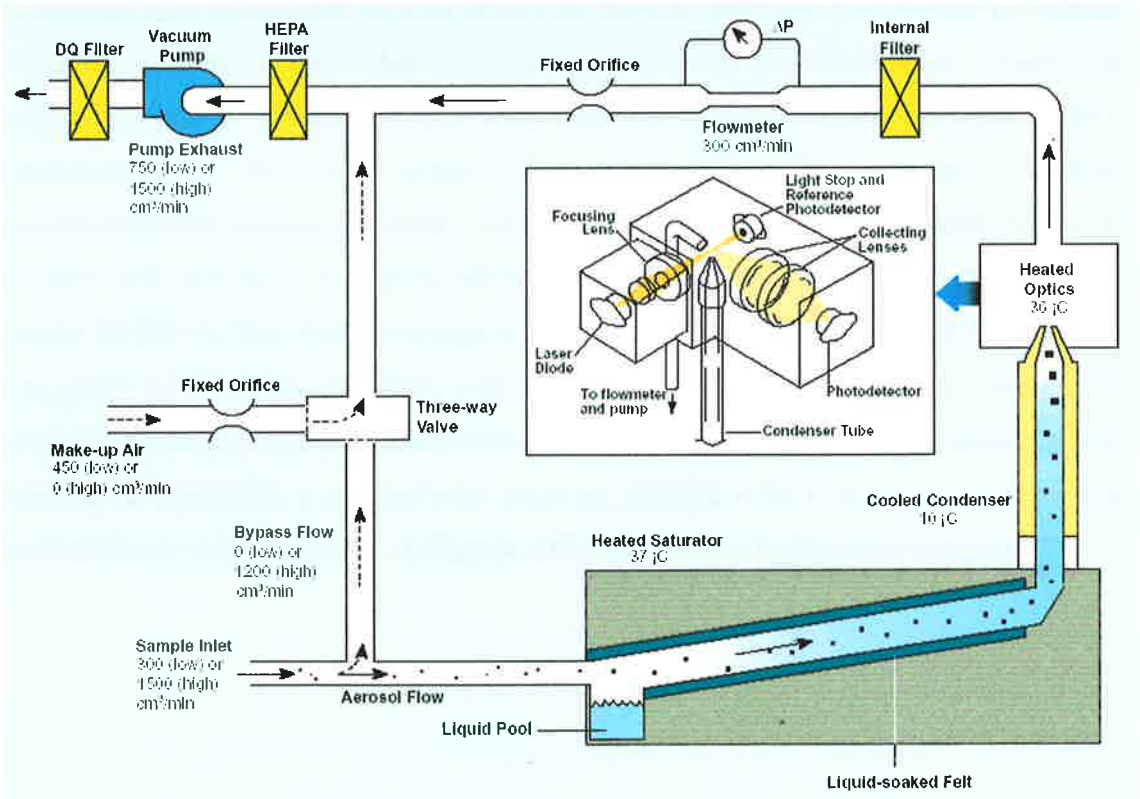


Figura AII-3 – Sistema de CPC da TSI para a determinação do número total de partículas de aerossóis maiores que 10 nm.

AII.5 – Contador de Partículas Sub–micrométricas - DMPS

O instrumento DMPS (*Differential Mobility Particle Sizer*) mede a distribuição de tamanho de partículas ultrafinas, cujos diâmetros estão entre 3 e 850 nm, em 36 canais. O aparelho consiste de um analisador de mobilidade elétrica (DMA - *Differential Mobility Analyzer*), capaz de selecionar partículas de uma determinada faixa de tamanho, acoplado a um contador CPC, já descrito na seção anterior.

Primeiramente, a amostra de aerossol passa por um neutralizador bipolar, levando à formação de íons positivos e negativos. Em seguida, as partículas neutras e as carregadas entram no DMA, o qual separa-as conforme a mobilidade elétrica. O DMA contém um cilindro interno carregado negativamente, de modo que as partículas de carga negativa são repelidas e depositadas na parede do instrumento. As partículas neutras são levadas pelo fluxo de ar. Aquelas de carga positiva movem-se rapidamente em direção ao cilindro. As partículas que possuem a trajetória correta para sair do DMA são aquelas que apresentam uma mobilidade elétrica dentro do estreito intervalo determinado pela carga do cilindro interno. A mobilidade elétrica é inversamente proporcional ao tamanho da partícula. Depois de sair do DMA, as partículas entram num contador CPC, que mede a concentração de aerossóis naquela determinada faixa de tamanho. Variando exponencialmente a carga do cilindro interno, é possível medir a completa distribuição de tamanho com acurácia. A **Figura AII-4** apresenta o modo de operação completo do sistema DMPS da TSI. Neste esquema, o funcionamento interno do sistema é detalhado, bem como as conexões do DMA com o sistema interno de fluxo de ar limpo e de aerossóis. O sistema CPC (Condensation Particle Counter) é utilizado somente como contador de partículas e um software especial controla todo o sistema e apresenta a distribuição de tamanho obtida. A **Figura AII-5** apresenta o instrumento completo.

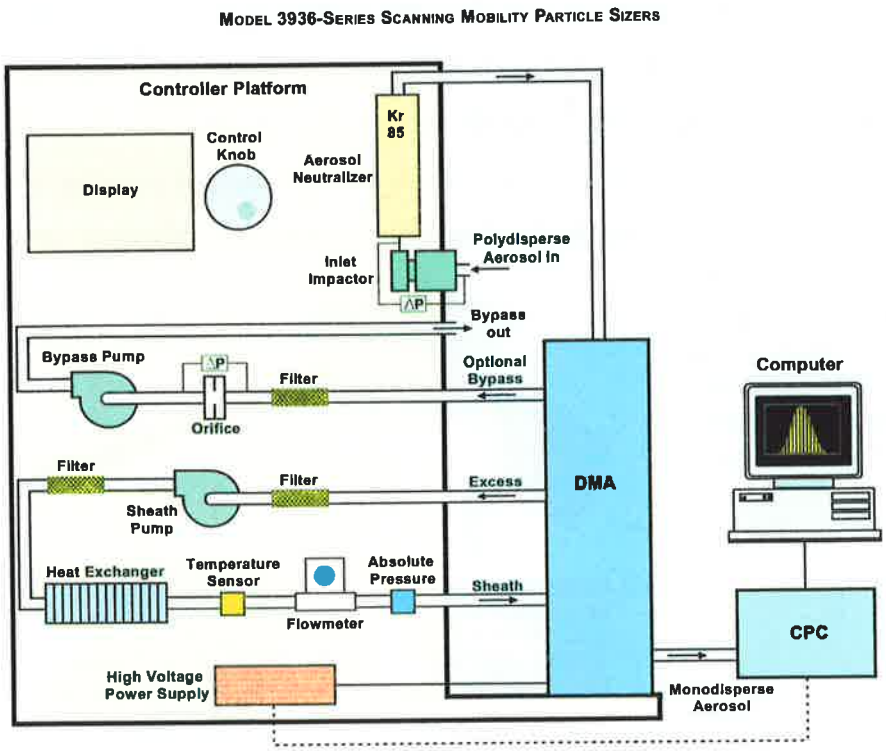


Figura AII-4: Modo de operação completa do sistema DMPS da TSI. Neste esquema, o funcionamento interno do sistema é detalhado, bem como as conexões do DMA com o sistema interno de fluxo de ar limpo e de aerossóis.

Figura AII-5: Sistema DMPS da TSI, para medida de distribuição de tamanho na faixa de medida de 10 a 800 nanômetros.

AII.6 – Contador de núcleos de condensação de nuvens

O contador de CCN utilizado baseia-se na técnica de difusão térmica por gradiente (*Lala e Jiusto, 1977*). O aparelho consiste numa câmara formada por duas placas paralelas horizontais, umidificadas e mantidas em temperaturas diferentes (**Figura AII-6**). As partículas situadas no interior da câmara são expostas a uma supersaturação controlada pela temperatura das placas. Um fotodiodo laser é acoplado à câmara, e

ilumina as partículas ativadas (CCN). O espalhamento de luz pelas gotículas é fotografado por uma câmera digital a cada segundo, ao longo de todo o ciclo de variação da supersaturação. A concentração de CCN em função da supersaturação é calculada por um *software* de imagens, que automaticamente determina o número de gotículas ativadas. Uma descrição completa do instrumento pode ser obtida em *Roberts, 2001b*.

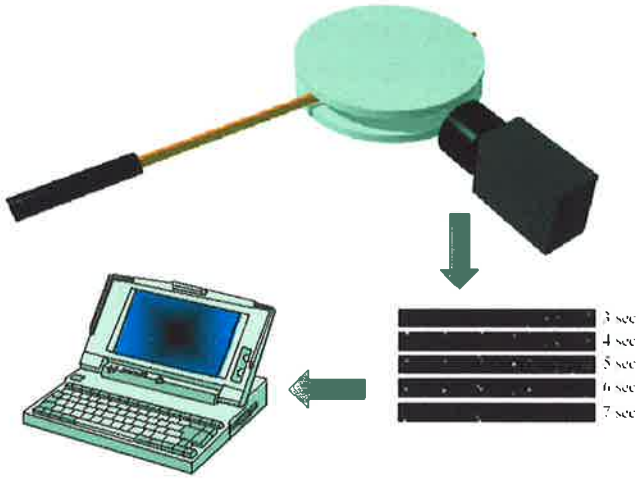


Figura AII-6: Esquema simplificado do contador de CCN por gradiente de temperatura. As partículas de aerossóis são submetidas à uma supersaturação, e após crescimento, são contadas em uma câmara (*Roberts, 2001a, 2001b*).

5 – Referências bibliográficas

Andreae, M.O., Soot carbon and excess fine potassium: Long-range transport of combustion derived aerosols, *Science*, 220, 1148-1151, 1983.

Andreae, M. O., and P. J. Crutzen, Atmospheric aerosols: biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry, *Science*, 276, 1052-1058, 1997.

Andreae, M.O., P. Artaxo, H. Fischer, S.R. Freitas, et al., Transport of biomass burning smoke to the upper troposphere by deep convection in the equatorial region. *Geophysical Research Letters*, 28, 6, 951-954, 2001.

Andreae, M. O. et al, Biogeochemical cycling of carbon, water, energy, trace gases and aerosols in Amazonia: The LBA-EUSTACH experiments. Em impressão em *Journal of Geophysical Research*, Julho de 2002.

Andrade, M.F., Identificação de Fontes de Matéria particulada do aerossol atmosférico de São Paulo, *Dissertação de Doutorado pelo Instituto de Física da Universidade de São Paulo*, 1993.

Artaxo, P., Orsini C. *PIXE and receptor models applied to remote aerosol source apportionment in Brazil.* Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B22, p.259-263, 1987.

Artaxo, P.; Storms, H.; Bruynseels, F.; Van Grieken, R.; Maenhaut, W. - "Composition and sources of aerosols from the Amazon Basin - *Journal of Geophysical Research*, 93, 1605-1615, 1988.

Artaxo, P.; Maenhaut, W.; Storms, H.; Van Grieken, R.; "Aerosol characteristics and sources for the Amazon basin during the wet season", *Journal of Geophysical Research*, 95, D10, 16971-16985, 1990.

Artaxo, P., F. Gerab, M. A. Yamasoe, J. V. Martins, Fine Mode Aerosol Composition in Three Long Term Atmospheric Monitoring Sampling Stations in the Amazon Basin. *Journal of Geophysical Research*, 99, D11, Pages 22857-22868, 1994.

Artaxo, P. e Hansson, H-C, Size distribution of biogenic aerosol particles from the Amazon Basin, *Atmospheric Environment*, 29(3), 393-402, 1995.

Artaxo, P., M.O. Andeae, S. Wofsy, P. Crutzen, M. Keller, The Atmospheric Chemistry Component of the LBA experiment. Capítulo do "Integrated Science Plan of the LBA – Large Escale Biosphere-Atmosphere Experiment in Amazonia. Publicado pelo CPTEC/INPE, Abril de 1997.

Artaxo, P., E. T. Fernandes, J. V. Martins, M. A. Yamasoe, P. V. Hobbs, W. Maenhaut, K. M. Longo, A. Castanho. Large Scale Aerosol Source Apportionment in Amazonia. *Journal of Geophysical Research*, 103, D24, 31837-31848, 1998.

Artaxo, P., A. D. Castanho, M. A. Yamasoe, J. V. Martins, K. M. Longo, Analysis of atmospheric aerosols by PIXE: the importance of real time and complementary measurements. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 150, 312-321, 1999.

Artaxo, P., The atmospheric component of biogeochemical cycles in the Amazon basin, In: The biogeochemistry of the Amazon basin. Editado por Michael E. McClain, Reynaldo Victória, Jeffrey E. Richey. Oxford University Press, 42-52, 2001a.

Artaxo, P., Meinrat O. Andreae, Alex Guenther, Daniel Rosenfeld, LBA Atmospheric Chemistry: Unveiling the lively interactions between the biosphere and the Amazonian atmosphere. IGBP

Global Change Newsletter LBA Special Issue, 12-15, 2001b.

Artaxo, P., Aerosol sampling and analysis, in: Environmental Monitoring Handbook, Edited by Alex Guenther, McGraw-Hill, New York, USA, ISBN: 0-07-135176-0, 2002a.

Artaxo, P., Martins,J.V., Yamasoe,M.A., Procópio, A.S., Pauliquevis, T.M., Andreae, M.O., Guyon, P., Gatti, L.V., Cordova, A.M., Physical and chemical properties of aerosols in the wet and dry season in Rondônia, Amazonia, *Journal of Geophysical Research*, em impressão, 2002b.

Atkinson, R., Atmospheric Chemistry of VOCs and NO_x, *Atmospheric Environment*, 34, 2063-2101, 2000.

Bond, D.W., S.Steiger, R.Zhang, X.Tie, R.E.Orville, The importance of Nox production by lightning in the tropics, *Atmospheric Environment*, 36, 1509-1519, 2002.

Callen, H.B., Thermodynamics and an introduction to thermostatistics, *John Wiley & Sons Inc.*, 1985.

Carter, W.P.L., A Detailed Mechanism for the Gas-Phase Atmospheric Reactions of Organic Compounds, *Atmospheric Environment*, 24A(3), pp. 481-518, 1990.

Castanho, A.D.A., A determinação quantitativa de fontes de material particulado na atmosfera da cidade de São Paulo, *Dissertação de Mestrado pelo Instituto de Física da Universidade de São Paulo*, 1999.

Chameides, W.L., Fehsenfeld, F., Rodgers, M.O., Cardelino, C., Martinez, J., Parrish, D., Lonneman, W., Lawson, D.R., Rasmussen, R.A., Zimmerman, P., Greenberg, J., Middleton, P. e Wand, T., Ozone precursor relationships in the ambient troposphere, *Journal of Geophysical Research*, 97, 6037-6055, 1992.

Charlson, R.J., Seinfels, J.H., Nenes, A., Kumala, M., Laaksonen, A., Facchini, M.C., Reshaping the teory of cloud formation, *Science*, 292, 2025-2026, 2001.

Chock, D.P. e Dunker, A.M., A comparision of numerical methods for solving the advection equation, *Atmospheric Environment*, 17, pp. 11-24, 1983.

Chock, D.P., A comparision of numerical methods for solving the advection equation – II, *Atmospheric Environment*, 19, pp. 571-586, 1985.

Cordova., A.M., L.V.Gatti, A.Yamazaki, P.Artaxo, D.Fitzjarrald e W.Munger, *Ozone continuous measurements in the Amazon*, trabalho apresentado na Segunda Conferência Científica Internacional do LBA, 2002.

Crutzen, P.J., Williams, J., Poschl, U., Hoor, P., Fischer, H., Warneke, C., Holzinger, R., Hansel, A., Lindinger, W., Scheeren, B., Lelieveld, J., *High spatial and temporal resolution measurements of primary organics and their oxidation products over the tropical forests of Surinam*, Atmospheric Environment, 34, 1161-1165, 2000.

Cruz, C.N. e Pandis, S.N., A study of the ability of pure secondary organic aerosol to act as cloud condensation nuclei, *Atm. Env.*, 31(15), 2205-2214, 1997.

Dodge, M.C., Chemical oxidant mechanisms for air quality · modeling: critical review, *Atmospheric Environment*, 34, 2103-2130, 2000.

Echalar, F., Artaxo, P., F. Gerab, M. A. Yamasoe, J. V. Martins, K. M. Longo, W. Maenhaut, B. N. Holben, Aerosol composition and variability in the Amazon basin. *Journal of Geophysical Research*, 103, D24, 31849-31866, 1998.

Eldering, A. et al., Hydrochloric acid: a regional perspective on concentrations and formation in the atmosphere of southern California, *Atmospheric Environment*, 25A, pp. 2091-2102, 1991.

Facchini, M.C., Mircea, M., Fuzzi, S., and Charlson, R.J., Cloud albedo enhancement by surface-active organic solutes in growing droplets, *Nature*, 401, 257-259, 1999.

Facchini, M.C., Clouds, Atmospheric chemistry and climate, *IGAC Newsletter*, 26, 2002.

Feingold, G., Remer, L.A., Ramaprasad, J. e Kaufman, Y.J., Analysis of smoke impact on clouds in Brazilian biomass burning regions: an extension of Twomey's approach, *J. Geophys. Res.*, 106(D19), 22907-22922, 2001.

Freitas, S.R., K. M. Longo, M. A. F. Silva Dias, P. Artaxo, Numerical modelling of air mass trajectories from the biomass burning areas of the Amazon basin. *Annais da Academia Brasileira de Ciências*, 68, pag. 193-206. 1997.

Formenti, P., Andreae, M.O., Lange, L., Roberts, G.C., Cafmeyer, J., Rajta, I., Maenhaut, W., Holben, B.N., Artaxo, P. e Lelieveld, J., Saharan dust in Brazil and Suriname during the Large-Scale Biosphere-Atmosphere Experiment in Amazonia (LBA) – Cooperative LBA Regional Experiment (CLAIRE) in March 1998, *Journal of Geophysical Research*, 106(D14), 14919-14934, 2001.

Gatti, L.V., Trostdorf, C.R., Cordova, A.M., Yamazaki, A., Aquino, C.A.B., Bonelli, N., Martins, W.C. e Guenther, A., *Continuous Measurements of Fluxes of Biogenic VOCs in the Amazon Basin*, trabalho apresentado na Segunda Conferência Científica Internacional do LBA, 2002.

Graedel, T.E. e Crutzen, P.J., Atmospheric Change – an Earth System Perspective, p.314, AT&T, 1993.

Greenberg, J.P., A.B. Guenther, S. Madronich, W. Baugh, P. Ginoux, Druilhet, A., Delmas, R. e Delon, C., Biogenic volatile organic compounds for the Regional Sources and Sinks of Oxidants (EXPRESSO) biomass burnig season, *J. Geophys. Res.*, 104(D23), 30659-30671, 1999.

Griffin, R.J., Cocker III, D.R., Flagan, R.C. e Seinfeld, J.H., Organic aerosol formation from the oxidation of biogenic hydrocarbons, *J.Geophys. Res.*, 104(D3), 3555-3567,1999.

Guenther, A.; Hewitt, C.N., Erickson, D., Fall, R., Geron, C., Graedel, T., Harley, P., Klinger, L., Lerdau, M., McKay, W.A., Pierce, T., Scholes, B., Steinbrecher, R., Tallamraju, R., Taylor, J. e Zimmerman, P.., A global model of natural volatile organic compound emissions, *J. Geophys. Res.*, 100(D5), 8873-8892, 1995.

Haywood, J. e Boucher, O., Estimates of the direct and indirect radiative forcing due to tropospheric aerosols: a review, *Reviews of Geophysics*, 38(4), 513-543, 2000.

Hinds, W.C., *Aerosol Technology*, Wiley, New York, 1999.

Huber-Sannwald, et al., IANABIS, A global change monitoring network for theAmericas, 2002.

IGBP – Global Change Newsletter, Volume 45, Março 2001.

Hoffman T.; Odum, J.R.; Bowman, F.; Collins, D.; Klockow, D.; Flagan, R.C. & Seinfeld, J.H., Formation of Organic Aerosols from the Oxidation of Biogenic Hydrocarbons, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 26, 189-222, 1997.

Hopke, P., K., Xie, Y., Raunema, T., Biegalski, S., Landsberger, S., Maenhaut, W., Artaxo, P., and Cohen, D., Caracterization of the Gent Stacked Filter Unit PM_{10} Sampler, *Aerosol Science and Technology*, 27,.726-735, 1997.

Jacob, D.J.; Wofsy, S. – Photochemistry of Biogenic Emissions Over the Amazon Forest, *J. Geophys. Res.* 93(D2)1477-1486, 1988.

Jacobson, M.Z., *Fundamentals of Atmospheric Modeling*, Cambridge University Press, 1999.

Jacobson, M.C., Hansson, H.C., Noone, K.J.e Charlson, R.J., Organic Atmospheric Aerosols: review and state of the science, *Reviews of Geophysics*, 38(2), 267-294, 2000.

Jaecker-Voirol, A. e Mirabel, P., Heteromolecular nucleation in the sulfuric acid-water system, *Atmospheric Environment*, 23, 2053-2057, 1989.

Johansson, S.A.E. e Campbell, J.L., "PIXE, A novel technique for elemental analysis", *John Wiley & Sons Ltda.*, 1988.

Kaplan, W.A., Wofsy, S.C., Keller, M., Costa, J.M., *Emission of NO and Deposition of O3 in a tropical forest system*, Journal of Geophysical Research, 93(D2), 1389-1395, 1988.

Kaufman, Y.J., Hobbs, P.V., Kirchhoff, V.W.J.H., Artaxo, P., Remer, L.A., Holben, B.N., King, M.D., Ward, D.E., Prins, E.M., Longo, K.M., Mattos, L.F., Nobre, C.A., Spinhirne, J.D., Ji, Q., Thompson, A.M., Gleason, J.F., Christopher, S.A., e Tsay, S.-C., Smoke, Clouds, and Radiation-Brazil (SCAR-B) experiment, *J. Geophys. Res.*, 103(D24), 31783-31808, 1998.

Kerminen, V.M., *Relative roles of secondary sulfate and organics in atmospheric cloud condensation nuclei production*, J. of Geophysical Research, 106 (D15), 17321-17333, 2001.

Kesselmeier, J., U. Kuhn, A. Wolf, M. O. Andreae, P. Ciccioli, E. Brancaleoni, M. Frattoni, A. Guenther, J. Greenberg, P. De Castro Vasconcellos, Telles de Oliva, T. Tavares, P. Artaxo, Atmospheric volatile organic compounds (VOC) at a remote tropical forest site in central Amazonia, *Atmospheric Environment*, 34, 4063-4072, 2000.

Kirkman, G.A., Gut, A., Ammann, C., Gatti, L.V., Cordova, A.M., Moura, M.A.L., Andreae, M.O., Meixner, F.X., Surface exchange of nitric oxide, nitrogen dioxide and ozone at a cattle pasture in Rondonia, Brazil, *Journal of Geophysical Research*, in press, 2002.

Kley, D., Kleinmann, M., Sanderman, H., Krupa, S., Photochemical oxidants: state of the science, *Environmental Pollution*, 100, 19-42,1999.

Köhler, H., The nucleus in and the growth of hygrocopic droplets, *Trans. Faraday Soc.*, 32, 1152-1161, 1936.

Lala, G.G. e Jiusto, J.E., An automatic light scattering CCN counter, *J.Appl.Meteorology*, 16, 413-418, 1977.

Longo, K.M., Estudos de aerossóis e gases traços na atmosfera da bacia Amazônica: influências das circulações regionais e de larga escala, *Dissertação de Doutorado pelo Instituto de Física da Universidade de São Paulo*, 1999a.

Longo, K. M., A. M. Thompson, V. W. J. H. Kirchhoff, L. Remer, S. R. Freitas, M. A. F. Silva Dias, P. Artaxo, W. Hart, J. D. Spinhirne, M. A. Yamasoe, Correlation between smoke and tropospheric ozone concentrations in Cuiabá during Smoke Clouds and radiation – Brazil (SCAR-B). *Journal of Geophysical Research*, 104, D10, 12,113-12,129, 1999b.

Maenhaut, W., G. Koppen, P. Artaxo, Long term atmospheric aerosol study in Cuiabá, Brazil: Multielemental composition, sources, and impact of biomass burning. In: *"Biomass Burning and Global Change"*, editado por Joel Levine, Publicado pela MIT Press, ISBN 0-262-12201, pag. 637-652, 1996.

Maenhaut, W., Maria-Teresa Fernández-Jiménez, Istvan Rajta, Paulo Artaxo, Two-year study of atmospheric aerosols in Alta Floresta, Brazil: Multielemental composition and source apportionment. *Nuclear Instruments and Methods B.* 189, 243-249, 2002.

Martins, J. V., P. Artaxo, C. Liousse, J. S. Reid, P. V. Hobbs, Y. J. Kaufman, Effects of black

carbon content, particle size and mixing on light absorption by aerosol particles from biomass burning in Brazil. *Journal of Geophysical Research*, 103(D24), 32041-32050, 1998a.

Martins, J. V., P. V. Hobbs, R. E. Weiss, P. Artaxo, Morphology and structure of smoke particles from biomass burning in Brazil. *Journal of Geophysical Research*, 103(D24), 32051-32058, 1998b.

Martins, J.V., O efeito de partículas de aerossol de queimadas da Amazônia no balanço radiativo da atmosfera, *Dissertação de Doutorado pelo Instituto de Física da Universidade de São Paulo*, 1999.

Nobre, C. A.; Sellers, P. J.; Shukla, J. Amazonian deforestation and regional climate change, *Journal of Climate*, 4, 957-987, 1991.

Nobre, C., et al., The Large Scale Biosphere-Atmosphere Experiment in Amazonia (LBA). Concise Experimental Plan. INPE, C. Paulista, SP, Brazil, 1996.

Nobre et al., 2001 – The Large Scale Biosphere Atmosphere experiment in Amazonia – Global Change Newsletter, Volume 45, Março 2001.

Novakov, T., e Corrigan, C.E., Cloud condensation nucleus activity of the organic component of biomass smoke particles, *Geophysical Research Letters*, 23, 2141-2144, 1996.

O'Dowd, C.D., Aalto, P., Hämeri, K., Kulmala, M., Hoffmann, T., Atmospheric particles from organic vapours, *Nature*, 416, 407-408, 2002.

Pandis, S.N., Paulson, S.E., Seinfeld, J.H. e Flagan, R.C., Aerosol formation in the photooxidation of isoprene and b-pinene, *Atmospheric Environment*, 25, 997-1008, 1991.

Pandis, S.N., Harley, R.A., Cass, G.R. e Seinfeld, J.H., Secondary Organic Aerosol Formation and Transport, *Atmospheric Environment*, 26A(13), pp. 2269-2282, 1992.

Parayil, G. e Tong. F., Pasture-led to logging-led deforestation in the Brazilian Amazon: The dynamics of socio-environmental change, *Global Environment Change*, 8(1), 63-79, 1998.

Potukuchi, S. e Wexler, A.S., Predicting vapor pressures using neural networks, *Atmospheric Environment*, 31(5), 741-753, 1997

Pruppacher, H.R., e Klett, J.D., *Microphysics of Clouds and Precipitation,* Kluwer Academic Publishers, Boston, 1997.

Pueschel, R.F., Atmospheric Aerosols, *Composition, Chemistry and Climate or the Atmosphere*, Editor: H.B. Singh Van Nostrand Reinhold, New York, pp. 120-175,1995.

Rinne, H.J.I., A.B.Guenther, J.P.Greenberg e P.C. Harley, Isoprene and monoterpene fluxes measured above Amazoniam rainforest and their dependence on light and temperature, *Atmospheric Environment*, 36, 2421-2426, 2002.

Roberts, G.C., Andreae, M.O., Zhou, J. e Artaxo, P., Cloud condensation nuclei in the Amazon Basin: "Marine" conditions over a continent?, *Geophysical Research Letters*, 28 (14), 2807-2810, 2001a.

Roberts, G.C., Cloud Condensation Nuclei in the Amazon Basin: their role in a Tropical Rain Forest, *Tese de doutorado, California Institute of Technology*, 2001b.

Rosenfeld, D., TRMM observed first direct evidence of smoke from forest fires inhibiting rainfall, *Geophys. Res. Lett.*, 26, 3105-3108, 1999.

Rosenfeld, D., Supression of rain and snow by urban and industrial air pollution, *Science*, 287, 1793-1796, 2000.

Seinfeld, J.H. e Pandis, S.N., Atmospheric Chemistry and Physics, *John Wiley & Sons Inc*, 1998.

Shulman, M.L., Jacobson, M.C., Charlson, R.J., Synovec, R.E., Young, T.E., Dissolution behaviour and surface tension effects of organic compounds in nucleating cloud droplets, *Geophys. Res. Lett.*, 23, 277-280, 1996.

Silva Dias, M.A.F., S. Rutledge, P. Kabat, P.L.Silva Dias, C. Nobre, G. Fisch, A.J. Dolman, E. Zipser, M. Garstang, A. Manzi, J. D. Fuentes, H. Rocha, J. Marengo, A. Plana-Fattori, L. Sá, R. Alvalá, M. O. Andreae, P. Artaxo, R. Gielow, L. V. Gatti. , Clouds and rain processes in a biosphere atmosphere interaction context in the Amazon Region, Em impressão em *Journal of Geophysical Research*, Julho de 2002.

Stull, R.B., *An introduction to boundary layer meteorology*, Kluwer Academic Publishers, 1988.

Talbot, R.W., M.O. Andreae, H. Berresheim, P. Artaxo, M. Garstang, R.C. Harriss, K.M. Beecher e S.M. Li, 'Aerosol chemistry during the wet season in central Amazonia: the influence of long-range transport', *Journal of Geophysical Research*, 95D, 16955-16970, 1990.

Turpin, B.J. e Huntzicker, J.J., Secondary formation of organic aerosol in the Los Angeles basin: a descriptive analysis of organic and elemental carbon concentrations, *Atmospheric Environment*, 25A, p. 207-215, 1991.

Virkkula, A., Van Dingenen, R., Raes, F. e Hjorth, J., Hygroscopic properties of aerosol formed by oxidation of limonene, α-pinene and β-pinene, *J. Geophys. Res.*, 104(D3), 3569-3579, 1999.

Wallace, J.M. e Hobbs, P.V., Atmospheric Science – An Introductory Survey, *Academic Press*, San Diego, 1977.

Weingartner, E., Burtscher, H. e Baltensperger, U., Hygroscopic properties of carbon and diesel soot particles, *Atm. Env.*, 31(15), 2311-2327, 1997.

Wesely, M.L., *Parametrization of surface resistances to gaseous dry deposition in regional-scale numerical models*, Atmospheric Environment, 23(6), 1293-1304, 1989.

Wexler, A.S. e Seinfeld, J.H., Second generation inorganic aerosol model, *Atmospheric Environment*, 25A, pp.2731-2748, 1991.

Wexler, A.S., Lurmann, F.W. e Seinfeld, J.H., Modelling Urban and Regional Aerosols - I. Model Development, *Atmospheric Environment*, 28(3), pp.531-546, 1994.

Yamasoe, M. A., P. Artaxo, A. H. Miguel, A. G. Allen, Chemical composition of aerosol particles from direct emissions of biomass burning in the Amazon Basin: water-soluble species and trace elements. *Atmospheric Environment*, 34, 1641-1652, 2000.

Zhang, S.-H., Shaw, M., Seinfeld, J.H., e Flagan, R.C., Photochemical aerosol formation from α-pinene and β-pinene, *Journal of Geophysical Research*, 97, 20717-20729, 1992.

Zhou, J., Erik Swietlicki, Hans Christen Hansson, P. Artaxo, Sub-micrometer aerosol particle size distribution and hygroscopic growth measured in the Amazon rain forest during the wet season, Em impressão *Journal of Geophysical Research*, 2002.