

Universidade de São Paulo
Instituto de Física

Os efeitos de aerossóis emitidos por queimadas na formação de gotas de nuvens e na composição da precipitação na Amazônia

Theotônio Mendes Pauliquevis Júnior
Orientador: Prof. Dr. Paulo Eduardo Artaxo Netto

SBI-IFUSP



305M810T4447

Tese apresentada ao Instituto de Física da
Universidade de São Paulo para obtenção do
Título de Doutor em Ciências.

Banca examinadora:

Prof. Dr. Paulo Eduardo Artaxo Netto (IFUSP)
Prof. Dr. Otaviano Augusto Marcondes Helene (IFUSP)
Prof. Dr. Carlos Augusto Morales Rodriguez (IAG-USP)
Prof^a. Dra. Maria Assunção Faus da Silva Dias (CPTEC-INPE/IAG-USP)
Prof. Dr. Luís Augusto Toledo Machado (CPTEC-INPE)



São Paulo
2005

Prof. Celso Luiz Lima
Presidente da Comissão de Pós-Graduação

def. 18/11/05

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

Pauliquevis Júnior, Theotonio Mendes

Os Efeitos de Aerossóis emitidos por Queimadas na
Formação de Gotas de Nuvens e na Composição da
Precipitação na Amazônia. São Paulo - 2005.

Tese (Doutoramento) - Universidade de São Paulo
Instituto de Física - Depto. de Física Aplicada

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

Unitermos:

1. Química Atmosférica;
2. Aerosol;
3. Meteorologia Ambiental;
4. Química Ambiental.

USP/IF/SBI-090/2005

Aos meus filhos Matheus, Felipe e Lana

À Leocádia e Duílio (*in memoriam*)

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Professor Paulo Artaxo que, além da orientação neste trabalho, mostrou-me uma visão global e integrada dos problemas científicos e ambientais.

Agradeço a Doutora Luciene Lara, pela co-orientação atenciosa e pela disponibilidade e bom humor para resolver as mais variadas questões que surgiram ao longo deste trabalho

Aos Doutores Karla Longo e Saulo Freitas, pelo fornecimento dos resultados do modelo CATT-BRAMS, no qual este trabalho baseia parte de seus resultados

À Jenny Rissler e Anders Vestin, pelas discussões “virtuais” sobre o modelo prognóstico de concentração de Núcleos de Condensação de Nuvens.

Ao fantástico corpo técnico-administrativo do LFA, sempre dispostos a resolver os mais variados pepinos: Alcides, Ana Lúcia, Gilberto, Iracema, Pedro e Tarsis.

Aos colegas do LFA, sempre de bom humor para aguentar minhas tagarelices: Alexandre, Aline, Andréia, Carlos, Lú, Malú, Melina, Paulo Henrique e Sílvia.

À minha sogra Maria, pelo apoio fundamental em casa na fase final deste trabalho.

Á Andréa (Déia), por me hospedar no Crusp na fase final e fundamental deste trabalho

A minha parceira, companheira e paixão, Janete, por enfrentar junto os obstáculos que a vida nos coloca!

Ao Matheus, Felipe e Lana, simplesmente por existirem,

A *mama*, por sempre ter me incentivado a ser o que sou!

A Fapesp, pelo apoio financeiro (processo 00/10677-8)

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo investigar a relação entre produtos de atividades antropogênicas na Amazônia e sua influência no efeito indireto dos aerossóis no clima. Para isso, foi feita uma caracterização físico-química detalhada dos aerossóis naturais e de queimadas na Amazônia e procurou-se compreender como estes diferentes tipos de aerossóis se comportam como Núcleos de Condensação de Nuvens. Foi estudado também a influência dos aerossóis de queimadas na composição química da precipitação e no transporte de nutrientes.

Visando atingir estes objetivos, foram feitas medidas em regiões distintas da Amazônia com relação ao impacto por atividades antropogênicas, principalmente queimadas.

Foi possível observar em várias circunstâncias uma relação entre a composição do material particulado e da precipitação, o que nos permitiu concluir que as emissões antropogênicas influenciam significativamente a composição da precipitação. Foram identificadas as principais componentes que afetam a composição do material particulado em suspensão na Amazônia, e concluímos que o material particulado originado de emissões biogênicas é predominante em regiões preservadas, com pequena contribuição também de poeira de solo e transporte de aerossóis marinhos. Em regiões sob influência de atividades antropogênicas, observou-se que a composição dos aerossóis e da precipitação é afetada mesmo na estação úmida.

No estudo das propriedades físicas e químicas das partículas de aerossol que são relevantes para o seu papel como Núcleos de Condensação de Nuvens, concluiu-se que a distribuição de tamanho é mais importante do que a composição química das partículas, devido ao fato das emissões de novas partículas por queimadas ocorrer predominantemente acima do diâmetro seco de ativação. A composição química só foi importante em valores de supersaturação baixos ($< 0.2\%$), o que significa que esse efeito pode ser importante para nuvens estratiformes, onde o valor máximo de supersaturação é baixo, devido a baixa velocidade de ascensão das parcelas.

A exportação de nutrientes devido ao transporte em larga escala de aerossóis de emissões de queimadas se mostrou particularmente crítica com relação às quantidades de fósforo que estão sendo perdidas irreversivelmente pela floresta amazônica, que foi cerca de 7 vezes maior do que a quantidade repostada por deposição úmida. Essa perda de fósforo pode ser crítica para o ecossistema em longo prazo.

ABSTRACT

The main objective of this study was to investigate the relationship between anthropogenic emissions in the Amazon basin and the indirect aerosol effect on climate. A detailed study of physical and chemical properties of natural and biomass burning aerosols was conducted, in order to understand how these completely different aerosols behave as Cloud Condensation Nuclei (CCN). It was also investigated the influence of biomass burning aerosols in chemical composition of precipitation, and transport of nutrients. The measurements were carried out in completely different regions respect to the impact of anthropogenic activities, especially biomass burning emissions.

The analysis of aerosols and rainwater chemistry showed that anthropogenic emissions have a significant influence in the composition of precipitation. Factor analysis was applied to perform source identification, and the conclusion is that at remote and free of anthropogenic emission areas, the most important contribution was from biogenic emissions, with a small contribution of soil dust and marine aerosols advection. It was quite different at regions under influence of anthropogenic activities, where measurements showed a clear anthropogenic influence even during wet season both in aerosols and precipitation chemistry.

In the study of hygroscopic properties of aerosol particles, the main conclusion was that size distribution of particles is the most important parameter to determine the ability of aerosols to act as CCN, because most of biomass burning emission are particles bigger than the activation diameter. Chemical composition was an important factor only if supersaturation is below 0.2%, because in this supersaturation range the activation diameter is extremely sensible to small changes in supersaturation.

Transport of nutrients due to largescale transport of biomass burning aerosols was specially critical concerning phosphorus exportation, estimated as 7 times the apportionment through wet deposition. Continuous exportation of phosphorus can be a long term limitation to the forest ecosystem, if biomass burning activity maintain its present levels.

Índice de Figuras

- Figura 1.1: Alterações no padrão de cobertura vegetal no estado de Rondônia no período de 1986 a 1996. Áreas em amarelo indicam regiões desmatadas. Notar a expansão da área desmatada no entorno da rodovia Cuiabá - Porto Velho..... 24
- Figura 1.2: Mapa da Amazônia Legal, mostrando regiões de floresta preservada, regiões desmatadas, e estradas na Amazônia (existentes e em projeto). Nota-se que regiões desflorestadas são mais frequentemente vistas nas mesmas regiões onde há presença de estradas, mostrando o fator indutor que a construção de rodovias tem para o incentivo ao desmatamento. Fonte: IPAM..... 25
- Figura 1.3a: Taxa de desmatamento anual na Amazônia, em km^2/ano , no período de 1977 a 2004. Fonte: INPE..... 26
- Figura 1.3b: Total anual do número de focos de incêndio na Amazônia, no período de 1999 a 2004, medidos pelo satélite NOAA-12. Fonte: INPE. 26
- Figura 1.4: Imagem do satélite GOES mostrando a extensão da pluma de aerossóis provenientes de emissões de queimadas da Amazônia sobre a América do Sul no dia 5 de setembro de 1994. A pluma de aerossóis é delimitada na figura pela linha verde, e tem dimensões da ordem de 5 milhões de km^2 27
- Figura 1.5: imagem de sensoriamento remoto da anomalia de temperatura da superfície do mar, na região do oceano Pacífico, em dezembro de 1997 (esquerda) e 2002 (direita). O fenômeno El Niño de 1997 foi um dos mais fortes do século. Fonte: NASA..... 31
- Figura 1.6: Esquema idealizado da distribuição de tamanho de partículas de aerossol. Destacam-se as principais modas e suas subdivisões (Nucleação, Aitken e Acumulação, no caso da moda fina) e alguns processos físico-químicos mais relevantes de formação e remoção do material particulado (Seinfeld e Pandis, 1998). 32
- Figura 1.7: Medidas de distribuição espacial de espessura ótica de partículas de aerossol utilizando o sensor AVHRR sobre áreas oceânicas. Observa-se um importante transporte de poeira do deserto do Saara para a parte norte da Amazônia nos meses de março, abril e maio (Husar et al., 1997)..... 35
- Figura 1.8: Ilustração esquemática do balanço médio global de energia da Terra. O lado esquerdo da ilustração mostra as interações da radiação solar incidente com a atmosfera, as nuvens e a superfície terrestre. O lado direito mostra como ocorre a emissão de radiação de onda longa. Adaptado de Baede et al. (2001). 36
- Figura 1.9: Estimativa anual global das forçantes radiativas direta (FRD) e indireta (FRI) no clima devido a variações na concentração dos constituintes atmosféricos de 1750 até 2000 (ver definições no texto à frente). As linhas verticais nas barras representam as incertezas das estimativas baseadas na dispersão de valores obtidos por diferentes autores. As linhas verticais sozinhas representam as forçantes cujas incertezas são tão grandes que não é possível estimar um valor central médio, mas apenas representar a dispersão das estimativas. O gráfico foi construído com valores obtidos em Ramaswamy et al. (2001). 37
- Figura 1.10: Distribuição espacial média de espessura ótica de aerossóis em 550 nm, medida pelo sensor MODIS, nos períodos de Janeiro/Fevereiro/Março (acima) e Agosto/Setembro/Octubro de 2001. A figura superior também mostra a localização

- dos fotômetros solares da rede AERONET, e as principais campanhas intensivas de medidas ocorridas no período. A figura inferior também mostra as principais campanhas intensivas de medidas ocorridas no período, além da localização de sensores LIDAR (em vermelho, preto e laranja). 41
- Figura 1.11: Fração de cobertura de nuvens em função da profundidade ótica de aerossóis (AOD) A fração de cobertura de nuvens cai quase que linearmente com o crescimento de AOD. As curvas em vermelho e azul denotam valores médios para regiões a leste e a oeste da bacia amazônica, respectivamente. A área sombreada representa a área relativa coberta pela respectiva AOD, com a integral desta curva normalizada para a unidade, representando a bacia amazônica inteira (Koren et al., 2004). 43
- Figura 1.12: esquema ilustrativo dos processos que ocorrem no interior de uma nuvem: nucleação de gotas de nuvem e de cristais de gelo, processos dinâmicos de crescimento de gotas (colisão e coalescência) e oxidação de SO_2 , gerando partículas de aerossol de sulfato (SO_4^{2-})..... 44
- Figura 1.13: Medianas de medidas de concentração de NCN em várias regiões do mundo em função da supersaturação; (a) em regiões oceânicas, (b) sobre áreas continentais, (c) todas observações. Extraído de Twomey e Wojciechowski (1969). 45
- Figura 1.14: ilustração esquemática da determinação da concentração de NCN numa população de partículas de aerossol, a um determinado valor de supersaturação. As áreas hachuradas representam a concentração de NCN. À esquerda, considerando a composição química das partículas independente do tamanho, a concentração de NCN é obtida integrando a distribuição de tamanho para diâmetros maiores que o diâmetro seco de ativação. À direita, o mesmo procedimento, mas considerando o caso em que a composição é dependente do tamanho. Adaptado de Seinfeld e Pandis (1998). 47
- Figura 1.15: imagem de sensoriamento remoto, obtida pelo sensor MODIS, da distribuição espacial espessura ótica de aerossóis na América do Sul, no dia 27 de agosto de 2002. Nota-se a grande área com altos valores de espessura ótica, devido à influência de emissões de queimada. Fonte: NASA. 53
- Figura 1.16: Imagens de sensoriamento remoto, na faixa espectral da radiação visível, feitas pelo sensor MODIS nos dias (a) 13 e (b) 16 de setembro de 2004. Mostra-se a distribuição espacial do material particulado oriundo de emissões de queimadas, transportado para a região ocidental da Amazônia, que é uma região comumente pouco influenciada pelo transporte de emissões de queimadas. 53
- Figura 1.17: Campo de trajetórias de ventos em altitude de 850 hPa, fornecidos pelo modelo de circulação regional do CPTEC/INPE, para o dia 13 de setembro de 2004. O padrão de circulação neste dia favoreceu o transporte de emissões de queimada, originadas no sudoeste da Amazônia e Bolívia, para a parte ocidental da Amazônia. 54
- Figura 2.1: diagrama esquemático do procedimento de cálculo da matriz de factor scores absoluto pela introdução de “caso zero”, a primeira etapa de aplicação da ACPA a base de dados experimentais. O resultado, a matriz de *factor scores* absoluta, difere da matriz original por uma constante, que é equivalente a uma amostra de concentrações nulas. 63

- Figura 2.2: exemplo ilustrativo de um dendograma, representação gráfica do resultado final de análise de clusters a uma base de dados hipotética..... 65
- Figura 2.3: Exemplo de aplicação da equação de Köhler a uma partícula de aerossol composta por uma solução aquosa de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, de diâmetro seco de $0.02 \mu\text{m}$. A curva de Köhler, em preto é resultado de dois efeitos que se contrapõem: o efeitos de Kelvin (efeito de curvatura da interface água-ar, em vermelho) e termo de Raoult (efeito de dissolução de íons, em azul). 67
- Figura 3.1: diagrama interno de um CPC modelo 3010, produzido pela *TSI instruments*. A entrada da amostra de ar ocorre pelo *inlet*, na parte inferior esquerda da figura. Em vermelho, o reservatório de butanol por onde passa a amostra, é saturado de vapor de butanol. Na parte superior direita, a parte de contagem ótica, na qual as partículas interagem individualmente com o feixe de laser, sendo contadas uma a uma..... 79
- Figura 3.2: fotografia interna de um MOUDI, equipamento utilizado para obter a distribuição de tamanho das partículas de aerossol atmosférico. 80
- Figura 3.3: diagrama interno do impactador em cascata (MOUDI) mostrando a trajetória da partículas para dois estágios do equipamento. 80
- Figura 3.4: esquema interno de um DMA (Differential Mobility Analyzer). 82
- Figura 3.5: esquema interno de um DMPS, onde pode-se ver, à esquerda, a entrada de um fluxo polidisperso de partículas de aerossol. Após passar pelo impactador, o neutralizador induz uma distribuição de cargas conhecida, a qual permite a separação de um fluxo monodisperso de partículas. Ao final, as partículas de aerossol do fluxo monodisperso são contadas no CPC..... 83
- Figura 3.6: Diagrama ilustrativo de um DMPS utilizando DMA's gêmeos, visando medir a distribuição de tamanho das partículas de aerossol para intervalos de tamanho que incluam também a moda ultrafina dos aerossóis. 83
- Figura 3.7: medidas de distribuição de tamanho de partículas de aerossol realizadas em Rondônia, durante o experimento SMOCC no dia 22 de setembro de 2002 (no período mais intenso de queimadas), utilizando um DMPS..... 84
- Figura 3.8: Diagrama ilustrativo do arranjo entre DMA's que constitui um H-TDMA, instrumentação dedicada a medir propriedades higroscópicas das partículas de aerossol em intervalos de tamanho distintos..... 85
- Figura 3.9: Diagrama esquemático do comportamento higroscópico de partículas de diâmetros submicrométricos em diversos ambientes. Nota-se que partículas higroscópicas são sempre observadas. A partículas de aerossol da moda hidrofóbica, com fator de crescimento da ordem de 1.0, são associadas a poluentes como queima de combustíveis fósseis e queima de biomassa. Adaptado de Swietlicki (comunicação pessoal). 86
- Figura 3.10: Diagrama ilustrativo da variação de pressão de vapor e pressão de vapor de saturação dentro da câmara de NCN em função da temperatura. Nota-se que, com exceção das extremidades, o ar estará sempre supersaturado de vapor d'água (diferença entre as curvas), o que acarreta a formação de gotículas sobre as partículas de aerossol, sendo que a maior diferença é observada próxima a região central da câmara. 87

- Figura 3.11: Coletores automáticos de precipitação do tipo wet-only utilizados neste trabalho. À esquerda, amostrador Ecotech (na fotografia, no sítio de Balbina); à direita, amostrador Aerochem..... 89
- Figura 3.12: Fotografias do acelerador Pelletron-Tandem do Laboratório de Análises de Materiais por Feixes Iônicos (LAMFI), do Instituto de Física da USP, utilizado para fazer as análises PIXE das amostras de partículas de aerossol coletadas em filtros. 93
- Figura 3.13: Espectros de raios-X resultantes de irradiação de amostras pelo método PIXE. À esquerda, o espectro em baixa energia típico, obtido com detector de baixas energias e, a direita, o correspondente espectro do detector de alta energia. Notar que a escala horizontal é arbitrária, anterior a calibração de energia. 93
- Figura 3.14: Gráfico representando limites de detecção do sistema PIXE. Em preto, a linha marcando energia em torno de 2.4 MeV, a qual o sistema PIXE do LAMFI opera. Nota-se que os melhores limites de detecção são para elementos leves, com $20 < Z < 30$ (Ca até Zn). 94
- Figura 3.15: Esboço ilustrativo da “caixa virtual”, no entorno aproximado de Rondônia, por cujas paredes foram calculados e integrados os fluxos de material particulado fino de emissões de queimada ocorridos durante o experimento SMOCC. 96
- Figura 3.16 - Composição de imagens do satélite LANDSAT da região de Balbina, área onde foram feitos os experimento LBA/CLAIRE 98, LBA/CLAIRE 2001 e a amostragem contínua de partículas de aerossol e precipitação. O círculo destacado em vermelho é o local do sítio de medidas..... 97
- Figura 3.17a - Vista aérea do laboratório instalado em área de pastagem na cidade de Ouro Preto do Oeste, Rondônia. 99
- Figura 3.17b: aspecto geral do laboratório que abrigou a instrumentação na Fazenda Nossa Senhora em Ouro Preto do Oeste, Rondônia, onde centraram-se as medidas efetuadas em solo durante o experimento SMOCC..... 99
- Figura 3.18: aeronaves utilizadas no experimento SMOCC. À esquerda, aeronave do INPE, equipada para medidas de partículas de aerossol, e a direita, aeronave da UECE equipada para medidas de propriedades físicas de nuvens. 100
- Figura 4.1: Série temporal da concentração de material particulado medida em Balbina com amostradores AFG, no período de outubro de 1998 a setembro de 2004. MPF, MPG e PM10 representam, respectivamente, massa do particulado fino, massa do particulado grosso e massa do particulado inalável..... 103
- Figura 4.2: Série temporal da concentração de BC no material particulado da moda fina medida em Balbina, no período de outubro de 1998 a setembro de 2004, obtido por medidas de refletância nos filtros utilizados nos amostradores AFG. 103
- Figura 4.3: Razão entre massa de black carbon e massa de material particulado na moda fina em Balbina, de outubro de 1998 a setembro de 2004..... 104
- Figura 4.4: Medidas de concentração de partículas de aerossol no sítio de amostragem de Balbina, realizadas durante o experimento CLAIRE 98, em março e abril de 1998. 105
- Figura 4.5: Medidas de concentração de partículas de aerossol no sítio de amostragem de Balbina, realizadas durante o experimento CLAIRE 2001, em julho de 2001..... 105
- Figura 4.6: Frequência semanal de focos de queimada na Amazônia Legal em 2001. O Experimento CLAIRE 2001 aconteceu durante o mês de julho, quando a quantidade de focos foi da ordem de 600 focos/semana (fonte: INPE, 2005). 106

- Figura 4.7: Medidas de distribuição de tamanho de material particulado, em Balbina, feitas com MOUDI, em duas circunstâncias distintas: durante o experimento CLAIRE 98 (mar/abr 1998) e CLAIRE 2001 (julho 2001). 107
- Figura 4.8: Concentração de material particulado fino em Balbina, indicando a contribuição absoluta de cada fonte à concentração do material particulado na moda fina. Durante os períodos de estação seca as concentrações aumentaram devido ao impacto de emissões de queimadas. Já durante a estação úmida (notar por exemplo os meses de janeiro e fevereiro) material particulado oriundo de emissões biogênicas foi parcela predominante. 110
- Figura 4.9 Intensidade da componente de material particulado originado de poeira de solo, em Balbina. Esta componente foi caracterizada por oscilações bruscas, sem um padrão, possivelmente devido a eventos de transporte de poeira do Saara. Apesar de ser responsável por pequena parte da concentração total, esta componente apresentou a maior variabilidade entre todas. 114
- Figura 4.10 - Concentração de material particulado na moda fina, moda grossa e total em Rondônia durante as estações úmida (acima) e seca (abaixo), medida com amostradores AFG. 116
- Figura 4.11: Medidas de concentração de material particulado em tempo real, realizadas com um TEOM, para moda fina (PM_{2.5}, $d_p < 2.5 \mu\text{m}$) e moda grossa (PM₁₀, $d_p < 10 \mu\text{m}$). As medidas foram feitas em solo durante o experimento SMOCC, em Rondônia, no período da estação seca. 117
- Figura 4.12: Medidas de distribuição de tamanho obtidas com impactador em cascata (MOUDI). As figuras (a)/(b) referem-se ao período seco, (c)/(d) ao período de transição, (e)/(f) ao período pré-chuvoso. Note as diferentes escalas verticais. 119
- Figura 4.13: Medidas de concentração de partículas realizadas durante o experimento SMOCC em Rondônia, realizadas com o DMPS. A concentração de partículas variou em até 2 ordens de grandeza, em função do impacto de emissões de queimadas. 120
- Figura 4.14: Medidas de concentração de partículas realizadas durante o experimento SMOCC em Rondônia, realizadas com o DMPS, durante o período pré-chuvoso (novembro), quando o impacto por emissões de queimadas foi menor. Ainda assim as concentrações de partículas foram elevadas em comparação com Balbina. 120
- Figura 4.15 Intensidade da componente de material particulado associada com transporte de aerossol marinho na moda grossa em Rondônia. Os eventos mais importantes de transporte (assinalados) ocorreram em 30 de janeiro e 04 de março de 2002, quando o regime local de ventos foi de oeste, associado a circulação anti-ciclônica. 128
- Figura 4.16: Gráfico representativo do regime de ventos e detecção de relâmpagos (adaptado de Petersen et al., 2002) em Rondônia, estação úmida, durante o experimento LBA/WETAMC 1999. As partes em amarelo (branco) representam regimes de ventos de leste (oeste). A linha vermelha corresponde a frequência de ocorrência de relâmpagos. 128
- Figura 4.17: Análise de retrotrajetórias de massas de utilizando o programa Hysplit: (a) partindo de Balbina em 22/fevereiro/99, a massa de ar chega a Rondônia cerca de 4 dias depois (esquerda) e (b) chegando a Balbina na mesma data (direita). 129
- Figura 4.18: Análise de retro trajetórias de massas para o sítio de medidas de Rondônia no dia 30 de janeiro de 1999, utilizando o programa Hysplit. Pode-se notar que as

trajetórias seguiram um padrão de circulação anti-ciclônico, favorável ao transporte de aerossol marinho para Rondônia nesta data.	130
Figura 4.19: Série temporal da contribuição absoluta à concentração de material particulado na moda fina, separada por componente principal, durante a estação seca em Rondônia.	134
Figura 4.20: série temporal da contribuição absoluta à massa total de partículas de aerossol na moda grossa, separada por fonte, resultado da aplicação de ACPA a medidas realizadas em Rondônia, durante a estação seca.	134
Figura 4.21: Dendograma resultante da aplicação de análise de clusters à base de dados de composição da precipitação em Balbina. A linha vertical assinala uma distância, arbitrariamente escolhida, na qual os grupos separados são semelhantes ao resultado final obtido por ACP (vide Tabela 4.15)	142
Figura 4.22: comparação entre resultado final da ACPA e valores medidos para deposição de formato. À esquerda, incluindo todas amostras; à direita, desconsiderando a amostra 159.	143
Figura 4.23: Séries temporais de intensidade de componente de transporte de longa distância no material particulado (acima) e na precipitação. O padrão de variação similar nas duas séries temporais demonstra a correspondência composição química de partículas de aerossol e de precipitação.	147
Figura 4.24: Relação linear entre déficit iônico na deposição (Σ cátions - Σ ânions) e a deposição de íons H^+ , observado na precipitação em Rondônia. A existência desta relação linear é um forte indício da presença de ácidos orgânicos na precipitação em Rondônia, como indica a 2ª componente principal identificada.....	148
Figura 4.25: Contribuição percentual aniônica de ânions de ácidos minerais e orgânicos observada em amostras de precipitação coletadas em Rondônia durante a estação seca.....	152
Figura 4.26: Dendograma resultante da aplicação de análise de clusters à base de dados de composição da precipitação em Rondônia durante a estação seca. A linha vertical assinala uma distância, arbitrariamente escolhida, na qual os grupos (“clusters”) são aglutinados.	153
Figura 4.27: Trajeto dos vãos entre Ji-Paraná e Cruzeiro do Sul, realizados entre 04 e 07 de outubro no final do período seco. Em destaque, os valores típicos de concentração de Núcleos de Condensação de Nuvens (assinalados pela sigla CCN) e de black carbon nessas localidades.	157
Figura 4.28: Número de focos de queimada em Rondônia, Mato Grosso e Acre no dia 04 de outubro, data de início dos vãos. Note a quase total ausência de focos na região de Cruzeiro do Sul, oeste do Acre. Fonte: INPE (http://www.cptec.inpe.br/queimadas).....	158
Figura 4.29: Campos de trajetórias de vento em altura de 850 mb em 4 de outubro de 2002, quando um padrão anti-ciclônico se estabeleceu no Brasil Central. Resultados provenientes de reanálise do NCEP.....	159
Figura 4.30: Análise de retrotrajetórias das massas de ar que chegaram até a Fazenda Nossa Senhora na primeira quinzena de outubro de 2002, oriundas de regiões não impactadas por emissões de queimadas. Trajetórias geradas a partir do modelo Hysplit (NOAA, 2005).....	159

- Figura 4.31: Medidas do perfil vertical da concentração de partículas de aerossol, realizadas com um CPC, sob a REBIO-Jarú (acima) e sobre Cruzeiro do Sul (abaixo), realizadas nos dias 03 e 05 de outubro de 2002, respectivamente. 161
- Figura 4.32: Perfil vertical de razão NCN/NP em função da supersaturação em Ji-Paraná. As partículas da camada convectiva (medidas externamente às nuvens) se mostraram mais eficientes como NCN possivelmente, devido a histórico prévio dentro de nuvens. Partículas que passam pelo interior de nuvens que não precipitam sofrem acréscimo de material solúvel por absorção de gases, processo eficiente em ambiente aquoso, o que aumenta sua eficiência como NCN..... 161
- Figura 4.33: Relação entre a razão NCN/NP e supersaturação medida durante vôo de Porto Velho a Rio Branco. Em destaque, a concentração total de partículas, medida com CPC. Notar que sob condições de menor concentração de partículas a eficiência para formar NCN é maior. A grande variabilidade das medidas é devido ao tempo de medida da câmara de NCN (da ordem de alguns minutos), o que ocasiona a variabilidade das amostras coletadas devido a alta velocidade do avião..... 162
- Figura 4.34: Concentração de partículas e eficiência de NCN ao longo do vôo Porto Velho – Rio Branco, em 04 de outubro. Note a grande queda na eficiência de NCN quando da entrada em uma pluma as 19:06. 164
- Figura 4.35: Distribuição de tamanho de aerossóis medida com DMPS durante vôo entre Porto Velho e Rio Branco (04 de outubro). A escala colorida indica o logaritmo da concentração. Notar a entrada em pluma de queimadas a partir das 19 horas (GMT). 164
- Figura 4.36: série temporal de ϵ_{SA} de partículas de aerossol de diâmetro seco de 50 nm e 110 nm. Em azul, a moda hidrofóbica (HF) e, em verde, a moda higroscópica (HG). Também é mostrada média móvel para intervalo de tempo da ordem de 33 horas.166
- Figura 4.37: série temporal de ϵ_{SA} de partículas de aerossol de diâmetro seco de 165 nm e 265 nm. Em azul, a moda hidrofóbica (HF) e, em verde, a moda higroscópica (HG). Também é mostrada média móvel para intervalo de tempo da ordem de 33 horas.167
- Figura 4.38: Valores de concentração e médias móveis (1 dia) para concentração total de partículas (curva em preto) e ϵ_{SA} de partículas de aerossol com diâmetros secos de 110 nm (curva azul), 165 nm (curva marrom) e 265 nm (vermelho). 168
- Figura 4.39: Dendograma resultante de análise de cluster, onde foram discriminadas as classes de diâmetro e a concentração total de partículas. Nota-se que as partículas entre 63 e 158 nm são as mais afetadas quando a SOMA total de partículas é alterada, sugerindo ser este o intervalo de diâmetro em que ocorre a maior parte das emissões de queimadas. 169
- Figura 4.40: Diâmetro seco de ativação de partículas de aerossol em função da supersaturação, para partículas das modas HF e HG. O diâmetro seco de ativação é uma variável que sofre grande alteração em valores de supersaturação baixos (<0.2%). 170
- Figura 4.42: Série temporal de concentração de NCN medida in situ (pontos azuis) e calculada (linhas vermelhas), para valores de supersaturação 0.23% (acima) e 0.66% (abaixo), mostrando que o modelo prognóstico forneceu resultados confiáveis para o período. 173
- Figura 4.43: Valores prognósticos do número de gotas ativadas durante o experimento SMOCC, em baixos valores de supersaturação. Em vermelho, destaca-se médias

móveis. Entre $SS = 0.05\%$ e $SS = 0.60\%$ esse valor pode mudar mais de uma ordem de grandeza.	174
Figura 4.44: Concentração de gotas ativadas em diferentes valores de supersaturação para partículas de aerossol nas modas hidrofóbica (azul) e higroscópica (vermelho). Os valores apresentados são médias diárias, calculadas por modelo de prognóstico de NCN. Notar as diferentes escalas verticais.	176
Figura 4.45: Medida da razão NCN/NP realizada com medidor de NCN, em aeronaves e no solo durante o experimento SMOCC, e apenas no solo durante o experimento CLAIRE 98.	177
Figura 4.46: Distribuição de tamanho média, obtida por medidas realizadas em solo utilizando um DMPS. Durante o experimento SMOCC, mostram-se médias semanais; para o CLAIRE 98, a média do experimento todo.	178
Figura 4.47: Razão entre a concentração de partículas, por intervalo de tamanho, tendo como referência as concentrações observadas no período pré-chuvoso. Notar as diferentes escalas verticais.	179
Figura 5.1: Número de focos de incêndio acumulado semanalmente na Amazônia Legal, separado por estado e país, durante estação seca de 2002 (fonte: CPTEC/INPE)..	182
Figura 5.2: frequência acumulada de focos de incêndio na Amazônia na estação seca de 2002 (fonte: CPTEC/INPE).	183
Figura 5.3: Distribuição espacial de focos de queimada em 2002. À esquerda, situação na 4ª semana de setembro (a maior em atividade de queimadas em Rondônia); à direita, 2ª semana de novembro.	183
Figura 5.4: Espessura ótica de aerossóis a partir de medidas de sensoriamento remoto. As figuras mostram médias semanais, de 01 setembro a 01 de novembro, para longitudes fixas de 66W a 50 W, e latitudes em 10° (acima à esquerda), 12° (acima, direita), 14° (abaixo, esquerda) e 16° (abaixo, direita) sul.	184
Figura 5.5: Frequência acumulada semanal de focos de incêndio em Rondônia, durante a estação seca de 2002, período de realização do experimento SMOCC.	185
Figura 5.6: Distribuição espacial dos focos de queimada nos períodos de (a) 20 – 21/setembro/2002 e (b) em 05/novembro/2002. Fonte: CPTEC/INPE	186
Figura 5.7: (a) Imagem do sensor MODIS a bordo do satélite Terra em 20 de setembro mostra pluma de queimadas sob Rondônia (área destacada) e (b) resultado fornecido pelo modelo CATT-BRAMS (para a região destacada na figura à esquerda) para material particulado fino ($PM_{2.5}$) integrado na coluna vertical.	186
Figura 5.8: imagens em Infravermelho do satélite GOES no dia 20/setembro/2002 mostrando o estado de Rondônia com ausência de cobertura nuvens.	187
Figura 5.9: Fluxo de material particulado nas paredes da caixa virtual ao redor do estado de Rondônia em 20 de setembro de 2002, período com intensa atividade de queimadas: parede (a) leste, (b) norte, (c) oeste e (d) sul. Todos os fluxos estão em $\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$	188
Figura 5.10: Padrão de circulação de ventos em 850 mb no dia 20 de setembro de 2002, onde pode-se observar o padrão anti-ciclônico de circulação de ventos que se estabeleceu. Resultado fornecidos pelo modelo CATT-BRAMS.	189
Figura 5.11: Estrutura vertical do fluxo de partículas de aerossol na parede sul do estado de Rondônia no dia 20 de setembro de 2002 (a) 00Z, (b) 06Z, (c) 12Z e (d) 18Z. Notar as diferentes escalas em cada figura.	190

- Figura 5.12: Fluxo de material particulado nas paredes da caixa virtual ao redor do estado de Rondônia em 05 de novembro de 2002, período já sem atividades de queimada: (a) parede leste (b) norte, (c) oeste e (d) sul. Todos os fluxos estão em $\mu\text{g}/\text{m}^2.\text{s.}$.. 191
- Figura 5.13: Padrão de circulação de ventos em 850 mb e cobertura de nuvens (foto do satélite GOES) em 05 de novembro 00Z. 192
- Figura 5.14: Relação entre valores de fluxo diário médio nas paredes sul e leste da caixa virtual (a) na 1^a e (b) 2^a quinzenas de setembro de 2002, durante experimento LBA/SMOCC. A relação linear observada na figura inferior é consequência do estabelecimento de um padrão de circulação anti-ciclônico na região. 195
- Figura 5.15: Volume diário de precipitação observado no sítio de amostragem de Rondônia ao longo do experimento LBA/SMOCC 2002. O primeiro evento significativo de precipitação ocorreu no dia 27 de setembro, com um volume total de 26 mm. 196
- Figura 5.16: Total acumulado de material particulado através da parede sul de Rondônia. Até o final da 1^a semana de outubro já havia atravessado pela parede sul do estado mais de 75% de todo o fluxo do bimestre setembro/outubro..... 198

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1: Critério utilizado para re-análise e descarte de amostras de precipitação. De acordo com a concentração iônica total da amostra, valores de balanço iônico (vide definição no texto) distintos são tolerados.	91
Tabela 4.1: Valores de concentração elementar média do material particulado em Balbina, obtido com amostradores AFG, expressos em (ng/m ³), onde a variabilidade expressa representa o desvio padrão das medidas, e MP representa a massa do particulado. Em negrito destacam-se os elementos cujas variações sazonais foram discutidas no texto.	108
Tabela 4.2: Resultados da aplicação de ACP às medidas contínuas de material particulado na moda fina obtidas em Balbina. A tabela apresenta valores de <i>component loadings</i> , comunalidades e variância explicada, podendo ser identificadas três componentes principais associadas a 1) emissões de queimadas; 2) poeira de solo e 3) emissões biogênicas. As abreviações MPF e COM representam, respectivamente, massa do particulado fino e comunalidades.	109
Tabela 4.3: Fração percentual da concentração elementar de material particulado fino, atribuída a cada componente principal extraída do conjunto de medidas contínuas realizadas em Balbina.	111
Tabela 4.4: Resultados da aplicação de ACP às medidas contínuas de material particulado na moda grossa obtidas em Balbina. A tabela apresenta valores de <i>component loadings</i> , comunalidades e variância explicada. As abreviações MPF e COM representam, respectivamente, massa do particulado fino e comunalidades. O elemento Ti não foi incluído nas análises do período de estação úmida devido ao número insuficiente de amostras com concentrações acima do limite de detecção.	112
Tabela 4.5: Contribuição elementar relativa, separada por componente, resultante da aplicação de ACPA a base de dados de medidas de material particulado da moda grossa em Balbina. Os resultados são apresentados separadamente por período de estação úmida (a direita) e de estação seca (a esquerda).	114
Tabela 4.6: Medidas de concentração elementar, concentração de BC e de material particulado, expressas em ng/m ³ , observadas nos sítios de medidas de Rondônia e Balbina. As variabilidades apresentadas correspondem ao desvio padrão. A sigla MP representa massa do particulado	122
Tabela 4.7: Resultados de aplicação de ACP às medidas de material particulado da MODA FINA, coletadas em Rondônia durante a estação úmida. A tabela apresenta valores de <i>component loadings</i> , comunalidades e variância explicada, podendo ser identificadas três componentes principais: 1) Queima de biomassa e emissão de poeira de solo; 2) emissões biogênicas e poeira de solo; e 3) Manganês. Na tabela, as abreviações MPF e COM representa, respectivamente, massa do particulado fino e comunalidades.	124

Tabela 4.8: Resultados de aplicação de ACP às medidas de material particulado da MODA GROSSA, coletadas em Rondônia durante a estação úmida. A tabela apresenta valores de <i>component loadings</i> , comunalidades e variância explicada, podendo ser identificadas três componentes principais: 1) emissões biogênicas; 2) poeira de solo; e 3) transporte de longa distância. Na tabela, a abreviações MPG e COM representa, respectivamente, massa do particulado grosso e comunalidades.	125
Tabela 4.9: Contribuição percentual de cada componente principal para a concentração de material particulado na MODA FINA, em Rondônia, durante o período da estação úmida. Destacado em negrito as componentes com contribuição majoritária.	126
Tabela 4.10 Contribuição percentual de cada componente principal para a concentração de material particulado na MODA GROSSA, em Rondônia, durante o período da estação úmida. Destacado em negrito as componentes com contribuição majoritária.	126
Tabela 4.11: Resultados da aplicação de ACP às medidas de material particulado na MODA FINA obtidas em Rondônia, durante a estação seca. A tabela apresenta valores de <i>component loadings</i> , comunalidades e variância explicada. As abreviações MPG e COM representam, respectivamente, massa do particulado grosso e comunalidades	131
Tabela 4.12 Resultados da aplicação de ACP às medidas de material particulado na MODA GROSSA obtidas em Rondônia, durante a estação seca. A tabela apresenta valores de <i>component loadings</i> , comunalidades e variância explicada. As abreviações MPF e COM representam, respectivamente, massa do particulado fino e comunalidades.	131
Tabela 4.13: Contribuição percentual de cada componente principal para a concentração de material particulado em Rondônia durante a estação seca. A esquerda, é mostrado o resultado para a moda fina, e a direita para a moda grossa.	133
Tabela 4.14: Concentrações iônicas médias (VWM) da precipitação coletada em Balbina. Todos os valores são expressos em $\mu\text{eq/litro}$, com exceção de DIC (Carbono Inorgânico Dissolvido), expresso em $\mu\text{mol/litro}$. Na tabela, o uso do prefixo nss (non sea salt) é utilizado para representar a fração da concentração que não é devida à influência marinha.	138
Tabela 4.15: Resultados da aplicação de ACP às medidas composição da precipitação em Balbina realizadas no período 2000 – 2001. A tabela apresenta valores de <i>component loadings</i> , comunalidades e variância explicada, onde as abreviações BIO e COM representam, respectivamente, processos biogênicos e comunalidades.	141

Tabela 4.16: Contribuição percentual da deposição, para cada componente principal extraída, e fração explicada, resultante da aplicação de ACPA às medidas de composição de precipitação em Balbina. A abreviação BIO representa as componentes relacionadas com processos biogênicos.	144 e 204
Tabela 4.17: Concentrações iônicas médias (VWM) da precipitação coletada em Rondônia, comparando valores obtidos nas estações úmida e seca. Todos os valores são expressos em $\mu\text{eq/litro}$, com exceção de DIC (Carbono Inorgânico Dissolvido) e DOC (Carbono Orgânico Dissolvido), expressos em $\mu\text{mol/litro}$. Na tabela, o uso do prefixo nss (non sea salt) é utilizado para representar a fração da concentração que não é devido à influência marinha.	145
Tabela 4.18: Resultados da aplicação de ACP às medidas composição da precipitação em Rondônia durante a estação úmida. A tabela apresenta valores de component loadings, comunalidades e variância explicada, onde as abreviações DOC e COM representam, respectivamente, carbono orgânico dissolvido, e a comunalidade para cada íon.	146
Tabela 4.19: Contribuição percentual de cada componente principal para a deposição total de cada íon em Rondônia, durante a estação úmida.	149
Tabela 4.20: Concentrações médias e taxas de deposição iônica em amostras de precipitação coletadas em Rondônia durante a estação seca. Os valores estão separados em períodos distintos de acordo com o impacto por emissões de queimadas ao longo do experimento SMOCC: período seco (altas concentrações de material particulado), período de transição (concentrações médias de material particulado) e período pré-chuvoso (concentrações baixas de material particulado). Entre parênteses, o volume de chuva em cada período.	152
Tabela 4.21: Diâmetros de ativação em função da supersaturação calculado para partículas de aerossol das modas HF e HG. Foram utilizados os valores médios de ϵ_{SA} assinalados na Tabela . Partículas com maior fração solúvel apresentaram diâmetros de ativação maiores, quando comparadas com partículas hidrofóbicas na mesma supersaturação.	170
Tabela 4.22: Proporção percentual de cada moda para a concentração de partículas e diâmetro seco de ativação das partículas de aerossol das modas hidrofóbica (HF) e higroscópica (HG) observadas em Rondônia	171
Tabela 5.1: Fluxo diário médio de material particulado da moda fina pelas paredes da caixa virtual, em torno do estado de Rondônia, no mês de setembro de 2002. Fluxos positivos (negativos) indicam saída (entrada) de material particulado na caixa. Valores de fluxo expressos em $\mu\text{g/m}^2\text{s}$.	193
Tabela 5.2: Fluxo diário médio de material particulado da moda fina pelas paredes da caixa virtual em torno do estado de Rondônia, no mês de outubro de 2002. Fluxos positivos (negativos) indicam saída (entrada) de material particulado na caixa. Valores de fluxo expressos em $\mu\text{g/m}^2\text{s}$.	197

Tabela 5.3: Resumo dos resultados de fluxo de material particulado pelas paredes da caixa virtual em torno do estado de Rondônia. Os valores, todos expressos em $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{s}$ (ou em $\mu\text{g}^2/\text{m}^4\text{s}^2$ para o caso de média quadrática), representam valores médios mensais.	198
Tabela 5.4: Razão (%) entre concentração elementar de emissão de queimadas e concentração total de emissão de queimada, obtidos pela aplicação de ACPA às medidas de concentração de material particulado nos sítios de amostragem de Rondônia e Balbina, e comparação com outros trabalhos.	200
Tabela 5.5: Valor líquido total e por elemento químico de material particulado exportado. As proporções para o particulado total oriundo de queimadas foram baseadas na Análise de Componentes Principais Absoluta para o experimento SMOCC, com exceção de Mg, Cu e P, cujos valores são baseados nos resultados de Balbina. Todos os valores são expressos em Gg.	201
Tabela 5.6: Taxa de deposição de íons, via precipitação, e quantidade de material exportado, por elemento químico. O P contabilizado na deposição é somente àquele na forma de PO_4^{3-} . À esquerda, os resultados obtidos em Balbina no ano 2000; no centro, extrapolando a deposição para a área da Amazônia Legal (5.5 106 km ²). Na coluna da direita, o total exportado por elemento químico.	202

SUMÁRIO

1	<u>INTRODUÇÃO.....</u>	23
1.1	DESCRIÇÃO DA REGIÃO AMAZÔNICA.....	29
1.1.1	ASPECTOS FÍSICOS E GEOGRÁFICOS.....	29
1.1.2	A CLIMATOLOGIA DA REGIÃO	29
1.2	AS PARTÍCULAS DE AEROSSOL ATMOSFÉRICO.....	32
1.2.1	AS PARTÍCULAS DE AEROSSOL DA AMAZÔNIA	33
1.2.1.1	Partículas de aerossol de origem natural.....	33
1.2.1.2	Partículas de aerossol devido à contribuição antropogênica.....	35
1.3	A INFLUÊNCIA DAS PARTÍCULAS DE AEROSSOL NO CLIMA.....	36
1.4	A INTERAÇÃO ENTRE PARTÍCULAS DE AEROSSOL E NUVENS	43
1.5	A COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA PRECIPITAÇÃO	49
1.6	O TRANSPORTE DE LONGA DISTÂNCIA DAS PARTÍCULAS DE AEROSSOL DE EMISSÕES DE QUEIMADAS.....	51
1.7	OBJETIVOS DESTES TRABALHOS.....	54
2	<u>FUNDAMENTAÇÃO BÁSICA DAS PROPRIEDADES DE AEROSSÓIS ATMOSFÉRICOS</u>	57
2.1	A IDENTIFICAÇÃO DE FONTES DE PARTÍCULAS DE AEROSSOL ATMOSFÉRICO	57
2.1.1	ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS	58
2.1.1.1	Determinação do número de componentes principais retidas e da significância dos <i>component loadings</i>	60
2.1.1.2	Rotação dos autovetores pelo critério de variância máxima – a rotação VARIMAX	62
2.1.2	A ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS ABSOLUTA (ACPA).....	63
2.1.3	ANÁLISE DE CLUSTERS	64
2.2	TEORIA DE KOHLER DE ATIVAÇÃO DE GOTAS DE NUVENS E SEU USO NO PROGNÓSTICO DA CONCENTRAÇÃO DE NCN.....	65
2.3	DETERMINAÇÃO DO NÚMERO DE NÚCLEOS DE CONDENSAÇÃO DE NUVENS NUMA POPULAÇÃO DE PARTÍCULAS DE AEROSSOL.....	68
2.3.1	A APLICAÇÃO DA TEORIA DE KÖHLER PARA O CASO DE SOLUÇÕES NÃO IDEAIS.	71
3	<u>MATERIAIS E MÉTODOS</u>	74
3.1	INSTRUMENTAÇÃO UTILIZADA PARA ANÁLISE DAS PARTÍCULAS DE AEROSSOL. ..	75
3.1.1	O AMOSTRADOR DE PARTICULADO FINO E GROSSO (AFG).....	75
3.1.2	MEDIDAS DE CONCENTRAÇÃO DE BLACK CARBON COM AETALÔMETRO	76
3.1.3	A MEDIDA DE CONCENTRAÇÃO MATERIAL PARTICULADO EM TEMPO REAL UTILIZANDO O TEOM – MONITOR DE PARTICULADO INALÁVEL.	77
3.1.4	A CONTAGEM DE PARTÍCULAS COM O CPC – CONTADOR DE PARTÍCULAS.	78
3.1.5	A MEDIDA DA DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DAS PARTÍCULAS DE AEROSSOL COM O MOUDI.....	79

3.1.6	MEDIDAS DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULAS DE AEROSSOL EM TEMPO REAL COM O DMPS	81
3.1.7	MEDIDAS DE FATOR DE CRESCIMENTO E FRAÇÃO SOLÚVEL DE PARTÍCULAS DE AEROSSOL UTILIZANDO O H-TDMA	84
3.1.8	MEDIDOR DE CONCENTRAÇÃO DE NÚCLEOS DE CONDENSAÇÃO DE NUVENS.....	86
3.1.9	COLETA DE AMOSTRAS DE PRECIPITAÇÃO	88
3.1.10	ANÁLISE QUÍMICA DAS AMOSTRAS.....	89
3.1.10.1	Análise química de amostras de precipitação por cromatografia iônica.....	90
3.1.10.2	A análise das amostras de partículas de aerossol.....	91
3.1.11	QUANTIFICAÇÃO DA EXPORTAÇÃO DE MATERIAL PARTICULADO USANDO O MODELO CATT-BRAMS.....	94
3.1.11.1	Metodologia de análise utilizada	95
3.2	SÍTIOS DE MEDIDA UTILIZADOS NESTE TRABALHO.....	96
3.2.1	DESCRIÇÃO DO SÍTIO DE AMOSTRAGEM DE BALBINA	96
3.2.2	DESCRIÇÃO DO SÍTIO DE AMOSTRAGEM DE RONDÔNIA	98

4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS: PROPRIEDADES QUÍMICAS, FÍSICAS E HIGROSCÓPICAS DE PARTÍCULAS DE AEROSSOL E COMPOSIÇÃO DA PRECIPITAÇÃO NA BACIA AMAZÔNICA. 101

4.1	PARTÍCULAS DE AEROSSOL NA BACIA AMAZÔNICA: CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA.....	101
4.1.1	RESULTADOS DE MEDIDAS DE PROPRIEDADES FÍSICAS DAS PARTÍCULAS DE AEROSSOL EM BALBINA	102
4.1.2	RESULTADOS DE MEDIDAS DE PROPRIEDADES QUÍMICAS DAS PARTÍCULAS DE AEROSSOL EM BALBINA	107
4.1.3	IDENTIFICAÇÃO DAS FONTES DE MATERIAL PARTICULADO EM BALBINA.....	109
4.1.3.1	Análise de fatores de medidas de material particulado da moda fina.....	109
4.1.3.2	Análise de fatores de medidas de material particulado da moda grossa.....	111
4.1.4	RESULTADOS DE MEDIDAS DE PROPRIEDADES FÍSICAS DAS PARTÍCULAS DE AEROSSOL EM RONDÔNIA	115
4.1.5	RESULTADOS DE MEDIDAS DE PROPRIEDADES QUÍMICAS DAS PARTÍCULAS DE AEROSSOL EM RONDÔNIA	121
4.1.6	IDENTIFICAÇÃO DAS FONTES DE MATERIAL PARTICULADO EM RONDÔNIA	123
4.1.6.1	Análise de fatores de medidas de material particulado durante a estação úmida..	123
4.1.6.2	Análise de fatores de medidas de material particulado durante a estação seca	130
4.1.7	CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE AS PROPRIEDADES DAS PARTÍCULAS DE AEROSSOL NA BACIA AMAZÔNICA	135
4.2	PRECIPITAÇÃO NA BACIA AMAZÔNICA: COMPOSIÇÃO QUÍMICA, TAXAS DE DEPOSIÇÃO E PROCESSOS ENVOLVIDOS.	136
4.2.1	RESULTADOS DE MEDIDAS DE COMPOSIÇÃO DA PRECIPITAÇÃO EM BALBINA	137
4.2.2	RESULTADOS DE MEDIDAS DE COMPOSIÇÃO DA PRECIPITAÇÃO EM RONDÔNIA	144
4.2.2.1	Identificação de processos envolvidos na composição da precipitação na estação úmida	146

4.2.2.2	Identificação de processos envolvidos na composição da precipitação na estação seca	150
4.2.3	CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE A COMPOSIÇÃO DA PRECIPITAÇÃO EM NA BACIA AMAZÔNICA.	154
4.3	MEDIDAS DE PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DE PARTÍCULAS DE AEROSSOL RELEVANTES NA INTERAÇÃO AEROSSOL – NUVEM.....	155
4.3.1	A FLUTUAÇÃO DO IMPACTO DE EMISSÕES DE QUEIMADAS AO LONGO DO EXPERIMENTO SMOCC	156
4.3.2	MEDIDAS DE PROPRIEDADES DE NUCLEAÇÃO DE PARTÍCULAS DE AEROSSOL EM LARGA ESCALA NO EXPERIMENTO SMOCC UTILIZANDO AERONAVES.....	157
4.3.3	MEDIDAS DE PROPRIEDADES HIGROSCÓPICAS E DE NUCLEAÇÃO DE PARTÍCULAS DE AEROSSOL MEDIDAS EM SOLO.	165
4.3.3.1	Medidas da fração solúvel das partículas de aerossol.....	165
4.3.3.2	Cálculo de diâmetro seco de ativação de partículas de aerossol.....	170
4.3.3.3	A validação do modelo de prognóstico de concentração de NCN.....	171
4.3.3.4	O modelo de prognóstico de NCN aplicado ao estudo das propriedades de nucleação das partículas de aerossol.....	174

5 RESULTADOS DE MODELAGEM DA EXPORTAÇÃO DE MATERIAL PARTICULADO POR EMISSÕES DE QUEIMADAS DA AMAZÔNIA..... 181

5.1	DINÂMICA ESPAÇO-TEMPORAL DA ATIVIDADE DE QUEIMADAS NA AMAZÔNIA NO PERÍODO SETEMBRO-NOVEMBRO DE 2002.....	181
5.2	VALIDAÇÃO DO MODELO.....	185
5.3	RESULTADOS PARA FLUXOS E QUANTIDADE DE MATERIAL EXPORTADO EM RONDÔNIA DURANTE O EXPERIMENTO LBA/SMOCC 2002	192
5.3.1	VALORES DE FLUXO ATRAVÉS DAS PAREDES DE RONDÔNIA – SETEMBRO DE 2002....	192
5.4	ESPECIAÇÃO QUÍMICA DO MATERIAL PARTICULADO EXPORTADO.....	199
5.4.1	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS EMISSÕES DE QUEIMADA	199
5.4.2	IMPACTO PARA O ECOSISTEMA AMAZÔNICO	202

6 CONCLUSÕES..... 205

6.1	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	206
-----	--------------------------------------	-----

7 REFERÊNCIAS..... 208

ANEXO A: ARTIGO PUBLICADO: <i>Physical and Chemical properties of aerosols in the wet and dry season in Rondônia.....</i>	222
---	-----

ANEXO B: ARTIGO PUBLICADO: <i>Dry and wet deposition in Amazônia: from natural biogenic aerosols to biomass burning impacts.....</i>	236
--	-----

ANEXO C: ARTIGO PUBLICADO: *Química Atmosférica na Amazônia: a floresta e as emissões de queimadas controlando a composição da atmosfera amazônica*242

ANEXO D: ARTIGO SUBMETIDO: *Overview of the inorganic and organic composition of size segregated aerosols in Rondonia, Brazil, from the biomass burning period to the onset of the wet season*..... 255

ANEXO E: ARTIGO A SER SUBMETIDO: *Precipitation chemistry in Amazonia in two different land use sites*..... 289

1 Introdução

A região tropical do globo é caracterizada por um ciclo hidrológico extremamente ativo, com alto volume de chuvas, e uma grande disponibilidade de energia solar, que são alguns dos fatores-chave responsáveis pela fixação de grandes extensões de florestas tropicais nesta região do planeta. Os mais importantes representantes desse bioma, em termos globais, são as florestas tropicais encontradas na Bacia do Congo (África equatorial), o sudoeste da Ásia e a Bacia amazônica, sendo a floresta amazônica a de maior extensão territorial entre todas (Salati e Marques, 1984; Salati et al., 1995; Molion, 1988).

A despeito de sua grande diversidade biológica, tanto em espécies vegetais quanto animais, as florestas tropicais são ecossistemas frágeis. De uma maneira geral, estão sobre solos pobres em nutrientes e ao longo de sua história evolutiva, desenvolveram mecanismos de ciclagem de nutrientes eficientes. Reaproveitam de modo otimizado toda matéria orgânica proveniente da morte de plantas e animais, queda de folhas, aporte de nutrientes presentes na precipitação, transporte de material particulado vindo de localidades distantes, entre outras possibilidades de assimilação de material orgânico (Vitousek e Sanford, 1986).

Historicamente, a presença humana em áreas de florestas tropicais tem-se mostrado danosa ao equilíbrio desses ecossistemas. Na floresta amazônica, o impacto da presença humana se tornou maior em décadas recentes, principalmente a partir da segunda metade dos anos 70. Neste período, o governo federal criou uma série de programas de incentivo à ocupação da Amazônia, gerando grandes levadas migrantes para vários estados da região Norte do país (Becker, 2001). A população da Amazônia Legal (que inclui os estados do Amapá, Amazonas, Acre, Pará, Rondônia, Roraima, e partes dos estados de Mato Grosso, Maranhão e Tocantins) cresceu rapidamente. Hoje a população dos estados da Região Norte do país é de cerca de 15 milhões de pessoas, com a maioria (70%) vivendo em áreas urbanas (<http://www.ibge.gov.br>).

A maior parte do desmatamento acontece, hoje, na região que é comumente denominada de arco do desmatamento. Esta é a região na qual a fronteira agrícola se expandiu, inicialmente com a substituição de áreas de cerrado e floresta por pastagens e,

mais recentemente, pelo plantio de soja em larga escala. Um dos principais fatores que favoreceu e continua favorecendo o desmatamento é a construção de estradas (Soares-Filho et al., 2004; Nepstad et al., 2001). A partir da inauguração da rodovia BR-364 (Cuiabá – Porto Velho) em 1984, observou-se um crescimento acelerado das taxas de desmatamento em Rondônia, por exemplo. A Figura 1.1 mostra a área desmatada no estado de Rondônia de 1986 a 1996, em torno da rodovia Cuiabá - Porto Velho. Nota-se que áreas distantes da rodovia principal estão preservadas, enquanto observa-se uma acelerada expansão da área desmatada no entorno da rodovia. Padrão semelhante também é encontrado na região sul do estado do Pará, no entorno da rodovia BR-153 (Belém – Brasília).

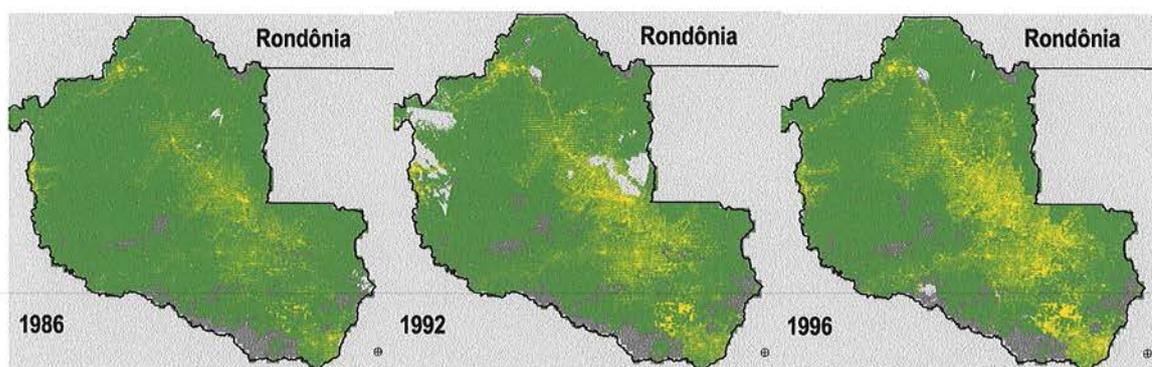


Figura 1.1: Alterações no padrão de cobertura vegetal no estado de Rondônia no período de 1986 a 1996. Áreas em amarelo indicam regiões desmatadas. Notar a expansão da área desmatada no entorno da rodovia Cuiabá - Porto Velho.

A Figura 1.2 mostra, para a Amazônia como um todo, áreas preservadas e desmatadas, e o mapa de estradas existentes e projetadas dentro do programa “Avança Brasil”. Pode-se notar a coincidência entre regiões desmatadas e a localização de estradas, indicando o papel indutor no desmatamento exercido pela presença de rodovias. Deve-se notar que o esboço das estradas é representado por uma faixa larga, que corresponde à faixa de desmatamento que, historicamente, se observa em tornos de rodovias na Amazônia (Soares-Filho et al., 2005).

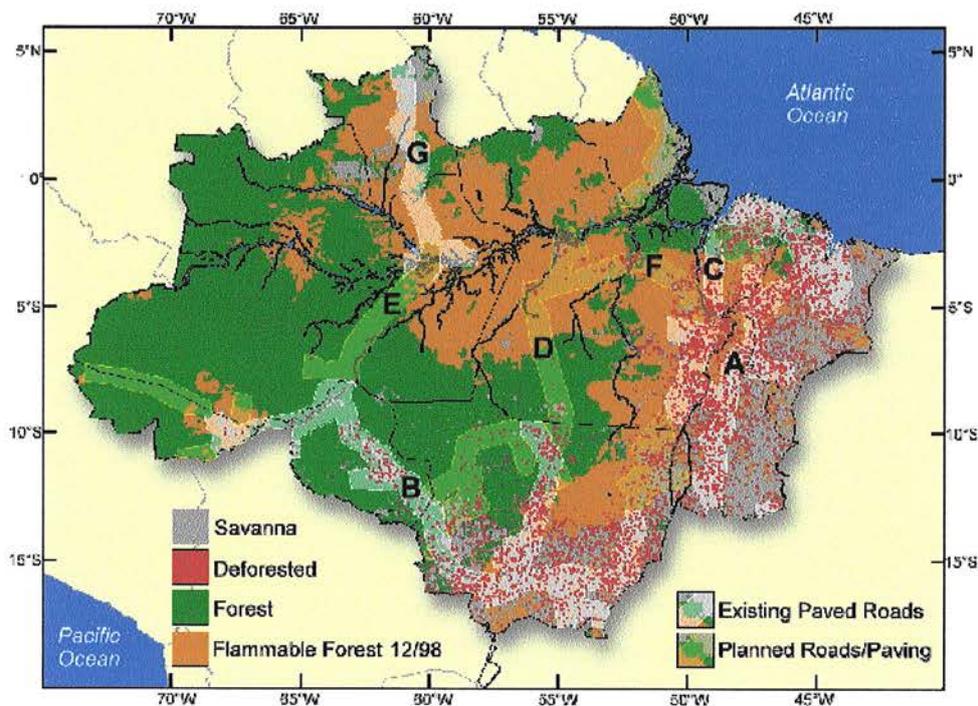


Figura 1.2: Mapa da Amazônia Legal, mostrando regiões de floresta preservada, regiões desmatadas, e estradas na Amazônia (existentes e em projeto). Nota-se que regiões desflorestadas são mais frequentemente vistas nas mesmas regiões onde há presença de estradas, mostrando o fator indutor que a construção de rodovias tem para o incentivo ao desmatamento. Fonte: IPAM.

No processo de mudança de uso da terra, a principal ferramenta utilizada para remoção de biomassa é o fogo. Devido à rápida expansão da fronteira agrícola nas últimas décadas, a Amazônia tem estado sujeita a uma quantidade de emissões de queimadas muito alta durante a estação seca. As já altas taxas de desmatamento, observadas desde a segunda metade dos anos 70, tem mostrado inclusive uma tendência de aumento em períodos recentes. A Figura 1.3a mostra a taxa anual de desmatamento na Amazônia, de 1977 a 2004, onde pode-se notar que nos períodos recentes de 2001/02, 2002/03 e 2003/04 as taxas aumentaram (a estimativa é calculada de agosto de um determinado ano até julho do ano seguinte). A Figura 1.3b mostra medidas de número de focos de fogo, obtidas por sensoriamento remoto, onde pode-se notar a mesma tendência de aumento nos anos mais recentes. Essa tendência só tende a intensificar o problema gerado pelas grandes emissões de queimadas, aprofundando as alterações na atmosfera amazônica devido a esta fonte de poluentes.

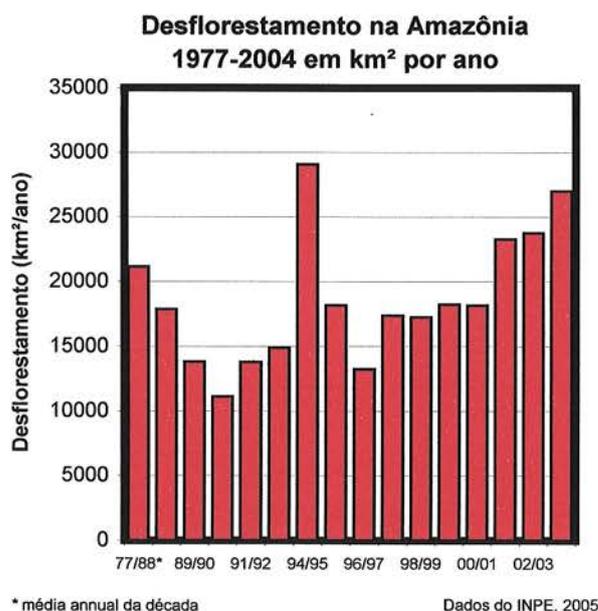


Figura 1.3a: Taxa de desmatamento anual na Amazônia, em km²/ano, no período de 1977 a 2004. Fonte: INPE.

Figura 1.3b: Total anual do número de focos de incêndio na Amazônia, no período de 1999 a 2004, medidos pelo satélite NOAA-12. Fonte: INPE.

A distribuição espacial da pluma de emissões de queimadas originadas na Amazônia abrange grandes áreas da América do Sul, transformando um problema de poluição regional em algo de escala continental. A Figura 1.4 mostra, como exemplo, a extensão da pluma de emissões de queimadas no dia 05 de setembro de 1994. A fumaça cobre grande parte do território brasileiro, mais da metade da área da Bolívia, o Paraguai inteiro e parte do norte da Argentina, abrangendo uma área de cerca de 5 milhões km². As quantidades de gases e partículas de aerossol emitidas pelas queimadas da Amazônia são também significativas do ponto de vista das emissões de carbono, uma vez que cerca de 75% das emissões brasileiras são devido às emissões de queimadas (MCT, 2004).

GOES-8 Morning Smoke Observations

Date: 5-Sep-94 (94248)

Time: 12:01 UTC

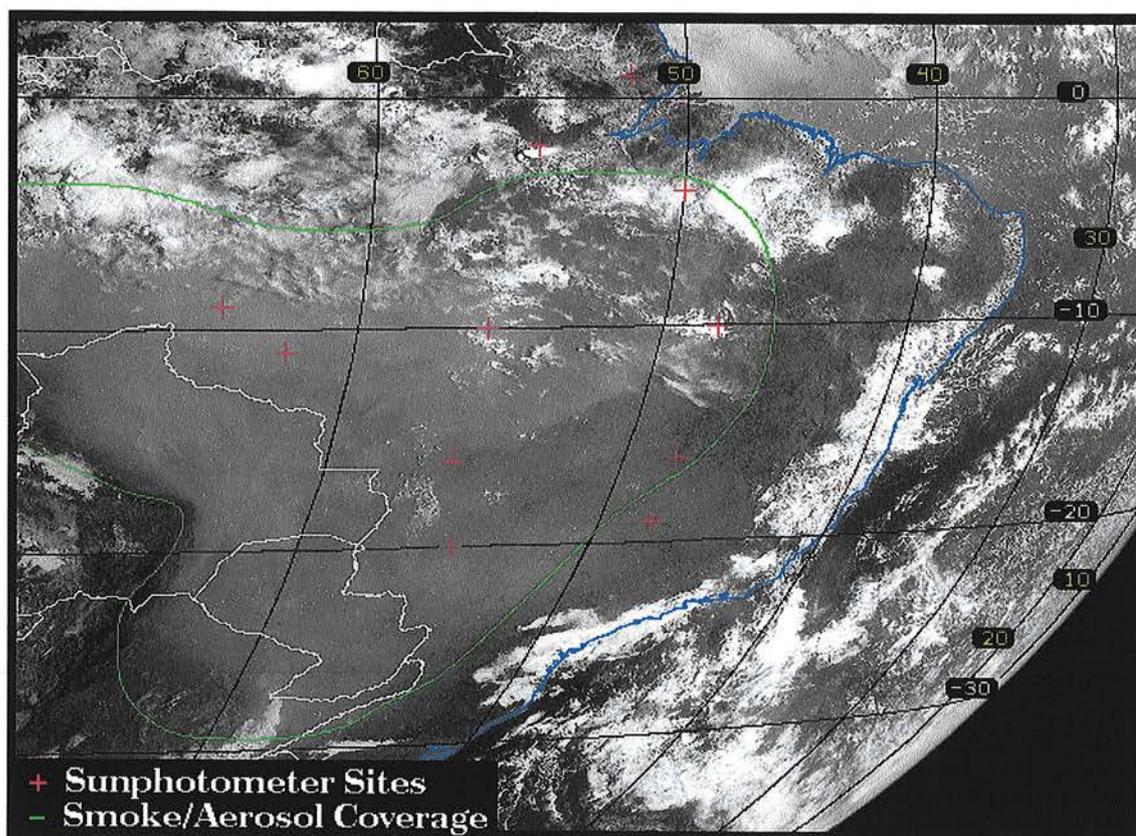


Figura 1.4: Imagem do satélite GOES mostrando a extensão da pluma de aerossóis provenientes de emissões de queimadas da Amazônia sobre a América do Sul no dia 5 de setembro de 1994. A pluma de aerossóis é delimitada na figura pela linha verde, e tem dimensões da ordem de 5 milhões de km^2 .

Para o ecossistema, as alterações atmosféricas, devido a estas atividades antropogênicas, tem conseqüências ligadas às alterações do clima regional, do balanço de energia, dos ciclos biogeoquímicos e do ciclo hidrológico. A interação com o clima está associada à mudança do balanço de energia local, uma vez que as partículas de emissões de queimadas interagem com a radiação solar, afetando o balanço radiativo atmosférico (Procópio et al., 2004, Kaufman et al., 2002; Ramanathan et al., 2001). Além disso, devido às propriedades de espalhamento das partículas de emissões de queimadas, diminui a proporção entre radiação direta e difusa que chega à copa das árvores

(Yamasoe et al., 2005), o que tem conseqüências para a eficiência da fotossíntese nas taxas de absorção de carbono pela floresta (Oliveira, 2005).

As queimadas também emitem grande quantidade de núcleos de condensação de nuvens (NCN), o que pode, potencialmente, alterar os mecanismos de formação de nuvens, com conseqüências para o ciclo hidrológico local (Koren et al., 2004; Rissler et al., 2005; Rosenfeld, 1999). Esta alteração na concentração de NCN é um efeito que soma-se as alterações do ciclo hidrológico associadas à própria mudança no uso do solo de floresta para pastagem, uma vez que o albedo de superfície (Martins, 1999) e os padrões de fluxo de calor sensível, latente, e de vapor d'água são muito diferentes nos dois casos (Silva Dias et al., 2004).

As partículas de aerossol também atuam nos ciclos biogeoquímicos, por serem um meio de transporte eficiente para micronutrientes importantes para o ecossistema, tais como Ca, P, N, entre outros compostos (Andreae et al., 2002). Com o uso do fogo como ferramenta de mudança do uso da terra, nutrientes incorporados às espécies vegetais são lançados à atmosfera junto com as emissões de queimada. Uma vez na atmosfera, estão sujeitos ao transporte de larga escala, sendo exportados para outras regiões (Freitas et al., 2000, 2005; Andreae et al., 2001). Dessa forma, com as emissões de queimada, o ecossistema está exportando nutrientes para regiões vizinhas, de maneira irreversível.

Para melhorar o entendimento destes processos climatológicos, biogeoquímicos e hidrológicos que ocorrem na Amazônia, foi desenvolvido o experimento LBA (Large Scale Biosphere-Atmosphere Experiment in Amazonia), uma iniciativa científica liderada pelo Brasil e com grande cooperação internacional (Nobre et al., 1996). Um dos pontos fundamentais do LBA é determinar como as mudanças no uso do solo podem afetar os processos biológicos, químicos e físicos na Amazônia, incluindo sua influência no clima global.

O presente trabalho está inserido nos segmentos de Química Atmosférica e de Biogeoquímica do LBA. Medidas de propriedades físicas, químicas e higroscópicas de partículas de aerossol e da composição química da precipitação foram utilizadas para tentar compreender melhor a interação partículas de aerossol – nuvens – precipitação. Foram comparadas duas regiões completamente distintas com relação ao impacto por atividades antropogênicas, de modo a inferir as possíveis conseqüências para o

ecossistema. Estas conseqüências estão ligadas às mudanças na composição da precipitação e na alteração das propriedades relevantes a atuação das partículas de aerossol como Núcleos de Condensação de Nuvem. Os resultados experimentais foram utilizados também para quantificar a exportação de nutrientes da Amazônia para outras regiões, através da integração de medidas de propriedades físicas e químicas das partículas de aerossol com campos de trajetórias de vento e de concentração de material particulado em larga escala, fornecidos pelo CATT-BRAMS (Freitas et al., 2005), do CPTEC/INPE.

1.1 Descrição da região amazônica

1.1.1 Aspectos físicos e geográficos

A Bacia amazônica é a mais extensa bacia hidrográfica do mundo. Sua área, cerca de 6.3 milhões de km², distribui-se pelo Brasil, Peru, Colômbia, Equador e Bolívia, com parte majoritária em território brasileiro (5.5 milhões de km²). Geograficamente, a Bacia amazônica é limitada a oeste pela cordilheira dos Andes, ao norte pelo Planalto das Guianas (com picos de até 3000 m), ao sul pelo Planalto Central Brasileiro (de altitude típica de 1200 m) e a leste pelo oceano Atlântico. Seu relevo é basicamente plano, com baixas altitudes. Devido a esse relevo plano e a elevação sazonal do nível dos rios, podemos dividir a Amazônia em 3 principais domínios vegetais: 1) a mata de igapó, que cresce ao lado dos rios, inundada quase permanentemente e formada por árvores baixas, trepadeiras e arbustos; 2) a mata de várzea; e 3) a mata de terra firme, nos níveis mais altos da planície, livre das inundações periódicas (Salati et al., 1995).

1.1.2 A climatologia da região

A climatologia da Amazônia pode resumidamente ser caracterizada por altas temperaturas médias, grandes quantidades de energia solar disponível e um regime hidrológico extremamente ativo, com uma clara divisão entre as estações úmida e seca. Devido à faixa latitudinal que ocupa (5°N – 10°S), a Amazônia naturalmente recebe grandes quantidades de radiação solar (Fisch et al., 1996). Estudos micrometeorológicos indicam que cerca de 75% dessa energia é utilizada para evapotranspiração, e o restante

para aquecer o ar. Sobre a terra firme, o fluxo de água evaporada é basicamente constituído de água retida pela folhagem (cerca de 40%) e transpiração (cerca de 60%), sendo que a evaporação direta do solo contribui pouco para esse fluxo (Fisch et al., 1996). Na média anual, cerca de 50% do total da precipitação que cai na Amazônia é proveniente da própria evaporação local de vapor d'água disponível, o restante sendo proveniente do transporte de umidade do Oceano Atlântico trazido pelos ventos alísios (Malhi et al., 2002; Salati e Marques, 1984).

O volume de precipitação médio na bacia é cerca de 2300 mm/ano, podendo chegar a 3500 mm/ano na região noroeste do estado do Amazonas, onde a ascensão forçada de massas de ar úmidas provenientes de leste gera uma intensa atividade orográfica no lado leste dos Andes (Figuerola e Nobre, 1990). As temperaturas médias mensais variam entre 24°C e 26°C com pequena oscilação sazonal (da ordem de 1 – 2°C), com exceção dos estados de Rondônia e Mato Grosso que estão mais sujeitos à influência de sistemas frontais. A divisão entre períodos seco e chuvoso é, em geral, clara, porém o início e o fim de cada estação pode variar em cada parte da Amazônia. De uma maneira geral, na região sul da Amazônia o período de chuvoso ocorre entre novembro e março, sendo que o período de seca é entre os meses de maio e setembro. Os meses de abril e outubro são meses de transição entre um regime e outro, com variações para cada região (Fisch et al., 1996).

Essa alternância entre períodos com maior e menor atividade convectiva na Amazônia é associada às forçantes globais, que por sua vez estão relacionadas ao padrão de circulação geral da atmosfera. Os principais sistemas meteorológicos que atuam na Amazônia são (Molion, 1987, 1993):

a. Zona de Convergência Intertropical (ZCIT): desloca-se ao longo do ano na direção norte-sul, sendo que atinge seu ponto mais ao norte (8°N) durante o verão do hemisfério norte, e a sua posição mais ao sul (1°N) durante o mês de abril (Ferreira, 1996). Quando a ZCIT encontra-se no hemisfério norte, seu ramo descendente situa-se sobre a região central da Amazônia, auxiliando na indução da estação seca.

b. A Oscilação Sul/El Niño: é um parâmetro diagnóstico da alteração da circulação de Walker, devido ao aquecimento anômalo da temperatura superficial do oceano Pacífico equatorial, transformando esta região que climatologicamente é uma

região de subsidência em uma região convectiva extremamente ativa (Fisch et al., 1996). A Figura 1.5 mostra imagem da temperatura da superfície do mar nos episódios intensos de El Niño que ocorreram em 1997 e 2002. O fenômeno El Niño tem conseqüências em escala global. Especificamente no caso da Amazônia, anos de El Niño são de forma geral mais secos, com variações de acordo com a região da bacia amazônica.

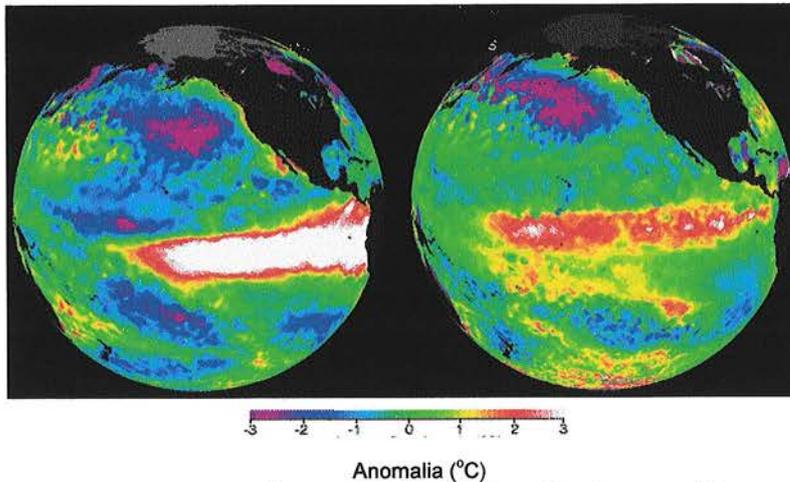


Figura 1.5: imagem de sensoriamento remoto da anomalia de temperatura da superfície do mar, na região do oceano Pacífico, em dezembro de 1997 (esquerda) e 2002 (direita). O fenômeno El Niño de 1997 foi um dos mais fortes do século. Fonte: NASA.

c. Frentes frias: a penetração de frentes frias na Amazônia, apesar de sua localização muito próxima ao Equador, ocorre esporadicamente. Quando de sua ocorrência causam uma mudança brusca no clima, provocando o fenômeno localmente conhecido como “friagens” (Marengo et al., 1997). As regiões mais afetadas são a porções sul e sudeste da Amazônia, com uma frequência de ocorrência média de 7 casos por ano (Fisch et al., 1996). Em alguns casos chegam até a Amazônia Central, porém com uma frequência menor, da ordem de 2 – 3 casos por ano (Brinkman e Ribeiro, 1972).

d. Linhas de instabilidade (LI's): são perturbações transientes geradas na costa oriental da Amazônia que desempenham um papel importante na organização da convecção, principalmente na costa dos estados do Pará e Amapá (Cohen et al., 1995). Podem propagar-se por grandes distâncias até as partes mais interiores da Amazônia Central, principalmente na estação seca.

Além das forçantes globais, a convecção local também desempenha papel significativo na formação de sistemas convectivos, tendo particular importância da formação de nuvens a partir da evapotranspiração da floresta.

1.2 As partículas de aerossol atmosférico

O termo aerossol se refere às partículas, líquidas e/ou sólidas, em suspensão em um gás (Seinfeld e Pandis, 1998). As partículas de aerossol variam em tamanho cerca de 6 ordens de magnitude, cobrindo desde aglomerados moleculares, cujas dimensões são de alguns nanômetros, até gotículas de chuva, que podem atingir 1 mm. Devido a esse amplo espectro de diâmetros, as partículas de aerossol são divididas qualitativamente em faixas de tamanho: moda grossa ($dp > 2 \mu\text{m}$) e moda fina ($dp < 2 \mu\text{m}$). A moda fina ainda é subdividida em moda de nucleação (1 – 20 nm), de Aitken (20 – 100 nm) e de acumulação (100 – 1000 nm). As partículas de aerossol provêm tanto de emissões vindas de fontes na superfície da terra (como desertos e oceanos), como de formação de partículas na atmosfera livre, por processo de conversão gás-partícula. A Figura 1.6 mostra uma distribuição de tamanho típica das partículas de aerossol atmosférico e alguns processos físico-químicos envolvidos tanto na geração quanto na remoção de partículas.

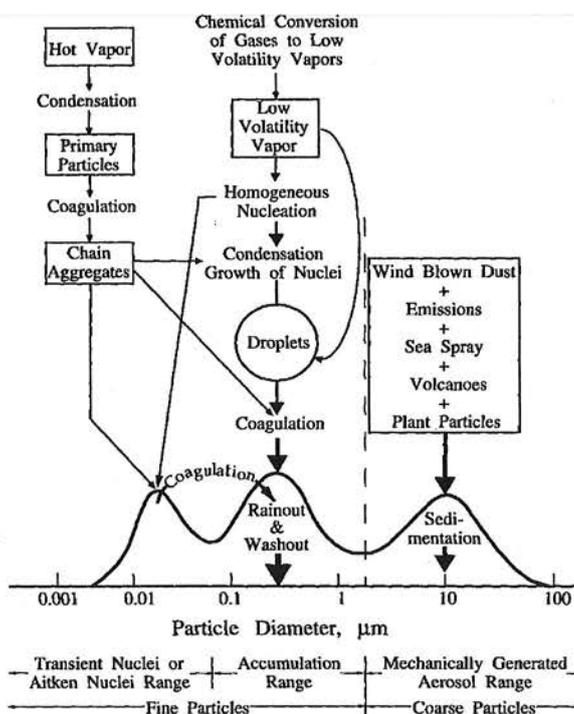


Figura 1.6: Esquema idealizado da distribuição de tamanho de partículas de aerossol. Destacam-se as principais modas e suas subdivisões (Nucleação, Aitken e Acumulação, no caso da moda fina) e alguns processos físico-químicos mais relevantes de formação e remoção do material particulado (Seinfeld e Pandis, 1998).

O tempo de residência das partículas de aerossol na atmosfera é curto, da ordem de alguns dias e, em alguns casos, de horas (Seinfeld e Pandis, 1998). Sua remoção está ligada à processos de deposição seca e úmida. A deposição seca ocorre tanto por deposição gravitacional, das partículas maiores, quanto por processos turbulentos que transportam as partículas de aerossol para a superfície (Wesely e Hicks, 2000). A deposição úmida, por outro lado, refere-se à remoção de gases e partículas por hidrometeoros, processo o qual inclui a incorporação de partículas de aerossol por gotas de nuvem e de nevoeiro, a remoção por precipitação e, no caso de regiões temperadas, neve (Seinfeld e Pandis, 1998). Os processos envolvendo a precipitação são divididos naqueles que ocorrem internamente às nuvens (“washout”), pela incorporação de gases e partículas de aerossol pelas gotas de nuvem, e aqueles abaixo da nuvem (“rainout”), devido à interceptação de partículas de aerossol atmosférico pelas gotas de chuva, durante um evento de precipitação (Seinfeld e Pandis, 1998).

1.2.1 As partículas de aerossol da Amazônia

O conjunto das partículas de aerossol presentes na atmosfera da bacia amazônica é fruto da contribuição de emissões da floresta, de emissões de queimada e partículas de poeira de solo resultantes da interação entre ventos e superfície (Artaxo et al., 1988, 1990, 1998). A intensidade com que cada uma dessas fontes atua na formação de novas partículas varia espacial e temporalmente, devido à heterogeneidade geográfica e sazonal de cada fonte. Em regiões mais sujeitas a atividades antropogênicas, ocorrem grandes emissões de queimada na estação seca. Além disso, estas regiões também têm maiores áreas de solo exposto, o que diminui a participação das emissões naturais da floresta e aumenta a de poeira de solo. O oposto ocorre em regiões remotas, com pouco ou nenhuma influência antropogênica.

1.2.1.1 Partículas de aerossol de origem natural

As partículas de aerossol de origem natural na Amazônia, encontradas nas regiões da bacia onde a influência de atividades antropogênicas é desprezível, são uma mistura de emissões da floresta, poeira de solo e transporte de aerossol marinho. Esses são os resultados apontados já pelos primeiros trabalhos de caracterização elementar de

particulado na Amazônia, que se iniciaram no experimento ABLE-2A em 1985 (Artaxo et al., 1988, Artaxo et al., 1990). Os mesmos autores também apontam que a maior parte da massa encontra-se na moda grossa (cerca de 70% da massa total), e que as emissões naturais da floresta predominam em termos de massa.

A composição química destas partículas é complexa. A maior parte da massa do material particulado (cerca de 90%) é composta de matéria orgânica (Guyon et al., 2003, 2004). Graham et al., (2003a, 2003b) fizeram a caracterização química da fração orgânica das partículas de aerossol natural, em região remota na Amazônia, e mostraram que esta fração é rica em açúcares, álcoois e ácidos graxos, na fração grossa. Na formação de partículas de aerossol secundários, Claeys et al. (2004) mostrou que a foto oxidação de isopreno, emitido diretamente pela vegetação, é um mecanismo importante para a formação de novas partículas na Amazônia.

Além destes, a bacia amazônica recebe na estação úmida, entre os meses de fevereiro e maio, um aporte de material particulado oriundo do deserto do Saara. O trabalho de Talbot et al. (1990) foi um dos primeiros a sugerir este fenômeno, hipótese confirmada por medidas em solo e aeronaves (Swap et al., 1992), e sensoriamento remoto (Koren e Kaufman, 2004; Kaufman et al., 2005a). A Figura 1.7 mostra imagem de sensoriamento remoto sobre áreas oceânicas obtidas com o sensor AVHRR, onde se pode ver a espessura ótica de aerossóis média para os meses de março, abril e maio. Nota-se uma grande área entre a África e a América do Sul com valores altos de espessura ótica devido ao transporte em larga escala da poeira oriundo do deserto do Saara. O aporte de aerossol do Saara é particularmente importante, em longo prazo, como supridor de micronutrientes a floresta, uma vez que as florestas tropicais estão sobre solos pobres em nutrientes, e dependem de uma ciclagem eficiente destes. Especialmente o aporte de P por via eólica é crítico para o ecossistema, uma vez que quantidades baixas deste micronutriente são, potencialmente, um fator limitante à produção primária da floresta (Vitousek e Stanford, 1986; Kimmings, 1997; Okin et al., 2004).

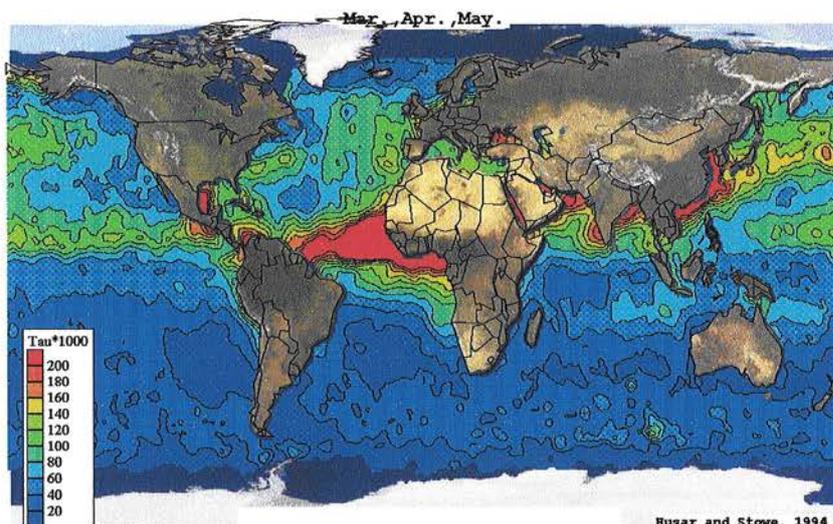


Figura 1.7: Medidas de distribuição espacial de espessura ótica de partículas de aerossol utilizando o sensor AVHRR sobre áreas oceânicas. Observa-se um importante transporte de poeira do deserto do Saara para a parte norte da Amazônia nos meses de março, abril e maio (Husar et al., 1997).

1.2.1.2 Partículas de aerossol devido à contribuição antropogênica

A contribuição antropogênica ao aerossol atmosférico na Amazônia é, basicamente, relacionada à queima de biomassa. As regiões mais afetadas por emissões de queimadas são, como já dito anteriormente, concentradas na região do arco do desmatamento, mas o alcance das plumas dessas emissões abrange a bacia amazônica quase inteira. Do ponto de vista sazonal, as emissões de queimadas estão concentradas entre os meses de agosto e novembro, com algumas variações regionais (INPE, 2005).

As partículas de aerossol de queimadas são emitidas predominantemente na moda fina. Sua composição é uma mistura de carbono grafítico (cerca de 10% da massa), compostos inorgânicos (10%) e compostos orgânicos solúveis e insolúveis (80%) (Echalar et al., 1998; Artaxo et al., 2002; Mayol-Bracero et al., 2002; Graham et al., 2002; Fuzzi et al., 2005; Decesari et al., 2005; Rosen e Novakov, 1984). A caracterização da fração orgânica das partículas de aerossol de emissões de queimadas é uma questão científica extremamente atual, devido a sua complexidade química. Para efeito de compreensão da habilidade do aerossol em se tornar um núcleo de condensação de nuvens, esse conhecimento é importante, principalmente quando se trata de compostos

orgânicos solúveis em água (WSOC – Water Soluble Organic Compounds) (Fuzzi et al., 2005).

1.3 A influência das partículas de aerossol no clima

As emissões de queimadas afetam o clima regional, e uma das formas pelas quais isso ocorre é pela interação entre as partículas de aerossol e a radiação atmosférica. A Figura 1.8 mostra um diagrama esquemático dos processos envolvidos no balanço radiativo terrestre. O equilíbrio entre os processos indicados na figura depende da estabilidade de uma série de fatores, tais como composição atmosférica (gases e partículas de aerossol), fração de cobertura de nuvens, albedo de superfície, perfil vertical de variáveis termodinâmicas, entre outros fatores. Alterações nestes fatores levam o sistema Terra-atmosfera a buscar um novo equilíbrio, o que pode resultar em maior aquecimento ou esfriamento global do planeta.

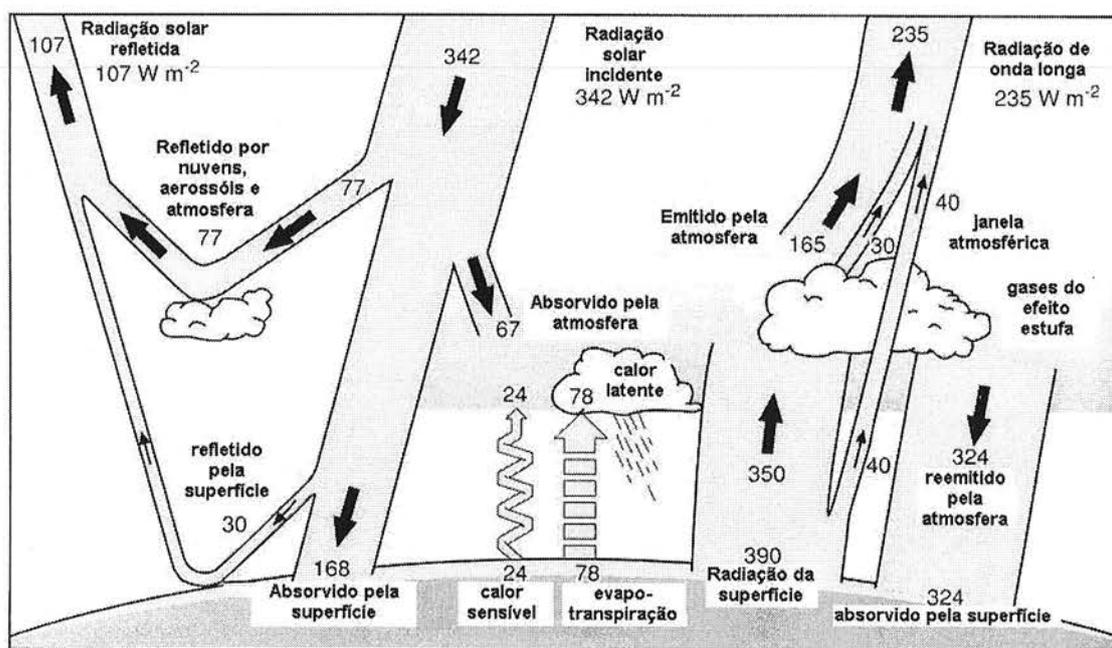


Figura 1.8: Ilustração esquemática do balanço médio global de energia da Terra. O lado esquerdo da ilustração mostra as interações da radiação solar incidente com a atmosfera, as nuvens e a superfície terrestre. O lado direito mostra como ocorre a emissão de radiação de onda longa. Adaptado de Baede et al. (2001).

A alteração do balanço radiativo, devido a perturbações externas, faz com que o sistema climático busque um novo ponto de equilíbrio, que pode resultar tanto em aquecimento quanto esfriamento. Essa alteração, na qual gera-se uma mudança líquida da irradiância solar, denomina-se forçante radiativa (Ramaswamy et al., 2001). A forçante radiativa é medida, em unidades do sistema internacional, em Watts por metro quadrado ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$).

A Figura 1.9 mostra as estimativas de forçantes para uma série de fatores de mudanças climáticas globais. Nota-se que o efeito dos gases estufa (dióxido de carbono, metano e outros) é bem conhecido, e sua estimativa é de alta confiança. Por outro lado, o efeito das partículas de aerossol tem nível de confiança baixo.

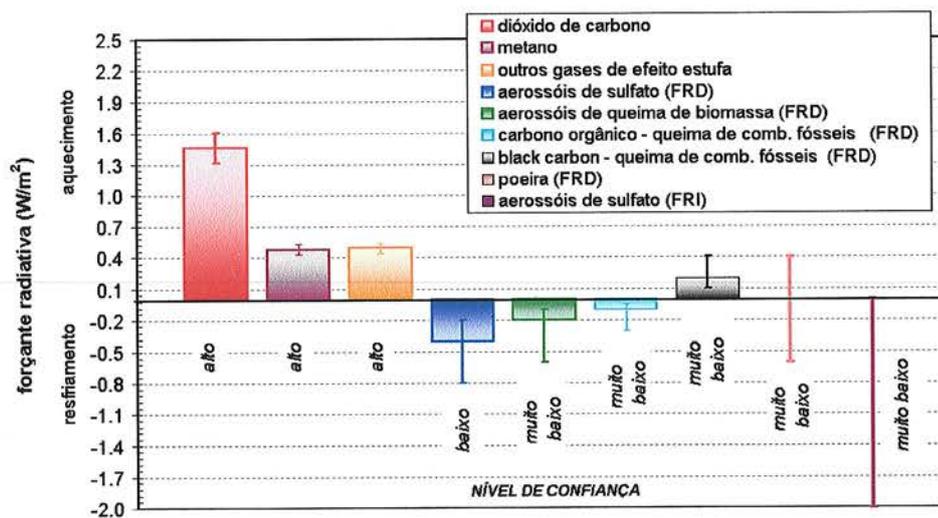


Figura 1.9: Estimativa anual global das forçantes radiativas direta (FRD) e indireta (FRI) no clima devido a variações na concentração dos constituintes atmosféricos de 1750 até 2000 (ver definições no texto à frente). As linhas verticais nas barras representam as incertezas das estimativas baseadas na dispersão de valores obtidos por diferentes autores. As linhas verticais sozinhas representam as forçantes cujas incertezas são tão grandes que não é possível estimar um valor central médio, mas apenas representar a dispersão das estimativas. O gráfico foi construído com valores obtidos em Ramaswamy et al. (2001).

Essa diferença pode ser explicada, em parte, devido ao modo com o qual as partículas de aerossol interagem com a radiação solar, muito diferente da maneira com que os gases interagem. Os aerossóis englobam diferentes regimes de espalhamento, ao contrário dos gases que espalham predominantemente por espalhamento Rayleigh. Além disso, as partículas de aerossol têm um tempo de residência curto (da ordem de alguns

dias, ao contrário dos gases que podem ter tempo de residência da ordem de décadas), e sua distribuição espacial é bastante heterogênea. Isso aumenta a dificuldade do problema, tornando a quantificação da forçante radiativa dos aerossóis, do ponto de vista global, uma questão complexa de se resolver.

Os mecanismos pelos quais as partículas de aerossol podem interagir com o clima, exercendo uma forçante radiativa, são divididos em efeitos diretos e efeitos indiretos. O efeito direto é o mecanismo pelo qual as partículas de aerossol espalham e absorvem radiação de onda longa (emissão terrestre) e curta (radiação solar), alterando o balanço radiativo terrestre. Os parâmetros chave para quantificar o impacto do efeito direto são as propriedades óticas das partículas: albedo simples de espalhamento ω_0 , coeficiente de extinção k_e , e a função de fase (ou parâmetro de assimetria) g , que variam com o comprimento de onda da radiação, umidade relativa e a distribuição geográfica vertical e horizontal, que é variável no tempo (Haywood e Boucher, 2000; Penner et al., 2001; Ramaswamy et al., 2001). O espalhamento causado pelas partículas de aerossol tem um efeito de esfriamento, o que significa uma forçante radiativa negativa. Já o efeito de absorção pode ser tanto de uma forçante negativa no topo da atmosfera, se estiver sobre superfícies negras como oceanos ou superfícies florestais (que do ponto de vista radiativo são escuras), como uma forçante positiva no topo da atmosfera, se estiver sobre superfícies brilhantes como desertos e/ou cobertas de neve e gelo, ou ainda se as partículas estiverem acima de nuvens (Chylek e Wong, 1995; Haywood e Shine, 1995). Tanto o efeito positivo quanto o efeito negativo no topo da atmosfera são mecanismos que modificam a irradiância solar na superfície, alterando o balanço geral de radiação.

O efeito indireto é o mecanismo pelo qual as partículas de aerossol modificam as propriedades microfísicas das nuvens e, conseqüentemente, alteram também suas propriedades radiativas e seu tempo de vida. Os parâmetros chave para determinar o efeito indireto dos aerossóis são o tamanho da partícula de aerossol, sua composição química, o particionamento químico por partícula, e a distribuição geográfica das partículas de aerossol (Penner et al., 2001; Lohman e Feichter, 2005; Kaufman et al., 2002; IPCC, 2001).

O efeito indireto é usualmente dividido em primeiro e segundo efeito indireto. O primeiro efeito indireto refere-se aos efeitos microfísicos induzidos na concentração de

gotas de nuvem pelo aumento na concentração de Núcleos de Condensação de Nuvens: considerando a quantidade de vapor disponível constante, o tamanho médio das gotículas formadas será menor, o que potencialmente acarreta alterações na evolução da nuvem (Twomey, 1977). O segundo efeito indireto refere-se às alterações que as mudanças nas propriedades microfísicas das nuvens induzem no tempo de vida e brilho (albedo) da nuvem (Albrecht, 1989). O efeito no albedo das nuvens é considerado como uma forçante radiativa, devido aos modelos globais poderem calcular a influência do aumento da concentração de partículas de aerossol nas propriedades óticas das nuvens, que é um parâmetro diagnóstico que não depende de mecanismos de *feedback*. Já para a influência no tempo de vida das nuvens não é assinalada nenhuma estimativa de forçante radiativa, pois ao considerar eventuais supressões de precipitação estratiforme, aumento de altura de nuvens ou no tempo de vida das nuvens, isso implicaria uma alteração severa do ciclo hidrológico e, portanto, também acarretaria uma série de interações não lineares (*feedbacks*) (Lohman e Feichter, 2005). As grandes incertezas envolvidas na quantificação do efeito indireto dos aerossóis no clima tornam, hoje, o efeito dos aerossóis nas propriedades das nuvens a maior incerteza nas previsões futuras de aquecimento global.

Tanto o efeito direto quanto o efeito indireto das partículas de aerossol tem sido, gradativamente, confirmados e melhor quantificados, tanto pela abordagem observacional como pela constante evolução dos modelos computacionais que abordam o problema. Do ponto de vista observacional, hoje há mais satélites (com sensores mais acurados e precisos) quanto também existem já uma quantidade de resultados prévios de sensoriamento remoto, o que proporciona séries temporais mais longas. Além disso, várias campanhas intensivas de medidas com instrumentação cada vez melhor foram feitas, focando principalmente nas medidas de parâmetros óticos e higroscópicos das partículas de aerossol. Medidas de longo prazo realizadas em superfície com fotômetros solares espalhados pelo mundo pela rede AERONET (Holben et al., 1998) também são importantes. Para uma visão geral dos avanços nesse campo o leitor deve remeter-se a Yu et al. (2005).

Como exemplo, a Figura 1.10 mostra a espessura ótica de aerossóis (medida da atenuação de radiação integrada na coluna atmosférica) em 550 nm obtida pelo sensor

MODIS, a bordo do satélite TERRA, da NASA. A figura superior mostra médias para o período Jan/Fev/Mar, e a inferior para o período Ago/Set/Out, durante o ano de 2001 (Kaufman e Fraser, 1997; Tanré et al., 1997). A variação sazonal na espessura ótica é facilmente perceptível: partículas de aerossóis de queima de biomassa estão sob o golfo da Guiné no período JFM, e na África em ASO, assim como na América do Sul. Na figura superior vê-se o transporte de poeira da África para a América do Sul. Por outro lado, a alta espessura ótica sobre os EUA e Europa é fruto de emissões antropogênicas, que consistem basicamente em uma mistura de sulfatos, carbono orgânico e grafítico, nitratos, e poeira industrial. Aerossol marinho também é visível na imagem em regiões aonde a velocidade do vento é mais elevada, como por exemplo, ao sul da latitude 45°S.

Na parte de modelagem computacional do efeito das partículas de aerossol no clima, passou-se a incluir a maior parte das espécies químicas contidas nas partículas, parametrizações de higroscopicidade, perfis verticais, e a influência da composição química das partículas de aerossol na capacidade de nucleação e na distribuição de tamanho de gotas de nuvem. Hoje, o cálculo de forçantes radiativas através de modelagem é muito preciso quando se conhece bem a contribuição de emissões de partículas de aerossol, tanto de fontes naturais quanto antropogênicas (Takemura et al., 2000; Penner et al., 2001). Pelo fato da maior parte das espécies químicas estar incluída nos modelos globais de transporte químico, é possível fazer comparações de parâmetros chave, como a espessura ótica de aerossóis, entre os resultados modelados e experimentais, obtidos via sensoriamento remoto e medidas em solo com fotômetros solares. Uma lacuna na modelagem climática, hoje, é a correta parametrização dos processos de nuvens envolvendo a fase gelo. A melhoria desta parte da modelagem ainda depende de um maior conhecimento dos processos microfísicos envolvidos.

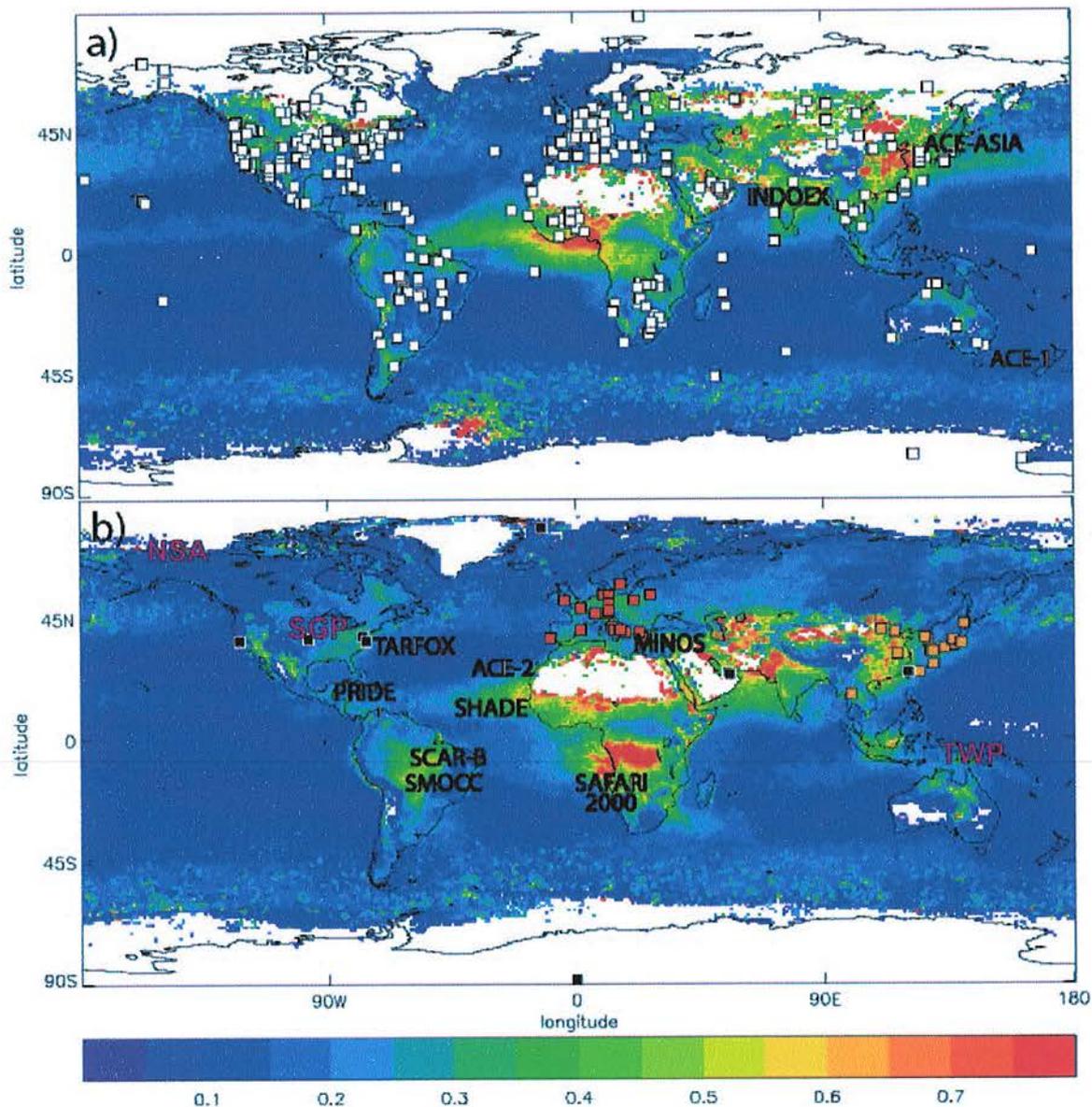


Figura 1.10: Distribuição espacial média de espessura ótica de aerossóis em 550 nm, medida pelo sensor MODIS, nos períodos de Janeiro/Fevereiro/Março (acima) e Agosto/Setembro/Outubro de 2001. A figura superior também mostra a localização dos fotômetros solares da rede AERONET, e as principais campanhas intensivas de medidas ocorridas no período. A figura inferior também mostra as principais campanhas intensivas de medidas ocorridas no período, além da localização de sensores LIDAR (em vermelho, preto e laranja).

Com relação à medida do efeito indireto dos aerossóis, alguns avanços foram feitos desde o último relatório do IPCC, em 2001. Vários trabalhos foram publicados, tanto baseados em medidas *in situ* com aeronaves como em medidas por sensoriamento

remoto, focando no efeito indireto dos aerossóis no clima, reforçando (ainda que em muitos casos, qualitativamente), as evidências de efeito indireto apontadas pelos trabalhos pioneiros de Twomey (1977), sobre o efeito de aumento do albedo das nuvens pelo aumento do número de gotas, e de Albrecht (1989), de que com a diminuição do raio efetivo das gotas, o tempo de vida das nuvens aumentaria.

Feingold et al. (2003), Kim et al. (2003) e Penner et al (2004) apontam, em alguns estudos de caso, evidências de um aumento de refletância de nuvens stratocumulus continentais, utilizando técnicas de sensoriamento remoto, em alguns sítios de medida específicos. As estimativas de Feingold et al. (2003) confirmam uma relação não linear entre concentrações de partículas de aerossol e de número de gotas de nuvem, seguindo uma equação do tipo $N_g \sim (N_a)^b$, aonde N_g é o número de gotas e N_a é a concentração numérica de partículas. O parâmetro b varia entre 0.06 e 0.48, representando partículas de aerossol com diferentes características de higroscopicidade e tamanho. Penner et al. (2004) usou um modelo de parcela para representar o crescimento de gotas de nuvem em stratocumulus, e sugere que a diferente relação entre profundidades óticas das nuvens e caminho de água líquida observado, quando comparou nuvens formadas em massas de ar limpas e poluídas, é explicável pelas diferentes distribuições de partículas de aerossol observadas logo abaixo das nuvens. Peng et al. (2002) reporta resultados obtidos por medidas feitas em aeronaves durante dois estudos de campo, em que observou aumento no albedo de nuvens poluídas, além de menores raios efetivos de gotas de nuvem, ao comparar condições distintas, mas compatíveis, com relação ao conteúdo de água líquida.

Com relação ao efeito dos aerossóis na fração de cobertura de nuvens, vários trabalhos apontam resultados em direções opostas. Kaufman et al. (2005b) usou observações a partir dos sensores MODIS e MISR para afirmar que, do ponto de vista global e em primeira aproximação, o efeito de aumento da cobertura de nuvens devido às partículas de aerossol é preponderante sobre o efeito de aumento do albedo, em um fator 3-5. Por outro lado, Koren et al. (2004) mostrou que, na Amazônia, sob a influência de altas concentrações de partículas de aerossol de emissões de queimadas, a cobertura de nuvens é profundamente alterada. A Figura 1.11 mostra a relação observada por Koren e colaboradores entre profundidade ótica de aerossóis e fração de cobertura de nuvens. Nota-se que, para valores de profundidade ótica de aerossóis acima de 1.2, muito poucas

nuvens rasas foram observadas numa ampla área sob forte efeito de emissões de queimadas. Resultados similares foram observados também por Krüger e Graßl (2004) em regiões muito poluídas na China, onde o albedo local observado diminuiu, devido a menor cobertura de nuvens, induzida pela grande emissão de poluentes.

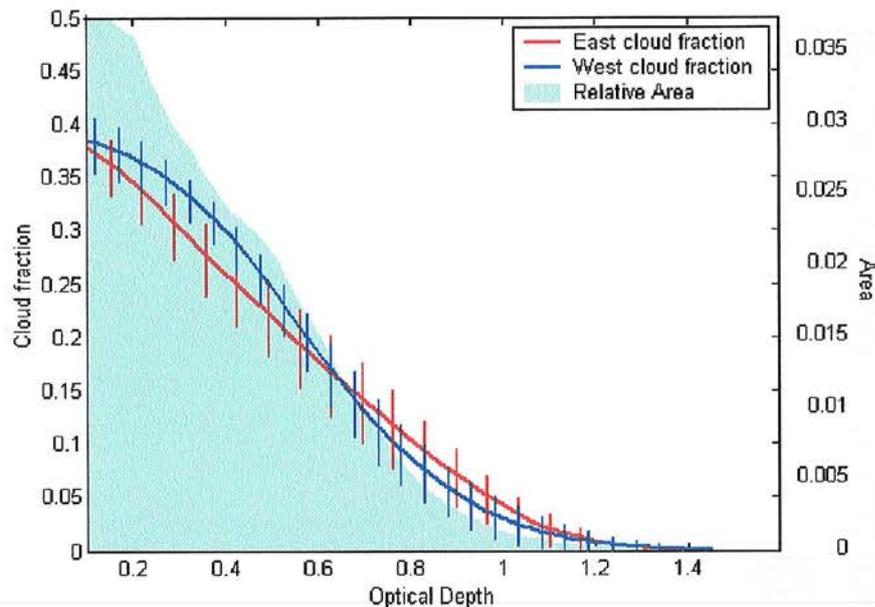


Figura 1.11: Fração de cobertura de nuvens em função da profundidade ótica de aerossóis (AOD). A fração de cobertura de nuvens cai quase que linearmente com o crescimento de AOD. As curvas em vermelho e azul denotam valores médios para regiões a leste e a oeste da bacia amazônica, respectivamente. A área sombreada representa a área relativa coberta pela respectiva AOD, com a integral desta curva normalizada para a unidade, representando a bacia amazônica inteira (Koren et al., 2004).

1.4 A interação entre partículas de aerossol e nuvens

O processo de formação de uma nuvem inicia-se com a ascensão de massas de ar úmidas para altitudes acima do Nível de Condensação por Levantamento (NCL), definido como a altitude na qual uma parcela de ar atinge a umidade relativa de 100% (Wallace e Hobbs, 1977). A partir do momento em que a parcela de ar ultrapassa o NCL, o vapor d'água inicia um processo de condensação, transformando-se em água líquida.

Observa-se, entretanto, que na natureza a condensação do vapor d'água não ocorre sem a existência de partículas de aerossol atmosférico (Pruppacher e Klett, 1998). Sem a existência das partículas de aerossol, o valor de supersaturação (definida como *umidade relativa (%) - 100%*) necessário para a condensação de vapor (nucleação

homogênea) seria muito elevado, da ordem de 200% – 400% (Pruppacher e Klett, 1998). Ao contrário, em condições naturais os valores de supersaturação raramente ultrapassam 1%, pois a condensação se processa por nucleação heterogênea, ou seja, usando uma partícula de aerossol como substrato para a condensação do vapor (Hobbs, 1991).

Devido ao seu papel na formação de gotas de nuvem, as características físicas e químicas das partículas de aerossol são um fator importante na determinação da concentração e do tamanho das gotas que a nuvem terá no seu estágio inicial de formação (Hobbs, 1991). As partículas de aerossol que tem a habilidade em servir de substrato para a condensação do vapor d'água são denominadas “núcleos de condensação de nuvens” (NCN). As partículas de aerossol também servem como núcleo para formação de gelo, sendo neste caso denominadas núcleos de gelo (NG). Os processos envolvidos no interior de uma nuvem são mostrados de modo esquemático na Figura 1.12. Além do processo de nucleação de gotas e cristais de gelo, são mostrados também os processos dinâmicos de colisão e coalescência, que sucedem a nucleação de gotas no ciclo de vida da nuvem, e a transformação de SO_2 em SO_4^{2-} , reação de oxidação que ocorre internamente às gotas.

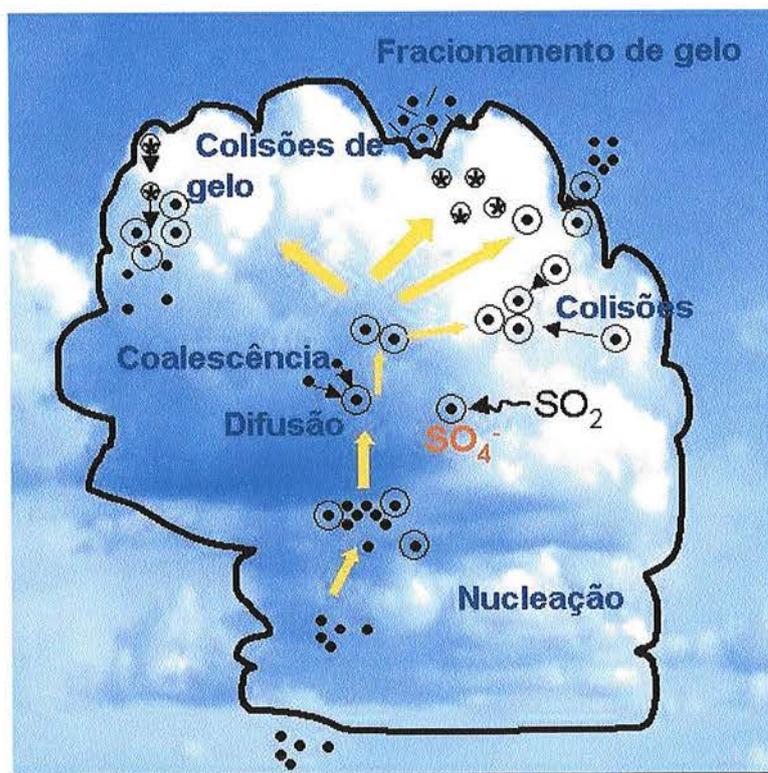


Figura 1.12: esquema ilustrativo dos processos que ocorrem no interior de uma nuvem: nucleação de gotas de nuvem e de cristais de gelo, processos dinâmicos de crescimento de gotas (colisão e coalescência) e oxidação de SO_2 , gerando partículas de aerossol de sulfato (SO_4^{2-}).

Towmey e Wojciechowski (1969) reportam medidas de NCN feitas em diversas regiões no mundo. Parte dos resultados deste trabalho são apresentados na Figura 1.13.

Pode-se observar que os NCN são uma função crescente da supersaturação, devido a ativação de partículas menores em valores de supersaturação maiores (vide capítulo 3). Não se observa nenhuma variação latitudinal importante, mas há uma grande diferença entre as concentrações de NCN entre regiões oceânicas e continentais, sendo até uma ordem de grandeza menores sobre os oceanos. Estas diferenças estão ligadas tanto aos mecanismos distintos de formação de partículas que ocorrem regiões continentais e oceânicas, como também as diferentes propriedades químicas e físicas destas partículas.

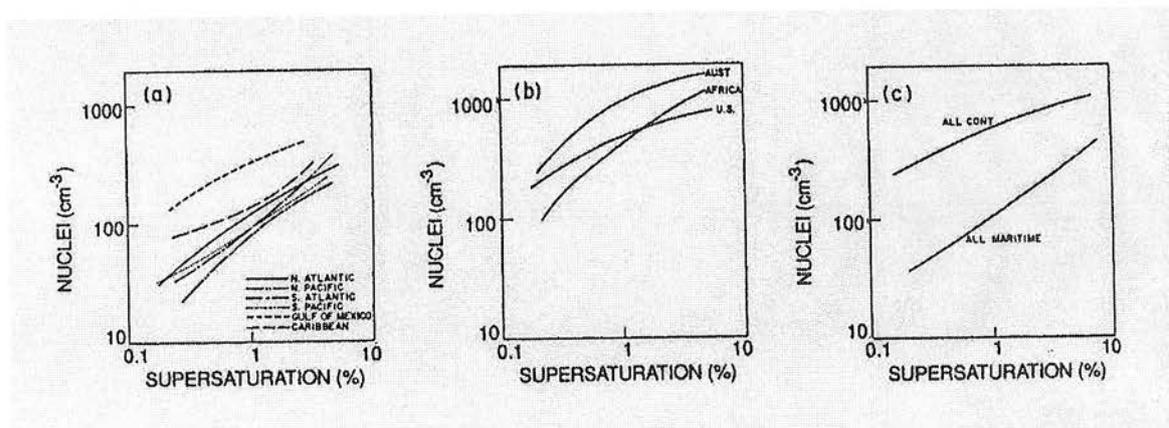


Figura 1.13: Medianas de medidas de concentração de NCN em várias regiões do mundo em função da supersaturação; (a) em regiões oceânicas, (b) sobre áreas continentais, (c) todas observações. Extraído de Twomey e Wojciechowski (1969).

Medidas de concentração de NCN feitas em regiões preservadas da bacia amazônica indicam que, apesar de esta ser uma região continental, as concentrações são quase tão baixas como em regiões oceânicas (Roberts et al., 2001). Os valores médios de concentração de NCN medidos por Roberts foram de $267 \pm 132 \text{ cm}^{-3}$ (em 1% de supersaturação), significativamente abaixo das concentrações típicas de regiões continentais mostradas na Figura 1.12 ($\sim 800 - 1000 \text{ cm}^{-3}$), e cerca de 2 – 4 vezes os valores apresentados para regiões oceânicas ($\sim 100 \text{ cm}^{-3}$). Estes baixos valores de concentração de NCN são uma das características do processo de formação de nuvens na Amazônia sob condições naturais, sem a interferência de atividades antropogênicas. Outros fatores também estão envolvidos como energia potencial disponível para convecção (CAPE), conteúdo de vapor d'água na atmosfera e forçantes globais ligadas a circulação geral da atmosfera.

Com o processo de desmatamento e expansão da fronteira agrícola pelo qual a Amazônia tem estado sujeita nas última décadas, parte dos processos envolvidos descritos acima estão sendo alterados, com potenciais efeitos ao ciclo hidrológico. A própria mudança no uso da terra em si já é um fator de alteração importante nesse ciclo, uma vez que cerca de 50% da precipitação na bacia amazônica é proveniente da evapotranspiração da floresta (Malhi et al., 2002). O desmatamento, portanto, altera localmente a quantidade de vapor d'água disponível, alterando os processos de formação de nuvens e, conseqüentemente, acaba por ter influência na precipitação e no ciclo hidrológico.

Junto a estes fatores, o aumento da concentração de NCN, devido a atividades antropogênicas, é uma alteração que gera mudanças nas propriedades microfísicas das nuvens. Na estação seca em particular, quando ocorrem grandes emissões de partículas de aerossol por queimadas, mudanças severas na eficiência de precipitação e na fração de cobertura foram observadas em nuvens rasas (Andreae et al., 2004; Koren et al., 2004). Avaliar o impacto do aumento da concentração de NCN no ciclo hidrológico não é, entretanto, uma questão trivial, uma vez que a interação entre partículas de aerossol e nuvens é complexa e não linear (Ramaswamy et al., 2001), e fatores dinâmicos também estão envolvidos. A resposta a esta questão é uma questão científica atual, que para ser respondida depende da integração de estudos tanto da dinâmica envolvida como das propriedades das partículas de aerossol, assim como os mecanismos de realimentação envolvidos no processo. Focando especificamente na interação aerossol-nuvem e nos mecanismos de nucleação de gotas de nuvem, as propriedades físicas e químicas das partículas de aerossol exercem influência distinta neste processo.

Em termos de propriedades físicas das partículas, a mais importante é a distribuição de tamanho. Supondo o caso mais simples, no qual a composição química das partículas não altera-se com o seu tamanho, a concentração de NCN, em um determinado valor de supersaturação s é dada por

$$NCN(s) = \int_{D_s}^{\infty} n(D_p) dD_p \quad (\text{equação 1.1})$$

onde $n(D_p)$ é a distribuição de tamanho das partículas, e D_s é o diâmetro seco de ativação para $s(\%)$ de supersaturação. Portanto, se todas as partículas tiverem a mesma composição, as únicas informações necessárias são o diâmetros de ativação e a distribuição de tamanho, permitindo assim a determinação da concentração de NCN.

Para o caso de uma população de partículas de aerossol cuja composição química seja dependente do tamanho, a equação para se determinar a concentração de NCN é uma função mais complexa,

$$NCN(s) = \int_0^{\infty} f_s(D_p) n(D_p) dD_p \quad (\text{equação 1.2})$$

onde $f_s(D_p)$ é a fração das partículas de aerossol de diâmetro D_p que são ativadas na supersaturação $s(\%)$. A Figura 1.14, adaptada de Seinfeld e Pandis (1998), ilustra cada uma das duas situações explanadas acima. Na figura à esquerda, a área hachurada representa a fração das partículas de aerossol que atuam como NCN, para o caso de partículas com composição química independente do tamanho (equação 1.1). À direita, a condição de composição química dependente do tamanho da partícula, representada pela equação 1.2.

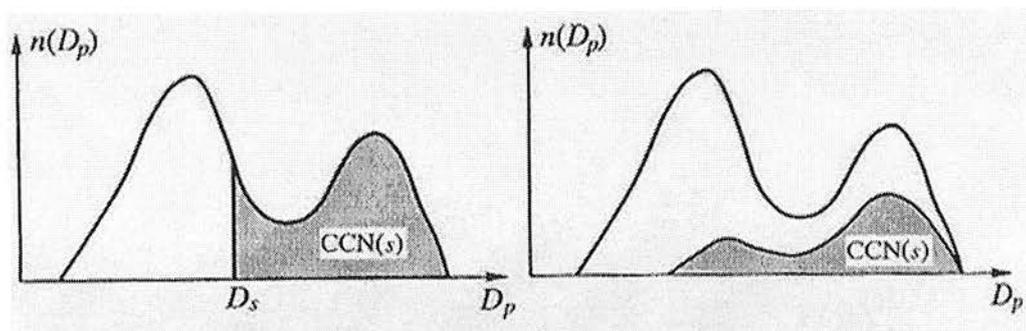


Figura 1.14: ilustração esquemática da determinação da concentração de NCN numa população de partículas de aerossol, a um determinado valor de supersaturação. As áreas hachuradas representam a concentração de NCN. À esquerda, considerando a composição química das partículas independente do tamanho, a concentração de NCN é obtida integrando a distribuição de tamanho para diâmetros maiores que o diâmetro seco de ativação. À direita, o mesmo procedimento, mas considerando o caso em que a composição é dependente do tamanho. Adaptado de Seinfeld e Pandis (1998).

Recentemente, tem sido feito um significativo esforço científico em se compreender a importância do efeito da composição das partículas de aerossol no

processo de ativação das gotas de nuvem, particularmente com relação à fração orgânica e a componente do carbono elementar. Especificamente com relação à Amazônia durante a estação seca, quando as partículas de aerossol de emissões de queimadas são majoritárias em termos de concentração do material particulado, a habilidade do aerossol em agir como núcleo de condensação de nuvem foi o objetivo principal do experimento **SMOCC** (**SMO**ke aerosols, **C**louds, rainfall and **C**limate), experimento no qual este trabalho baseia boa parte de suas análises.

Os resultados do experimento SMOCC indicam que, do ponto de vista da composição química das partículas, há uma expressiva contribuição de compostos solúveis, tanto na fração orgânica (que representa cerca de 60% da massa das partículas) quanto inorgânica (Fuzzi et al., 2005; Falkovitch, 2005). Este fato por si só já coloca as partículas de aerossol, originadas de emissões de queimadas, como partículas eficientes como NCN, pois, quanto maior a fração solúvel da partícula, menor será a supersaturação necessária para ativá-la. Medidas de concentração de NCN feitas em solo durante o experimento SMOCC (Frank et al., 2002) indicaram uma maior eficiência das partículas como NCN na fase intermediária do experimento, quando ainda havia um significativo impacto de emissões de queimadas, do que na fase final, quando as concentrações já eram menores devido ao início da estação úmida.

Entretanto, isto não significa que a composição química foi o fator que determinou esta diferente eficiência das partículas em atuar como NCN, nestes momentos distintos do experimento. Além da composição química, a distribuição de tamanho das partículas também foi diferente. Neste trabalho mostra-se (seção 4.3) que, na fase final do experimento, quando o início da estação úmida minimizou o impacto das emissões de queimada, ainda ocorriam emissões antropogênicas diversas, tais como veículos, carvoarias, entre outras fontes de poluição local. Com isso, apesar da concentração de material particulado ter sido similar àquelas observadas em sítios remotos, a distribuição de tamanho não o foi. Muitas partículas na moda fina ainda persistiram na atmosfera, num perfil muito diferente do observado em regiões remotas, nas quais as partículas de aerossol da moda grossa predominam (Artaxo et al., 1988, 1990, 1998).

Neste trabalho, um dos objetivos foi justamente compreender melhor esta questão, ou seja, estudar quais características das partículas de aerossol são relevantes em sua

habilidade de atuar como NCN e se, efetivamente, há uma mudança nas propriedades microfísicas das nuvens devido às alterações na população de NCN na Amazônia. Esta ainda é uma questão científica em aberto, e na recente revisão sobre interação entre partículas de aerossol e nuvens de McFiggans et al. (2005), os autores reforçam a importância da componente orgânica dos aerossóis na ativação de gotas de nuvem, e também apontam a dificuldade em se montar uma relação quantitativa entre a composição química e propriedades físicas das partículas de aerossol, e a distribuição de tamanho de gotas resultante. Essa complexidade é fruto da própria natureza do problema de formação de uma nuvem, onde ocorrem os processos microfísicos e, simultaneamente, atuam mecanismos dinâmicos do desenvolvimento da nuvem, tais como velocidade de ascensão vertical, entranhamento, cisalhamento vertical do vento, entre outros.

1.5 A composição química da precipitação

O produto final da atuação das partículas de aerossol nos processos de formação de nuvens é a precipitação. O conhecimento da composição química da precipitação reflete, portanto, a composição da atmosfera numa certa região. Isto ocorre pois, as partículas de aerossol atmosférico são agregadas a precipitação de duas maneiras. Primeiramente, as partículas de aerossol servem de núcleos de condensação de nuvem, sendo protagonistas da formação de gotas de nuvem. Uma vez formada, a nuvem irá evoluir para dois caminhos possíveis, a precipitação ou a evaporação. Caso inicie-se a precipitação, as gotas de nuvem trarão consigo a informação química do tipo de composição das partículas de aerossol que atuaram como núcleos de condensação e também das partículas que estão abaixo da nuvem. Da soma destes processos, resulta a composição química da precipitação (Seinfeld e Pandis, 1998).

Apesar de a composição da precipitação ser monitorada como uma medida da interferência antropogênica na atmosfera desde o século XVIII, foi após 1950 que se estabeleceram redes de amostragem de precipitação que cobriam a extensão de países: na Suécia (Egner e Eriksson, 1955), Rússia (Drozdova et al., 1964) e EUA (Lodge et al., 1968). Estes estudos confirmaram resultados prévios, de amostragens pontuais, que indicavam que a composição química da precipitação é uma mistura de contribuição antropogênica e de fatores naturais, tais como emissões marinhas, de solo e da vegetação.

O efeito mais conhecido da alteração da precipitação é a alteração da sua acidez. Svante Odín, químico sueco que estabeleceu uma rede de monitoramento químico de águas superficiais na Escandinávia, mostrou que a acidificação da precipitação era um problema regional de larga escala na maior parte da Europa com regiões fonte e sumidouro bem definidas, que a precipitação e as águas superficiais estavam se tornando mais ácidas, e que havia uma bem marcada sazonalidade na deposição de íons majoritários e na acidez (Seinfeld e Pandis, 1998; Rodhe et al., 1988). Odín também previu efeitos ecológicos de longo prazo devido à precipitação ácida, tais como diminuição das populações de peixes, transferência de metais tóxicos dos solos para águas superficiais, e diminuição do crescimento florestal.

Sem influência de atividades antropogênicas, a composição natural da precipitação, medida em regiões remotas, é diluída, e com baixas concentrações de compostos de S e N (Galloway et al., 1982, 1984). Apesar disso, apresenta valores de pH da ordem de 5,0, ligeiramente abaixo do pH = 5,6 característico da água pura, em equilíbrio com o CO₂ atmosférico (Seinfeld e Pandis, 1998). Isso é devido ao fato de, mesmo sem significativa influência antropogênica, existem mecanismos naturais que geram acidez na precipitação, em especial associados à presença de ácidos orgânicos. Keene et al. (1983) reporta medidas de acidez na precipitação em sítios remotos, onde constatou que ácidos orgânicos (principalmente acético e fórmico) foram responsáveis por cerca de 65% da acidez depositada na superfície via precipitação. Sanhueza et al. (1991, 1996) reporta resultados semelhantes obtidos em regiões remotas da América do Sul, tanto em áreas de floresta quanto de savana. A origem dos ácidos orgânicos na precipitação não é ainda completamente compreendida, mas sua presença pode ser parcialmente explicada pela oxidação de aldeídos na atmosfera, uma reação favorecida quando em meio aquoso (Khare et al., 1999). Além disso, emissões naturais por formigas, de solo, emissões diretas de queima de biomassa e emissões diretas e secundárias de vegetação também contribuem para a presença de ácido acético e fórmico na atmosfera em regiões remotas e com pouca ou nenhuma influência antropogênica (Khare et al., 1999; Chebbi e Carlier, 1996).

O estudo da composição da precipitação em regiões tropicais é mais recente, remontando os últimos 25 anos, e abrangem uma ampla gama de ambientes de diferentes

níveis de influência de atividades antropogênicas (Stallard e Edmond, 1981; Andreae et al., 1990; Forti e Moreira-Nordemann, 1991; Moreira-Nordemann et al., 1988; Lara et al., 2001; Williams et al., 1997; Galloway et al., 1982; Sigha-Nkamdjou et al., 2003; Lacaux et al., 1987, 1991, 1992; Freydier et al., 1998, 2002). De maneira geral, a composição da precipitação na região tropical do globo tem as seguintes características: (i) Acidez comparável à de países industrializados, porém devido a ácidos orgânicos ($4 < \text{pH} < 5$), (ii) a química da precipitação é influenciada por atividades antropogênicas como queima de biomassa (que causam um aumento nas concentrações de NO_3 , SO_4 , NH_4 , K e ácidos orgânicos) e por emissões de fontes naturais tais como emissões marinhas, poeira de solo, e emissões biogênicas, (iii) em regiões com altas densidades populacionais (por exemplo, a região sudeste do Brasil), o potencial de acidificação devido à contribuição antropogênica é alto, podendo atingir patamares observados na regiões mais industrializadas do globo (Rodhe, 1989).

Na bacia amazônica, estudos prévios de composição da precipitação indicam ser esta bastante diluída na estação úmida, resultado da mistura de contribuições marinha e biogênica, e com influência muito leve de contribuições antropogênicas (Stallard e Edmond 1981; Andreae et al., 1990; Williams et al., 1997). Já regiões impactadas por emissões de queimadas na Amazônia, até o momento em que se escreve este trabalho, não contam com nenhum estudo mais detalhado que quantifique a alteração no padrão de deposição úmida e no perfil químico da precipitação devido a estas emissões, sendo este trabalho o primeiro a fazer estudos dessas alterações.

1.6 O transporte de longa distância das partículas de aerossol de emissões de queimadas.

Durante a estação seca, a bacia amazônica está sujeita a uma ampla atividades de queimadas nas regiões mais impactadas por atividades antropogênicas. Como pode ser visto na Figura 1.15, a abrangência da pluma de emissões de queimadas é de escala continental. As concentrações de partículas de aerossol nas regiões afetadas são altas, tendo já sido medidos valores de concentração de particulado inalável ($d_p < 10 \mu\text{m}$) de até $400 \mu\text{g m}^{-3}$ (Artaxo et al., 1994, 1998; Echalar et al., 1998).

Em termos de influência no clima regional, a persistência dessas altas concentrações de material particulado na atmosfera sobre extensas áreas na região tropical exercerão os efeitos descritos na seção 1.3, alterando o balanço radiativo local, (Procópio et al., 2004), absorção de CO₂ pela floresta (Oliveira, 2005), e propriedades microfísicas de nuvens (Andreae et al., 2004; Koren et al., 2004; Rosenfeld, 1999), entre outros fatores já descritos. A Figura 1.15 mostra imagem de sensoriamento remoto, obtida pelo sensor MODIS, da espessura ótica de aerossóis da América do Sul no dia 27 de agosto de 2002 em um evento de transporte de partículas de aerossol da Amazônia, onde nota-se a grande extensão da pluma oriunda das queimadas. O caminho preferencial deste material segue a circulação padrão na América do Sul no período que vai de agosto a novembro, quando é maior o número de focos de incêndio na região amazônica. Do ponto de vista climatológico, durante o período que se inicia em junho e vai até setembro, o Brasil Central é geralmente dominado por um centro de alta pressão, com pouca precipitação e ventos fracos na baixa troposfera (Satyamurti et al., 1998). Este padrão gera uma circulação anti-ciclônica no continente, associada ao anticiclone do Atlântico Sul. Esta circulação, barrada pela cordilheira dos Andes, gera um “corredor” preferencial por onde a fumaça flui, alcançando o sul/sudeste brasileiro e países fronteiriços como o Paraguai, Uruguai e Argentina.

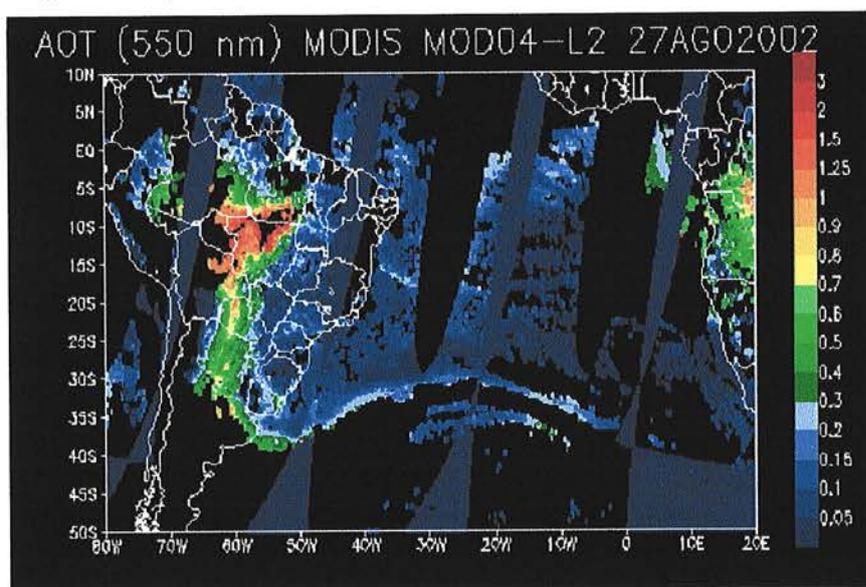


Figura 1.15: imagem de sensoriamento remoto, obtida pelo sensor MODIS, da distribuição espacial espessura ótica de aerossóis na América do Sul, no dia 27 de agosto de 2002. Nota-se a grande área com altos valores de espessura ótica, devido à influência de emissões de queimada. Fonte: NASA.

Esse transporte pode, todavia, seguir outro caminho que não seja este preferencial. Em alguns casos, a circulação se inverte e esta emissão pode atingir a Amazônia ocidental. Um evento deste ocorreu no período de 13-14 de setembro de 2004. A Figura 1.16 mostra um mosaico de imagens obtidas pelo sensor MODIS. À esquerda, vê-se uma faixa de focos de incêndio na Bolívia (indicada pelos pontos em vermelho) que está sendo transportada na direção noroeste no dia 13 de setembro, e à direita a situação no dia 16 de setembro. Na Figura 1.17 vê-se o resultado do modelo de circulação regional do CPTEC para o campo de ventos em 850 hPa, no dia 13 de setembro de 2004, cujo padrão de circulação resultante é favorável para o deslocamento da pluma para a região ocidental da Amazônia.

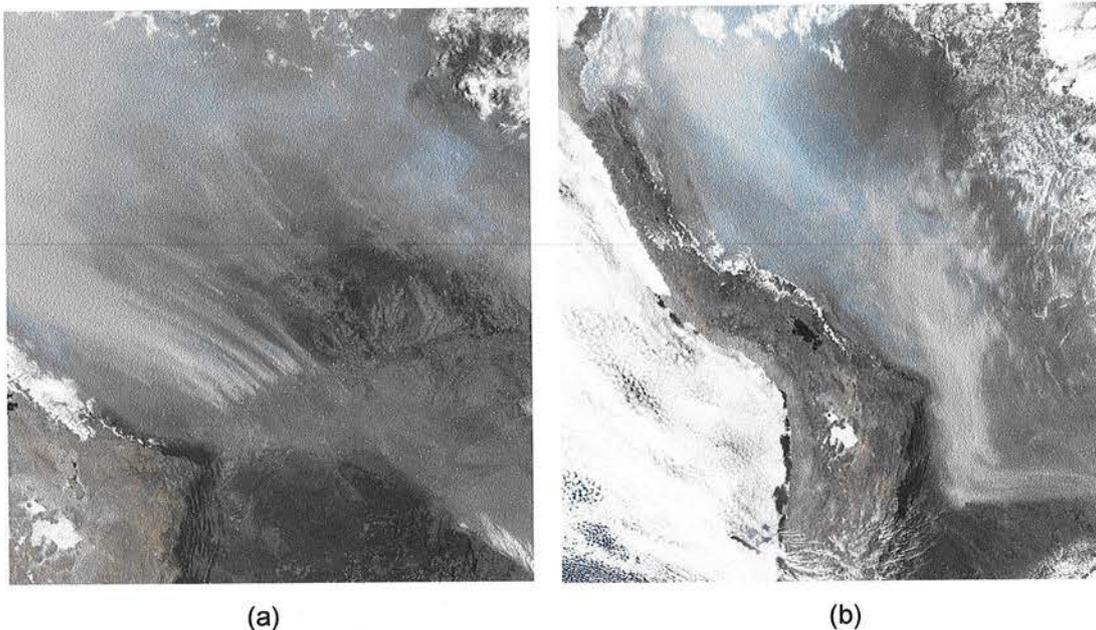


Figura 1.16: Imagens de sensoriamento remoto, na faixa espectral da radiação visível, feitas pelo sensor MODIS nos dias (a) 13 e (b) 16 de setembro de 2004. Mostra-se a distribuição espacial do material particulado oriundo de emissões de queimadas, transportado para a região ocidental da Amazônia, que é uma região comumente pouco influenciada pelo transporte de emissões de queimadas.

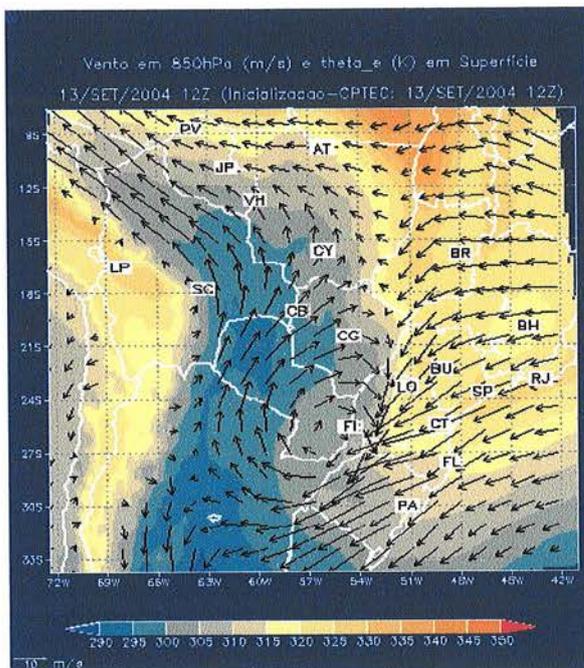


Figura 1.17: Campo de trajetórias de ventos em altitude de 850 hPa, fornecidos pelo modelo de circulação regional do CPTEC/INPE, para o dia 13 de setembro de 2004. O padrão de circulação neste dia favoreceu o transporte de emissões de queimada, originadas no sudoeste da Amazônia e Bolívia, para a parte ocidental da Amazônia.

O transporte de partículas de aerossol, por ser um veículo eficiente no transporte de nutrientes da floresta, traz alterações para os ciclos biogeoquímicos (Andreae et al., 2002). O material particulado carrega consigo micronutrientes importantes para o funcionamento do ecossistema florestal, tais como Ca, K, Mg, N e P. Estes micronutrientes são perdidos de forma irreversível, e serão depositados em regiões vizinhas a bacia amazônica, ou mesmo no oceano, uma vez que as plumas de emissões de queimada atravessam distâncias continentais. A quantificação desse efeito é uma questão científica ainda em aberto (Okin et al., 2004; Mahowald et al., 2005) e, neste trabalho, nos propomos a quantificar as perdas destes nutrientes, utilizando-nos de ferramentas de modelagem de fluxo de partículas de aerossol originadas de emissões de queimadas (Freitas et al., 2005) e de medidas de composição química destas mesmas partículas.

1.7 Objetivos deste trabalho

Este trabalho foi focado na investigação conjunta dos 3 aspectos chaves do efeito indireto dos aerossóis no clima: 1) A caracterização físico-química dos aerossóis naturais e de queimadas na Amazônia; 2) As propriedades físicas e químicas que regulam o papel destes aerossóis como NCN e suas propriedades de ativação; 3) Estudar a química da

precipitação Amazônica e o transporte de nutrientes. Visamos estudar, comparando regiões distintas da Amazônia com relação ao impacto das atividades antropogênicas, propriedades físicas e químicas das partículas relevantes para o seu papel como NCN, composição química da precipitação e ciclos biogeoquímicos, em especial a perda de nutrientes da floresta devido ao transporte de emissões de queimadas,

Os objetivos específicos desse trabalho foram:

- 1) Caracterizar física e quimicamente as propriedades básicas do aerossol presente em vários locais da região Amazônica.
- 2) Determinar o impacto na composição química da precipitação e nas taxas de deposição úmida causadas por atividades antropogênicas, através da comparação entre regiões remotas e regiões impactadas por atividades antropogênicas.
- 3) Estudar as alterações nas propriedades de nucleação das partículas de aerossol, causadas pela mudança em suas características físicas e químicas devido às emissões de queimadas.
- 4) Quantificar o material particulado que é exportado pela bacia amazônica devido ao transporte em larga escala de emissões de queimadas, e inferir o impacto ao ecossistema florestal que esta perda pode acarretar.

Estes objetivos estão em consonância com as metas do experimento LBA, ou seja, um melhor entendimento dos efeitos de ações antropogênicas sobre o funcionamento do ecossistema amazônico, e suas implicações para o clima regional. O ciclo hidrológico e os ciclos biogeoquímicos são alguns dos mecanismos responsáveis pelo equilíbrio nas interações entre biosfera-atmosfera na Amazônia, e alterações nestes ciclos têm efeitos no funcionamento do ecossistema.

Para atingir esses objetivos foram utilizadas medidas de propriedades físicas e químicas de partículas de aerossol e da composição da precipitação em regiões distintas com relação ao impacto de emissões de queimadas. Foram utilizadas tanto medidas de longo prazo como também medidas obtidas em campanhas intensivas do projeto LBA.

Estes resultados experimentais foram integrados a campos de trajetória de ventos e de concentração de material particulado, calculados pelo modelo CATT-BRAMS (que é utilizado operacionalmente pelo CPTEC/INPE para o monitoramento da distribuição espacial e temporal das emissões de queimada). A integração dessas medidas permitiu a quantificação do material particulado exportado para um conjunto de espécies químicas importantes como micro nutrientes para o ecossistema amazônico.

2 Fundamentação básica das propriedades de aerossóis atmosféricos

Neste capítulo são descritas algumas das metodologias utilizadas neste trabalho. Os fundamentos são apresentados em 3 seções. A primeira descreve a teoria de modelos receptores, análise de componentes principais e análise de componentes principais absoluta que foram utilizadas na caracterização das fontes de material particulado. Na segunda seção é descrita a teoria de Kohler, que descreve o processo de nucleação de partículas de aerossol em ambiente saturado de vapor d'água, ou seja, o ambiente interno de uma nuvem. A terceira seção, uma continuação da segunda seção, descreve uma aplicação particular da teoria de Köhler: a metodologia para o cálculo do diâmetro seco de ativação das partículas de aerossol quando em ambiente supersaturado de vapor d'água, um parâmetro chave na determinação do comportamento da partícula como NCN.

2.1 A identificação de fontes de partículas de aerossol atmosférico

A identificação de fontes de partículas de aerossol é feita utilizando modelos estatísticos, os quais, a partir de medidas de propriedades químicas do aerossol atmosférico num certo local (o receptor), permitem identificar as fontes que contribuem para a composição das partículas de aerossol naquele local. Tais modelos são, genericamente, denominados de “modelos receptores”, e os mais comumente utilizados em trabalhos de caracterização de partículas de aerossol são o Modelo de Balanço de Massa (MBM), Análise de Componentes Principais (ACP), Análise de Componentes Principais Absoluta (APCA) e Análise de Clusters (AC). Destas metodologias, não foi utilizado neste trabalho o Modelo de Balanço de Massa, devido a este método exigir um conhecimento prévio do perfil químico das fontes. Numa região complexa como a Amazônia e que, muitas vezes, não tem fontes localizadas (como por exemplo, as emissões biogênicas), é impossível ter de antemão a assinatura das fontes (Andrade, 1993; Castanho, 1999; Artaxo, 1985; Artaxo et al., 1988, 1990, 1998).

A ACP é um modelo receptor que, a partir de uma série temporal de medidas suficientemente longas no receptor (em nosso caso, o amostrador), consegue inferir quais são as fontes que estão contribuindo para o perfil elementar medido. Trata-se, resumidamente, de um problema de análise de fatores, no qual autovetores e autovalores de uma matriz de correlação cruzada (entre as séries temporais dos vários compostos medidos) são interpretados de modo a desvencilhar a estrutura intrínseca que existe na base de dados. Os detalhes teóricos da ACP podem ser vistos em Morrison (1990). A ACPA é um passo além da ACP, pois permite identificar não apenas qualitativamente quais são as fontes envolvidas, mas também quantificar a contribuição individual de cada fonte para cada composto e/ou elemento químico presente no aerossol atmosférico (Swietlicki et al., 1996).

A AC é uma metodologia que agrupa, por um critério pré-definido, amostras ou elementos que guardam semelhanças entre si. Em medidas de composição de partículas de aerossol, para agruparmos um certo conjunto de N amostras, deve-se definir um critério de “distância” entre estas, de modo a permitir o agrupamento de amostras e/ou compostos químicos em grupos que representem, por exemplo, as fontes de material particulado. Os detalhes da aplicação de AC a nossa base de dados é descrito na seção 2.1.3.

2.1.1 Análise de Componentes Principais

A análise de componentes principais é um problema de autovalores e autovetores. A partir de uma matriz de dados iniciais Y , na qual o elemento Y_{ij} representa a concentração do j -ésimo composto da i -ésima amostra, constrói-se uma matriz de correlação V , na qual cada elemento da matriz representa a correlação entre pares de colunas da matriz Y , ou seja, entre os compostos medidos.

Matriz de dados iniciais Y

	Composto 1	Composto 2	...	Composto m
Amostra 1	Y_{11}	Y_{12}	...	Y_{1m}
Amostra 2	Y_{21}	Y_{22}	...	Y_{2m}
...
Amostra n	Y_{n1}	Y_{n2}	...	Y_{nm}

A matriz de correlação pode ser obtida a partir da matriz \mathbf{Z} , que representa a base de dados original normalizada. Cada elemento da matriz \mathbf{Z} pode ser definido como

$$z_{ij} = \frac{y_{ij} - \bar{y}_j}{\sigma_j} \quad (\text{equação 2.1})$$

onde \bar{y}_j é a concentração média da variável j , e σ_j é o desvio padrão da concentração da variável j . Nota-se que a matriz \mathbf{Z} possui concentrações elementares normalizadas com média zero e variância unitária.

Pode-se então escrever a matriz de correlação \mathbf{V} (de dimensão $m \times m$, aonde m é o número de compostos medidos).

$$\mathbf{V} = \langle \mathbf{Z}' \mathbf{Z} \rangle. \quad (\text{equação 2.2})$$

As equações para a determinação dos autovalores e autovetores são, respectivamente,

$$|\mathbf{V} - \lambda \mathbf{I}| = 0 \quad (\text{equação 2.3})$$

e

$$\mathbf{V} \mathbf{r} = \lambda \mathbf{r} \quad (\text{equação 2.4})$$

aonde \mathbf{I} é uma matriz identidade, \mathbf{r} é a matriz com os autovetores (“*factor loadings*”) e λ é o autovalor. A resolução deste problema de autovetores e autovalores, pela resolução das equações embutidas na equação matricial 2.4, nos conduz a m soluções, correspondentes a m autovalores e m autovetores. Dessa forma, estamos definindo um novo sistema de coordenadas, no qual estamos relacionando a série temporal normalizada com os *factor loadings*:

$$Z_{ij} = \sum_{k=1}^p r_{ik} F_{kj} \quad \text{que em forma matricial resulta em } \mathbf{Z} = \mathbf{r} \cdot \mathbf{F} \quad (\text{equação 2.5})$$

onde

Z é a matriz dos dados normalizados (os "Z-scores");

F é a matriz das novas variáveis normalizadas ou os componentes principais (os "*factor scores*"), representando a evolução temporal de cada autovetor;

r é a matriz dos "*factor loadings*", ou também chamada de "*component loadings*".

sendo que a matriz de *factor scores*, da forma definida acima, representa a intensidade (normalizada) que cada fonte ao longo do período de amostragem. Dessa forma, é possível reconstruir a composição química original de cada amostra (obviamente, limitada apenas aos compostos medidos), a partir da matriz de *factor scores*. Este é o objetivo da ACPA, que será discutida na seção 2.1.2.

Matriz de *factor scores* F

	Componente 1	Componente 2	...	Componente m
Amostra 1	f_{11}	f_{12}	...	f_{1m}
Amostra 2	f_{21}	f_{22}	...	f_{2m}
...
Amostra n	f_{n1}	f_{n2}	...	f_{nm}

2.1.1.1 Determinação do número de componentes principais retidas e da significância dos *component loadings*

O procedimento da análise de componentes principais resulta, a partir de uma matriz **Y** com n amostras e m elementos, em uma matriz **P** com m componentes principais. Esta é uma solução exata que explica 100% da variabilidade original da base de dados. Entretanto, é comum que várias dessas componentes correspondam a autovalores muito pequenos, com pouco significado físico. O autovalor representa a variância explicada por determinado autovetor e sua componente principal associada, e notamos que a soma dos autovalores é igual ao número de composto químicos medidos ($\sum_{i=1}^m \lambda_i = m$). Isso significa que se a i -ésima componente principal está

associada a um autovalor $\lambda_i < 1$, ela explicaria a variância correspondente a menos que uma variável original (Andrade, 1993). Devido a isso, o procedimento usual é truncar a análise, escolhendo um número p de componentes ($p < m$), que explique a maior parte da variabilidade dos dados experimentais, desprezando-se estes fatores remanescentes.

Há uma certa controvérsia na literatura sobre o procedimento mais adequado para determinar o número de componentes principais que deve ser retido. Alguns trabalhos utilizam como critério para a exclusão que o valor da incerteza do autovalor associado a componente principal seja da mesma ordem de grandeza que o próprio autovalor. North et al. (1982) estimaram o erro associado a cada autovalor (δ_λ) a partir de um problema de autovalores e autovetores com perturbação, onde a perturbação é igual a $(2/n)^{1/2}$ e está associada ao erro de amostragem (onde n é o número total de amostras). Dessa forma, tem-se δ_λ como sendo dado por:

$$\delta_\lambda \approx \lambda \cdot \left(\frac{2}{n}\right)^{1/2} \quad (\text{equação 2.6})$$

Outro procedimento consiste em rejeitar todos os componentes com autovalor (λ) menor que a unidade (Artaxo, 1985; Maenhaut, 1987), devido a essas componentes fornecerem menos informação sobre a base de dados como um todo do que apenas uma das séries das variáveis originais (Andrade, 1993).

Na realidade, os autovalores menores, mas próximos de 1, devem ser analisados com certo cuidado, pois eles ainda podem ter significado físico. Neste trabalho optou-se por realizar o truncamento do número de componentes principais a partir do segundo critério, isto é, considerando-se somente os componentes cujo autovalor fosse maior ou igual a um, porém somente após já ter sido feita a rotação VARIMAX, que será o próximo tópico a ser discutido. Dessa forma, evitou-se desconsiderar componentes com autovalores ligeiramente abaixo de unidade, mas que de fato tem significado físico.

Para determinar a significância dos component loadings (CL) não há um consenso na literatura. Um critério comumente usado é considerar apenas os $CL > 0.3$ (Child, 1970). Outro critério é adotar os $CL > 3$ vezes o desvio padrão do CL, estimado como (Heidam, 1982):

$$\sigma_{w_i} = \sqrt{\frac{(1 - h_i^2)}{n - p}},$$

onde h_i é a comunalidade, n o número de amostras e p o número de componentes retidas.

Neste trabalho utilizou-se o critério desenvolvido por Child, considerando significativos os $CL > 0.3$.

2.1.1.2 Rotação dos autovetores pelo critério de variância máxima – a rotação VARIMAX

Usualmente as componentes principais retidas não são de interpretação direta, e contém pouco conteúdo físico. O procedimento usual é fazer uma rotação dos autovetores de modo a tornar mais clara a separação entre os fatores, aumentando a distância entre eles. Matematicamente, isso significa fazer a rotação do sistema de coordenadas (que é definido pelos autovetores retidos), sob um critério de que o novo sistema de coordenadas apresente variância máxima, a chamada rotação VARIMAX. No caso da identificação das fontes de material particulado, isso corresponde a tornar mais visível a separação das fontes. Isso significa que é feita uma operação matricial como segue.

$$\mathbf{A} = \mathbf{T} \cdot \mathbf{r} \quad (\text{equação 2.7})$$

sendo:

$\mathbf{A} = (a_{m \times p})$: matriz de *factor loadings* final

$\mathbf{r} = (r_{m \times p})$: matriz de *factor loadings* inicial

$\mathbf{T} = (t_{q \times m})$: matriz de transformação ortogonal

A determinação da matriz de transformação se baseia na maximização da função (Andrade, 1993; Echalar, 1991):

$$V = p \sum_{k=1}^p \sum_{i=1}^m \left(\frac{a_{ik}}{h_i} \right)^4 - \sum_{k=1}^p \left[\sum_{i=1}^m \left(\frac{a_{ik}^2}{h_i} \right) \right]^2 \quad (\text{equação 2.8})$$

onde $h_i^2 = \sum_{k=1}^p a_{ik}^2$ é a comunalidade da i -ésima variável, ou seja, a porcentagem da variabilidade explicada para cada variável, e a_{ik} é o "*factor loading*" dessa variável na k -ésima componente. A aplicação da rotação VARIMAX tem sido aplicada em problemas de química atmosférica, e vários trabalhos têm apresentado bons resultados com esta

técnica (Artaxo et al., 1990; Artaxo et al., 1995; Yamasoe, 1994; Swietlicki e Krejci, 1996; Maenhaut et al., 2002).

2.1.2 A análise de componentes principais absoluta (ACPA)

A aplicação da ACP na base de dados original fornece, como produto final, uma solução normalizada que permite a identificação qualitativa das fontes de material particulado. Entretanto, não permite uma avaliação do impacto no receptor em números absolutos. A análise de componentes principais absoluta (ACPA) é uma metodologia que permite determinar o perfil e a contribuição absolutos associado a uma determinada componente principal retida (Keiding et al., 1986).

A solução normalizada fornecida pela ACP consiste na matriz de *factor scores*, descrita no início da seção 2.1.1. Ela representa a intensidade, normalizada para média zero e desvio padrão unitário, de cada uma das componentes principais retidas. A recuperação das concentrações é feita em duas etapas. A primeira etapa é adicionar na matriz inicial de dados inicial Y uma linha nula, representando uma amostra de concentração zero (“caso zero”), e realiza-se a ACP novamente com essa amostra. O resultado é uma matriz de *factor scores* idêntica a original, a menos de uma linha a mais, representativa deste “caso zero”. De posse desse valor, gera-se uma nova matriz de *factor scores*, chamada de *factor scores absoluto*, obtida pela subtração do valor do “caso zero” de todos os elementos da matriz de *factor scores* inicial. O caso zero representa o desvio sistemático da matriz de *factor scores* original, e deve ser descontado de modo a se obter, ao final, apenas concentrações positivas. A Figura 2.1 representa o diagrama esquemático do procedimento. Para maiores detalhes o leitor deve remeter-se a Gerab (1996).

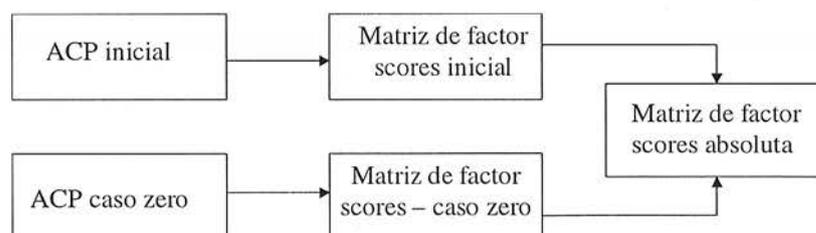


Figura 2.1: diagrama esquemático do procedimento de cálculo da matriz de factor scores absoluto pela introdução de “caso zero”, a primeira etapa de aplicação da ACPA a base de dados experimentais. O resultado, a matriz de *factor scores* absoluta, difere da matriz original por uma constante, que é equivalente a uma amostra de concentrações nulas.

De posse da matriz de *factor scores* absoluta, as concentrações absolutas são feitas a partir de um ajuste por regressão linear múltipla entre a concentração elementar medida (variável dependente) e cada um dos p factor scores (cada uma das colunas da matriz). O resultado final permite obter, em cada amostra coletada, a contribuição individual de cada componente para a concentração total do material particulado.

2.1.3 Análise de Clusters

A Análise de Clusters (AC) é uma ferramenta de análise de dados exploratória, usada para discretizar estruturas em uma base de dados sem fornecer uma explicação ou interpretação. Trata-se de uma técnica de análise multivariada cujo objetivo principal é identificar grupos de objetos com propriedades semelhantes, dentro de um grande conjunto de dados (Johnson, 1982).

Partindo-se de um espaço de N dimensões (por exemplo, variáveis ou amostras), é criado um critério (um algoritmo) que determina distâncias entre todos os pontos (objetos) deste espaço. A partir desta elaboração, agrupam-se os objetos com distâncias menores e, sobre estes grupos, são calculadas novamente distâncias entre eles e formado um segundo nível de agrupamento, e assim sucessivamente, até que se tenha um último nível, agrupando todos os elementos. A Figura 2.2 ilustra um dendograma, que é a representação gráfica resultante da AC, onde a coordenada horizontal representa a distância entre os objetos, e a coordenada vertical estão os objetos em si. No caso do agrupamento de amostras de aerossol, a distância foi calculada como a distância euclidiana quadrática, dada pela equação 2.9.

$$dist^2(x, y) = \sum_i (x_i - y_i)^2 \quad (\text{equação 2.9})$$

que representa, como escrito acima, o somatório da diferença entre as concentrações normalizadas de dois compostos (x e y) ao longo de toda a série temporal. A normalização das concentrações é necessária, pois, como a ordem de grandeza das concentrações varia muito entre os diversos elementos químicos, seriam atribuídos pesos a cada um deles, de acordo com sua abundância típica, o que prejudicaria a análise.

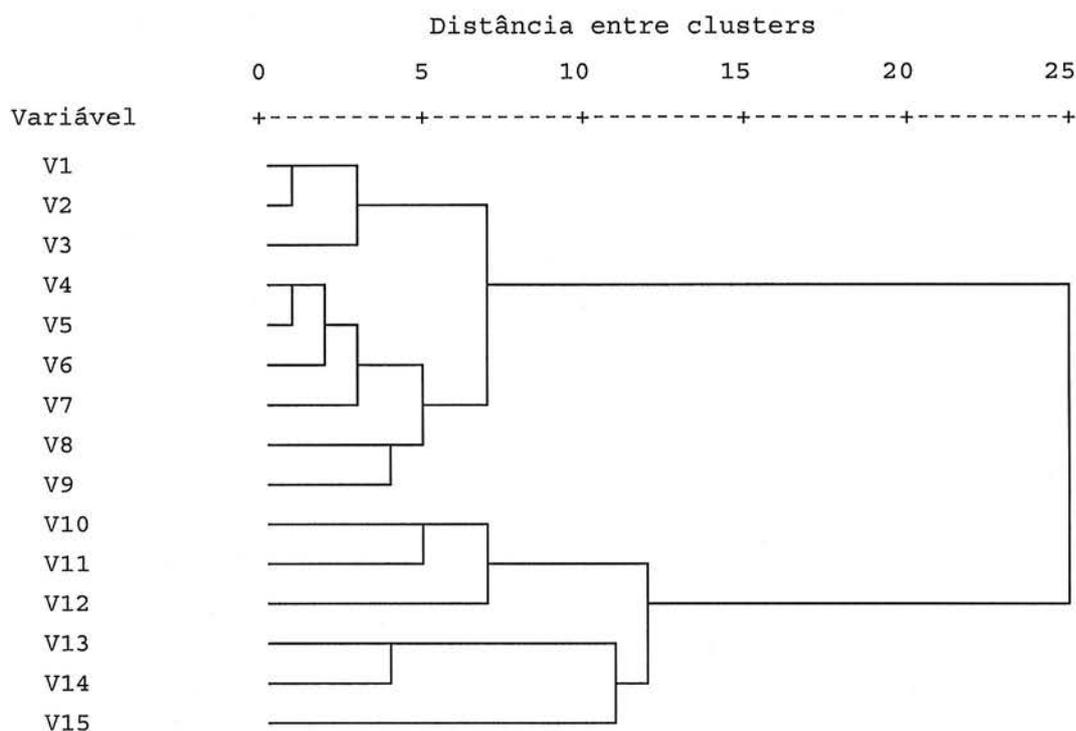


Figura 2.2: exemplo ilustrativo de um dendrograma, representação gráfica do resultado final de análise de clusters a uma base de dados hipotética.

Uma vez calculada a distância individual entre os N elementos, o agrupamento foi feito utilizando o método de Ward, no qual, por análise de variância, determina-se a distância entre clusters, minimizando a soma quadrática de quaisquer pares de clusters (hipotéticos) a cada passo. Em problemas de química atmosférica, o método de Ward é um procedimento que fornece resultados confiáveis e que, quando comparado com a ACP aplicada à mesma base de dados, gera clusters similares aos obtidos por ACP, sendo considerado uma das melhores estratégias para agrupamento hierárquico (de Bock, 1998; Gerab, 1996).

2.2 Teoria de Kohler de ativação de gotas de nuvens e seu uso no prognóstico da concentração de NCN.

O termo Núcleo de Condensação de Nuvem (NCN) é atribuído àquelas partículas de aerossol atmosférico que, em ambientes supersaturados de vapor d'água (supersaturação de até 2%), sofrem um rápido crescimento por difusão de vapor,

formando gotículas. Este é um dos processos fundamentais que ocorre na fase inicial de formação de uma nuvem e, de acordo com as propriedades físicas e químicas dos NCN, pode-se ter perfis de concentração total e distribuição de tamanho das gotas distintos nos estágios iniciais de formação da nuvem.

A habilidade de uma partícula em atuar como NCN é regida pela teoria de Köhler (Köhler, 1936). De acordo com a teoria, dois processos opostos estão envolvidos no processo de crescimento de uma partícula de aerossol por difusão de vapor: o efeito de curvatura da gota, o chamado efeito de Kelvin, e o efeito de dissolução de substâncias químicas na gotícula de água, o chamado efeito de Raoult. Estes dois processos físicos agem de modo oposto, conforme descrito abaixo. Na equação de Köhler, a razão entre a pressão de vapor d'água (e) e a pressão de saturação de vapor (e_{sat}) para uma gotícula de solução aquosa de diâmetro D_p , contendo n_s mols de soluto, é dada pela seguinte equação:

$$\frac{e}{e_{sat}} = \exp \left[\frac{A}{D_p} - \frac{B}{D_p^3} \right] \quad (\text{equação 2.10})$$

$$\text{onde } A = \frac{M_w \sigma_w}{RT \rho_w} \text{ e } B = \frac{6\nu n_s M_w}{\pi \rho_w}$$

onde M_w é a massa molecular da água (18 g/mol), σ_w é a tensão superficial entre o ar e a água (72.8 erg/cm²), ρ_w é a densidade da água (1 g/cm³), R é a constante universal dos gases (8.314 J/mol.K) e T a temperatura, enquanto no termo B , ν é o número de íons resultante da dissociação de uma molécula de soluto (fator de van't Hoff) e n_s é o número de moléculas do soluto.

O termo $\frac{A}{D_p}$ é o termo que representa o efeito de curvatura da gota sobre a pressão de vapor de equilíbrio (efeito de 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. Quanto à interface entre o líquido e o meio externo é curvada, como acontece com uma gotícula de nuvem, o número de moléculas adjacentes às moléculas superficiais é menor do que seria se a superfície fosse plana. Isso

facilita a evaporação, fazendo com que a pressão de vapor sobre uma interface curva seja sempre maior do que para uma superfície plana.

O termo $\frac{B}{D_p^3}$ considera o efeito da dissolução de substâncias químicas na gotícula

de água (efeito de Raoult), o qual diminui a pressão de vapor de solução aquosa quando comparado à água pura. Ambos os efeitos (de Kelvin e de Raoult) se contrapõem, e o resultado final desta soma é descrito por uma função, denominada de “curva de Köhler”.

A Figura 2.3 apresenta um exemplo de aplicação da equação 2.10. O resultado final, chamado de curva da Köhler, é destacado em preto. São mostrados na figura também os dois termos que compõem a equação 2.10: em vermelho, o termo de Kelvin, e em azul, o termo de Raoult. Esta curva foi calculada para o caso de uma gotícula de solução aquosa de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, cujo diâmetro seco neste caso é de $0.02\mu\text{m}$. O máximo na curva de supersaturação é importante, pois limita dois comportamentos distintos. Essa é a supersaturação crítica, com seu correspondente diâmetro crítico. Se a partícula encontra-se em um ponto da curva à esquerda desse ponto, ela está em equilíbrio com o ambiente. Uma vez atingido um determinado valor de pressão de vapor, a partícula cresce até o diâmetro correspondente, e estabiliza-se. Qualquer diminuição (ou aumento) da pressão de vapor será seguida por uma diminuição (ou aumento) do diâmetro.

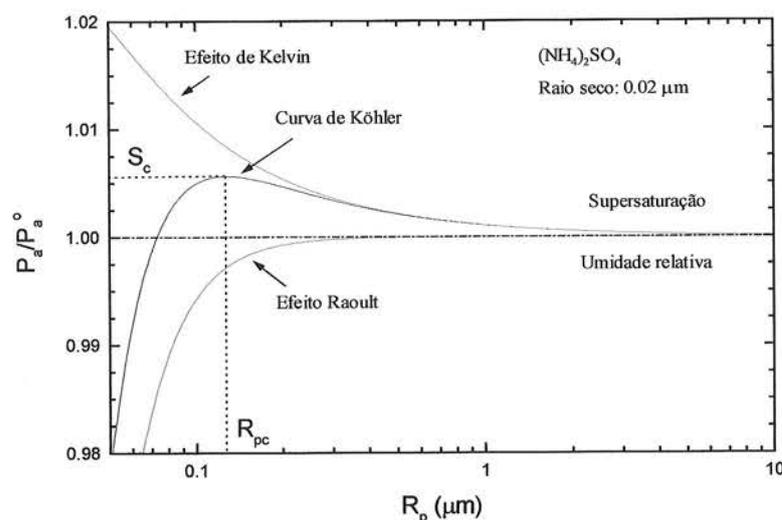


Figura 2.3: Exemplo de aplicação da equação de Köhler a uma partícula de aerossol composta por uma solução aquosa de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, de diâmetro seco de $0.02\mu\text{m}$. A curva de Köhler, em preto é resultado de dois efeitos que se contrapõem: o efeitos de Kelvin (efeito de curvatura da interface água-ar, em vermelho) e termo de Raoult (efeito de dissolução de íons, em azul).

Por outro lado, se a partícula estiver à direita deste ponto, uma diminuição da pressão de vapor é correspondida por um aumento no diâmetro, que por sua vez necessita de uma pressão de vapor menor ainda, em um típico ciclo de realimentação positiva que resulta em rápido crescimento da gotícula. Em ambiente natural, esse crescimento só é interrompido pela diminuição do vapor d'água disponível, devido à absorção pelas gotículas.

Uma limitação da teoria de Köhler é o fato de ter sido elaborada considerando apenas compostos inorgânicos, quando sabe-se que a composição das partículas de aerossol atmosférico, nos mais variados ambientes, é uma mistura de compostos orgânicos e inorgânicos. Vários trabalhos científicos tem focado suas atenções para compreender a validade (ou não) da teoria de Köhler também para a componente orgânica das partículas de aerossol (Hartz et al., 2005; VanReken et al., 2005; Sorjamaa et al., 2004; Lohmann et al., 2004; Raymond e Pandis, 2002, 2003; Kumar et al., 2003; Decesari et al., 2002; Mircea et al., 2002; Yu, 2000; Cruz e Pandis, 1997, 1998). De uma maneira geral, os trabalhos apontam que os compostos orgânicos obedecem à teoria de Köhler, variando seu comportamento como NCN de acordo com sua solubilidade. Compostos de alta solubilidade, como os ácidos carboxílicos, obedecem de maneira satisfatória os valores preditos pela teoria de Köhler de diâmetro seco de ativação e supersaturação crítica. Já compostos de baixa solubilidade apresentam velocidades de crescimento de gotículas menores comparados a compostos de maior solubilidade (Shantz et al., 2003) e, em alguns casos, não são ativados mesmo em valores de supersaturação elevados (Cruz e Pandis, 1997). Este comportamento dos compostos orgânicos com relação à teoria de Köhler permite a aplicação da teoria, porém com prudência, sempre levando em consideração as propriedades de solubilidade da fração orgânica das partículas de aerossol.

2.3 Determinação do número de Núcleos de Condensação de Nuvens numa população de partículas de aerossol.

Do ponto de vista teórico, uma vez conhecendo a distribuição de tamanho e as propriedades químicas (do soluto) da partículas de aerossol, é possível determinar a concentração de NCN. Alguns trabalhos apresentam metodologias prognósticas de

concentração de NCN a partir desse princípio (Brechtel e Kreidenweiss, 2000; Dusek et al., 2003, Covert et al., 1988; Zhou et al., 2001), ou seja, conhecendo os parâmetros chave, basta aplicá-los na curva de Köhler, determinar o diâmetro seco mínimo de ativação em uma específica supersaturação e integrar o espectro de tamanho de partículas. A determinação da fração solúvel das partículas de aerossol, parâmetro crítico na quantificação do efeito de Raoult, não é, entretanto uma grandeza simples de se determinar.

A composição das partículas de aerossol pode ser separada em a) compostos inorgânicos e orgânicos insolúveis, que não afetam o crescimento higroscópico da partícula; b) compostos inorgânicos solúveis que podem total ou parcialmente dissociar-se em íons quando em uma solução aquosa das partículas de aerossol e c) compostos orgânicos solúveis. A determinação da composição química completa da partícula, entretanto, não é trivial de ser obtida, uma vez que os vários métodos analíticos disponíveis (tais como cromatografia iônica, eletroforese capilar, PIXE, fluorescência de raios-X) não determinam a composição completa das partículas de aerossol, excluindo vários compostos.

Entretanto, o fator determinante para o comportamento da partícula como NCN é o efeito final que essa mistura de compostos irá exercer em termos da quantidade de íons dissociados, que é o parâmetro chave que modula o efeito de Raoult. Dessa forma, uma medida global, deste efeito final, já é o suficiente para derivar a curva de Köhler correspondente ao comportamento real da partícula em ambiente supersaturado.

Neste trabalho, a fração solúvel foi derivada a partir de medidas de fator de crescimento das partículas feitas com um **H-TDMA (Hygroscopic – Tandem Differential Mobility Analyzer**, cujo funcionamento é descrito na seção 3.1.7). O fator de crescimento (FC) das partículas de aerossol é definido como

$$FC = \frac{d(RH = 90\%)}{d(RH = 5\%)} \quad (\text{equação 2.11})$$

onde d representa o diâmetro da partícula num certo valor de umidade relativa (RH), expresso entre parênteses. Assumindo-se que, na umidade relativa de 90% todo o

material disponível no ponto de ativação está dissolvido, e que em umidade relativa de 5% não há compostos dissolvidos, a equação para determinação da fração solúvel ε , sob estas condições, é dada por Pitchford e McMurry (1994):

$$\varepsilon = \frac{g_{\varepsilon}^3 - 1}{[g_{sol}(d_a)]^3 - 1} \quad (\text{equação 2.12})$$

aonde g_{ε} representa o fator de crescimento da partícula composta de fração insolúvel e solúvel do soluto modelado, e g_{sol} é o fator de crescimento dessa partícula considerando que ela consista exclusivamente de material solúvel ($\varepsilon = 1$). A partir dessa equação o número de íons pode ser determinado por

$$N_i = \varepsilon \cdot \frac{\pi \cdot d_s^3}{6} \cdot \frac{\rho_s}{M_s} \quad (\text{equação 2.13})$$

aonde ρ_s é a densidade do soluto, M_s sua massa molar e d_s o diâmetro da partícula seca, sem a absorção de vapor.

Entretanto, como apontado na discussão acima, não se conhece a composição química completa da partícula e, portanto, para expressar a relação entre fração solúvel e número de íons deve-se escolher um soluto de referência. Neste trabalho, o soluto escolhido foi sulfato de amônia $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ($\rho = 1.77 \text{ g/cm}^3$, $M = 132.12 \text{ g/mol}$ e $\nu = 3$). A fração solúvel que é apresentada como resultante deste cálculo (ε_{SA}) não deve ser vista, portanto, como a fração solúvel real das partículas de aerossol, ou ainda como se sulfato de amônia fosse o único composto químico responsável pela absorção de água da partícula. Outrossim, ε_{AS} deve ser apenas interpretado com um valor que representa o número de íons ou moléculas solúveis que estão presentes nas partículas, determinando seu crescimento higroscópico independente de sua natureza, e expresso como a quantidade equivalente de sulfato de amônia que causaria o mesmo comportamento (Rissler et al., 2005).

Dessa forma então, partindo da equação 2.13 e definindo a supersaturação crítica na forma $S_c = 1 + s_c$, podemos, a partir das curvas de Köhler, chegar à equação que relaciona a supersaturação crítica de uma partícula com o número de íons dissociados

$$\ln S_c = \left(\frac{4A^3}{27B} \right)^{1/2} = \left(\frac{4A^3}{27C \cdot N_i} \right)^{1/2} = s_c \quad (\text{equação 2.14})$$

onde foi aplicada a relação, $\ln(1+x) \approx x$, válida em primeira aproximação, e os termos A e B foram definidos na equação 2.10, e $C = \frac{6M_w}{\pi\rho_w}$. Considerando que a massa do soluto pode ser escrita como $m_s = \varepsilon \rho_s \pi d_s^3 / 6$, a equação pode ser modificada e reescrita na forma

$$\ln S_c = \left(\frac{4A^3 M_s \rho_w}{27 \nu M_w \rho_s \varepsilon d_s^3} \right)^{1/2} = \left(E \cdot F \cdot \frac{\sigma_w}{d_s^3} \right)^{1/2} = s_c \quad (\text{equação 2.15})$$

onde

$$E = 4 \cdot \left(\frac{4}{3RT} \right)^3 \cdot \left(\frac{M_w}{\rho_w} \right)^2 \quad \text{e} \quad F = \frac{M_s}{\varepsilon \nu \rho_s} \quad (\text{equação 2.16})$$

A equação 2.15 relaciona o diâmetro da partícula seca com supersaturação crítica de ativação (s_c), e a equação 2.14 nos mostra que a supersaturação crítica (s_c) depende unicamente do número de íons na partícula ou, visto de modo alternativo mas equivalente, da fração solúvel ε (em nosso caso, ε_{SA}) que torna-se assim o parâmetro chave na determinação da supersaturação crítica a ser determinada.

2.3.1 A aplicação da teoria de Köhler para o caso de soluções não ideais.

Devido ao fato das medidas de fator de crescimento, com o H-TDMA, serem feitas sob umidade relativa de 90%, a solução resultante não é ideal. Uma solução se aproxima do comportamento de uma solução ideal quanto mais fraca e diluída ela for. Em nosso caso, a maioria das gotas não são ideais, e a atividade da água deve ser determinada empiricamente. Vários modelos empíricos foram feitos usando balanços elétricos dinâmicos (Potokuchi e Wexler, 1995; Tang e Munkelwitz, 1994; Tang, 1997).

Nestes estudos, a molalidade η (moles de soluto por kg de água) da solução é dada como uma função polinomial (parametrização) da atividade da água (a_w):

$$\eta(a_w) = C_0 + C_1 \cdot a_w + C_2 \cdot a_w^2 + C_3 \cdot a_w^3 \dots \quad (\text{equação 2.17})$$

onde a atividade da água é definida como $a_w = \frac{n_w}{n_w + n_s}$, n_s é o número de moléculas do soluto e n_w é o número de moléculas de água. Os termos C_i da parametrização são: $C_0 = 135.91$; $C_1 = -464.03$; $C_2 = 492.36$; $C_3 = 94.33$; $C_4 = -459.29$ e $C_5 = 200.7$.

O H-TDMA mede o fator de crescimento higroscópico g_f , definido como a razão entre o raio da partícula umidificada e da partícula seca em valores de umidade subsaturados. Se a solução for tratada como se comportasse idealmente, o diâmetro pode ser calculado usando as equações de Köhler. Se for não ideal, a molalidade parametrizada pela equação 2.17 é usada, e o diâmetro após o crescimento pode ser calculado de acordo com

$$g_f = \sqrt[3]{1 + \frac{\rho_s}{\rho_w \eta(a_w) M_s}} \quad (\text{equação 2.18})$$

aonde ρ_s é a densidade do soluto seco (outros parâmetros definidos acima). Na derivação da equação acima se assumiu que as densidades das gotas são a soma da massa do sal e da água dividido pela soma dos volumes do sal e da água. De modo a efetuar um cálculo mais preciso a densidade medida empiricamente pode ser usada, e é dada por uma função polinomial da fração de peso x do soluto (Tang e Munkewitz, 1994):

$$\rho_a = 0.9971 + \sum_{i=1}^m A_i x^i \quad (\text{equação 2.19})$$

Sendo $A_1 = 0.00592$; $A_2 = -5.036 \cdot 10^{-6}$ e $A_3 = 1.024 \cdot 10^{-8}$. Conhecendo a molalidade da solução, a fração peso do soluto pode ser calculada de acordo com

$$x = \left(1 + \left(\frac{1}{M_s \eta(a_w)} \right) \right)^{-1} \quad (\text{equação 2.20})$$

e usando a densidade da solução medida empiricamente, o fator de crescimento é dado por

$$g_f = \sqrt[3]{\frac{\rho_s}{\rho_a(\eta)} \left(1 + \frac{\rho_s}{\eta(a_w)M_s} \right)} \quad (\text{equação 2.21})$$

Resumindo, a partir de medidas do crescimento higroscópico das partículas de aerossol em ambiente de 90% de umidade, a fração solúvel ε_{SA} é calculada (através da equação 2.12) em função do tamanho seco. A partir deste valor calculado de ε_{SA} , determina-se o número de íons livres para cada partícula (equação 2.13) e a saturação de ativação calculada para cada tamanho seco medido (equação 2.14). Dessa forma, o diâmetro seco de ativação seco de uma partículas de aerossol é dado por:

$$d_s = \left(\frac{4A^3 M_s \rho_w}{27\nu M_w \rho_s \varepsilon \cdot s_c^2} \right)^{1/3} = \left(\frac{K}{\varepsilon \cdot s_c^2} \right)^{1/3} \quad (\text{equação 2.22})$$

A partir dessa expressão, e conhecendo a distribuição de tamanho das partículas de aerossol e a fração de volume solúvel (ou seja, o número de íons solúveis), o espectro médio de NCN pode ser derivado fazendo a aproximação de que a fração solúvel é constante no tempo e por tamanho, e que todas as partículas acima desse diâmetros foram consideradas como ativadas e formarão NCN. Deve-se tomar cuidado ao se distinguir “diâmetro seco de ativação” e o diâmetro úmido no qual a ativação ocorre para um certo tamanho seco, frequentemente rotulado como “diâmetro crítico”. O diâmetro seco de ativação aqui se refere ao diâmetro seco mínimo da população de partículas que podem ser termodinamicamente ativadas em gotas de nuvem, em um certo valor de supersaturação.

3 Materiais e métodos

Este trabalho se insere no contexto do projeto **LBA** (The Large-scale Biosphere Atmosphere Experiment in Amazonia). O LBA é um esforço científico coordenado que procura compreender processos críticos ao funcionamento do ecossistema amazônico, no que tange as interações entre biosfera e atmosfera. É um projeto multi-institucional e internacional, liderado pelo Brasil. Um ponto chave nessa estrutura é que, dentro do LBA, há uma filosofia de compartilhamento de medidas entre os grupos participantes, de modo a otimizar as análises científicas e viabilizar uma abordagem global dos problemas em questão. Dentro dessa filosofia, foram feitas várias campanhas intensivas de medidas de propriedades atmosféricas. A escolha dos locais de medidas foi feita pensando na representatividade dessas localidades enquanto regiões preservadas ou impactadas por atividades antropogênicas.

O experimento LBA/CLAIRE foi uma sub-componente dos estudos de química atmosférica do projeto LBA. Sua sigla significa Cooperative LBA Airborne Regional Experiment, e é parte das pesquisas que tem sido e continuarão sendo conduzidas para um melhor entendimento das interações entre a biosfera e a atmosfera da Amazônia. Entre 27 de março e 14 de abril de 1998 foi feita a primeira campanha intensiva de medidas do LBA/CLAIRE na região de Balbina, ao norte de Manaus. Em julho de 2001 foi feita sua segunda campanha de medidas. O fundamento básico da componente de química e física da atmosfera do experimento LBA é fornecer o conhecimento fundamental requerido para determinar as taxas de troca entre a biosfera e a atmosfera da Amazônia de gases traços e partículas de aerossol. Em Balbina, região preservada e livre do impacto de queimadas locais ou regionais importantes, foram observados uma série de mecanismos de interação entre a biosfera e a atmosfera representativos das condições naturais da Amazônia.

O experimento LBA/SMOCC teve objetivo diverso, mas complementar. A sigla SMOCC significa **S**MOke aerosols, **C**louds, rainfall and **C**limate, e o objetivo central dessa campanha foi compreender melhor as propriedades das partículas de aerossol que são relevantes para seu papel enquanto Núcleos de Condensação de Nuvens. Esta campanha intensiva ocorreu em Rondônia, no sítio de medidas localizado na Fazenda

Nossa Senhora, no município de Ouro Preto do Oeste. Iniciou-se em setembro de 2002 e finalizou em meados de novembro de 2002, abrangendo desde o período em que a Amazônia está sob forte impacto de emissões de queimadas, até a transição com a estação úmida, em novembro.

Este trabalho também se baseou nos resultados de amostragem de partículas de aerossol e de precipitação coletados durante uma outra campanha conduzida no mesmo sítio de medidas em Rondônia, na estação úmida de 1999: o experimento **WETAMC** (**WET** season **A**tmospheric **M**esoscale **C**ampaign). Os resultados desse experimento foram considerados neste trabalho como referência para uma região com significativo impacto por atividades antropogênicas, mas fora do período de grandes emissões de queimada.

Além dos resultados de campanha, este trabalho baseou-se também em medidas de longo prazo de propriedades químicas e físicas de partículas de aerossol e de composição de precipitação, que foram conduzidas em Balbina. A coleta de material particulado foi feita utilizando amostradores AFG (descrição em detalhe na seção 3.1), separando partículas de aerossol da moda fina ($d < 2.5 \mu\text{m}$) e moda grossa ($2.5 \mu\text{m} < d < 10 \mu\text{m}$). A coleta contínua nos permitiu observar ciclos sazonais, estudar a estrutura intrínseca da composição aplicando análise de fatores ao conjunto de medidas, e fazer comparações entre estações seca e úmida.

3.1 Instrumentação utilizada para análise das partículas de aerossol.

3.1.1 O amostrador de particulado fino e grosso (AFG)

A coleta de partículas de aerossol utilizando filtros é um método simples e extremamente comum para amostragem de partículas de aerossol. Os mecanismos pelos quais as partículas depositam-se nos filtros são a impactação, interceptação e difusão, que são função do fluxo de ar no filtro e do tamanho das partículas (Hinds, 1999).

Os amostradores utilizados neste trabalho, o amostrador fino e grosso (AFG), é constituído por dois filtros Nuclepore de 47 mm de diâmetro montados em série. O primeiro filtro (poro de $8 \mu\text{m}$) tem um diâmetro de corte de 50 % de eficiência para partículas de $2 \mu\text{m}$ para um fluxo de 16 l/min. O segundo filtro, com poros de diâmetro

de 0,4 μm , retém as partículas menores que 2 μm . Seu tempo de integração pode variar de 12 horas (em condições mais poluídas) até alguns dias (em condições de baixas concentrações de material particulado).

Os amostradores AFG foram operados continuamente em Balbina de outubro de 1998 até setembro de 2002, em Rondônia durante os experimentos LBA/WETAMC LBA/SMOCC, nas estações úmida de 1999 e seca de 2002, respectivamente. Após a amostragem, os filtros passaram por análise gravimétrica, de onde se derivou a concentração de material particulado e, posteriormente, por análise PIXE (vide seção 3.1.10.2), para determinação da concentração de elementos traço. A determinação da concentração de black carbon também foi feita nos filtros, pela medida da diferença de refletância ótica antes e depois da amostragem (vide seção 3.1.10.2).

3.1.2 Medidas de concentração de black carbon com aetalômetro

O aetalômetro é um instrumento que mede, em tempo real, a concentração de black carbon (BC). O BC é um componente das partículas de aerossol emitidas primordialmente pela combustão de qualquer combustível carbonáceo. Estritamente correlacionado com combustão, sua medida é um indicador direto do impacto de atividades antropogênicas que, no caso da Amazônia, estão fortemente associadas às atividades de queimada, principalmente durante a estação seca.

Do ponto de vista radiativo, o BC é um composto que tem alto poder de absorção de radiação. Esta propriedade torna possível a medida de sua concentração, através da medida da refletância de filtros antes e após a exposição a uma amostra de ar que contenha BC, ou seja, a atenuação de um feixe de luz transmitido através do filtro.

Definindo I_0 como a intensidade de luz transmitida pelo filtro original (limpo) e I como a intensidade da luz transmitida por um filtro exposto a ar contendo BC, define-se a atenuação ótica pela equação 3.1

$$At = 100 \cdot \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (\text{equação 3.1})$$

A atenuação é uma função do comprimento de onda da luz incidente. Dessa forma, definindo a atenuação em um comprimento de onda fixo λ , teremos

$$At(l) = \sigma_l \cdot [BC] \quad (\text{equação 3.2})$$

onde σ_l é a seção de choque de absorção ótica, também chamada de atenuação específica. Dessa forma, aplicando a equação 3.2 às medidas de atenuação ótica, o aetalômetro fornece medidas contínuas de concentração de BC. Mais detalhes dos aspectos formais da derivação matemática da concentração de BC podem ser obtidos em Magee Scientific (2003)

O tempo de integração de um aetalômetro é variável e relacionado à concentração ambiental. Grandes concentrações permitem tempos de integração menores, uma vez que a acumulação de material é mais rápida (da ordem de 5 minutos), assim como a diferença entre a intensidade de luz transmitida antes e depois da amostragem. Por outro lado, em regiões remotas, onde as concentrações são baixas, o tempo de integração pode ser da ordem de 30 – 60 minutos. O aetalômetro foi operado durante as campanhas intensivas de medida dos experimentos LBA/CLAIRE 2001 e LBA/SMOCC 2002, tanto em medidas feitas em solo quanto em aeronaves. Neste caso, o tempo de integração é bem menor, da ordem de 1 minuto.

3.1.3 A medida de concentração material particulado em tempo real utilizando o TEOM – monitor de particulado inalável.

O amostrador **TEOM** (**Tapered Element Oscillating Monitor**) realiza medidas de concentração de particulado PM_{2.5} ($d < 2.5 \mu\text{m}$) e PM₁₀ ($d < 10 \mu\text{m}$) em tempo real. Seu princípio de funcionamento baseia-se na mudança da frequência de oscilação de uma fita, cuja massa altera-se devido ao acúmulo de material particulado (Ruprecht & Patashnick, 1996). Após um determinado intervalo de tempo, a massa depositada no filtro causa uma diminuição da frequência de vibração medida. A relação entre a massa e a frequência é dada pela equação 3.3

$$M = \frac{K}{f^2} \quad (\text{equação 3.3})$$

sendo f a frequência de oscilação, K uma constante de calibração do instrumento e M a massa depositada. Para limitar o tamanho máximo das partículas que são medidas, usa-se

um *inlet* apropriado, que bloqueia as partículas com diâmetros maiores do que o desejado.

A utilização do TEOM foi importante devido a sua resolução temporal (30 minutos), que permite complementar informações que não seriam possíveis de se obter com os amostradores AFG, que tem um tempo de integração bem maior. O TEOM foi operado nos experimentos LBA/CLAIRE 2001 e LBA/SMOCC 2002 em medidas realizadas em solo.

3.1.4 A contagem de partículas com o CPC – contador de partículas.

O CPC (Condensation Particle Counter) é um instrumento utilizado para medir a concentração numérica de partículas. O princípio físico do CPC é o fato de que uma partícula, quando imersa em um ambiente supersaturado, aumenta o seu diâmetro por absorção de vapor em sua superfície. Com suas dimensões aumentadas, torna-se possível contá-las, por exemplo, utilizando um feixe laser e um detector.

A Figura 3.1 ilustra o esquema interno de um CPC modelo 3010, produzido pela *TSI instruments*. Uma amostra de ar é injetada dentro do instrumento (lado esquerdo inferior da figura) e, durante seu trajeto, passa por um ambiente levemente aquecido e saturado de vapor de butanol. Em seguida a amostra é resfriada, ficando assim supersaturada, o que faz com que todas as partículas atinjam um diâmetro de vários micrômetros, independentemente de seu diâmetro inicial (seco). O fluxo de partículas é então introduzido num contador ótico, onde atravessa um feixe de laser. No contador, cada partícula individualmente gera um pulso luminoso e, a partir de um certo patamar, são contadas individualmente. O líquido utilizado para saturar as partículas é butanol ou *n*-butyl, e o tempo de integração padrão de um CPC é pequeno (1 s). O menor diâmetro de partícula que o CPC pode identificar depende do modelo, variando de 3 a 10 nm.

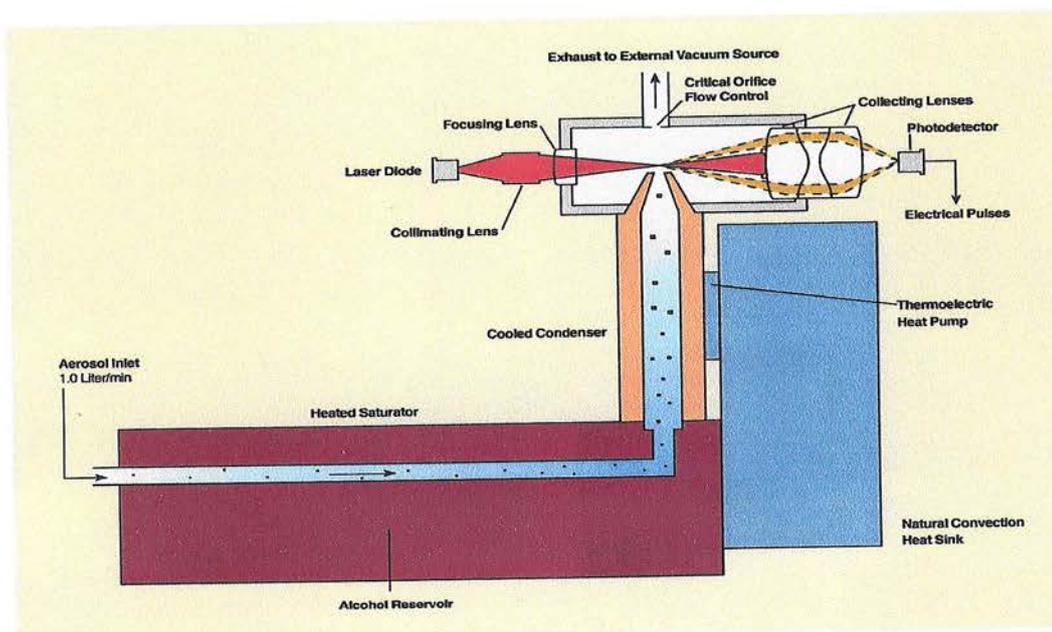


Figura 3.1: diagrama interno de um CPC modelo 3010, produzido pela *TSI instruments*. A entrada da amostra de ar ocorre pelo *inlet*, na parte inferior esquerda da figura. Em vermelho, o reservatório de butanol por onde passa a amostra, é saturado de vapor de butanol. Na parte superior direita, a parte de contagem ótica, na qual as partículas interagem individualmente com o feixe de laser, sendo contadas uma a uma.

3.1.5 A medida da distribuição de tamanho das partículas de aerossol com o MOUDI

O MOUDI (Micro Orifice Uniform Deposit Impactor) é um impactador inercial em cascata com deposição uniforme, utilizado para amostragem de particulado atmosférico, que realiza a separação física das partículas em diferentes intervalos de tamanhos, permitindo conhecer a distribuição de tamanho de material particulado, além da composição química por intervalo de tamanho.

Os impactadores utilizam-se do mecanismo de impactação inercial para depositar partículas em superfícies, denominadas “superfícies de impacto”. Tecnicamente, um impactador é caracterizado pela seqüência “orifício – placa de impactação”. Passando pelo orifício, o fluxo de partículas é acelerado. A placa de impactação causa um grande encurvamento das linhas de corrente do ar em movimento. Nesta situação, partículas menores seguem o fluxo das linhas de corrente do gás, devido a sua menor inércia, e não são depositadas. Diferentemente destas, as partículas maiores, e que possuem uma inércia maior, não conseguem seguir as linhas de corrente do fluxo, e depositam-se na placa de impactação. Resumindo, a função de um impactador é separar

as partículas em duas frações de tamanho distintas. O MOUDI é uma seqüência de impactadores, separando sucessivamente o aerossol em diversos intervalos de diâmetro. A Figura 3.2 mostra a fotografia de um MOUDI, onde pode-se notar na parte interna uma série de engrenagens, cada uma correspondendo a um estágio de impactação. A Figura 3.3 mostra um diagrama ilustrativo das linhas de fluxo de ar e da estrutura em série dos impactadores.

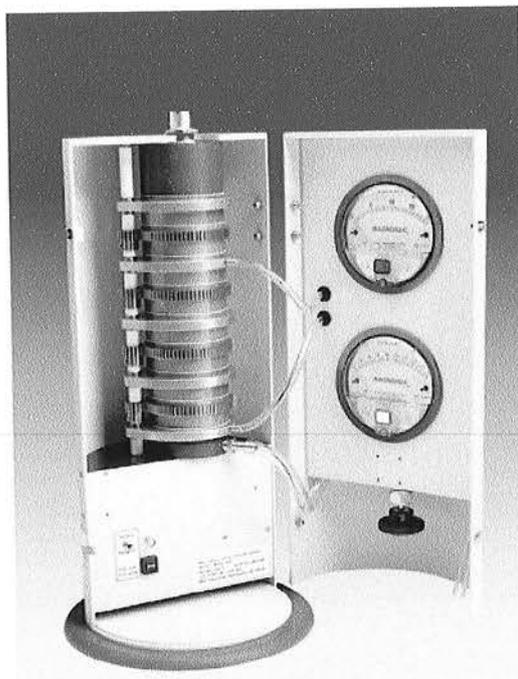


Figura 3.2: fotografia interna de um MOUDI, equipamento utilizado para obter a distribuição de tamanho das partículas de aerossol atmosférico.

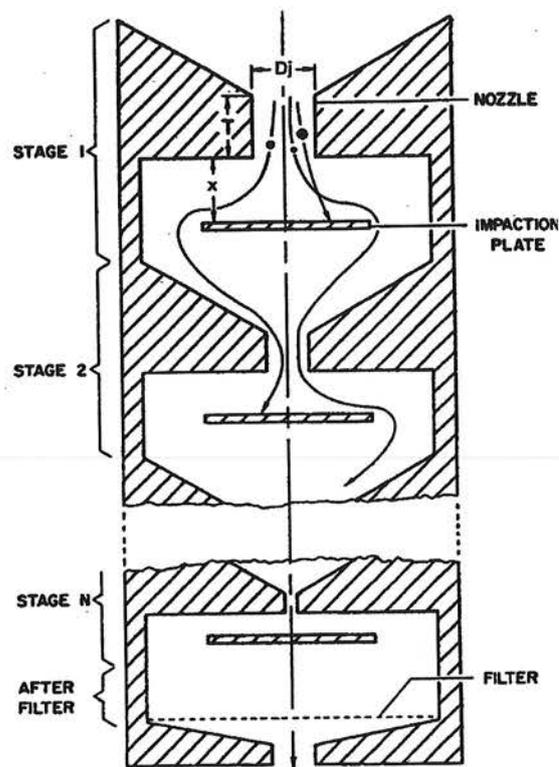


Figura 3.3: diagrama interno do impactador em cascata (MOUDI) mostrando a trajetória da partículas para dois estágios do equipamento.

Nas superfícies de impactação foram utilizados filtros de polycarbonato (Nuclepore) de 47mm de diâmetro com poros de $8\mu\text{m}$, com uma cobertura de apiezon. A cobertura de apiezon nos filtros é utilizada para se evitar o “repique” das partículas na impactação. Os vários estágios do MOUDI estão ligados a um sistema mecânico de rotação, com defasagem de um estágio para o outro, para garantir uma distribuição uniforme do particulado no filtro. Há ainda um monitor de pressão entre os estágios para

se garantir que não haja entupimento nos orifícios mais finos. Foram amostrados oito filtros nos correspondentes estágios de amostragem com diâmetros de corte: 18 μm , 3,2 μm , 1,8 μm , 1,0 μm , 0,56 μm , 0,33 μm , 0,175 μm e 0,093 μm , além do filtro final de teflon (“after filter”). Para cada fração de tamanho foi realizada análise gravimétrica e feita à análise PIXE, para determinar a concentração de elementos traço.

O tempo de integração do MOUDI é da ordem de 24 a 48 horas. Justamente devido à divisão do material particulado em intervalos de tamanho, é necessário um maior tempo de amostragem para atingir uma massa acumulada nos filtros que viabilize as análises gravimétrica e química. O MOUDI foi operado em solo nas campanhas intensivas LBA/CLAIRE 2001 e LBA/SMOCC 2002.

3.1.6 Medidas de distribuição de tamanho de partículas de aerossol em tempo real com o DMPS

O **DMPS** (**Differential Mobility Particle Sizer**) é um instrumento cujo protagonista principal é o **DMA**, sigla em inglês para **Differential Mobility Analyzer** – Analisador de Mobilidade Diferencial. O DMA é um instrumento (vide Figura 3.4) que consegue separar partículas de acordo com sua mobilidade elétrica. Trata-se um capacitor cilíndrico no qual é aplicada uma tensão no seu centro e a parte externa é mantida com potencial nulo, resultando em um campo elétrico radial. As partículas que entram no DMA fazem uma trajetória que é função da intensidade deste campo elétrico e de sua mobilidade elétrica. A mobilidade elétrica, por sua vez, é uma grandeza que é função do tamanho da partícula e de sua carga elétrica. Considerando a hipótese de que todas as partículas sejam injetadas com uma distribuição de carga conhecida (por exemplo, todas com apenas uma carga elementar de diferença), a trajetória descrita por uma partícula de aerossol será função apenas de seu diâmetro. O DMA pode então selecionar, em um fluxo de ar com partículas de aerossol de tamanhos diversos (fluxo polidisperso), partículas com apenas uma faixa de diâmetro em particular (fluxo monodisperso).

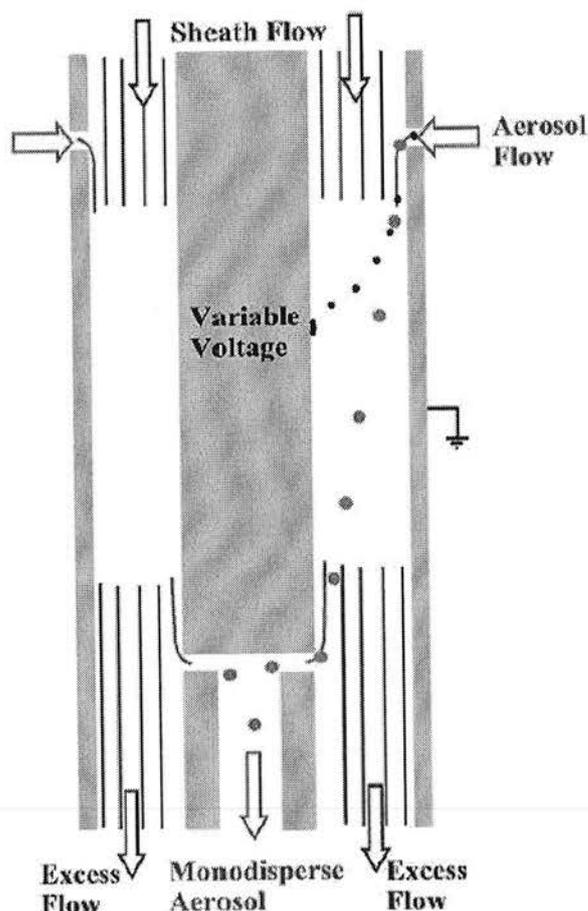


Figura 3.4: esquema interno de um DMA (Differential Mobility Analyzer).

O arranjo experimental no qual utiliza-se um DMA para determinar a distribuição de tamanho das partículas de aerossol é o que se chama de DMPS. O esquema de um DMPS é mostrado de forma ilustrativa na Figura 3.5. Inicialmente, um fluxo polidisperso de partículas de aerossol passa por um impactador, retirando as partículas maiores que aquelas que o DMA é capaz de distinguir (usualmente o diâmetro de corte é de 850 nm). Em seguida, passa por um neutralizador, cuja função é gerar uma distribuição de cargas elétricas conhecida. Esse fluxo é inserido no DMA junto com um fluxo de ar puro, filtrado (sheath flow), e a discriminação do tamanho das partículas é dada primordialmente pela variação da tensão no DMA, controlada por um computador. As partículas de cada intervalo de tamanho são contadas por um CPC e, após o ciclo estar completo, tem-se a distribuição de tamanho das partículas de aerossol.

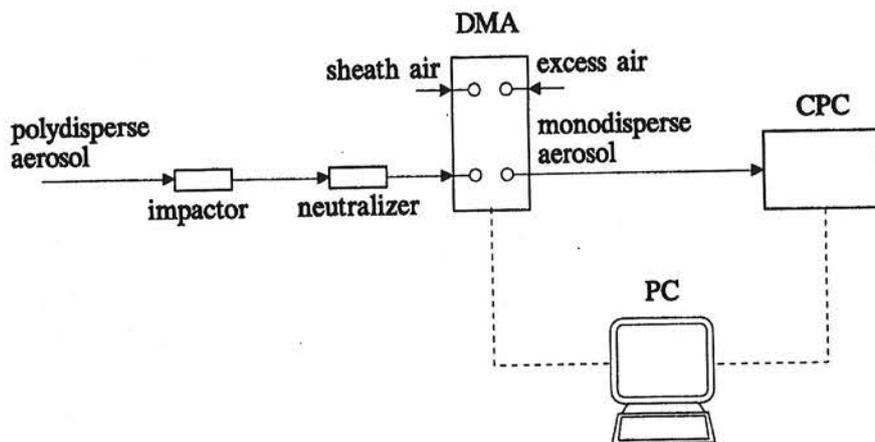


Figura 3.5: esquema interno de um DMPS, onde pode-se ver, à esquerda, a entrada de um fluxo polidisperso de partículas de aerossol. Após passar pelo impactador, o neutralizador induz uma distribuição de cargas conhecida, a qual permite a separação de um fluxo monodisperso de partículas. Ao final, as partículas de aerossol do fluxo monodisperso são contadas no CPC.

A Figura 3.6 ilustra um arranjo de modo a medir partículas na moda ultrafina. Neste esquema, utilizam-se dois DMA's "gêmeos": um ultra-DMA (UDMA), com geometria diferenciada para separar partículas no intervalo de tamanho de 3 a 20 nm, e um DMA normal, para partículas de 20 a 850 nm. Para contar as partículas na moda ultrafina, deve-se usar um Ultra-CPC (UCPC), que consegue contar partículas com diâmetros a partir de 3 nm.

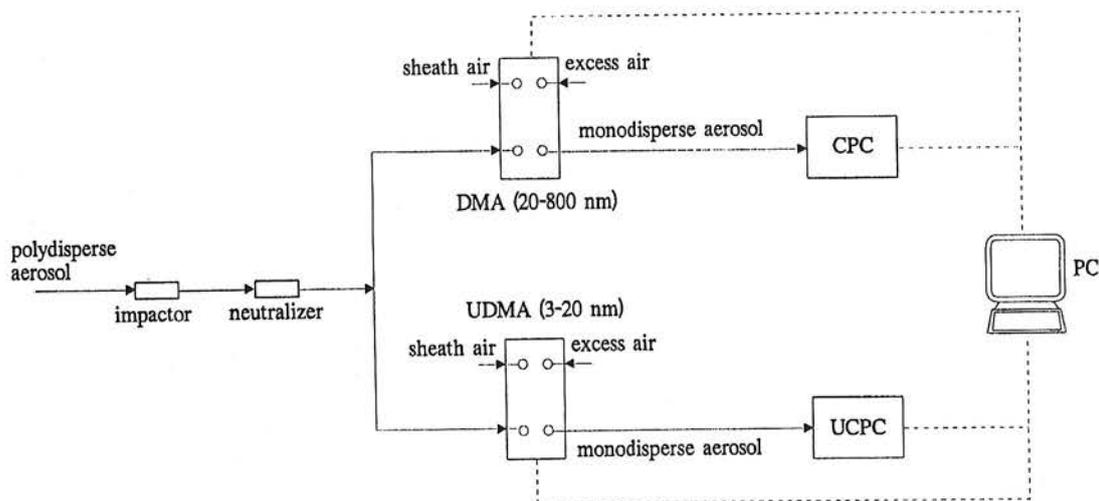


Figura 3.6: Diagrama ilustrativo de um DMPS utilizando DMA's gêmeos, visando medir a distribuição de tamanho das partículas de aerossol para intervalos de tamanho que incluem também a moda ultrafina dos aerossóis.

A principal vantagem do DMPS é a possibilidade de medir distribuições de tamanho com uma resolução temporal baixa, podendo ser calibrado para intervalos de tempo desde 1 minuto até 1 hora. A Figura 3.7 mostra como exemplo uma medida de distribuição realizada em Rondônia, durante o experimento SMOCC, no dia 22 de setembro de 2002. É possível observar detalhes da variação ao longo do dia, tanto do padrão de distribuição de tamanho como na quantidade total de partículas, muito maior no início do dia. Nota-se também um evento de formação de novas partículas na moda ultrafina, no final do dia.

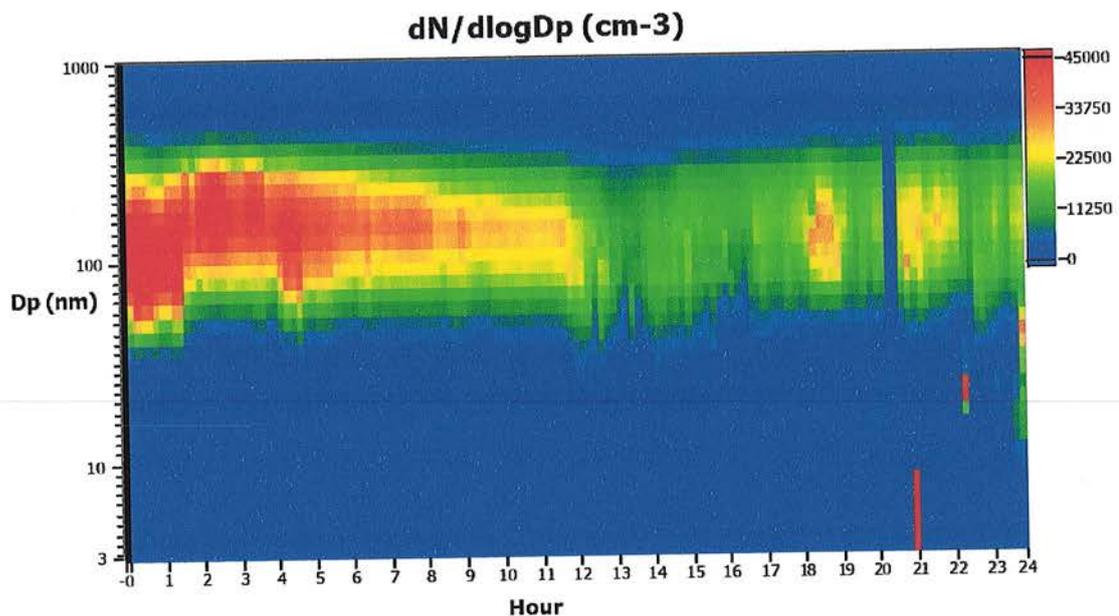


Figura 3.7: medidas de distribuição de tamanho de partículas de aerossol realizadas em Rondônia, durante o experimento SMOCC no dia 22 de setembro de 2002 (no período mais intenso de queimadas), utilizando um DMPS.

3.1.7 Medidas de fator de crescimento e fração solúvel de partículas de aerossol utilizando o H-TDMA

O H-TDMA (Hygroscopic – Tandem Differential Mobility Analyzer) é um instrumento cujo objetivo é medir as propriedades higroscópicas das partículas de aerossol. Seu esquema interno consiste em dois DMA's em série, de acordo com o esquema ilustrativo apresentado na Figura 3.8. Seu princípio de funcionamento é baseado em que um fluxo polidisperso de partículas, após passar por um secador (umidade relativa de 5%), é injetado no primeiro DMA, que fornece em sua saída um fluxo monodisperso de partículas de aerossol. Este fluxo passa então por um umidificador, que

tem um ambiente de umidade relativa elevado (em nosso caso, 90%) e, em seguida, é injetado no segundo DMA. Com a incorporação de vapor d'água, as partículas crescem em diâmetro de acordo com suas propriedades higroscópicas. Dessa forma, o espectro de tamanho das partículas de aerossol que saem do segundo DMA mostra o padrão de higroscopicidade para partículas de um mesmo diâmetro seco.

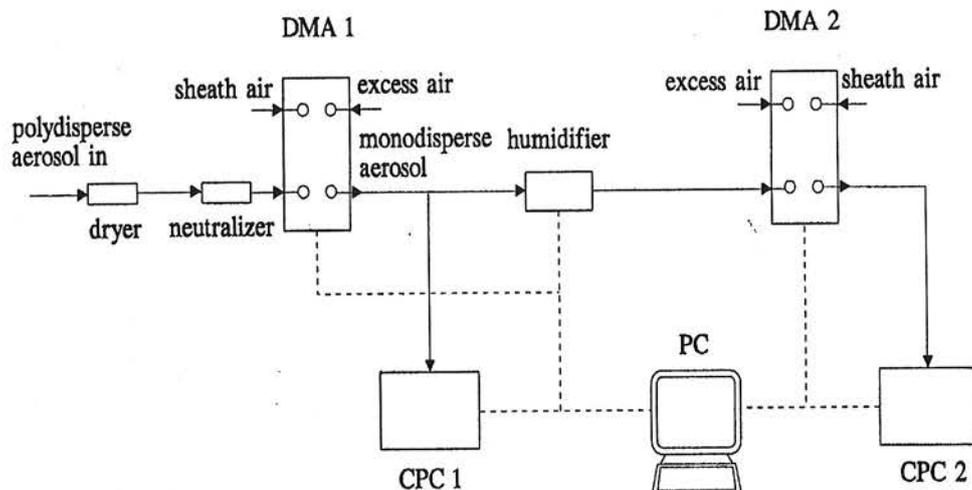


Figura 3.8: Diagrama ilustrativo do arranjo entre DMA's que constitui um H-TDMA, instrumentação dedicada a medir propriedades higroscópicas das partículas de aerossol em intervalos de tamanho distintos.

Em uma população de partículas de aerossol com um mesmo diâmetro seco, há partículas hidrofóbicas (pequena fração solúvel), e higroscópicas (maior fração solúvel). A Figura 3.9 mostra o espectro de fator de crescimento de partículas de aerossol em vários ambientes. Apesar das diferenças entre a origem dessas partículas, a moda higroscópica, está sempre presente (com FC entre 1,4 e 2,0). As partículas hidrofóbicas (com FC \sim 1,0) estão associadas à emissão de queima de combustíveis fósseis e de biomassa.

A operação do DMPS e H-TDMA foi feita durante as campanhas intensivas LBA/CLAIRE 2001 e LBA/SMOCC 2002. Foram operados 2 aparelhos DMPS, um do nosso grupo e outro do grupo colaborador da Universidade de Lund, Suécia. O H-TDMA foi operado exclusivamente pelo mesmo grupo sueco. Durante o experimento LBA/SMOCC 2002 também foram feitas medidas com o DMPS em aeronaves.

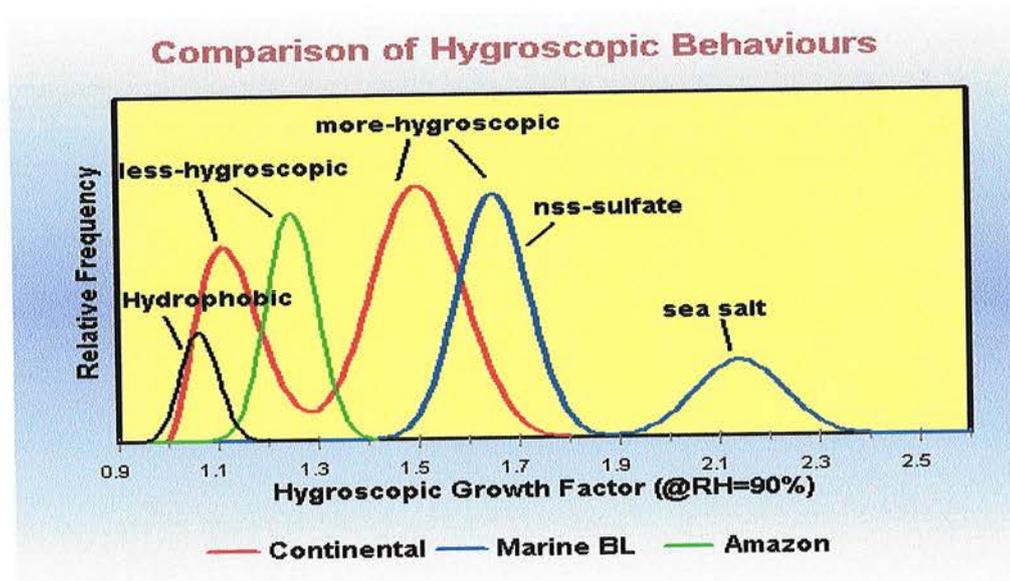


Figura 3.9: Diagrama esquemático do comportamento higroscópico de partículas de diâmetros submicrométricos em diversos ambientes. Nota-se que partículas higroscópicas são sempre observadas. A partículas de aerossol da moda hidrofóbica, com fator de crescimento da ordem de 1.0, são associadas a poluentes como queima de combustíveis fósseis e queima de biomassa. Adaptado de Swietlicki (comunicação pessoal).

3.1.8 Medidor de concentração de Núcleos de Condensação de Nuvens

A medida de concentração de NCN foi feita utilizando uma câmara do tipo “gradiente térmico estático”, construída no Instituto Max Planck (Max Planck Institut für Chemie), localizado em Mainz, na Alemanha. A câmara de NCN foi utilizada tanto em solo quanto em aeronaves em duas campanhas intensivas de medidas: durante o experimento LBA/CLAIRE 2001 e LBA/SMOCC 2002.

Esse dispositivo consiste numa pequena câmara, na qual duas placas (superior e inferior) são mantidas úmidas e mantidas em temperaturas diferentes, sendo que a placa inferior é mantida mais fria. Dentro da câmara, a temperatura irá variar linearmente entre as placas, assim como a pressão de vapor. Entretanto, a pressão de vapor de saturação não varia linearmente, e sim de acordo com uma curva parabólica (Seinfeld e Pandis, 1998). A Figura 3.10 mostra um diagrama ilustrativo desta situação, com as curvas de temperatura e pressão de vapor de saturação.

A consequência disso é que, em qualquer lugar dentro da câmara, o ar estará sempre supersaturado (com exceção das placas). A Figura 3.10 ilustra essa situação para o caso em que as placas inferior e superior estão a 18°C e 32°C, respectivamente. A supersaturação máxima ocorre próxima ao centro da câmara (ponto em destaque no gráfico da figura), sendo que devido a condensação de gotículas e a consequente liberação de calor latente, ocorre um aumento de temperatura nessa região (o que justifica a inclinação da curva em destaque). A supersaturação máxima no interior da câmara pode, portanto, ser controlada a partir da alteração da temperatura entre as placas.

Uma vez atingido o equilíbrio dentro da câmara, gotículas formam-se sobre as partículas de aerossol. A concentração dessas gotas é, então, determinada por métodos fotográficos, conforme descrito em Roberts e Nenes (2005).

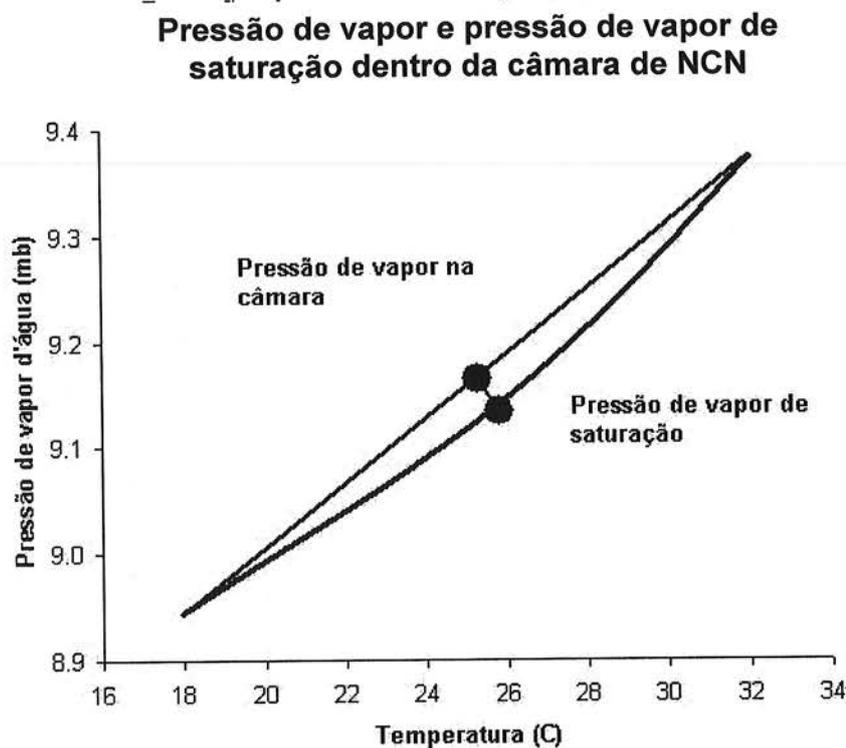


Figura 3.10: Diagrama ilustrativo da variação de pressão de vapor e pressão de vapor de saturação dentro da câmara de NCN em função da temperatura. Nota-se que, com exceção das extremidades, o ar estará sempre supersaturado de vapor d'água (diferença entre as curvas), o que acarreta a formação de gotículas sobre as partículas de aerossol, sendo que a maior diferença é observada próxima a região central da câmara.

3.1.9 Coleta de amostras de precipitação

A escolha do procedimento de coleta de precipitação neste trabalho teve que considerar algumas peculiaridades inerentes a fazer esse tipo de amostragem na Amazônia. Devido às altas temperaturas, as amostras de precipitação estão sujeitas a degradação química, via metabolização bacteriana, principalmente para NH_4^+ e anions de ácidos orgânicos como HCOO^- e CH_3COO^- (Krupa 2002, Ayers et al., 1998; Gillet e Ayers, 1991). Isso se torna particularmente crítico quando nota-se que, em trabalhos prévios sobre precipitação na Amazônia, mostra-se que há importante contribuição de ácidos orgânicos para a acidez da precipitação, principalmente ácidos acético e fórmico (Andreae et al., 1990; Williams et al., 1997). Sem um procedimento adequado de preservação das amostras antes da análise química, devido à exposição ao calor (quando ainda no amostrador, no sítio de coleta), bactérias e algas metabolizariam vários compostos presentes na água, alterando seu perfil químico.

Devido a essas dificuldades, a coleta foi feita com uma série de cuidados. As amostras foram coletadas em frascos de polietileno de alta densidade pré-lavados com água mili-Q e conservadas com *Thymol* (Ayers et al., 1998, Gillet e Ayers, 1991), um agente biocida, para evitar degradação química por ação bacteriana. No período entre coleta e análise as amostras foram mantidas refrigeradas e em ambiente escuro. Para evitar degradação entre o evento de precipitação e a coleta da amostra, os frascos eram colocados no amostrador já com *Thymol*.

A periodicidade da coleta das amostras foi diferente em Balbina e em Rondônia. Em Balbina, devido à condição logística local, as amostras foram retiradas do amostrador no final do dia (caso de eventos de precipitação ao longo do dia) ou no dia seguinte (caso de eventos de precipitação noturnos). Em Rondônia, como as coletas foram feitas durante campanhas intensivas, foi possível fazer a coleta imediatamente após o término do evento de precipitação. Em alguns casos, foram coletadas mais de uma amostra em um único dia. Essa diferença, entretanto, não causou nenhuma discrepância nos resultados obtidos entre os dois sítios de medida.

A coleta das amostras foi feita com amostradores automáticos do tipo “wet-only”. São amostradores que contam com um dispositivo eletrônico para a detecção das

primeiras gotas de chuva para, em seqüência, abrir uma tampa que expõe o funil de coleta da precipitação. A Figura 3.11 mostra os dois amostradores que foram utilizados. À esquerda, o amostrador Ecotech, que foi utilizado em Balbina e, à direita, o amostrador Aerochem que foi utilizado em Rondônia durante as campanhas intensivas LBA/AMC 1999 (na transição estação úmida-seca) e no experimento LBA/SMOCC 2002 (transição seca-úmida). O amostrador Ecotech funciona associado a um pluviômetro do tipo báscula, que cumpre a dupla função de quantificar o volume e detectar o início da chuva, ativando o mecanismo de abertura da tampa do funil, iniciando a coleta. O amostrador Aerochem tem um sensor eletro-eletrônico para a mesma função. Entretanto não tem pluviômetro conjunto, necessitando funcionar em região com monitoramento adequado do volume de chuvas local.



Figura 3.11: Coletores automáticos de precipitação do tipo wet-only utilizados neste trabalho. À esquerda, amostrador Ecotech (na fotografia, no sítio de Balbina); à direita, amostrador Aerochem.

3.1.10 Análise química das amostras

As amostras de precipitação e de partículas de aerossol coletadas, tanto em amostragem contínua como durante campanhas intensivas de medidas, foram posteriormente submetidas à análise química para determinação das concentrações de íons (precipitação) e análise elementar (partículas de aerossol). As amostras de precipitação foram analisadas por cromatografia iônica. As amostras de aerossol coletadas foram analisadas pela técnica PIXE (Particle Induced X-ray Emission).

3.1.10.1 Análise química de amostras de precipitação por cromatografia iônica

O pH de cada amostra foi medido duas vezes, primeiramente nos sítios de amostragem, utilizando um equipamento portátil Cole Parmer modelo CON 10 e, posteriormente, no laboratório, usando um equipamento Orion modelo EA 940, com eletrodo de vidro. Para calibração foi utilizada solução de calibração com dois padrões de pH 4.0 e 7.0.

A medida da composição química das amostras de precipitação foi feita no Laboratório de Ecologia Isotópica, no CENA-USP, em Piracicaba, em parceria com a Dra. Luciene Lara. A concentração de ânions e cátions foi determinada pela técnica de cromatografia iônica, utilizando um cromatógrafo líquido DIONEX modelo DX-600, com gerador de eluentes, utilizando bomba de gradiente DIONEX GP40, detectores eletroquímico (ED40) e de condutividade (CD20) para ânions e cátions, respectivamente. Os eluentes foram hidróxido de potássio e ácido metano sulfônico (MSA) para ânions e cátions, respectivamente. O limite de detecção do equipamento foi de 0.05 $\mu\text{M/l}$, a precisão de cada medida foi de 3% e a acurácia de 0.01 $\mu\text{M/l}$. Os íons analisados foram Na^+ , Cl^- , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , F^- , CH_3COO^- (acetato), HCOO^- (formato), Br^- , HCO_3^- , (maleato), $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (oxalato), PO_3^{4-} , $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ (citrato). Maiores detalhes sobre o procedimento de medida podem ser encontrados em Lara (2000).

O controle de qualidade analítica foi feito pelo monitoramento do balanço iônico das amostras:

$$BI = \frac{\sum_+ - \sum_-}{\sum_+ + \sum_-}$$

onde \sum_+ é a somatória de cátions e \sum_- é a somatória de ânions

O critério de exclusão de amostras obedeceu ao critério sugerido pelo National Atmospheric Deposition Program – NADP (1984), resumidamente exposto na Tabela 3.1. Dependendo da concentração iônica total (coluna à esquerda), o balanço iônico não

pode ultrapassar o valor correspondente na coluna à direita. Do conjunto de amostras analisadas, cerca de 2% tiveram que ser eliminadas por esses critérios.

\sum Ânions + Cátions ($\mu\text{eq/l}$)	BI (%)
$\sum < 50$	< 60%
$50 < \sum < 100$	< 30%
$\sum > 100$	< 15%

Tabela 3.1: Critério utilizado para re-análise e descarte de amostras de precipitação. De acordo com a concentração iônica total da amostra, valores de balanço iônico (vide definição no texto) distintos são tolerados.

As concentrações de carbono inorgânico dissolvido (DIC) e carbono orgânico dissolvido (DOC) foram determinadas em um equipamento Shimadzu modelo TOC-5000A, no próprio Laboratório de Ecologia Isotópica, CENA.

3.1.10.2 A análise das amostras de partículas de aerossol

A quantificação da massa do material particulado foi obtida por técnica de gravimetria, ou seja, a massa do filtro é medida antes e depois da amostragem, e a diferença entre elas é a massa de material depositado. A medida da massa foi feita utilizando uma balança analítica Metler de precisão de $1\mu\text{g}$. Para neutralizar o efeito de atividades eletrostáticas que poderiam interferir nos resultados de pesagem, os filtros, são expostos, antes da pesagem, a uma fonte radioativa de ^{210}Po por um período de 24 horas. O procedimento é feito em laboratório com temperatura (20°C) e umidade relativa (50%) controladas. Para compensar o acréscimo de massa devido a diferentes razões, como por exemplo, exposição à umidade, foi usado um “branco de gravimetria”. Trata-se de um filtro que é remetido ao sítio de amostragem junto com os outros, passando por todos os procedimento normais, mas no qual não é feita amostragem. Ao retornar ao laboratório, são pesados e determinam-se o valor médio de branco, o qual é subtraído da massa do filtro amostrado.

A concentração de BC foi feita utilizando a técnica de medida da absorção ótica, ou refletância. O método consiste em expor o filtro a um feixe de luz e medir a intensidade refletida por este feixe, através de um fotosensor. A concentração de BC é

proporcional ao logaritmo da intensidade de luz refletida (conforme descrito na seção 3.1.2), e a curva de calibração utilizada, determinada empiricamente, foi extraída de Loureiro et al. (1994).

Para a análise de composição elementar das partículas de aerossol foi aplicada a técnica **PIXE** (**P**article **I**nduced **X**-ray **E**mission), devido a este ser um método multi-elementar e com sensibilidade adequada para as concentrações típicas das partículas de aerossol atmosférico. O método consiste em irradiar as amostras com um feixe de íons (usualmente prótons ou partículas α) com energia da ordem de 1 – 5 MeV. A interação entre o feixe e a amostra remove elétrons das camadas eletrônicas interiores e, com posterior ocupação destas vacâncias por outros elétrons, ocorre à emissão de raios-X. A espectroscopia dessa radiação-X emitida fornece as informações sobre quais elementos estão presentes na amostra, e a sua massa (Campbell, 1995). Os fundamentos teóricos e a formulação básica do método podem ser encontrados em extensa bibliografia (Johansson e Campbell, 1988; Artaxo, 1985; Tabacniks, 1983; Tabacniks, 1991; Echalar, 1991; Martins, 1994).

A análise PIXE das amostras de aerossol foi feita no **LAMFI** (Laboratório de Análise de Materiais por Feixes Iônicos) do Instituto de Física da USP. O acelerador do LAMFI, mostrado na Figura 3.12, gera um feixe de prótons de 2.4 MeV, a partir da ionização de hidrogênio por radiofrequência e aceleração dos íons por um acelerador eletrostático do tipo Pelletron-Tandem, marca NEC, modelo 5SDH, com tensão máxima de 1.7 MV. As medidas de energia dos fótons foram feitas usando dois detectores de Si(Li), ajustados um para baixa energia e o outro para energias mais altas, de modo a otimizar o limite de detecção. O detector de alta energia possui uma janela de Be de 8 μ m e, o de baixa, uma janela de 5 μ m de espessura com resolução de 147eV para o Fe. Na frente dos detectores foram utilizados absorvedores de Be de 78 μ m (no de baixa energia) e de mylar de 254 μ m (no de alta energia), para impedir a incidência de prótons na janela do detector, o que danificaria o mesmo. O tempo de irradiação dos filtros finos foi de 600s e dos filtros grossos de 400s. Os elementos analisados foram um total 21, a partir do número atômico 13: Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Se, Br, Rb, Sr, Zr e Pb.

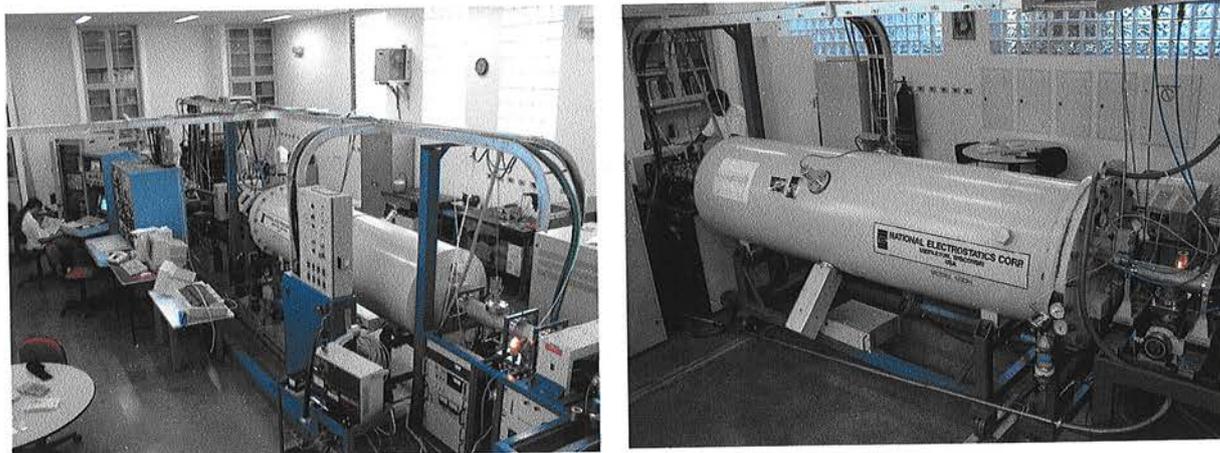


Figura 3.12: Fotografias do acelerador Pelletron-Tandem do Laboratório de Análises de Materiais por Feixes Iônicos (LAMFI), do Instituto de Física da USP, utilizado para fazer as análises PIXE das amostras de partículas de aerossol coletadas em filtros.

O ajuste dos espectros foi feito utilizando o pacote AXIL (van Espen et al., 1979). O AXIL identifica os picos e ajusta as áreas correspondentes, subtraindo o espectro a radiação de fundo, devido a radiação de freamento emitida pelas partículas, ao incidirem na amostra (um espectro de bremsstrahlung). A Figura 3.13 mostra dois espectros típicos, em baixa e alta energia, resultantes da aplicação do método.

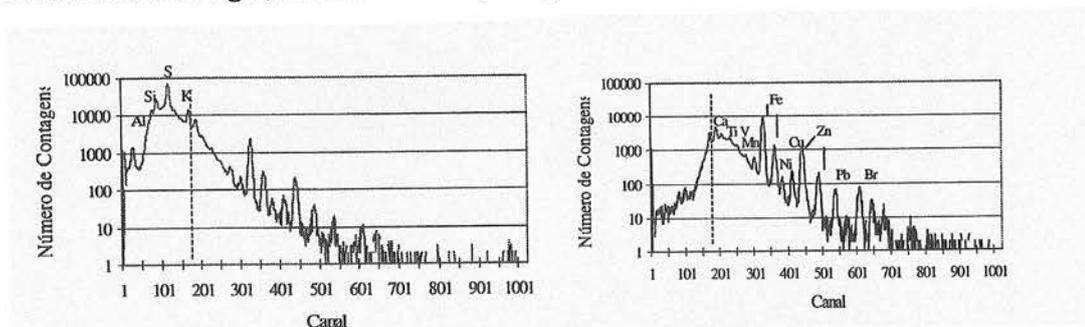


Figura 3.13: Espectros de raios-X resultantes de irradiação de amostras pelo método PIXE. À esquerda, o espectro em baixa energia típico, obtido com detector de baixas energias e, a direita, o correspondente espectro do detector de alta energia. Notar que a escala horizontal é arbitrária, anterior a calibração de energia.

A Figura 3.14 mostra, em função do número atômico e energia do feixe incidente, os limites de detecção do sistema PIXE. Para o sistema do LAMFI, que opera em 2.4 MeV, em poucos casos se supera o limite de 4 ppm. Estes limites de detecção são adequados para as concentrações típicas de material particulado na atmosfera.

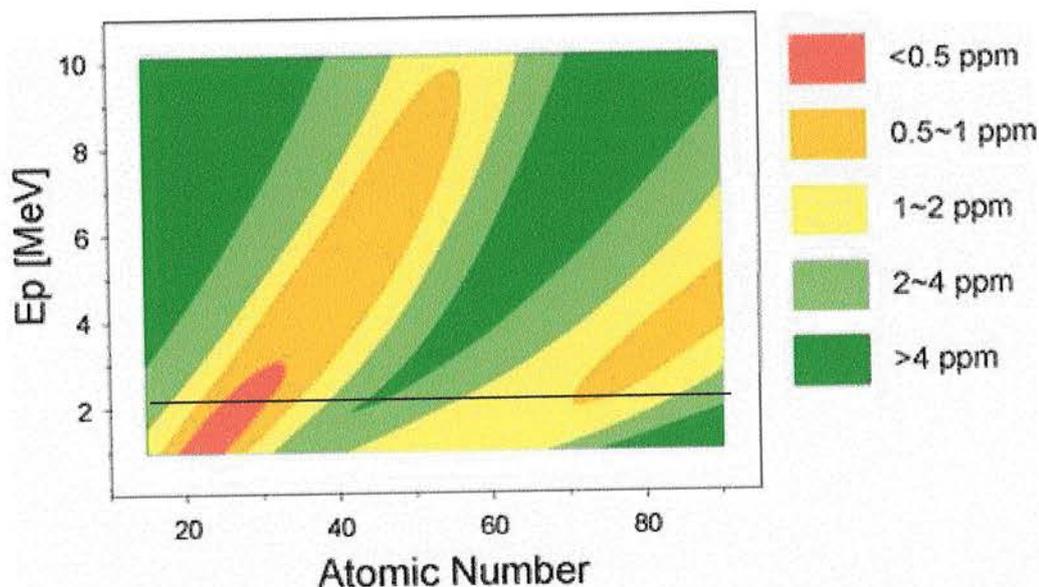


Figura 3.14: Gráfico representando limites de detecção do sistema PIXE. Em preto, a linha marcando energia em torno de 2.4 MeV, a qual o sistema PIXE do LAMFI opera. Nota-se que os melhores limites de detecção são para elementos leves, com $20 < Z < 30$ (Ca até Zn).

3.1.11 Quantificação da exportação de material particulado usando o Modelo CATT-BRAMS

O modelo CATT-BRAMS (Coupled Aerosol Tracer Transport to the Brazilian developments on the Regional Air Modeling System), utilizado neste trabalho, é resultado de uma série de modificações e incrementos ao modelo meteorológico RAMS, feitas com o objetivo de quantificar o transporte de CO e material particulado fino emitido por queimadas. O modelo é, hoje, utilizado operacionalmente pelo CPTEC/INPE, sendo que seus resultados diários podem ser obtidos em http://www.cptec.inpe.br/meio_ambiente. O modelo foi utilizado neste trabalho como uma ferramenta para quantificar o material particulado de emissões de queimadas, exportado pela Amazônia durante o experimento SMOCC. Os cálculos e simulações do modelo CATT-BRAMS foram feitos pelo Doutor Saulo Freitas e pela Doutora Karla Longo, do CPTEC/INPE.

Resumidamente, o modelo CATT-BRAMS é um modelo tridimensional que parametriza as emissões de CO e material particulado fino a partir de medidas por

sensoriamento remoto e, utilizando os campos meteorológicos do modelo RAMS, fornece a distribuição espacial das concentrações de material particulado fino, além de campos de trajetórias de ventos. Para uma descrição detalhada das parametrizações utilizadas no modelo, o leitor pode se remeter a Freitas et al. (2005).

3.1.11.1 Metodologia de análise utilizada

Os resultados apresentados neste trabalho referem-se a uma simulação executada para o período do experimento SMOCC, que forneceu campos de trajetórias de vento e de distribuição de material particulado fino para a bacia amazônica como um todo. Optamos, entretanto, por fazer os cálculos de exportação de material particulado apenas para o estado de Rondônia, devido ao risco da extrapolação dos resultados das medidas feitas durante o experimento SMOCC para a Amazônia como um todo.

Portanto, como área de estudo, foi delimitado uma área retangular em torno do estado de Rondônia, por cujas fronteiras foram calculados os fluxos diários de material particulado. A partir dos campos de concentração de material particulado e de ventos o fluxo foi calculado pelo produto entre concentração e velocidade do vento (componente ortogonal), na borda da caixa, e posteriormente integrado para as dimensões das bordas. A Figura 3.15 mostra a região delimitada pela “caixa virtual”, que aproximadamente coincide com os arredores do estado de Rondônia. Os limites da caixa são: 9°S (norte), 14°S (sul), 60°W (leste) e 66° W (oeste). Na coordenada vertical, o modelo trabalha com 10 subníveis, e a altura total das paredes da caixa é de 13228 m. Com essas dimensões, a área das paredes é de 8701, 8548, 7348 e 7348 km² para as paredes norte, sul, leste e oeste, respectivamente. A simulação foi executada com resolução espacial de 40 x 40 km e resolução temporal de 6 em 6 horas. Todos os resultados de saída do modelo CATT-BRAMS foram manipulados utilizando o programa GrADS.

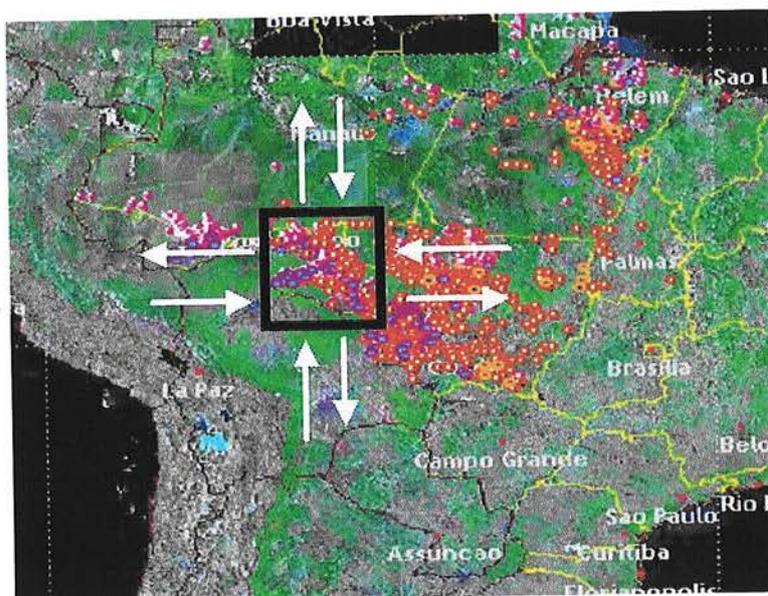


Figura 3.15: Esboço ilustrativo da “caixa virtual”, no entorno aproximado de Rondônia, por cujas paredes foram calculados e integrados os fluxos de material particulado fino de emissões de queimada ocorridos durante o experimento SMOCC.

3.2 Sítios de medida utilizados neste trabalho

Os sítios de medida utilizados neste trabalho foram Balbina e Rondônia, representantes de ambientes completamente diferentes com relação ao grau de interferência humana. Balbina localiza-se a cerca de 200 km ao norte de Manaus, e é relativamente livre de influências antrópicas, representando as condições naturais da Amazônia. Em contraponto a Balbina, o sítio de Rondônia representa uma região de alto grau de interferência antropogênica.

3.2.1 Descrição do sítio de amostragem de Balbina

Balbina é uma pequena vila localizada cerca de 200 km ao norte de Manaus, sendo um subdistrito do município de Presidente Figueiredo. Balbina foi construída para moradia do corpo funcional da usina hidrelétrica (UHE) de Balbina. Naturalmente, por seu baixo impacto populacional, a região é preservada. Outro aspecto importante é que Balbina localiza-se em uma região que o vento preferencial vem na direção leste, ou seja, antes de chegar a Balbina atravessa centenas de quilômetros de floresta preservada, sem a influência de atividades antropogênicas. Entretanto, devido a proximidade com o lago da

represa, é esperado que haja alguma influência decorrente da decomposição de matéria orgânica da região inundada. A Figura 3.16 mostra uma composição de imagens do satélite LANDSAT, onde se pode ver as cidades de Manaus e Presidente Figueiredo, e o lago da usina. O ponto em vermelho marca, aproximadamente, a região do sítio de medidas.

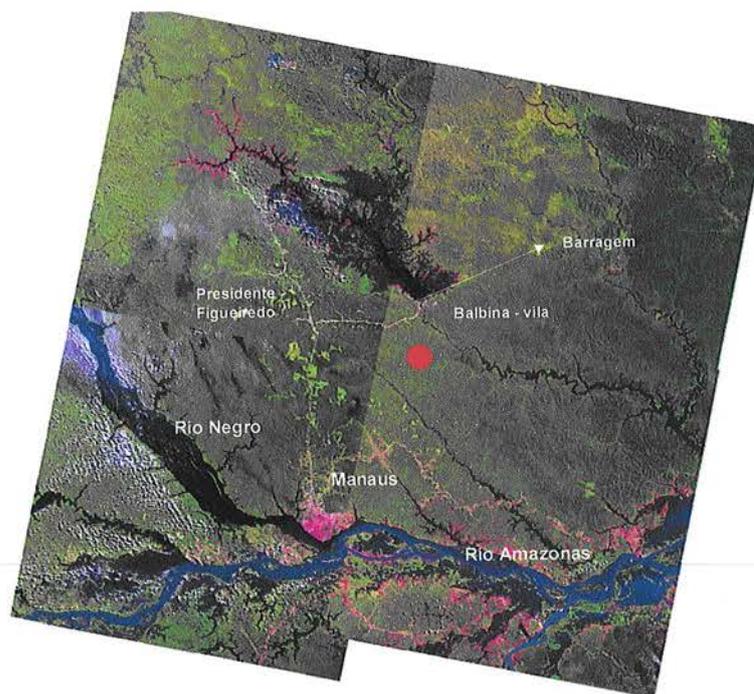


Figura 3.16 - Composição de imagens do satélite LANDSAT da região de Balbina, área onde foram feitos os experimento LBA/CLAIRE 98, LBA/CLAIRE 2001 e a amostragem contínua de partículas de aerossol e precipitação. O círculo destacado em vermelho é o local do sítio de medidas.

A amostragem de partículas de aerossol e de precipitação foi feita continuamente em Balbina pelo LFA (Laboratório de Física Atmosférica, antigo GEPA-IFUSP) desde 1998. Entre o final de junho e o mês de julho de 2001 foi realizada a campanha intensiva do experimento LBA-CLAIRE 2001, coordenado pelo professor Meinrat Andreae, do Instituto Max Planck da Alemanha, com a colaboração da Eletronorte e da Manaus - Energia, que cederam suas instalações para a realização da campanha. O objetivo principal do experimento foi a caracterização física e química de gases e partículas de aerossol na transição entre a estação úmida e a estação seca na Amazônia. As medidas em superfície abrangeram medidas de concentração de black carbon (utilizando o

aetalômetro), gases traços (CO_2 , CO , O_3 , NO , NO_2), núcleos de condensação de nuvens (com medidor de NCN), de partículas de aerossol (CPC), concentração de material particulado em tempo real (TEOM), coeficiente de espalhamento ótico (nefelômetro), propriedades óticas da coluna ótica de partículas de aerossol (fotômetro solar), composição elementar (amostradores AFG e posterior análise por PIXE), distribuição de tamanho das partículas de aerossol (Impactador em cascata MOUDI e DMPS). Também foram realizadas medidas a bordo de uma aeronave Bandeirante, do INPE.

3.2.2 Descrição do sítio de amostragem de Rondônia

O sítio de amostragem de Rondônia foi montado na Fazenda Nossa Senhora (FNS, $10^{\circ}45'44''$ S, $62^{\circ}21'27''$ W), localizada no município de Ouro Preto do Oeste. Este sítio é representativo de uma região da Amazônia sob o impacto de atividades antropogênicas durante todo o ano, apesar do impacto ser muito maior durante a estação seca, devido as emissões de queimadas. A Figura 3.17a mostra uma fotografia aérea do sítio de medidas, uma típica área de pastagem, resultado de substituição de floresta, e que todos os anos, na estação seca, sofre o impacto de emissões de queimadas típicas da estação. Durante a campanha LBA/SMOCC foi montado um laboratório completo na FNS (Figura 3.17b). A instrumentação completa é listada abaixo:

- Medidor de NCN
- 3 tipos de nefelômetros.
- Analisadores em tempo real de massa de material particulado TEOM PM_{10} , e TEOM $\text{PM}_{2.5}$
- Steam Jet Aerosol Sampler – medida em tempo real de concentração de SO_4 , NH_4 e NO_3 .
- DMPS – Differential Mobility Particle Sizer
- H-TDMA – Hygroscopic Tandem Differential Mobility Analyzer
- CPC – Condensation Particle Counter.
- Fotômetros Solares.
- Vários tipos de radiômetros,
- Hi-Volumes
- LIDAR, para medida do perfil vertical de partículas de aerossol até 15 km.
- Medidores de gases: CO , O_3 , NO , NO_2 , CO_2 ,
- MOUDI
- Amostradores AFG
- SODAR: medida do perfil vertical da direção do vento e outros parâmetros.



Figura 3.17a - Vista aérea do laboratório instalado em área de pastagem na cidade de Ouro Preto do Oeste, Rondônia.



Figura 3.17b: aspecto geral do laboratório que abrigou a instrumentação na Fazenda Nossa Senhora em Ouro Preto do Oeste, Rondônia, onde centraram-se as medidas efetuadas em solo durante o experimento SMOCC.

Além de medidas em solo, foram utilizados duas aeronaves ~~Bandeirante~~, (mostradas na Figura 3.18): uma do INPE (Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais) e outra da UECE (Universidade Estadual do Ceará). O avião do INPE foi instrumentalizado para medidas físicas e químicas de partículas de aerossol, e o avião da UECE para medidas de propriedades físicas de nuvens.



Figura 3.18: aeronaves utilizadas no experimento SMOCC. À esquerda, aeronave do INPE, equipada para medidas de partículas de aerossol, e a direita, aeronave da UECE equipada para medidas de propriedades físicas de nuvens.

A instrumentação utilizada nas aeronaves é a listada abaixo:

<p align="center"><u>INPE Bandeirante</u> <u>Aeronave para medidas de aerossóis</u></p>	<p align="center"><u>INPE Bandeirante</u> <u>Aeronave de Física de Nuvens</u></p>
<p align="center"><u>Instrumentação a bordo:</u></p> <p>Medidor de NCN Nefelômetro (Espalhamento de luz) Aetalômetro (black carbon) Filtros (Composição do Aerossol) DMPS (Distribuição de tamanho) Monitores de CO, CO₂, O₃.</p>	<p align="center"><u>Instrumentação a bordo:</u></p> <p>Medidor de NCN Nefelômetro (Espalhamento de luz) Aetalômetro (black carbon) FSSP (Distribuição de tamanho de gotas) X-Y probe (Distribuição de gotas de tamanho grande)</p>

Visanto evitar problemas de calibração, equipamentos idênticos mas de diferentes grupos de pesquisa foram submetidos a intercomparação. Além disso, foi feita também comparação entre instrumentos com diferentes princípios físicos, mas que medem a mesma grandeza física (por exemplo, MOUDI e DMPS), de modo a evitar medidas incorretas devido a problemas instrumentais.



4 Resultados experimentais: propriedades químicas, físicas e higroscópicas de partículas de aerossol e composição da precipitação na bacia amazônica.

Este capítulo é dividido em três seções. Na primeira e segunda partes são apresentados resultados de medidas de propriedades físicas e químicas de partículas de aerossol e de composição de precipitação, respectivamente. Na terceira e última parte são apresentados resultados de medidas de propriedades relevantes para o papel das partículas de aerossol como NCN.

4.1 Partículas de aerossol na Bacia amazônica: caracterização física e química

Os resultados de medidas apresentados nesta seção podem ser divididos em duas classes de abordagem experimental distintas. Há resultados obtidos em campanhas intensivas, nas quais a gama de instrumentos utilizados foi ampla, havia uma grande quantidade de pessoas envolvidas, e todos os resultados foram compartilhados entre os grupos participantes. Porém, justamente devido a dificuldade logística inerente a organização destes experimentos, o tempo das campanhas é curto (da ordem de 30 – 70 dias), e os resultados são considerados representativos da composição do aerossol atmosférico da região e do período o qual as medidas foram realizadas. Em complementação a esta abordagem, foram conduzidas medidas contínuas, de longo prazo, nas quais a instrumentação principal foram os amostradores AFG e a coleta de amostras de precipitação. A partir destas medidas contínuas foi possível obter informações sobre ciclos intra-sazonais, informação impossível de se obter por campanhas intensivas, e aplicar a teoria de modelos receptores para a identificação de fontes de material particulado que contribuem na composição do aerossol atmosférico e nos processos envolvidos na composição da precipitação na bacia amazônica.

4.1.1 Resultados de medidas de propriedades físicas das partículas de aerossol em Balbina

Os resultados obtidos no sítio de amostragem de Balbina refletiram a condição de região preservada a qual este sítio representa. Entretanto, apesar do relativo isolamento desta região, foi possível observar a influência de atividades antropogênicas. A concentração de material particulado em Balbina foi muito baixa, com valores próximos àqueles reportados de outras regiões remotas do globo (ex: Heymsfield e McFarquhar, 2001), mas foi observado um ciclo anual consequência de influência de queimadas. A Figura 4.1 mostra uma série temporal de valores de concentração de material particulado nas modas fina e grossa, no período de outubro de 1998 a setembro de 2004, obtida por gravimetria dos amostradores AFG. As concentrações típicas, de $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$, sofrem um pequeno aumento durante a estação seca (julho a dezembro) devido ao impacto de emissões de queimadas, de origem regional ou transportadas de outras regiões.

Esse efeito, devido as emissões de queimadas, pode ser observado também no aumento das concentrações de BC. A Figura 4.2 apresenta a série temporal de concentração de BC em Balbina, onde se pôde observar que a concentrações de BC apresentam um ciclo anual, caracterizado por um aumento nas concentrações na estação seca. A proporção relativa de BC para material particulado fino também aumentou nos períodos de estação seca. A Figura 4.3 apresenta a série temporal da razão entre a concentração de BC e a material particulado fino, que sofre um acréscimo durante os períodos secos em consequência do impacto de emissões de queimadas. Por outro lado, como pode-se ver nas mesmas figuras, durante os períodos de estação úmida, tanto as concentrações de material particulado total como de BC foram menores, consequência da quase total ausência de emissões de queimadas, e pela constante remoção úmida.

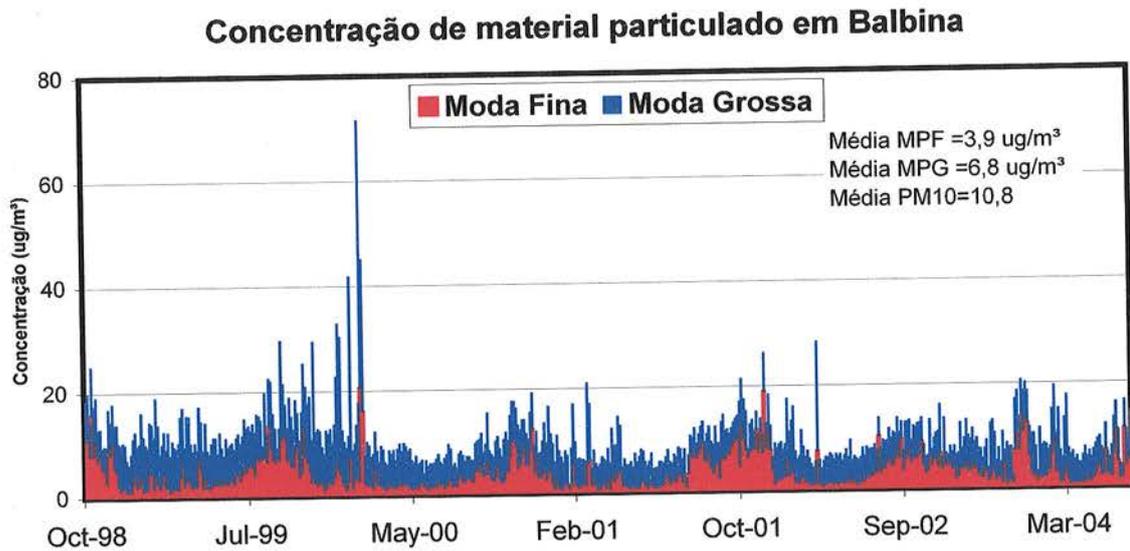


Figura 4.1: Série temporal da concentração de material particulado medida em Balbina com amostradores AFG, no período de outubro de 1998 a setembro de 2004. MPF, MPG e PM10 representam, respectivamente, massa do particulado fino, massa do particulado grosso e massa do particulado inalável.

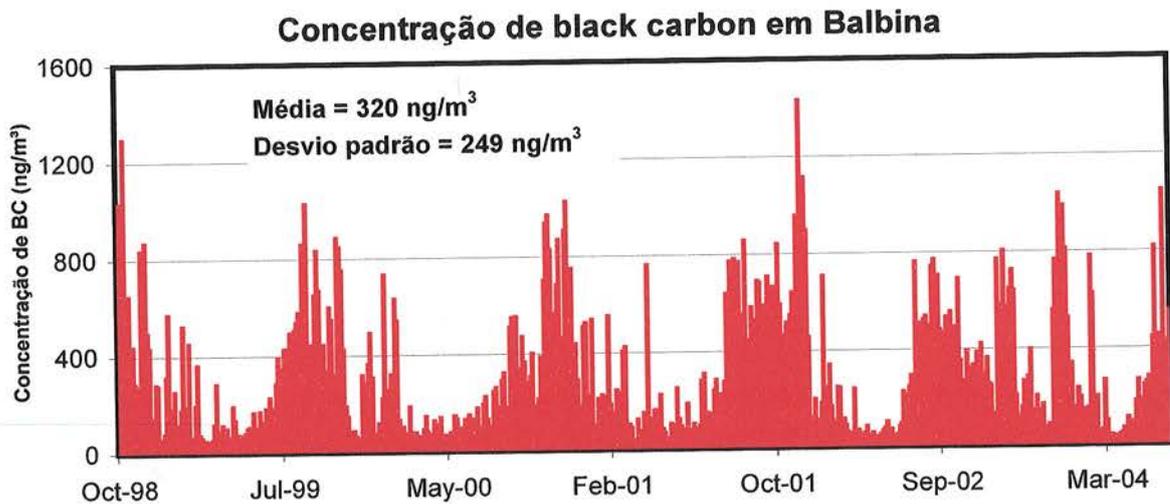


Figura 4.2: Série temporal da concentração de BC no material particulado da moda fina medida em Balbina, no período de outubro de 1998 a setembro de 2004, obtido por medidas de refletância nos filtros utilizados nos amostradores AFG.

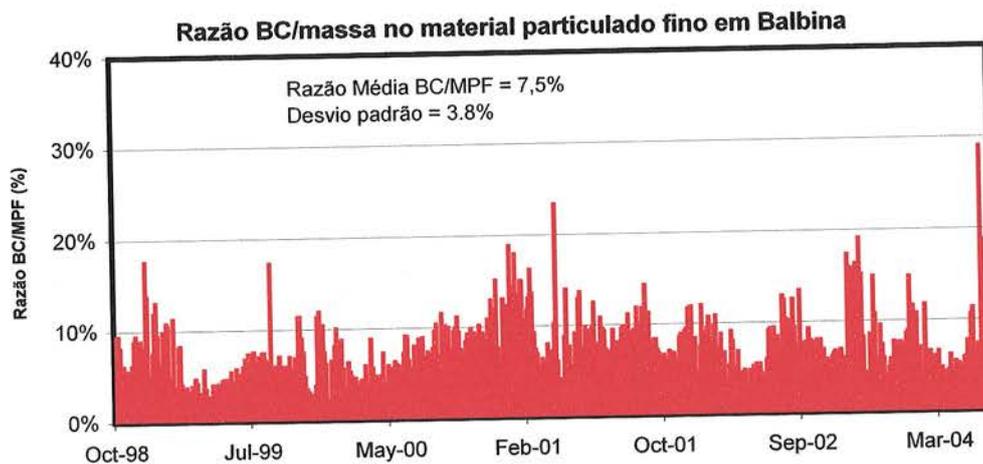


Figura 4.3: Razão entre massa de black carbon e massa de material particulado na moda fina em Balbina, de outubro de 1998 a setembro de 2004.

A medida da concentração de partículas em Balbina foi feita em duas campanhas intensivas do projeto LBA (CLAIRE 98 e CLAIRE 2001), realizadas durante o período da estação úmida. As Figuras 4.4 e 4.5 mostram a série temporal de resultados de concentração de partículas. Em ambos os casos as concentrações médias obtidas foram baixas. Entretanto, durante o experimento CLAIRE 2001, a concentração foi aproximadamente o dobro daquela obtida durante o experimento CLAIRE 98. Há duas razões para esta diferença. A primeira é que, nesta época do ano, a quantidade de focos de queimada na Amazônia Legal é maior do que no mês de abril. A Figura 4.6 mostra a frequência acumulada semanal de focos de queimada na Amazônia Legal (INPE, 2005), onde observa-se que o número típico de focos de queimada no mês de julho foi da ordem de 600 focos/semana, enquanto em abril esse número foi da ordem de 150 focos/semana. Além disso, a ocorrência de precipitação é muito mais freqüente no mês de abril e, portanto, os mecanismos de remoção de partículas de aerossol são mais atuantes do que no mês de julho. O número de focos na região não é suficiente para explicar tal diferença: em abril de 2001 foram detectados 6 focos no estado do AM, contra 9 focos em julho. Isso exclui a possibilidade deste aumento ser devido a queimadas locais.

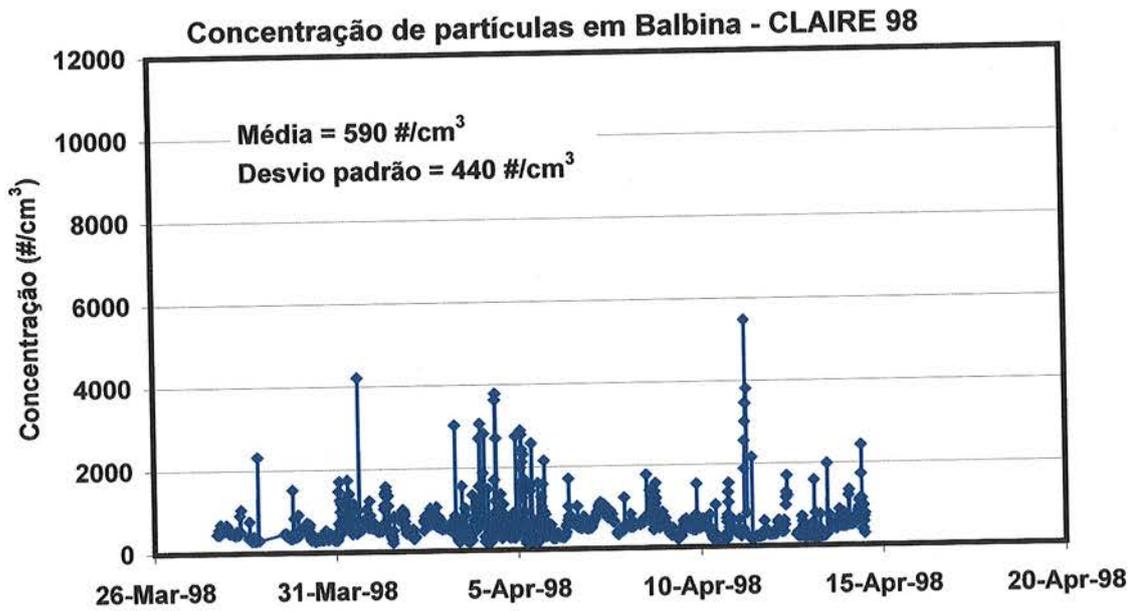


Figura 4.4: Medidas de concentração de partículas de aerossol no sítio de amostragem de Balbina, realizadas durante o experimento CLAIRE 98, em março e abril de 1998.

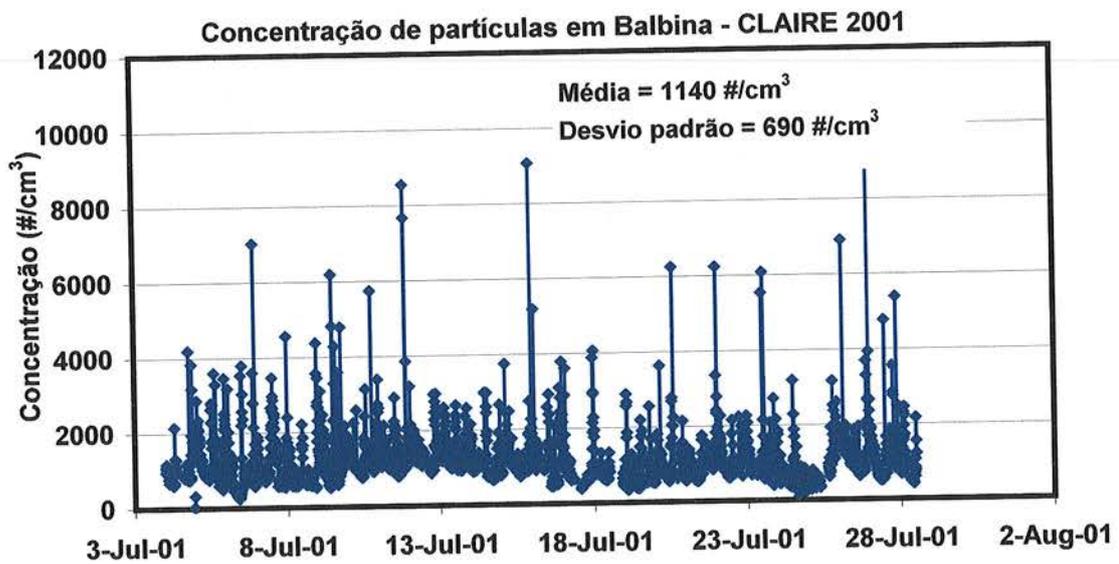


Figura 4.5: Medidas de concentração de partículas de aerossol no sítio de amostragem de Balbina, realizadas durante o experimento CLAIRE 2001, em julho de 2001.

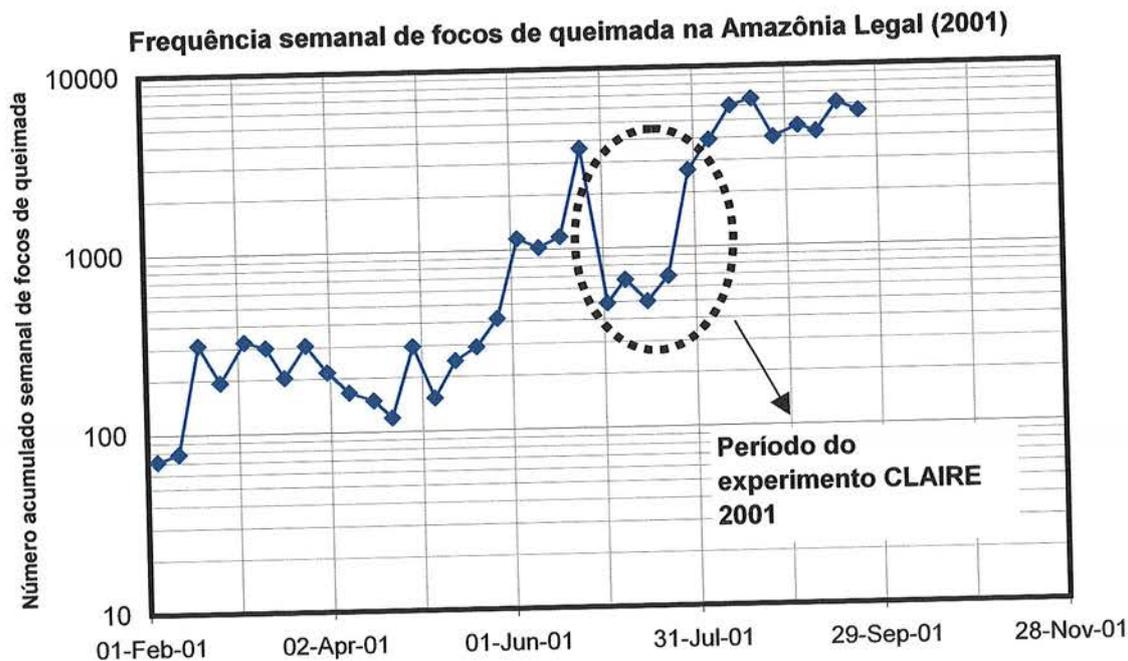


Figura 4.6: Frequência semanal de focos de queimada na Amazônia Legal em 2001. O Experimento CLAIRE 2001 aconteceu durante o mês de julho, quando a quantidade de focos foi da ordem de 600 focos/semana (fonte: INPE, 2005).

Esta influência de emissões de queimadas, ainda que pequena, teve reflexos na distribuição de tamanho do material particulado. A Figura 4.7 mostra medidas de distribuição de tamanho feitas com MOUDI durante as duas campanhas intensivas LBA/CLAIRE 98 (a esquerda) e LBA/CLAIRE 2001 (a direita) que ocorreram em Balbina. Em ambos os casos a massa do material particulado concentrou-se na moda grossa. Entretanto, nas medidas feitas durante o experimento CLAIRE 2001, observa-se um aumento na concentração do material particulado nos intervalos de tamanho de $0,12 \mu\text{m}$ e $0,18 \mu\text{m}$. O aumento das emissões de queimada na Amazônia como um todo, conforme observado na Figura 4.6, é uma possível explicação para esta alteração, uma vez que as partículas resultantes de emissão de queimadas ocorrem predominantemente na moda fina.

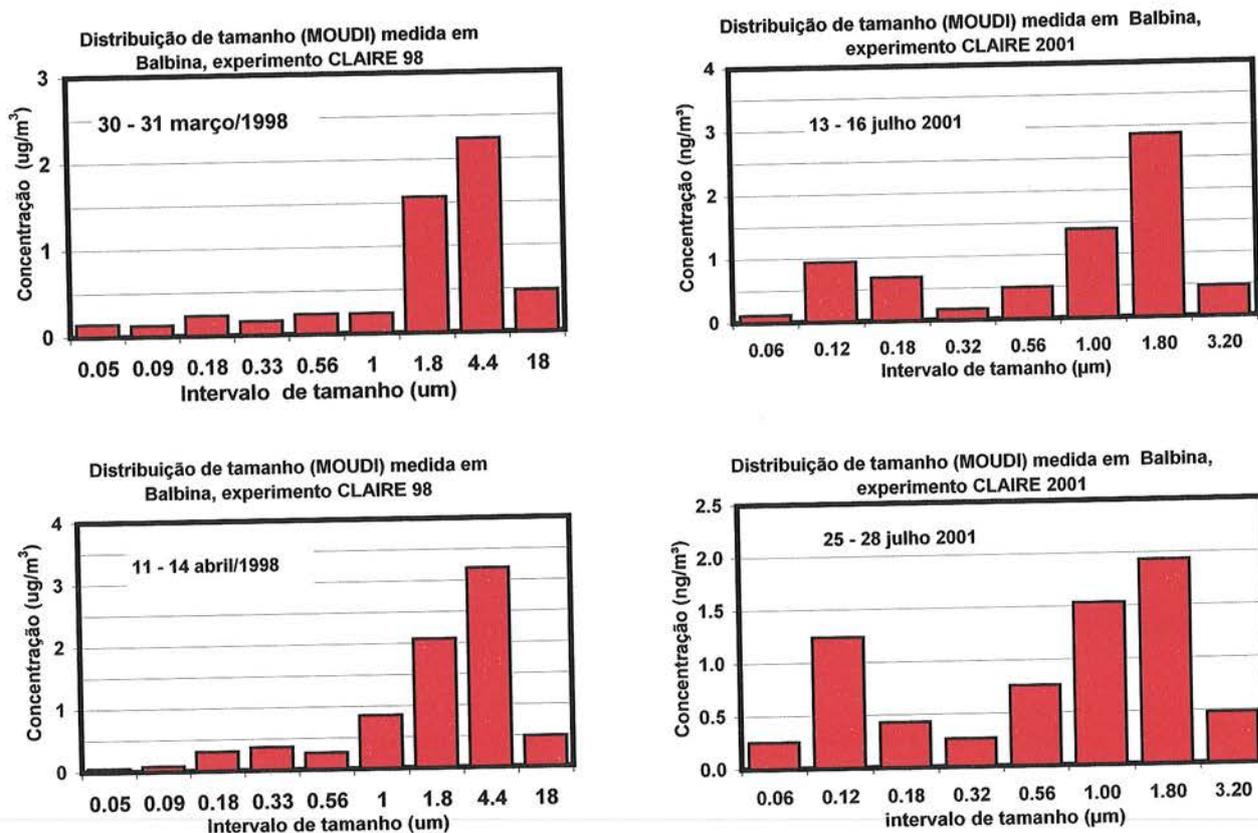


Figura 4.7: Medidas de distribuição de tamanho de material particulado, em Balbina, feitas com MOUDI, em duas circunstâncias distintas: durante o experimento CLAIRE 98 (mar/abr 1998) e CLAIRE 2001 (julho 2001).

4.1.2 Resultados de medidas de propriedades químicas das partículas de aerossol em Balbina

Os resultados obtidos para propriedades físicas das partículas de aerossol no sítio de Balbina, decorrentes do impacto de emissões de queimadas, também puderam ser observados na composição elementar do material particulado, principalmente na moda fina. A Tabela 4.1 mostra a composição elementar média para cada elemento analisado pelo método PIXE, além das concentrações de BC e da concentração de material particulado. A variabilidade apresentada na tabela representa o desvio padrão das medidas.

A análise da tabela nos mostra que, enquanto na estação úmida a maior parte do material particulado concentrou-se na moda grossa, na estação seca essa distribuição foi equilibrada, com cerca de metade da material particulado para cada moda. Por outro lado, a concentração de BC esteve predominantemente associada a moda fina e apresentando concentrações mais elevadas na estação seca. Os elementos S, K e Zn, traçadores de emissões biogênicas e de emissões de queimadas, apresentaram significativa elevação nas concentrações elementares durante a estação seca, na moda fina, devido ao impacto de emissões de queimadas. Os elementos associados a poeira de solo (Al, Fe, Ti, Si) apresentaram concentrações elementares maiores na estação úmida, ainda que as diferenças estejam dentro do intervalo de confiança apresentado. Uma possível explicação para esse aumento é a deposição de material particulado devido ao transporte de poeira do deserto do Saara, que ocorre durante o período da estação úmida na Amazônia (Andreae, 1983; Swap, 1992; Koren et al., 2005).

	Moda Grossa		Moda Fina	
	Estação seca	Estação úmida	Estação seca	Estação úmida
MP	7200 ± 2100	6600 ± 2900	6200 ± 3100	2200 ± 1300
BC	48 ± 19	53 ± 16	490 ± 260	161 ± 129
Mg	32 ± 19	24 ± 16	25 ± 14	20 ± 20
Al	55 ± 50	48 ± 71	32 ± 32	61 ± 84
Si	88 ± 82	110 ± 170	58 ± 72	130 ± 190
P	25 ± 13	35 ± 11	6 ± 3	4.2 ± 2.2
S	54 ± 22	37 ± 17	310 ± 180	100 ± 63
Cl	75 ± 73	73 ± 77	10 ± 8	10 ± 13
K	77 ± 29	93 ± 27	140 ± 88	40 ± 35
Ca	26 ± 16	26 ± 28	13 ± 9	15 ± 17
Ti	5.6 ± 5.7	5.3 ± 6.8	3.4 ± 3.2	5.3 ± 6.7
V	0.80 ± 0.63	0.51 ± 0.34	1.4 ± 0.9	0.82 ± 0.38
Cr	2.3 ± 1.9	2.1 ± 1.7	1.6 ± 1.6	1.3 ± 0.8
Mn	0.85 ± 0.61	1.0 ± 0.9	0.59 ± 0.49	0.91 ± 0.95
Fe	40 ± 30	34 ± 50	20 ± 19	36 ± 50
Ni	0.33 ± 0.36	0.38 ± 0.55	1.1 ± 1.0	0.77 ± 0.74
Cu	0.30 ± 0.32	0.34 ± 0.49	0.44 ± 0.53	0.55 ± 0.60
Zn	0.92 ± 0.48	0.95 ± 0.42	1.5 ± 1.1	0.70 ± 0.63
Br	0.38 ± 0.12	0.39 ± 0.28	2.5 ± 2.4	2.7 ± 1.6
Pb	0.30 ± 0.13	0.19 ± 0.12	0.36 ± 0.20	0.24 ± 0.16

Tabela 4.1: Valores de concentração elementar média do material particulado em Balbina, obtido com amostradores AFG, expressos em (ng/m³), onde a variabilidade expressa representa o desvio padrão das medidas, e MP representa a massa do particulado. Em negrito destacam-se os elementos cujas variações sazonais foram discutidas no texto.

4.1.3 Identificação das fontes de material particulado em Balbina

A identificação de fontes de material particulado em Balbina foi feita aplicando ACP e ACPA às medidas de concentração elementar, obtidas pela análise química dos filtros utilizados nos amostradores AFG no período de outubro/1998 a março/2002. Os resultados estão apresentados separadamente para cada moda, devido aos diferentes mecanismos envolvidos na emissão de partículas de aerossol em cada intervalo de diâmetro.

4.1.3.1 Análise de fatores de medidas de material particulado da moda fina

Os resultados da aplicação de ACP às medidas feitas na moda fina do material particulado são apresentadas na Tabela 4.2. A análise de tabela nos permite identificar 3 componentes principais que, qualitativamente podem ser descritas como: (1) impacto de emissões de queimadas, com valores altos de *loading* para BC (principal traçador) e para os elementos K, S e Zn; (2) Poeira de solo, devido aos valores altos de *loading* para os elementos Al, Fe, Si e Ca, traçadores de emissões crustais; e (3) emissões biogênicas, devido ao valor alto de *loading* para o elementos P e, secundariamente, para o elemento Zn, ambos traçadores de emissões biogênicas (Artaxo et al., 1988, 1990).

	Queimada	Solo	Biogênico	COM
BC	0.97	0.04	0.02	0.95
K	0.95	0.12	0.21	0.95
MPF	0.94	0.10	0.20	0.93
S	0.86	0.01	0.39	0.89
Zn	0.65	0.11	0.50	0.69
Al	0.02	0.99	0.03	0.98
Fe	0.04	0.99	0.00	0.98
Si	0.01	0.99	-0.06	0.98
Ca	0.23	0.91	0.08	0.88
P	0.37	-0.03	0.89	0.94
Variância (%)	41	38	13	

Tabela 4.2: Resultados da aplicação de ACP às medidas contínuas de material particulado na moda fina obtidas em Balbina. A tabela apresenta valores de *component loadings*, comunalidades e variância explicada, podendo ser identificadas três componentes principais associadas a 1) emissões de queimadas; 2) poeira de solo e 3) emissões biogênicas. As abreviações MPF e COM representam, respectivamente, massa do particulado fino e comunalidades.

Em termos de contribuição absoluta à concentração total do material particulado, a contribuição majoritária foi da componente associada às emissões de queimadas. A Figura 4.8 apresenta a repartição da concentração total do material particulado para cada uma das 3 componentes identificadas para todo o período de amostragem. Pode-se notar na figura o aumento significativo das concentrações durante os períodos de estação seca, devido quase que exclusivamente às emissões de queimadas (em vermelho). Já durante os períodos de estação úmida (notar em especial os meses de janeiro e fevereiro), onde o impacto das emissões de queimadas é reduzido, a predominância foi da componente identificada com emissões biogênicas.

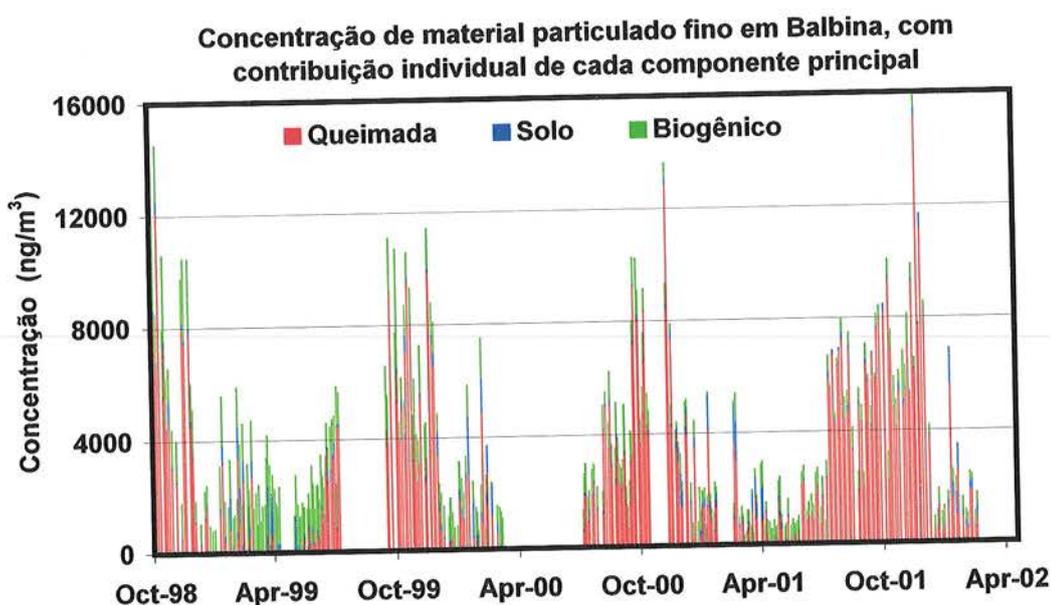


Figura 4.8: Concentração de material particulado fino em Balbina, indicando a contribuição absoluta de cada fonte à concentração do material particulado na moda fina. Durante os períodos de estação seca as concentrações aumentaram devido ao impacto de emissões de queimadas. Já durante a estação úmida (notar por exemplo os meses de janeiro e fevereiro) material particulado oriundo de emissões biogênicas foi parcela predominante.

A Tabela 4.3 mostra a contribuição relativa de cada componente para a composição elementar do material particulado fino em Balbina. Pode-se observar que a qualidade dos ajustes foi satisfatória, com muitos elementos ultrapassando a fração de 90% de massa explicada. Exceção a esta regra foi o elemento Cl, cuja fração explicada foi de 35%, indicando que as componentes identificadas nesta análise não explicam satisfatoriamente a presença deste elemento no material particulado em Balbina. Uma

possível explicação para isso é o fato de não ter sido identificada nenhuma componente de contribuição marinha nesta análise, uma vez que o elemento Na não é detectado pelo método PIXE, mas é detectado por cromatografia iônica, aplicada na análise de amostras de precipitação. Na seção 4.2, onde é apresentado o resultado da análise das medidas de composição de precipitação em Balbina, foi identificada uma componente de contribuição marinha, a qual o Cl se mostrou correlacionado. A explicação para este valor baixo na fração de massa explicada para o Cl é, então, a impossibilidade de identificar uma componente de contribuição marinha no material particulado, a qual o elemento Cl se correlaciona.

	Queimada	Solo	Biogênica	Massa explicada (%)		Queimada	Solo	Biogênica	Massa explicada (%)
MPF	59.4	6.15	34.4	93	Ca	11.9	69.4	18.7	88
BC	85.6	5.81	8.64	95	P	9.24	-0.87	91.6	94
K	47.8	8.56	43.7	95	Cl	5.7	1.7	92.6	35
S	34.5	0.66	64.9	89	Mg	23.9	36.7	39.4	64
Zn	22.2	5.77	72.0	70	Ti	12.7	88.3	-1.01	92
Al	1.30	90.3	8.41	98	Mn	8.29	59.3	32.4	93
Si	2.22	98.9	-1.12	98	Cu	3.73	17.2	79.1	65
Fe	2.88	96.4	0.69	98	Br	11.2	-1.27	90.1	64

Tabela 4.3: Fração percentual da concentração elementar de material particulado fino, atribuída a cada componente principal extraída do conjunto de medidas contínuas realizadas em Balbina.

4.1.3.2 Análise de fatores de medidas de material particulado da moda grossa

A análise de fatores aplicada as medidas de material particulado na moda grossa foi aplicada separadamente para os períodos de estação úmida e estação seca. A Tabela 4.4 mostra os resultados, onde pode-se notar que há poucas diferenças entre as componentes principais obtidas para os períodos de estação úmida e de estação seca. Pelo menos três componentes são similares: 1) uma componente de poeira de solo, devido aos valores altos de *loading* para Al, Si, Fe e Ti (este último incluído somente na análise das medidas do período de estação seca); 2) uma componente de emissões biogênicas, identificada pelos traçadores P, Zn, S e K; 3) uma componente de transporte de longa distância. A principal diferença está na identificação, para o período de estação seca, de uma 4ª componente, necessária para explicar a variabilidade da concentração de BC.

	Estação úmida				Estação seca				
	Solo	Biogênico + solo	Transporte	COM	Solo	Biogênico	Transporte	BC	COM
Si	0.95	0.17	0.25	0.99	0.90	0.04	0.39	0.04	0.97
Al	0.94	0.21	0.23	0.98	0.96	0.08	0.25	0.04	0.98
Fe	0.94	0.22	0.23	0.99	0.95	0.04	0.18	0.16	0.96
Ti	-	-	-	-	0.97	0.06	0.10	0.05	0.96
Ca	0.86	0.18	0.39	0.92	0.52	0.08	0.72	0.24	0.85
P	-0.21	0.94	-0.08	0.94	-0.23	0.95	-0.10	-0.03	0.96
Zn	0.22	0.86	0.19	0.79	0.22	0.78	-0.02	0.22	0.72
K	0.43	0.86	0.18	0.94	-0.04	0.93	0.18	0.10	0.92
MPG	0.44	0.81	0.25	0.92	0.24	0.89	0.16	0.03	0.89
BC	0.37	0.68	0.48	0.81	0.11	0.15	0.17	0.94	0.95
S	0.47	0.61	0.58	0.91	0.28	0.49	0.62	0.41	0.87
Cl	0.54	0.13	0.80	0.92	0.25	0.00	0.92	0.04	0.92
Variância (%)	40	35	17		35	29	17	10	

Tabela 4.4: Resultados da aplicação de ACP às medidas contínuas de material particulado na moda grossa obtidas em Balbina. A tabela apresenta valores de *component loadings*, comunalidades e variância explicada. As abreviações MPF e COM representam, respectivamente, massa do particulado fino e comunalidades. O elemento Ti não foi incluído nas análises do período de estação úmida devido ao número insuficiente de amostras com concentrações acima do limite de detecção.

A identificação da 3ª componente, de transporte de longa distância, não é direta. O valor significativo de *loading* para S caracteriza esta componente tanto como emissões de origem marinha (emissões de dimetil sulfido no oceano) como de emissões biogênicas. O valor alto de *loading* para Cl reforça o caráter de contribuição marinha. Esta componente apresentou também, para o caso do período de estação úmida, um valor médio de *loading* para BC, mas a hipótese de queima de biomassa foi descartada, em parte pelo baixo valor de *loading* de K, como também pela baixíssima atividade de queimada na estação úmida. Por outro lado, na análise das medidas de composição de precipitação (vide seção 4.2) observou-se a influência de processos relacionados a emissões marinhas e, portanto, espera-se contribuição também na composição das partículas de aerossol. Além disso, massas de ar provenientes de leste, após atravessarem grandes extensões de floresta, trarão consigo partículas de origem biogênica também. Mais evidências desta componente ser devido a transporte de longa distância são discutidas na apresentação dos resultados de composição de partículas de aerossol em Rondônia, na qual foi identificado um episódio de transporte de aerossol marinho.

Apesar das componentes identificadas serem similares, importantes diferenças entre períodos de estação seca e úmida foram observadas na contribuição absoluta que cada componente exerceu sobre a composição do material particulado. A Tabela 4.5 mostra a contribuição relativa de cada componente para a composição elementar do material particulado grosso em Balbina. Pode-se observar que as duas componentes de partículas de poeira de solo tem contribuições muito diferentes. No caso do período chuvoso, a contribuição da 1ª componente foi muito baixa mesmo para os elementos traçadores de solo (Al, Fe, Ti e Si) A maior parte do aporte destes elementos foi devido a segunda componente, caracterizada como de emissões biogênicas. Este mesmo comportamento não foi observado na estação seca, onde foi possível discriminar as componentes de emissões biogênicas das emissões associadas com poeira de solo.

A interpretação desta componente de poeira de solo na estação úmida, que foi responsável por uma fração ínfima do aporte de elementos traçadores de poeira de solo, pode ser compreendida observando-se a Figura 4.9, na qual apresenta-se a evolução temporal desta componente. Pode-se observar que as variações de sua intensidade ocorrem de modo bastante irregular, com eventos intensos e espaçados no tempo. Esse padrão caracteriza uma variabilidade muito alta, daí esta componente ter sido extraída como a de maior variância. Uma possível explicação para este comportamento observado seriam eventos de entrada de material particulado devido ao transporte de poeira do Saara, que ocorrem predominantemente no período da estação úmida (Swap et al., 1992).

Dessa maneira, não foi possível separar o aporte majoritário de poeira de solo do aporte de emissões biogênicas. Uma possível explicação para isso é a necessidade de períodos de amostragem longos durante o período de estação úmida (de 5 a 7 dias), necessário devido as baixas concentrações de material particulado desta época do ano. Esta limitação experimental resultou em uma insensibilidade do método de medida, uma vez que nestes sub-períodos ocorreram mudanças conjuntas das duas fontes. Por outro lado, isto não ocorreu no período de estação seca, pois o tempo de amostragem foi mais curto (da ordem de 3 dias), devido as concentrações típicas do estação seca serem maiores do que as do estação úmida.

	Estação úmida				Estação seca				
	Solo	Biogênica + solo	Transporte	Massa explicada (%)	Solo	Biogênica	Transporte	BC + S	Massa explicada (%)
MPG	-0.23	94.5	5.72	91	6.87	83.0	5.40	4.73	90
BC	-0.22	87.6	12.6	44	2.43	12.6	4.30	80.7	94
K	-0.22	97.3	3.5	94	-0.69	83	6.0	11.7	92
S	-0.32	83.3	17.0	91	6.41	38.3	16.3	39.0	88
Cl	-1.06	35.5	66	93	16.6	1.47	71.1	10.8	92
Zn	-0.09	96.5	3.6	79	5.9	69.2	-0.49	25.4	71
Al	2.02	80.0	18.0	98	55.4	16.9	16.7	11.0	97
Si	2.31	75.7	22.0	99	53.6	8.63	26.8	11.0	97
Fe	1.95	81.4	16.7	99	48.1	8.21	10.6	33.2	96
Ca	1.70	67.2	31.1	92	19.7	11.1	31.2	38.0	85
P	0.14	102	-2.25	93	-3.21	105	-1.75	0.15	93
Mg	-0.98	71.0	30.0	70	12.6	20.8	27.1	39.4	54
Ti	2.38	69.6	28.0	97	63.5	13.8	7.80	14.9	96
Mn	1.62	85.0	13.3	94	16.7	37.9	15.4	30.0	49

Tabela 4.5: Contribuição elementar relativa, separada por componente, resultante da aplicação de ACPA a base de dados de medidas de material particulado da moda grossa em Balbina. Os resultados são apresentados separadamente para estação úmida (a esquerda) e seca (a direita).

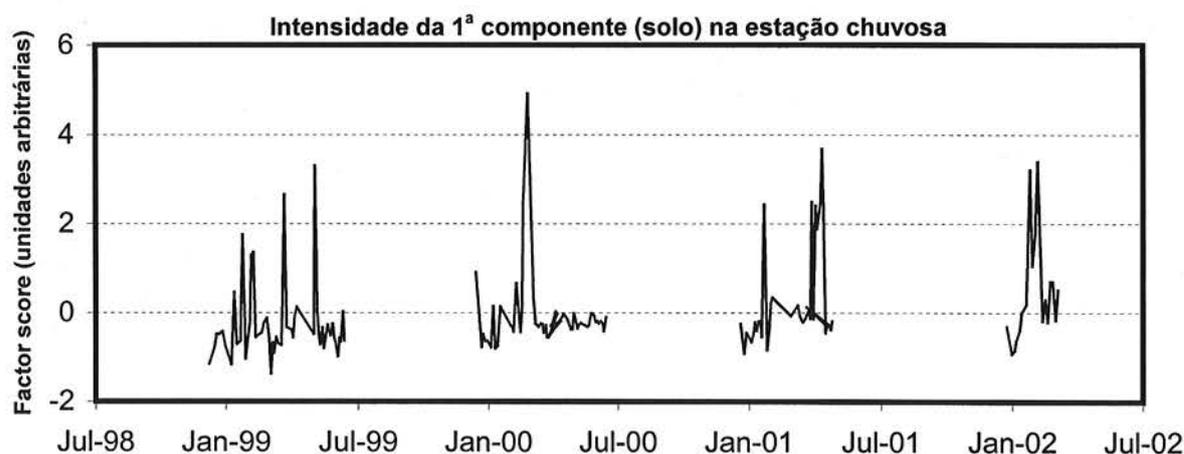


Figura 4.9 Intensidade da componente de material particulado originado de poeira de solo, em Balbina. Esta componente foi caracterizada por oscilações bruscas, sem um padrão, possivelmente devido a eventos de transporte de poeira do Saara. Apesar de ser responsável por pequena parte da concentração total, esta componente apresentou a maior variabilidade entre todas.

4.1.4 Resultados de medidas de propriedades físicas das partículas de aerossol em Rondônia

As medidas realizadas no sítio de amostragem de Rondônia, em oposição ao sítio de Balbina, refletiram propriedades de partículas de aerossol atmosférico muito diferentes daquelas de regiões remotas da Amazônia. São características que se destacam pela influência antropogênica durante o ano todo, e com um impacto muito grande das emissões de queimadas durante a estação seca. As diferenças entre propriedades de partículas de aerossol medidas nos períodos de estação úmida e de estação seca foram significativas, tanto em termos de propriedades físicas quanto químicas.

A Figura 4.10 mostra duas séries temporais referentes a medidas feitas com amostradores AFG na estação úmida (acima) e seca (abaixo). Em termos de concentração do material particulado, durante a estação úmida a diferença com Balbina é pequena, mas já nota-se uma importância maior do particulado fino em comparação com a estação úmida em Balbina, o que é consequência de emissões antropogênicas significativas mesmo durante o estação úmida. Em relação a estação seca, as concentrações foram cerca de 5 vezes maiores na estação seca em média, e a proporção do material particulado da moda fina com relação ao total sobe de 34% para 77%, enquanto que em Balbina, no mesmo período, esta razão é de 46% (durante a estação úmida é 26%).

A Figura 4.11 mostra medidas de concentração de material particulado realizadas durante o período de estação seca, feitas com um TEOM (resolução de 30 minutos). Nesta também é possível notar a predominância do material particulado da moda fina com relação a concentração total de particulado inalável, visto que os valores para concentração de material particulado fino ($PM_{2.5}$) e inalável (PM_{10}) são praticamente os mesmos na maior parte do experimento. Apenas no mês de novembro, quando as emissões de queimadas diminuíram com a transição para a estação úmida, o material particulado da moda fina começou a perder em importância.

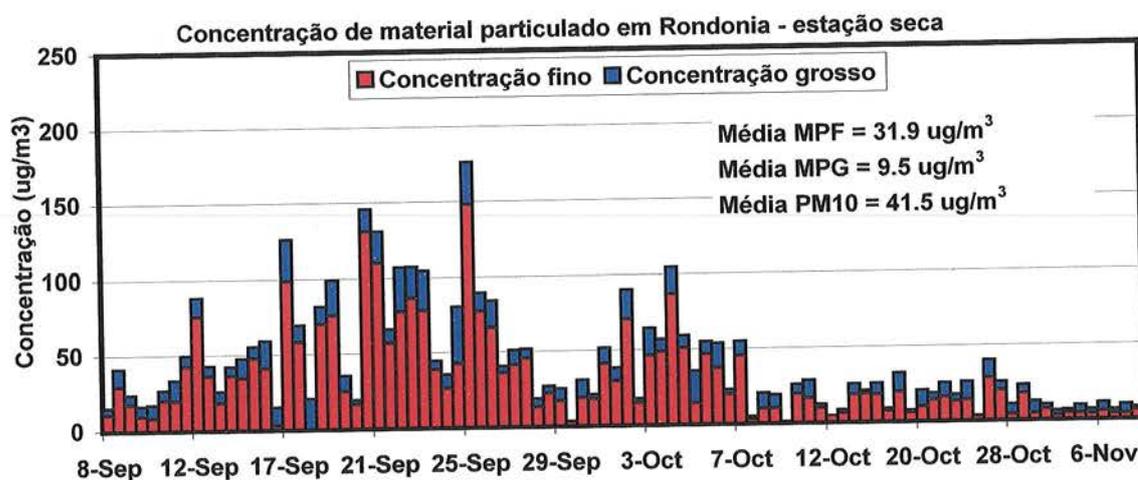
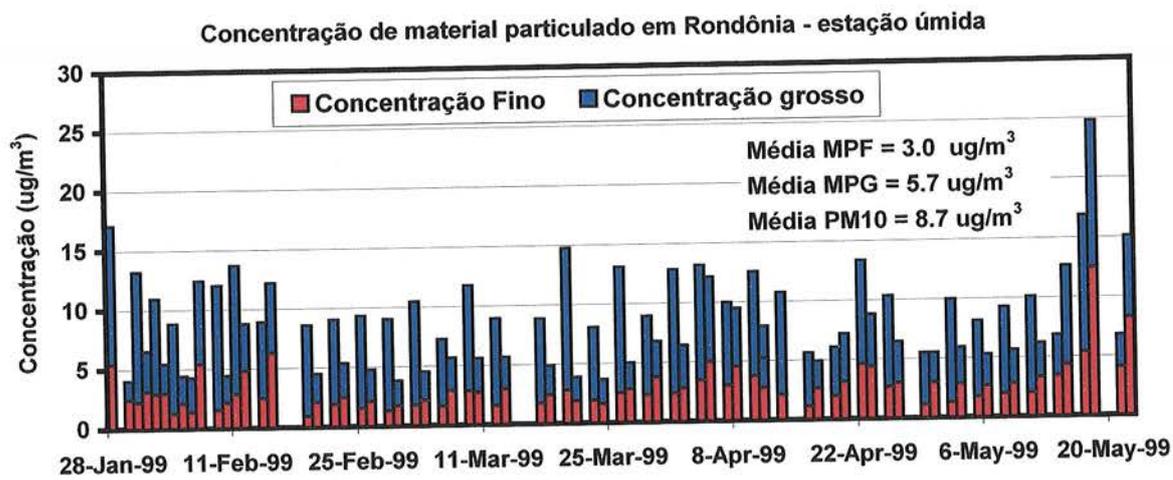


Figura 4.10 - Concentração de material particulado na moda fina, moda grossa e total em Rondônia durante as estações úmida (acima) e seca (abaixo), medida com amostradores AFG.

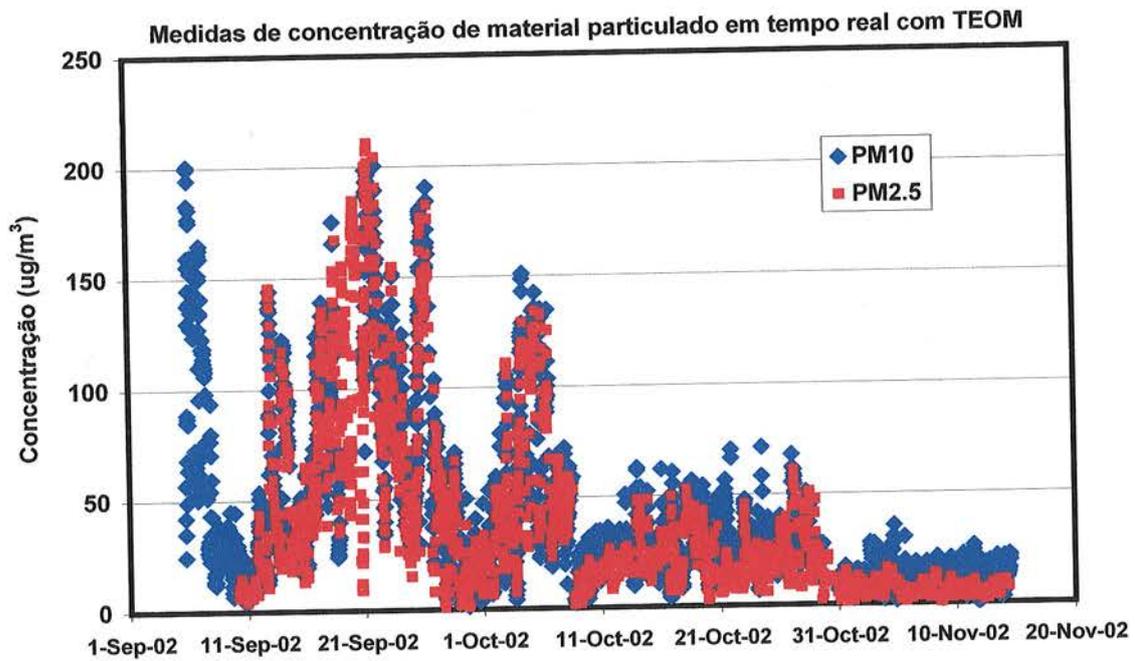


Figura 4.11: Medidas de concentração de material particulado em tempo real, realizadas com um TEOM, para moda fina (PM2.5, $d_p < 2.5 \mu\text{m}$) e moda grossa (PM10, $d_p < 10 \mu\text{m}$). As medidas foram feitas em solo durante o experimento SMOCC, em Rondônia, no período da estação seca.

Uma observação mais detalhada da Figura 4.11 mostra que o impacto das emissões de queimadas na estação seca não foi o mesmo durante todo o período de amostragem. Pode-se observar que o período entre 12 de setembro e 8 de outubro foi o de maior impacto de emissões de queimadas (concentrações entre 13 e $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$), com uma pequena interrupção entre 28 e 30 de setembro, devido a ocorrência de precipitação. A partir de 09 de outubro a concentração de material particulado caiu significativamente (concentrações entre 4 e $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$), sofrendo um novo decréscimo importante a partir de 31 de outubro (concentrações da ordem entre 3 e $9 \mu\text{g}/\text{m}^3$), quando a transição para a estação úmida dificultou a atividade de queimadas em maior escala. Como estes períodos serão muito citados durante o texto, foram atribuídos nomes especiais para cada um deles. O primeiro período, de concentrações mais elevadas, será referido no texto como “período seco”; o segundo, de concentrações intermediárias, como “período de transição” e o último, de concentrações menores, como “período pré-chuvoso”.

Uma vez que o impacto por emissões de queimadas foi distinto em cada período, as propriedades físicas das partículas de aerossol também diferiram. A Figura 4.12 mostra

medidas de distribuição de tamanho realizadas em Rondônia utilizando o MOUDI, para os três períodos citados acima. As duas primeiras figuras ((a) e (b)) mostram a distribuição de tamanho no período seco onde pode-se observar que a maior parte do material particulado concentrou-se na moda fina. Este padrão se alterou significativamente no período de transição, quando o material particulado ainda concentrou-se na moda fina, mas as concentrações envolvidas foram menores (vide escala vertical diferente) e o material particulado na moda grossa cresceu em importância. Já no período pré-chuvoso, quando o impacto de emissões de queimadas foi muito menor, ocorreu um equilíbrio entre moda grossa e fina.

Esta análise mostra que o período pré-chuvoso, apesar de apresentar concentrações baixas de material particulado (em patamares similares àqueles observados em Balbina), as propriedades físicas destas partículas são diferentes. Comparando-se as Figuras 4.12e e 4.12f de distribuição de tamanho no período pré-chuvoso com as medidas de distribuição de tamanho observadas em Balbina (Figura 4.7), nota-se que o padrão de distribuição de tamanho é significativamente diferente. Não há, em Rondônia neste período, a predominância de material particulado na moda grossa, como observado em Balbina. O que de fato ocorreu é que, durante o período pré-chuvoso, ainda haviam muitas emissões de partículas na moda fina, mas que não tiveram impacto significativo na concentração total do material particulado.

Esse fato pode ser confirmado se observarmos que as concentrações de partículas medidas em solo foram maiores no período pré-chuvoso do experimento SMOCC do que em qualquer circunstância observada em Balbina.

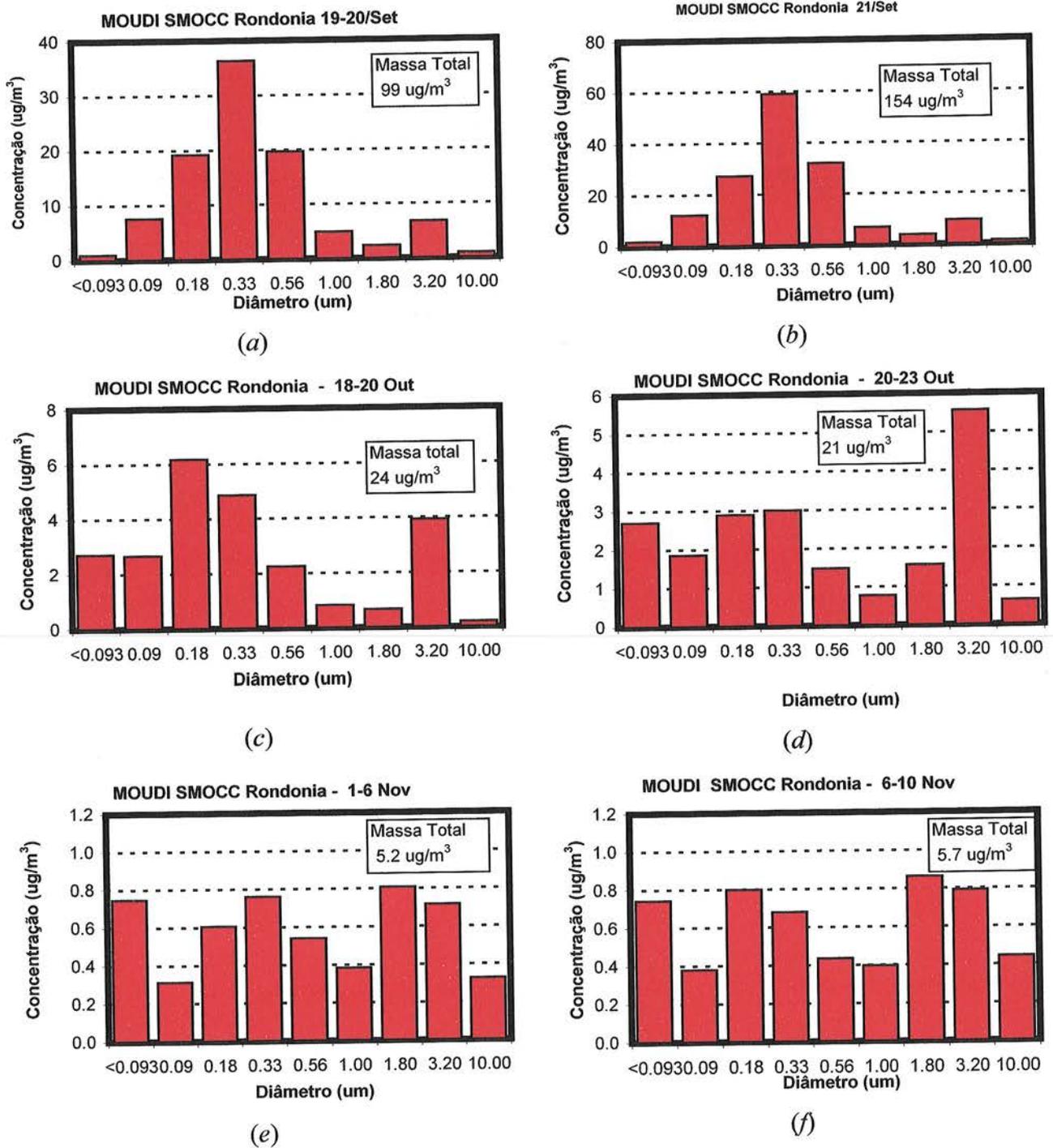


Figura 4.12: Medidas de distribuição de tamanho obtidas com impactador em cascata (MOUDI). As figuras (a)/(b) referem-se ao período seco, (c)/(d) ao período de transição, (e)/(f) ao período pré-chuvoso. Note as diferentes escalas verticais.

As Figura 4.13 e 4.14 mostram medidas de concentração de partículas durante o período de execução do experimento SMOCC, sendo que a Figura 4.14 mostra medidas apenas do período pré-chuvoso. Partindo do período seco, quando as concentrações de partículas ultrapassaram 10.000 \#/cm^3 , no mês de novembro a concentração média foi cerca de 2000 \#/cm^3 , valor baixo, mas ainda assim significativamente maior do que o observado nos experimentos CLAIRE 98 e CLAIRE 2001.

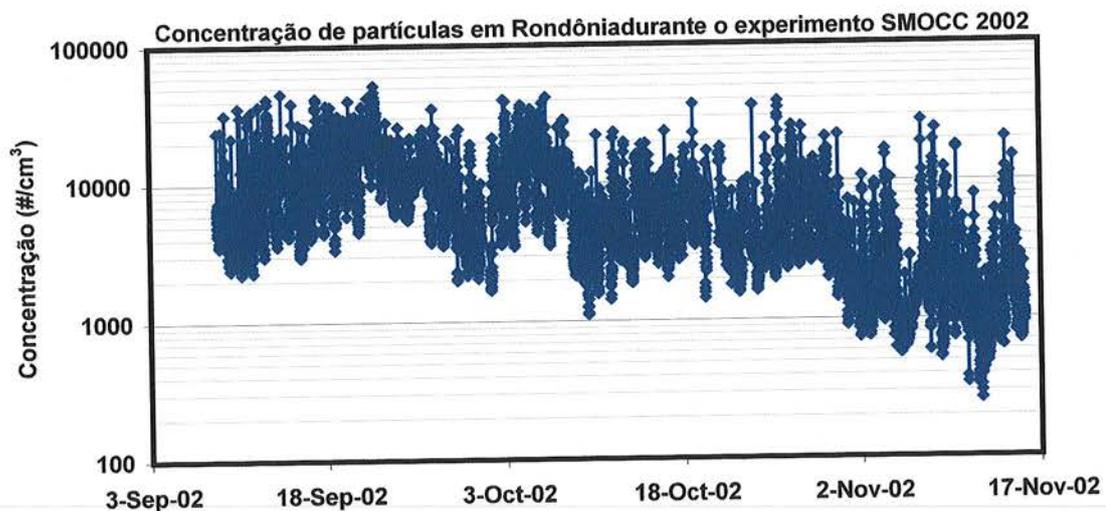


Figura 4.13: Medidas de concentração de partículas realizadas durante o experimento SMOCC em Rondônia, realizadas com o DMPS. A concentração de partículas variou em até 2 ordens de grandeza, em função do impacto de emissões de queimadas.

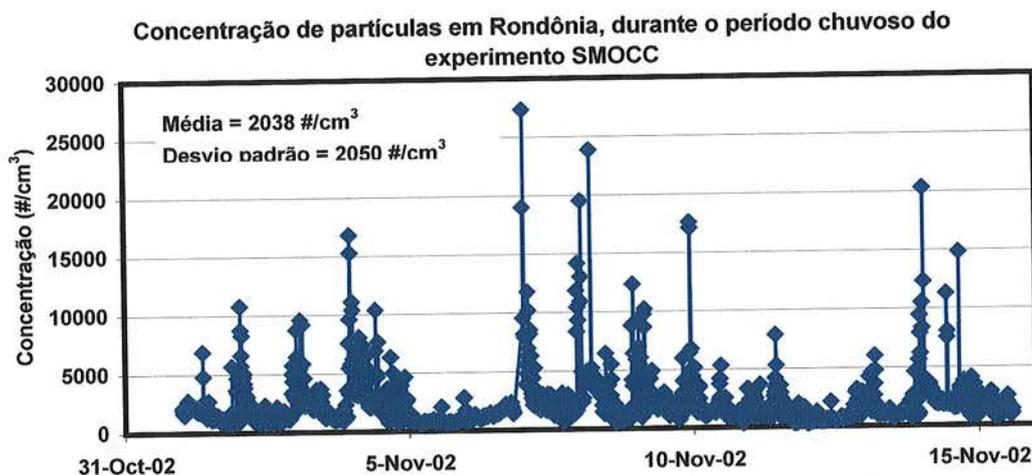


Figura 4.14: Medidas de concentração de partículas realizadas durante o experimento SMOCC em Rondônia, realizadas com o DMPS, durante o período pré-chuvoso (novembro), quando o impacto por emissões de queimadas foi menor. Ainda assim as concentrações de partículas foram elevadas em comparação com Balbina.

Este resultados mostram que em Rondônia, mesmo no período pré-chuvoso, as propriedades físicas das partículas de aerossol não são similares àquelas observadas em sítios remotos. Mesmo no período pré-chuvoso, sob condições favoráveis para a remoção de poluentes, o impacto de atividades antropogênicas foi detectável.

4.1.5 Resultados de medidas de propriedades químicas das partículas de aerossol em Rondônia

Devido ao impacto causado por emissões de partículas de aerossol associados a atividades antropogênicas, a composição do material particulado medida em Rondônia apresentou características próprias, distintas daquelas observadas em Balbina. A Tabela 4.6 mostra a concentração elementar média para cada elemento analisado pelo método PIXE, além das concentrações de BC e de material particulado em Rondônia e também para o sítio de Balbina, de modo a simplificar a comparação entre os dois sítios de medida.

Observando os resultados de medidas feitas na estação úmida nota-se que em Rondônia também ocorreu um predomínio do material particulado na moda grossa, similar ao que se observou em Balbina. A concentração de BC, entretanto, foi maior em Rondônia, indicando a presença de emissões antropogênicas mesmo no período da estação úmida. As demais concentrações elementares foram próximas àquelas observadas em Balbina, com exceção das concentrações de Al, Si, Cl e S que, em média, foram maiores em Balbina. Uma possível explicação é o fato de Balbina sofrer influência de transporte de longa distância de partículas de aerossol, tanto aquelas oriundas do deserto do Saara como o transporte de aerossol marinho. Devido a sua posição geográfica muito mais afastada da costa, essa influência é menor em Rondônia.

	Estação úmida				Estação seca			
	Moda fina		Moda grossa		Moda fina		Moda grossa	
	Rondônia	Balbina	Rondônia	Balbina	Rondônia	Balbina	Rondônia	Balbina
MP	2700 ± 1200	2200 ± 1300	5500 ± 2900	6600 ± 2900	33000 ± 30000	6200 ± 3100	9700 ± 7200	7200 ± 2100
BC	450 ± 170	160 ± 130	450 ± 160	53 ± 16	2000 ± 1900	490 ± 260	150 ± 140	48 ± 19
Mg		20 ± 20		24 ± 16	34 ± 20	25 ± 14	49 ± 34	32 ± 19
Al	39 ± 28	61 ± 84	83 ± 84	48 ± 71	90 ± 91	32 ± 32	230 ± 310	55 ± 50
Si	78 ± 54	130 ± 190	120 ± 130	110 ± 170	64 ± 84	58 ± 72	350 ± 450	88 ± 82
P	7.3 ± 2.4	4.2 ± 2.2	38 ± 23	35 ± 11	4.7 ± 1.9	6 ± 3	26 ± 20	25 ± 13
S	73 ± 44	100 ± 63	23 ± 11	37 ± 17	510 ± 360	310 ± 180	69 ± 46	54 ± 22
Cl	5.7 ± 5.1	10 ± 13	15 ± 13	73 ± 77	18 ± 14	10 ± 8	18 ± 24	75 ± 73
K	30 ± 18	40 ± 35	75 ± 42	93 ± 27	460 ± 390	140 ± 90	120 ± 86	77 ± 29
Ca	7.5 ± 4.8	15 ± 17	18 ± 12	26 ± 28	10.9 ± 8.0	13 ± 9	44 ± 41	26 ± 16
Ti	3.2 ± 2.9	5.3 ± 6.7	7.5 ± 8.6	5.3 ± 6.8	6.0 ± 6.8	3.4 ± 3.2	23 ± 32	5.6 ± 5.7
V		0.82 ± 0.38		0.51 ± 0.34		1.4 ± 0.9		0.80 ± 0.63
Cr	1.9 ± 0.5	1.3 ± 0.8	4.3 ± 3.0	2.1 ± 1.7	4.2 ± 2.6	1.6 ± 1.6	16.7	2.3 ± 1.9
Mn	0.68 ± 0.46	0.91 ± 0.95	1.8 ± 1.3	1.0 ± 0.9	1.3 ± 1.1	0.59 ± 0.49	4.8 ± 5.8	0.85 ± 0.61
Fe	22 ± 22	36 ± 50	57 ± 60	34 ± 50	47 ± 57	20 ± 19	210 ± 270	40 ± 30
Ni	0.37 ± 0.31	0.77 ± 0.74	0.21 ± 0.10	0.38 ± 0.55		1.1 ± 1.0		0.33 ± 0.36
Cu	0.21 ± 0.20	0.55 ± 0.60	0.21 ± 0.09	0.34 ± 0.49	0.45 ± 0.26	0.44 ± 0.53	0.8 ± 2.0	0.30 ± 0.32
Zn	0.54 ± 0.34	0.70 ± 0.63	0.85 ± 0.47	0.95 ± 0.42	3.7 ± 3.0	1.5 ± 1.1	2.0 ± 1.8	0.92 ± 0.48
Br		2.7 ± 1.6		0.39 ± 0.28	10 ± 8	2.5 ± 2.4	2.8 ± 1.2	0.38 ± 0.12
Pb	0.76 ± 0.52	0.24 ± 0.16	0.56 ± 0.31	0.19 ± 0.12	1.1 ± 1.0	0.36 ± 0.20	1.4 ± 0.8	0.30 ± 0.13

Tabela 4.6: Medidas de concentração elementar, concentração de BC e de material particulado, expressas em ng/m^3 , observadas nos sítios de medidas de Rondônia e Balbina. As variabilidades apresentadas correspondem ao desvio padrão. A sigla MP representa massa do particulado.

Todavia, foi no período da estação seca que as maiores diferenças associadas ao impacto de emissões de queimadas foram observadas. A concentração total de material particulado aumentou em cerca de cinco vezes, acompanhada pelo aumento da concentração elementar de quase todos elementos medidos, principalmente na moda fina. Em especial, elementos associados a emissões de queimadas, tais como K, S, Zn e BC, apresentaram concentrações elementares até 15 vezes maiores do que na estação úmida (como é o caso da concentração média de K).

4.1.6 Identificação das fontes de material particulado em Rondônia

A identificação de fontes de material particulado em Rondônia foi feita aplicando ACP e ACPA às medidas realizadas nas campanhas intensivas LBA/WETAMC 1999 e LBA/SMOCC 2002. Devido a bem demarcada sazonalidade das emissões de queimadas, os resultados de aplicação do modelo receptor são apresentados separadamente em estação úmida e estação seca.

4.1.6.1 Análise de fatores de medidas de material particulado durante a estação úmida

Os resultados de aplicação de ACP às medidas feitas durante a estação úmida são apresentadas nas Tabelas 4.7 (moda fina) e Tabela 4.8 (moda grossa), estando destacados em negrito os valores mais significativos de *loadings* utilizados para caracterizar as componentes principais. Devido ao curto tempo de amostragem para cada filtro (12 horas) durante a campanha, poucos elementos apresentaram resultados acima do limite de detecção no material particulado da moda fina. Porém, mesmo com essa limitação experimental, foi possível aplicar ACP a esta base de dados sem perda de confiabilidade nos resultados finais. No caso da moda grossa, onde concentrou-se a maior parte do material particulado, esse problema não ocorreu.

Os resultados mostram que, em termos gerais, não foi observada nenhuma diferença significativa para o material particulado da moda grossa, sendo as componentes identificadas similares àquelas obtidas em Balbina. Na Tabela 4.7 são apresentados os valores de *component loadings*, comunalidades e variância explicada da aplicação de ACP a base de dados. As componentes identificadas são (1) emissões biogênicas, associada aos elementos K, Zn, S e P; (2) poeira de solo, associado aos elementos Ti, Si, Mn e Fe; e (3) uma componente principal de transporte de aerossol marinho associada a Ca e Cl (discutida em detalhe a frente), que também foi observada nos resultados de ACP das medidas da moda grossa em Balbina.

A maior diferença foi observada nas componentes principais extraídas da análise do material particulado da moda fina, no qual foi identificada uma componente de emissões antropogênicas (1ª componente principal) que não foi observada em Balbina.

Esta componente pode ser identificada com queima de biomassa, devido aos valores altos de *loading* para K, S e BC. Como queimadas em larga escala não ocorrem nesta época do ano, atribuiu-se esta componente a emissões geradas por carvoarias, muito comuns na região. Esta componente também apresentou *loading* significativo para o elemento Fe, indicando que o mesmo processo que injeta material particulado de queima de biomassa na atmosfera também o faz com poeira de solo. Outra importante diferença é a extração de uma componente principal (3ª componente) associada à BC e Mn, a qual foi atribuída a contribuição de emissões de queima de biomassa também, sem associar nenhuma fonte em especial. Além destas, também foi identificada uma componente associada a emissões biogênicas e poeira de solo (2ª componente principal), que também foi observada em Balbina.

	Queima de biomassa + solo	Solo + biogênico	Queimada	COM
MPF	0.61	0.42	0.64	0.95
Zn	0.87	0.26	0.22	0.88
K	0.87	0.41	0.12	0.94
BC	0.87	0.01	0.36	0.88
S	0.86	0.45	0.01	0.95
Ca	0.14	0.91	0.00	0.85
Mn	0.25	0.85	0.40	0.96
Fe	0.44	0.78	0.16	0.84
Variância (%)	46	35	10	

Tabela 4.7: Resultados de aplicação de ACP às medidas de material particulado da MODA FINA, coletadas em Rondônia durante a estação úmida (WET AMC 99). A tabela apresenta valores de *component loadings*, comunalidades e variância explicada, podendo ser identificadas três componentes principais: 1) Queima de biomassa e emissão de poeira de solo; 2) emissões biogênicas e poeira de solo; e 3) Queimada. Na tabela, as abreviações MPF e COM representa, respectivamente, massa do particulado fino e comunalidades.

	Biogênico	Solo	Transporte	COM
K	0.98	0.03	0.06	<i>0.97</i>
P	0.97	-0.20	0.04	<i>0.97</i>
MPG	0.96	0.16	0.05	<i>0.95</i>
Zn	0.91	0.25	0.06	<i>0.90</i>
S	0.87	0.27	0.29	<i>0.91</i>
Cl	0.75	-0.23	0.57	<i>0.93</i>
Cu	0.74	0.20	0.30	<i>0.67</i>
Fe	0.06	0.99	-0.01	<i>0.98</i>
Mn	0.08	0.98	0.03	<i>0.96</i>
Si	-0.01	0.97	0.05	<i>0.94</i>
Ti	0.03	0.95	0.23	<i>0.97</i>
BC	0.31	0.75	0.20	<i>0.70</i>
Ca	0.24	0.35	0.89	<i>0.98</i>
Variância (%)	44	37	11	

Tabela 4.8: Resultados de aplicação de ACP às medidas de material particulado da MODA GROSSA, coletadas em Rondônia durante a estação úmida (WET AMC 99). A tabela apresenta valores de *component loadings*, comunalidades e variância explicada, podendo ser identificadas três componentes principais: 1) emissões biogênicas; 2) poeira de solo; e 3) transporte de longa distância. Na tabela, as abreviações MPG e COM representa, respectivamente, massa do particulado grosso e comunalidades.

A contribuição relativa de cada componente para a composição elementar do material particulado, resultado da aplicação de ACPA, é apresentada nas Tabelas 4.9 e 4.10, para moda fina e grossa, respectivamente. No caso da moda fina, pode-se observar que as componentes principais mais importantes para a concentração total são a 1^a componente, de atividades antropogênicas e poeira de solo, e a 3^a componente, associada aos elementos Mn e BC. Na verdade, a contribuição da 3^a componente é surpreendente, justamente devido ao valor baixo dos *component loadings* para os principais traçadores. O elemento Mn foi identificado, em Balbina, como um elemento associado a solo. Entretanto, devido a presença de BC nesta componente, com valor *loading* de 0.36, torna-se complicada a sua identificação. Uma investigação mais detalhada desse tema, em trabalhos futuros, será necessária para identificar a que processo de geração de partículas esta componente esta associada.

	Queimada + solo	Solo + Biogênico	Queimada	Massa Explicada (%)
MPF	40	15	45	81
BC	69	0.1	31	88
S	77	21	1.5	97
K	71	18	11	92
Ca	21	83	-3.8	60
Mn	23	39	38	96
Fe	43	39	18	84
Zn	70	11	19	87
Al	45	41	14	71
Ti	43	45	12	77

Tabela 4.9: Contribuição percentual de cada componente principal para a concentração de material particulado na MODA FINA, em Rondônia, durante o período da estação úmida (WET AMC 99). Destacado em negrito as componentes com contribuição majoritária.

No caso da moda grossa, a contribuição percentual predominante (88% da material particulado grosso) foi da componente associada a emissões biogênicas, padrão também observado em Balbina. Segue em importância a 2^a componente, de poeira de solo (10%), e a 3^a componente, que foi identificada como transporte de aerossol marinho (2%).

	Biogênico	Solo	Transporte	Massa Explicada (%)
MPG	88	10	2.1	95
BC	37	54	9	70
Si	-0.11	97	3.4	94
P	98	0.15	1.9	97
S	75	15	10	91
Cl	78	0.51	22	94
K	95	2.5	2.5	97
Ca	30	28	42	98
Ti	5.8	82	12	97
Mn	12	86	1.7	96
Fe	11	89	0.016	99
Cu	75	14	12	67
Zn	83	15	2.3	89
Al	-1.2	98	3.5	96

Tabela 4.10 Contribuição percentual de cada componente principal para a concentração de material particulado na MODA GROSSA, em Rondônia, durante o período da estação úmida (WET AMC 99). Destacado em negrito as componentes com contribuição majoritária.

A identificação da 3ª componente com transporte de aerossol marinho pode ser compreendida a luz dos regimes meteorológicos distintos os quais a região de Rondônia está sujeita nesta época do ano. Localmente, estes regimes podem ser identificados pela medida da componente zonal do vento (Rickenbach et al., 2002) e pelo tipo de precipitação que ocorre na região. Este controle, de grande escala, é dado pela entrada de sistemas frontais e pela formação da Zona de Convergência do Atlântico Sul (ZCAS). Quando se está sob a ação da forçante de larga escala, o regime de chuvas é mais marítimo, com desenvolvimento vertical não acentuado, uma frequência menor de relâmpagos e uma menor concentração de NCN (Dias et al., 2002; Williams et al., 2002). Com a presença da forçante de larga escala, os ventos em baixos níveis são predominantemente de oeste, e são denominados de “westerlies”. Por outro lado, nos períodos sem a influência deste forçante, os ventos são de leste (“easterlies”), e os sistemas convectivos têm um caráter mais continental, com maior desenvolvimento vertical, maior frequência de relâmpagos e maiores concentrações de núcleos de condensação de nuvens.

A Figura 4.15 mostra a variação da intensidade da 3ª componente (série temporal de *factor scores*), onde pode-se notar que ocorreram dois episódios importantes em que sua amplitude foi elevada: em 30 de janeiro e em 04 de março. Observando a Figura 4.16, adaptada de Petersen et al. (2002), nota-se que estes eventos coincidem com regimes de vento proveniente da direção oeste. Quando este regime de ventos se estabelece, o padrão de circulação de ventos em baixos níveis na bacia amazônica é anti-ciclônico. As massas de ar passam pela Amazônia Central, provindas da direção leste e, chegando à porção ocidental da Amazônia, sofrem uma deflexão para sul, e chegam em Rondônia pela direção noroeste. A detecção dessa componente sugere que partículas de aerossol de origem marinha, sob circunstâncias meteorológicas de larga escala favoráveis, podem chegar a Rondônia, um mecanismo que conectaria forçantes de larga escala e composição química das partículas de aerossol. O fato de isto ocorrer na moda grossa descartaria, à primeira vista, o transporte em larga escala. Entretanto, em Balbina esta componente também foi detectada na análise de material particulado da moda grossa (3ª componente, Cl + S + BC, na estação úmida). Esta hipótese dever ser melhor estudada, uma vez que a

distância à costa é de milhares de quilômetros, e as massas de ar antes de chegarem em Rondônia passam inclusive por ciclos de precipitação e reevaporação.

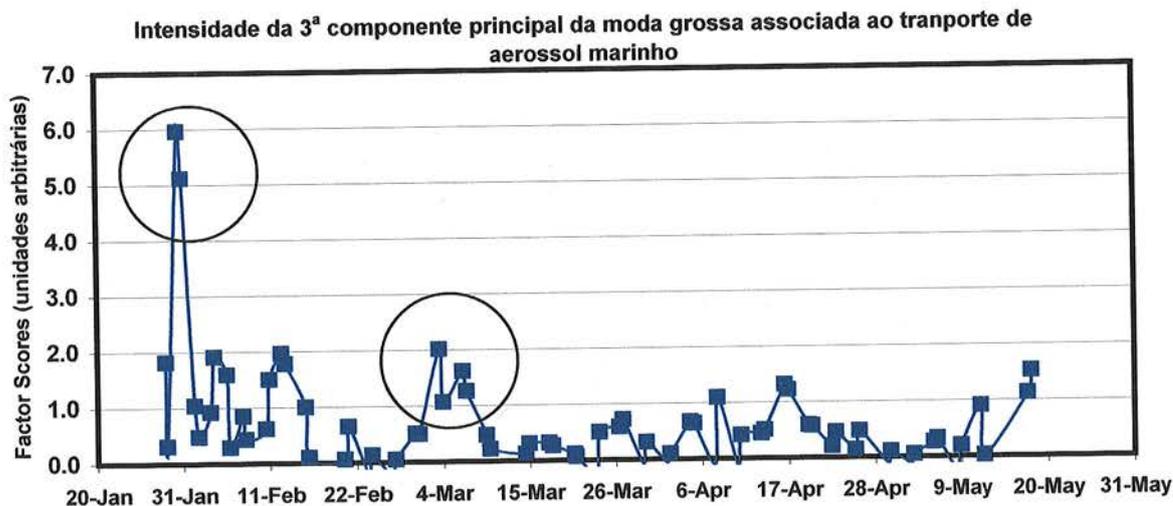


Figura 4.15 Intensidade da componente de material particulado associada com transporte de aerossol marinho na moda grossa em Rondônia. Os eventos mais importantes de transporte (assinalados) ocorreram em 30 de janeiro e 04 de março de 2002, quando o regime local de ventos foi de oeste, associado a circulação anti-ciclônica.

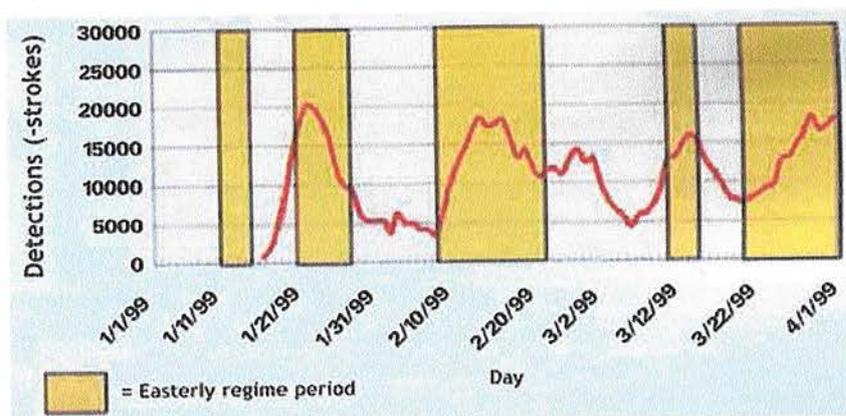


Figura 4.16: Gráfico representativo do regime de ventos e detecção de relâmpagos (adaptado de Petersen et al., 2002) em Rondônia, estação úmida, durante o experimento LBA/WETAMC 1999. As partes em amarelo (branco) representam regimes de ventos de leste (oeste). A linha vermelha corresponde a frequência de ocorrência de relâmpagos.

Esta análise é corroborada pela análise de trajetórias de massas de ar, feita usando o modelo Hysplit (NOAA, 2005). Nos dias 21 e 23 de fevereiro de 1999, em Balbina, a componente principal associada com o transporte de longa distância apresentou um valor

alto de *factor score* absoluto (=1.8). A Figura 4.17a mostra a análise da trajetória de massas de ar partindo de Balbina no dia 22 de fevereiro de 1999, e que cerca de 8 a 10 dias depois passou pela região de Rondônia. Fazendo a análise reversa (Figura 4.17b, a direita) vê-se que as massas de ar que chegaram a Balbina no dia 22 de fevereiro vieram de leste e, especificamente a parcela que atingiu Balbina a 700 m de altura, estava sobre o oceano 10 dias antes. Portanto, de acordo com esta análise, o evento observado em 04 de março em Rondônia foi devido a transporte de aerossol marinho, tendo sido assinalada sua passagem por Balbina 10 dias antes. A Figura 4.18 mostra análise de retrotrajetórias para o dia 30 de janeiro utilizando as coordenadas do sítio de amostragem de Rondônia. Observa-se claramente que as massas de ar que chegaram a Rondônia nesta data estavam sobre o oceano 9 dias antes, indicando ser este um outro evento de transporte de aerossóis de longa distância. Entretanto, uma limitação desta análise é que o modelo não considera situações convectivas, que seriam responsáveis pela remoção desses aerossóis no meio do caminho.

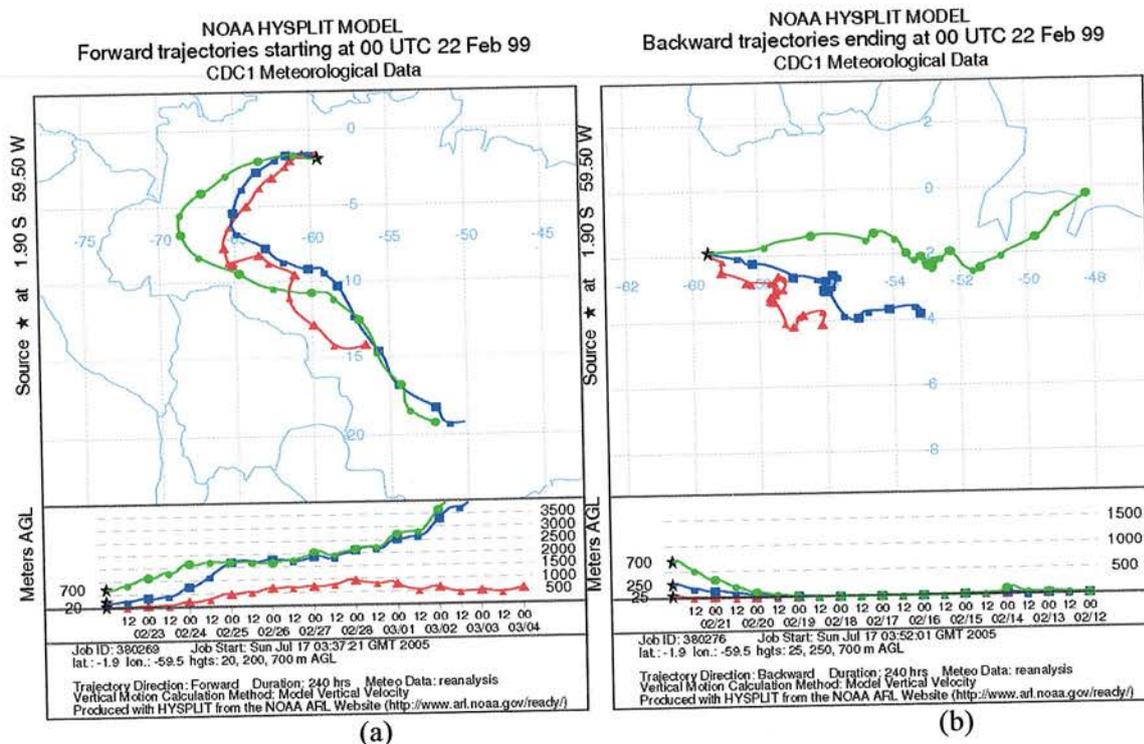


Figura 4.17: Análise de retrotrajetórias de massas de ar utilizando o programa Hysplit: (a) partindo de Balbina em 22/fevereiro/99, a massa de ar chega a Rondônia cerca de 4 dias depois (esquerda) e (b) chegando a Balbina na mesma data (direita).

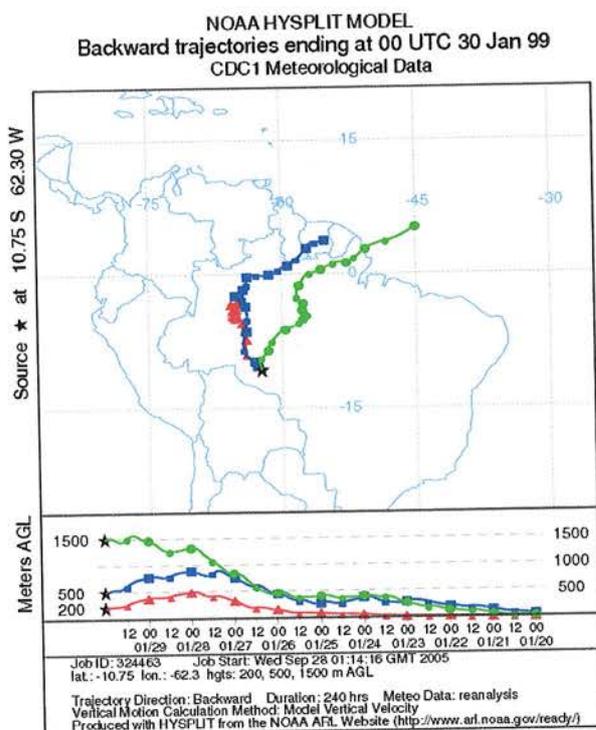


Figura 4.18: Análise de retro trajetórias de massas para o sítio de medidas de Rondônia no dia 30 de janeiro de 1999, utilizando o programa Hysplit. Pode-se notar que as trajetórias seguiram um padrão de circulação anti-ciclônico, favorável ao transporte de aerossol marinho para Rondônia nesta data.

4.1.6.2 Análise de fatores de medidas de material particulado durante a estação seca

O resultado da aplicação de ACP no conjunto de medidas coletadas durante a estação seca refletiu, como esperado, o grande impacto de emissões de queimadas que, tipicamente, ocorrem nesta época do ano em Rondônia. Tanto para o caso da moda grossa como da moda fina, foram obtidas componentes principais associadas a emissões de queimadas e poeira de solo. Especificamente no caso da moda grossa também foi observada uma componente de emissões biogênicas. As Tabela 4.11 e 4.12 mostram os resultados da aplicação de ACP para moda fina e moda grossa, respectivamente. No caso da moda fina em especial o número de elementos incluídos na ACP (K, Zn, S, Si, Fe e Ti, além de MPF e BC) foi menor do que na moda grossa, devido ao menor número de amostras com valores acima do limite de detecção. Posteriormente, na ACPA, foram incluídos também os elementos Al, Cl, Ca e Br.

Análise de componentes principais – moda fina			
	Queimada + solo	Solo	COM
K	0.91	0.40	0.99
MPF	0.90	0.41	0.98
BC	0.89	0.41	0.96
Zn	0.87	0.47	0.99
S	0.82	0.46	0.89
Si	0.38	0.92	0.98
Fe	0.46	0.89	1.00
Ti	0.47	0.87	0.98
Variância (%)	56	41	97

Tabela 4.11: Resultados da aplicação de ACP às medidas de material particulado na MODA FINA obtidas em Rondônia, durante a estação seca. A tabela apresenta valores de *component loadings*, comunalidades e variância explicada. As abreviações MPF e COM representam, respectivamente, massa do particulado grosso e comunalidades.

Análise de componentes principais – moda grossa				
	Solo	Queimada + solo	Biogênico	COM
Ti	0.94	0.33	0.05	0.99
Al	0.94	0.32	0.06	0.99
Si	0.92	0.37	0.05	0.99
Fe	0.92	0.37	0.07	0.99
Mn	0.86	0.47	0.06	0.96
S	0.38	0.85	0.27	0.94
BC	0.36	0.85	0.28	0.93
Ca	0.55	0.72	-0.08	0.83
MPG	0.53	0.70	0.45	0.98
K	0.46	0.68	0.56	0.99
P	-0.08	0.20	0.96	0.97
Variância (%)	48	33	15	96

Tabela 4.12 Resultados da aplicação de ACP às medidas de material particulado na MODA GROSSA obtidas em Rondônia, durante a estação seca. A tabela apresenta valores de *component loadings*, comunalidades e variância explicada. As abreviações MPF e COM representam, respectivamente, massa do particulado fino e comunalidades.

O procedimento de identificação das componentes foi feito de modo análogo a seção anterior. Os traçadores Fe, Ti e Si identificam, tanto na moda grossa quanto na moda fina, a componente associada a poeira de solo. Entretanto, no caso da moda grossa, parte significativa do aporte de poeira de solo esteve associada também a 2^a componente

principal, de emissões de queimadas. Isto se deve ao fato de que partículas de solo são suspensas quando uma queimada é feita, devido a intensa velocidade vertical do vento gerada. Deve-se então diferenciar dois processos responsáveis pela presença na atmosfera de partículas de aerossol de poeira de solo da moda grossa. Um, associado a primeira componente principal, refere-se aos mecanismos de interação entre o vento e a superfície, que lança somente poeira de solo à atmosfera, e outro, devido a ressuspensão de poeira causada pelas queimadas.

No caso da moda fina não foi observada nenhuma componente associada a emissões biogênicas, como observado em Balbina, e mesmo em Rondônia durante a estação úmida. Não se deve interpretar este fato, contudo, como um indicador de que emissões biogênicas não estão ocorrendo na moda fina, e sim na impossibilidade de se detectar esta componente, devido a grande diferença de concentração entre o material particulado originado de emissões de queimadas e o de emissões biogênicas. Por outro lado, as emissões biogênicas foram claramente identificadas na moda grossa, com valores altos de *loadings* para os elementos P e K.

Em termos de contribuição percentual média, a componente associada com emissões de queimadas foi majoritária tanto na moda fina (87% da concentração de material particulado) quanto na moda grossa (55%). Na moda grossa, a contribuição biogênica também foi significativa, com 33% da concentração média de material particulado. Todos estes resultados, incluindo a contribuição percentual para a concentração elementar, por componente principal, são apresentados na Tabela 4.13. Como discutido acima, pode-se observar que a maior parte da concentração de elementos associados com poeira de solo esteve associada a 1ª componente principal, de emissões de queimadas, e secundariamente com a 2ª componente principal, associada exclusivamente com poeira de solo. Este mesmo efeito foi observado na moda grossa, ainda que em menor grau.

	Moda fina			Moda Grossa			
	Queimada + solo	Solo	Massa Explicada (%)	Solo	Queimada e solo	Biogênico	Massa Explicada (%)
MP	87	13	98	13	55	33	98
BC	87	13	96	9	69	22	93
Si	56	44	98	40	52	8.0	99
S	85	15	89	9	69	21	94
K	88	12	99	11	51	39	99
Ti	63	37	98	43	49	8	99
Fe	62	38	99.7	39	52	9	99
Zn	85	15	99				
Al	63	37	87	43	48	9	99
Ca	88	12	74	20	88	-8	83
Cl	89	11	91				
P				-2	18	83	97
Mn				33	60	7	96
Br	89	11	90				

Tabela 4.13: Contribuição percentual de cada componente principal para a concentração de material particulado em Rondônia durante a estação seca. A esquerda, é mostrado o resultado para a moda fina, e a direita para a moda grossa.

Apesar da contribuição de emissões de queimadas ter sido, em média, majoritária, de acordo com o período do experimento essa hegemonia não foi sempre observada. As Figuras 4.19 e 4.20 mostram, para cada amostra, a contribuição individual de cada componente principal. No caso da moda fina (Figura 4.19), a componente de emissões de queimadas foi preponderante para a massa total de particulado, com exceção de um curto período (entre 21 e 24 de setembro) quando a componente de poeira de solo contribuiu igualmente para a concentração de material particulado.

Para o caso da moda grossa, essa variação ocorreu em maior grau, como pode ser observado na Figura 4.20, onde é apresentada a série temporal da contribuição absoluta para cada componente principal. Durante o período seco, a maior parte da concentração do material particulado foi devido as emissões de queimadas, com exceção do período entre os dias 21 e 24 de setembro, quando a componente associada a poeira de solo foi predominante (como na moda fina, no mesmo período). Conforme aproxima-se do período pré-chuvoso, as emissões biogênicas crescem em importância, sendo a

contribuição majoritária (cerca de 70% da concentração do material particulado) após 01 de novembro.

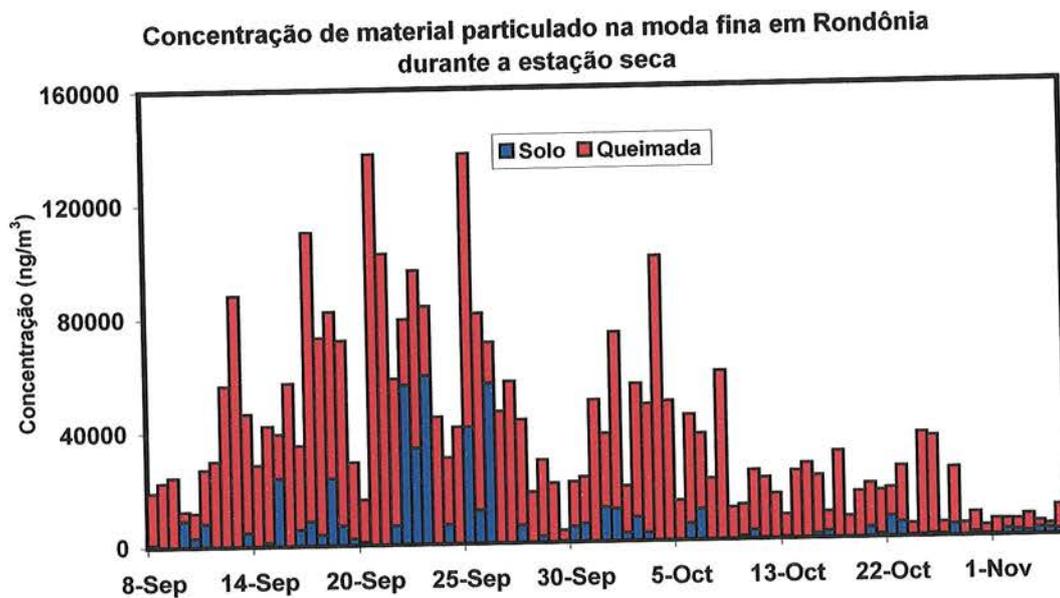


Figura 4.19: Série temporal da contribuição absoluta à concentração de material particulado na moda fina, separada por componente principal, durante a estação seca em Rondônia.

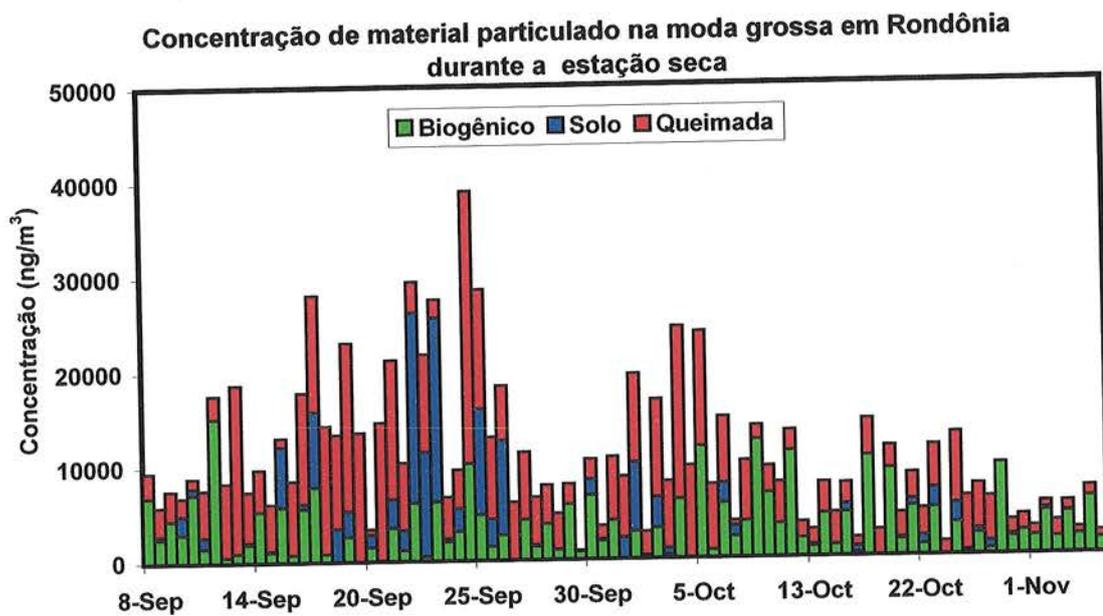


Figura 4.20: série temporal da contribuição absoluta à massa total de partículas de aerossol na moda grossa, separada por fonte, resultado da aplicação de ACPA a medidas realizadas em Rondônia, durante a estação seca.

4.1.7 Considerações finais sobre as propriedades das partículas de aerossol na bacia amazônica

O conjunto de medidas apresentado nesta seção permitiu obter uma série de propriedades físicas e químicas de partículas de aerossol na bacia amazônica. Os resultados obtidos em Balbina, que podem ser consideradas como referência de atmosfera não perturbada, sem influência significativa de atividades antropogênicas, podem resumidamente ser caracterizados como segue:

- Baixas concentrações de material particulado inalável, tipicamente da ordem de $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$, concentrado majoritariamente na moda grossa.
- Baixas concentrações de partículas. Durante a estação úmida as concentrações típicas foram da ordem de $600 \#/\text{cm}^3$.
- Impacto, ainda que pequeno, de emissões de queimadas. O maior efeito foi observado na fração fina, durante a estação seca, em que o material particulado originado de emissões de queimadas predominou.
- O material particulado tem sua composição química como resultado da combinação de emissões biogênicas, transporte de aerossol de origem marinha e poeira de solo, tanto na moda fina quanto na moda grossa. O impacto antropogênico mais importante foi o transporte de partículas de aerossol de emissões de queimadas, que ocorre durante o período da estação seca.

Essas características são distintas daquelas observadas em Rondônia. Ainda que não tenha sido possível obter medidas mais detalhadas durante a estação úmida, as medidas feitas na fase final do experimento SMOCC (transição entre estação seca e estação úmida) indicam que o impacto de atividades antropogênicas é detectável mesmo quando o impacto de emissões de queimadas foi baixo. As características das partículas de aerossol em Rondônia podem ser, resumidamente, expressas como segue:

- A concentração de material particulado apresentou grande variação sazonal, com valores típicos de concentração em torno de $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$, elevando-se para valores de até $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ durante a estação seca, devido ao impacto de emissões de

queimadas. Entretanto, apesar das concentrações terem sido baixas na estação úmida, foi observada contribuição significativa de emissões antropogênicas no material particulado da moda fina, o que diferencia Rondônia em relação a Balbina mesmo nesta estação.

- Maior contribuição de material particulado da moda fina na concentração total do material particulado, mesmo quando o impacto de queimadas foi menor, ou seja, o impacto de atividades antropogênicas tem influência na distribuição de tamanho do material particulado, independentemente de haver grande impacto de emissões de queimadas ou não.
- A composição química do material particulado na estação úmida foi definida por uma combinação de processos naturais (transporte de longa distância de aerossol com influência marinha e biogênica, emissões biogênicas e poeira de solo) e processos associados a atividades antropogênicas (queima de biomassa para produção de carvão). O impacto de atividades antropogênicas foi maior na moda fina, e por isso o efeito foi pequeno em termos de concentração total do material particulado, predominantemente concentrado na moda grossa.
- Durante a estação seca a composição do material particulado foi dominada pelas emissões de queimadas, concentrando-se na moda fina. Sua composição é uma mistura de poeira de solo e emissões de queimadas, além da contribuição de emissões biogênicas na moda grossa.

4.2 Precipitação na Bacia amazônica: composição química, taxas de deposição e processos envolvidos.

Os resultados de medidas de composição química de amostras de precipitação apresentados nesta seção são referentes à coleta de amostras feitas nos sítios de amostragem de Balbina e de Rondônia. De modo análogo a seção anterior, a coleta de amostras de precipitação foi feita continuamente em Balbina e durante campanhas intensivas em Rondônia. Os períodos de coleta de precipitação coincidiram, com poucas exceções, com o período de amostragem de material particulado, permitindo assim verificar possíveis relações entre a composição do material particulado e a composição da precipitação.

4.2.1 Resultados de medidas de composição da precipitação em Balbina

Nesta seção são apresentados os resultados de composição química da precipitação, obtidos a partir de 144 amostras coletadas em Balbina no período de abril de 1998 a dezembro de 2001, com interrupções entre junho de 1999 e fevereiro de 2000 e entre fevereiro e junho de 2001. Estas amostras representam um volume de precipitação de 4519 mm, de um volume total de 5673 mm do período. Para a aplicação de ACP foi utilizado apenas um subconjunto dessas medidas (do período 2000 – 2001), devido às amostras desse período (51 no total) terem sido submetidas a uma análise química mais abrangente, incluindo uma série de compostos iônicos não analisados previamente (principalmente orgânicos).

A composição iônica média ponderada por volume (a qual nos referiremos no texto pela abreviação VWM, do inglês **V**olume **W**eighted **M**ean) é apresentada na Tabela 4.14, separadamente para as estações seca e úmida de cada ano (vide definição do período de cada estação na seção 3.2.1) e, na última coluna, a concentração média para todo o período de amostragem. O pH médio observado em Balbina indica uma precipitação levemente ácida ($\langle \text{pH} \rangle = 4.9$), um pouco abaixo do pH de referência para água pura em contato com o ar ($= 5.6$, considerando a dissolução de CO_2). Para o caso dos íons SO_4^{2-} e Ca^{2+} , observou-se que a contribuição percentual de origem não marinha foi significativa, representando cerca de 70% da concentração de SO_4^{2-} e 80% da concentração de Ca^{2+} . A contribuição de ácidos orgânicos mostrou-se importante, contribuindo significativamente para a composição da precipitação como um todo, sendo que cerca de 52% da deposição de H^+ esteve associada com processos de acidez orgânica (vide Tabela 4.16, com resultados finais da aplicação de ACPA).

A deposição de íons orgânicos apresentou uma peculiaridade. A literatura sobre deposição de íons orgânicos em regiões remotas indica, usualmente, uma predominância de formato em relação a acetato (Galloway et al., 1982; Sanhueza et al., 1991). Entretanto os resultados obtidos neste trabalho indicaram exatamente o oposto, ou seja, a deposição de ácido acético predominou sobre a de ácido fórmico, e a razão entre formato e acetato (abreviadamente F:A) média foi de 0.23. Williams et al. (1997) coletou amostras de precipitação continuamente por um ano na Amazônia Central e obteve proporção similar

(0.31). Em contraposição, Andreae et al. (1990) coletou amostras de precipitação por 6 semanas na estação úmida de 1987, durante o experimento ABLE-2B (Harriss et al., 1990) e obteve razão média F:A = 1.54. Apesar de Andreae et al. (1990) terem feito suas coletas num tempo muito mais curto, tanto em relação a este trabalho quanto ao de Williams et al. (1997), não foi observado neste trabalho tal proporção na mesma época (julho), o que deixa a questão da origem dessa disparidade em aberto.

	Estação úmida				Estação seca			Média
	1998	1999	2000	2001	1998	2000	2001	
pH	4.9	5.3	4.8	4.8	5.3	4.8	4.8	4.9
H ⁺	11.7	4.9	15	18	5.0	16	16	11.9
Na	3.4	3.7	1.7	5.7	6.9	5.0	4.5	3.8
NH ₄ ⁺			3.4	3.3		3.5	5.4	1.9
K ⁺	1.3	1.6	0.89	1.4	1.9	1.9	1.6	1.4
Mg ²⁺	1.5	1.7	1.7	2.4	2	2.4	2.6	1.9
Ca ²⁺	1.3	2.2	1.7	2.2	1.4	1.9	3.1	1.8
nss-Ca ²⁺	1.2	2	1.6	2.1	1.1	1.7	2.9	1.7
F ⁻			0.55	1.6			1.3	0.81
CH ₃ COO ⁻			5.2	3.3		5.2	6.3	5.1
HCOO ⁻			1.4	0.59		0.79	1.8	1.2
Cl ⁻	3.2	4.8	4.0	11	6.7	6.7	6.8	5.2
NO ₂ ⁻			0.043	0.039		0.045	0.14	0.052
Br ⁻			0.030	0.011		0.0089	0.027	0.021
NO ₃ ⁻	4.4	1.3	5.6	5.1	8.4	6.7	7.9	5.2
C ₄ H ₃ O ₄ ⁻			0.059			0.081	0.098	0.07
SO ₄ ²⁻	2.7	1.9	2.3	3.6	5.6	5.1	3.1	3.2
nss-SO ₄ ²⁻	2.3	1.5	1.9	3.2	4.7	4.7	2.4	3.0
C ₂ O ₄ ²⁻			0.21	0.20		0.27	0.35	0.24
PO ₃ ⁴⁻			0.0061	0.0082		0.0077	0.014	0.0075
C ₆ H ₅ O ₇ ³⁻			0.031	0.015		0.016	0.018	0.023
DIC			21	14		26	21	21.8

Tabela 4.14: Concentrações iônicas médias (VWM) da precipitação coletada em Balbina. Todos os valores são expressos em µeq/litro, com exceção de DIC (Carbono Inorgânico Dissolvido), expresso em µmol/litro. Na tabela, o uso do prefixo nss (non sea salt) é utilizado para representar a fração da concentração que não é devida à influência marinha.

A contribuição de emissões marinhas à composição da precipitação foi determinada pela comparação da proporção de cada íon em relação a Na, traçador de emissões marinhas, com a proporção iônica observada na água do mar (Mason e Moore,

1982). Proporções acima daquela observada na água do mar indicam que outros processos além das emissões marinhas estão atuando na composição da precipitação.

A proporção $[Cl^-]/[Na^+]$ média observada no período completo de amostragem foi de 0.96 ($r^2 = 0.80$), ligeiramente abaixo da razão da água do mar (= 1.17). Foi também observada uma relação linear entre estes íons, o que indica a presença de NaCl na precipitação. Todavia, esta proporção não foi constante ao longo do período de coleta: durante as estações úmidas de 2000 e 2001 esta proporção foi mais alta, (2.4 e 1.9, respectivamente). Este excedente de Cl^- poderia ser devido à presença de KCl, composto emitido por queimadas (Yamasoe et al., 2000; Lara et al., 2001). Todavia, esta hipótese é improvável, uma vez que este excedente ocorreu durante períodos de estação úmida. A explicação mais provável para esse excesso são processos biogênicos, uma vez que apenas 44% da deposição de Cl esteve associada ao transporte de massas de ar oceânicas, conforme mostram os resultados de ACPA apresentados na Tabela 4.16.

A presença de compostos marinhos na precipitação em Balbina chega a ser surpreendente, devido a grande distância do sítio de medidas à costa. Entretanto, isso não é um fato novo na literatura, sendo que Andreae et al. (1990) obteve resultado similar. O mecanismo que transporta massas de ar oceânicas para as regiões mais interiores da Amazônia é a penetração de linhas de instabilidade originárias da região N – NE da costa brasileira, um sistema atmosférico de grande importância que age no clima da Amazônia e que contribui significativamente para a organização da precipitação na Amazônia oriental e central (Fish et al., 1996; Cohen, 1995; Garstang et al., 1995). Esses sistemas propagam-se com uma velocidade de aproximadamente 12 – 15 m/s, chegando a Balbina cerca de 1 – 1.5 dias após sua formação.

A capacidade de neutralização da acidez (*buffering*) medida na precipitação em Balbina foi baixa, uma vez que a concentração média de H^+ foi cerca de 3 vezes mais elevada do que a soma das concentrações médias de NH_4^+ e Ca^{2+} . Estes íons apresentaram, de maneira geral, concentrações baixas e pequena oscilação sazonal. O valor de concentração média de NH_4^+ mais elevado foi observado durante a estação seca de 2001, notavelmente mais rigorosa (total pluviométrica de 273 mm) do que os outros períodos secos amostrados (1998: 633 mm; 2000: 913 mm).

Com o intuito de discriminar os processos responsáveis pela composição da precipitação em Balbina, foi aplicada ACP a esse conjunto de medidas. Os resultados de *component loadings*, comunalidades e variância explicada são apresentados na Tabela 4.15, e as componentes extraídas são discutidas em detalhe a seguir.

A 1ª componente principal representa uma mistura de processos de origem biogênica e influência marinha. O alto valor de *loading* para Na^+ e Cl^- é a maior indicação da origem marinha, mas o valor alto de *loading* para K^+ é uma indicação do impacto de processos biogênicos (Artaxo et al., 1988, 1990, 1994). Foi observada uma correlação significativa entre K^+ e Na^+ ($r = 0.84$, $p < 0,0005$), o que sugeriria que a deposição de K^+ seria consequência de contribuição marinha. Entretanto a proporção média $[\text{K}^+]/[\text{Na}^+]$ ($= 0.36$) foi cerca de 16 vezes maior do que aquela encontrada na água do mar ($= 0.022$), o que é uma indicação de que emissões marinhas isoladamente não explicam sozinhas o aporte de K^+ , e que há outros processos em ação, no caso biogênicos. Nesta mesma componente também apresentam valores altos de *loading* os íons SO_4^{2-} , Ca^{2+} e Mg^{2+} , o que indica que processos biogênicos desempenham papel importante na deposição desses íons. A correlação desses compostos com K^+ foi alta ($r = 0.86$, $r = 0.79$ e $r = 0.85$, todos com $p < 0.0005$, respectivamente), o que corrobora com esta hipótese. Essa componente principal representa, portanto, a interação das massas de ar vindas de leste, que transportam partículas de aerossol de origem marinha, com as emissões biogênicas da floresta ao longo de sua trajetória, até chegar à Amazônia Central. Esta componente principal corresponde, no caso da precipitação, a 3ª componente principal observada na análise (ACP) do material particulado da moda grossa, associada ao transporte de aerossol de longa distância.

	Biogênico e marinho	Acidez orgânica	BIO 1	BIO 2	BIO 3	COM
Na ⁺	0.89	0.29	0.15	0.24	0.10	0.97
Cl ⁻	0.87	0.35	0.14	0.14	0.06	0.92
SO ₄ ²⁻	0.85	0.34	0.28	0.15	0.12	0.95
K ⁺	0.83	0.17	0.38	0.13	0.13	0.90
Mg ²⁺	0.79	0.48	0.20	0.25	0.18	0.98
Ca ²⁺	0.76	0.48	0.20	0.22	0.15	0.92
NO ₃ ⁻	0.69	0.56	0.26	0.15	0.24	0.94
CH ₃ COO ⁻	0.37	0.84	0.16	0.11	0.10	0.89
H ⁺	0.57	0.76	0.12	0.08	0.13	0.94
C ₂ O ₄ ²⁻	0.34	0.52	0.52	0.35	0.16	0.80
NH ₄ ⁺	0.30	0.15	0.91	0.07	0.04	0.94
PO ₃ ⁴⁻	0.26	0.13	0.10	0.94	0.06	0.98
C ₆ H ₅ O ₇ ³⁻	0.17	0.14	0.06	0.06	0.97	1.00
Variância (%)	41	21	12	10	9	

Tabela 4.15: Resultados da aplicação de ACP às medidas composição da precipitação em Balbina realizadas no período 2000 – 2001. A tabela apresenta valores de component loadings, comunalidades e variância explicada, onde as abreviações BIO e COM representam, respectivamente, processos biogênicos e comunalidades.

A 2^a componente principal representa os processos relacionados à acidez orgânica devido aos valores altos de *loading* de H⁺, CH₃COO⁻ e C₂O₄²⁻, sendo estes dois últimos ânions relacionados com ácido acético e ácido oxálico. Uma vez que Balbina um sítio representativo de uma região preservada e sem emissões antropogênicas, a origem desses ânions foi considerada como fruto de emissões naturais da floresta. Os mecanismos responsáveis pela presença de acetato na atmosfera, tanto na forma gasosa em solução aquosa, ainda não são completamente compreendidos. Os trabalhos relacionados a este tópico colocam o acetato como um composto secundário originado a partir de reações fotoquímicas e/ou em fase aquosa (Khare et al., 1999; Sanhueza et al., 1991; Chebbi e Carlier, 1996). Já o ácido oxálico é um composto que está presente naturalmente nas plantas. Sua natureza química permite que combine facilmente com cálcio, ferro, sódio, magnésio ou potássio formando sais solúveis (os oxalatos). A presença deste composto na 2^a componente reforça a hipótese da acidez orgânica estar relacionada a emissões naturais da vegetação.

A 3ª componente principal explica uma outra fração do oxalato, porém nesta componente ele aparece associado com NH_4^+ . Uma possível explicação para esta componente é a influência de decomposição de matéria orgânica submersa no lago da represa da usina hidrelétrica de Balbina.

A 4ª e 5ª componentes principais explicam, respectivamente, a variabilidade dos íons PO_3^{4-} e $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$, que são compostos de origem predominantemente biogênica. De acordo com esta análise, ambos são oriundos de processos independentes de todos os outros, e não foi possível associá-los com qualquer outra componente prévia, resultante da ACP.

A aplicação de análise de clusters confirmou as relações entre os diversos compostos obtidas pela aplicação de ACP, conforme dendograma apresentado na Figura 4.21. Os sete primeiros compostos (parte superior do dendograma) correspondem a 1ª componente principal. Os quatro seguintes (H^+ , CH_3COO^- e $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) representam a 2ª componente. Já os íons NH_4^+ , PO_4^{3-} e $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ (correspondentes a 3ª, 4ª e 5ª componentes principais, respectivamente) estão distantes entre si, não podendo ser agrupados, resultado análogo ao obtido por ACP (Tabela 4.15).

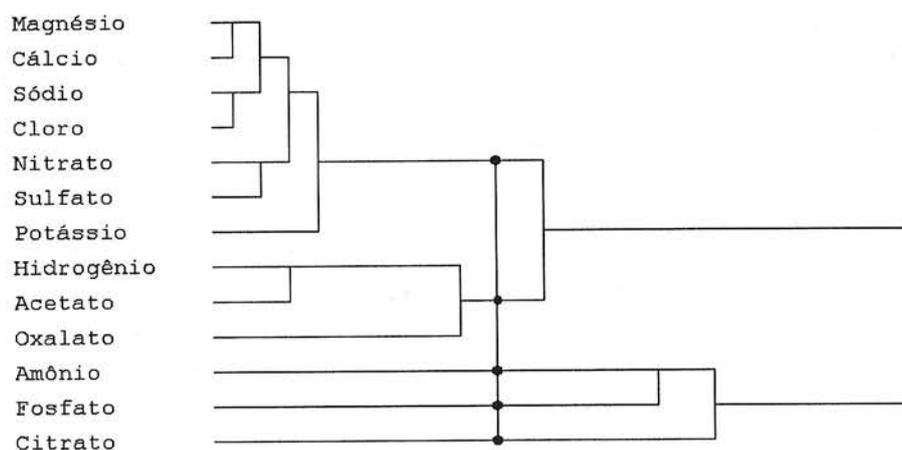


Figura 4.21: Dendograma resultante da aplicação de análise de clusters à base de dados de composição da precipitação em Balbina. A linha vertical assinala uma distância, arbitrariamente escolhida, na qual os grupos separados são semelhantes ao resultado final obtido por ACP (vide Tabela 4.15)

Recuperando as taxas de deposição originais através da aplicação de ACPA, observou-se boa concordância entre valores calculados e medidos. O formato, apesar de não ter sido inicialmente incluído na ACP (devido às medidas serem maiores que o limite

de detecção do cromatógrafo em apenas 39 amostras, de um total de 51), apresentou uma relação mais forte com a 2ª e 3ª componentes principais. Essa análise é reforçada quanto se nota que os coeficientes correspondentes a 1ª, 4ª e 5ª componentes são, respectivamente, 1.1 ± 2.4 , -1.5 ± 2.1 e 1.6 ± 1.9 , ou seja, são estatisticamente compatíveis com zero por serem todos menores que suas correspondentes incertezas. A Figura 4.22 mostra a relação entre as taxas de deposição de formato (por evento) ajustadas por ACPA e os valores medidos de deposição. A diferença entre estes ajustes é a exclusão, na figura da direita, de uma amostra (de número 159) que causou grande alteração na correlação entre valores ajustados e medidos. Pela análise de ambos os gráficos podemos ver que, apesar de sua variabilidade ser parcialmente explicada por essas duas componentes principais, nossa compreensão dos processos que inserem o formato (e consequentemente, o ácido fórmico) na precipitação não é satisfatória. Mesmo na Figura 4.22 (b), sem a amostra 159, a dispersão entre valores ajustados e medidos é grande, e mais investigações serão necessárias em trabalhos futuros para esclarecer as origens desse composto.

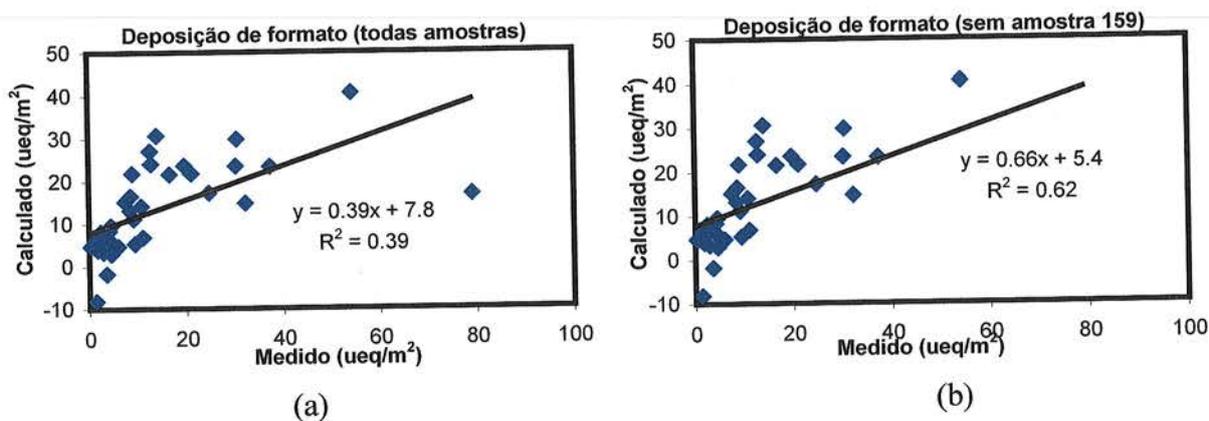


Figura 4.22: comparação entre resultado final da ACPA e valores medidos para deposição de formato. À esquerda, incluindo todas amostras; à direita, desconsiderando a amostra 159.

A contribuição percentual de cada componente principal para a deposição de cada íon é apresentada na Tabela 4.16, assim como a fração explicada. De maneira geral, a maior parte dos íons teve sua deposição predominantemente associada com a componente principal que explicou a maior parte de sua variabilidade, ou seja, de *loadings* mais elevados. Algumas exceções a este padrão são os íons Na^+ , cuja variabilidade está concentrada na 1ª componente, mas que tem importantes contribuições da 2ª e 4ª componentes principais, e o íon SO_4^{2-} , que tem importante contribuição das 2ª e 3ª

componentes principais, mas que tem sua variabilidade maior associada com a 1ª componente principal.

	Marinha e biogênica	Acidez Orgânica	BIO 1	BIO 2	BIO 3	Fração explicada (%)
Na ⁺	42	21	13	17	6.4	97
NH ₄ ⁺	13	10	70	4.4	2.4	94
K ⁺	39	12	31	8.9	8.1	89
Mg ²⁺	31	30	14	15	10	98
H ⁺	25	52	9.3	4.9	8.7	94
Ca ²⁺	32	31	15	14	8.6	78
CH ₃ COO ⁻	16	58	12	7.0	6.2	89
Cl ⁻	44	28	13	11	4.4	92
NO ₃ ⁻	27	34	18	8.7	13	94
SO ₄ ²⁻	38	23	22	10	7.5	95
C ₂ O ₄ ²⁻	12	29	32	19	7.6	80
PO ₃ ⁴⁻	12	9.4	8.4	66	3.9	98
C ₆ H ₅ O ₇ ³⁻	8.8	12	5.6	5.0	69	99.6

Tabela 4.16: Contribuição percentual da deposição, para cada componente principal extraída, e fração explicada, resultante da aplicação de ACPA às medidas de composição de precipitação em Balbina. A abreviação BIO representa as componentes relacionadas com processos biogênicos.

4.2.2 Resultados de medidas de composição da precipitação em Rondônia

Nesta seção são descritos os resultados de composição de precipitação em Rondônia, a partir da análise de amostras coletadas em duas campanhas intensivas. No caso da estação úmida, foram coletadas 52 amostras em 1999, durante o experimento LBA/WETAMC, correspondentes a um volume de precipitação de 494 mm (total de 615 mm no período). Na estação seca de 2002 (experimento LBA/SMOCC) foram coletadas 23 amostras, que representam um volume de precipitação de 229 mm (100% do volume de chuvas do período). A coleta feita na estação seca resultou em um número pequeno de amostras, o que impossibilitou a aplicação de ACP com critérios estatísticos adequados. Em contrapartida, um número maior de íons foi medido (principalmente orgânicos), os quais não foram determinados nas amostras da estação úmida, por limitações analíticas à época das análises.

A Tabela 4.17 mostra os resultados das medidas de concentração média (VWM) e taxas de deposição, em cada período. As concentrações médias observadas em Rondônia

durante a estação úmida foram bastante similares àquelas obtidas em Balbina e, em alguns casos, foram até mesmo mais diluídas, como por exemplo no caso dos íons Na^+ e SO_4^{2-} . Em contrapartida, as concentrações médias durante a estação seca foram muito mais elevadas. A diferença foi grande o suficiente para que a deposição total tenha sido maior na estação seca do que na estação úmida para quase todos os íons, mesmo com o volume de chuvas tendo sido quase três vezes menor. Exceção a esta regra foi o íon H^+ , que teve sua deposição total na estação úmida praticamente igual à da estação seca. Entretanto, essa medida não contabiliza a capacidade tamponante na precipitação, que foi extremamente elevada, devido às altas concentrações de NH_4^+ e Ca^{2+} . Justamente por isso, a diferença de pH entre estação úmida e estação seca foi pequena.

	Estação úmida		Estação seca	
	Concentração	Deposição	Concentração	Deposição
pH	5.0		4.6	
H^+	9.8	6000	27.2	6200
Na	2.3	1400	10.7	2460
NH_4^+			21.2	4900
K^+	1.6	1010	12.4	2850
Mg^{2+}	1.3	820	4.5	1030
Ca^{2+}	1.4	840	13.0	2980
nss- Ca^{2+}	1.3	780	12.5	2870
CH_3COO^-			9.9	2270
HCOO^-			5.3	1210
MSA			0.67	150
Cl^-	2.3	1400	22.6	5200
NO_2^-			1.95	450
Br^-			3.9	900
NO_3^-	5.6	3400	20.6	4720
HCO_3^-			0.60	137
SO_4^{2-}	1.16	710	8.9	2050
nss- SO_4^{2-}	0.90	550	7.6	1740
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$			0.86	198
PO_3^{4-}			0.73	167
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$			0.11	24.5
DIC	11.4	7000	58	13300
DOC	119	7300	310	70000

Tabela 4.17: Concentrações iônicas médias (VWM) da precipitação coletada em Rondônia, comparando valores obtidos nas estações úmida e seca. Todos os valores são expressos em $\mu\text{eq/litro}$, com exceção de DIC (Carbono Inorgânico Dissolvido) e DOC (Carbono Orgânico Dissolvido), expressos em $\mu\text{mol/litro}$. Na tabela, o uso do prefixo nss (non sea salt) é utilizado para representar a fração da concentração que não é devido à influência marinha.

4.2.2.1 Identificação de processos envolvidos na composição da precipitação na estação úmida

Nesta seção é aplicado tratamento estatístico idêntico àquele utilizado nas medidas de composição da precipitação em Balbina, de modo a identificar os processos envolvidos na composição da precipitação em Rondônia. A Tabela 4.18 apresenta os valores de *component loadings*, comunalidades e variância explicada resultantes da aplicação de ACP à base de dados durante estação úmida. A aplicação do método identificou 4 componentes principais, descritas a seguir.

	Marinho e biogênico	Acidez orgânica	Emissões antropogênicas	H ₂ SO ₄	COM
Na ⁺	0.88	0.17	0.37	0.10	0.94
Ca ⁺⁺	0.87	0.31	0.01	0.15	0.88
Cl ⁻	0.70	0.18	0.55	0.32	0.92
DOC	0.15	0.94	0.16	0.01	0.92
Mg ⁺⁺	0.35	0.84	0.20	0.18	0.89
NO ₃ ⁻	0.17	0.21	0.87	0.13	0.85
K ⁺	0.58	0.14	0.64	0.23	0.82
H ⁺	0.18	0.54	0.60	0.46	0.89
SO ₄ ⁺⁺	0.21	0.10	0.21	0.93	0.97
Variância (%)	29	23	23	15	

Tabela 4.18: Resultados da aplicação de ACP às medidas composição da precipitação em Rondônia durante a estação úmida. A tabela apresenta valores de component loadings, comunalidades e variância explicada, onde as abreviações DOC e COM representam, respectivamente, carbono orgânico dissolvido, e a comunalidade para cada íon.

A 1ª componente identificada apresenta valores altos de *loadings* para Na⁺, Cl⁻, K⁺ e Ca²⁺, traçadores de origem marinha e biogênica. Valem neste caso todos os argumentos apresentados para a componente de transporte de longa distância no material particulado ou seja, esta componente representa a chegada de massas de ar vindas da Amazônia Central durante o regime de ventos de oeste (vide discussão na seção 4.1.6.1). Trata-se da componente de transporte de longa distância observada no caso dos aerossóis, neste caso influenciando a composição da precipitação também. Esta correspondência entre ambas componentes principais (de aerossóis e de precipitação) fica mais clara ao

observarmos as séries temporais de *factor scores* de ambas componentes, apresentadas na Figura 4.23. Nota-se por exemplo o aumento na intensidade da componente principal em ambos os gráficos para os eventos de 30 de janeiro e 04 de março (discutidos na seção 4.1.7.1), o que reforça a correspondência entre ambos os fenômenos.

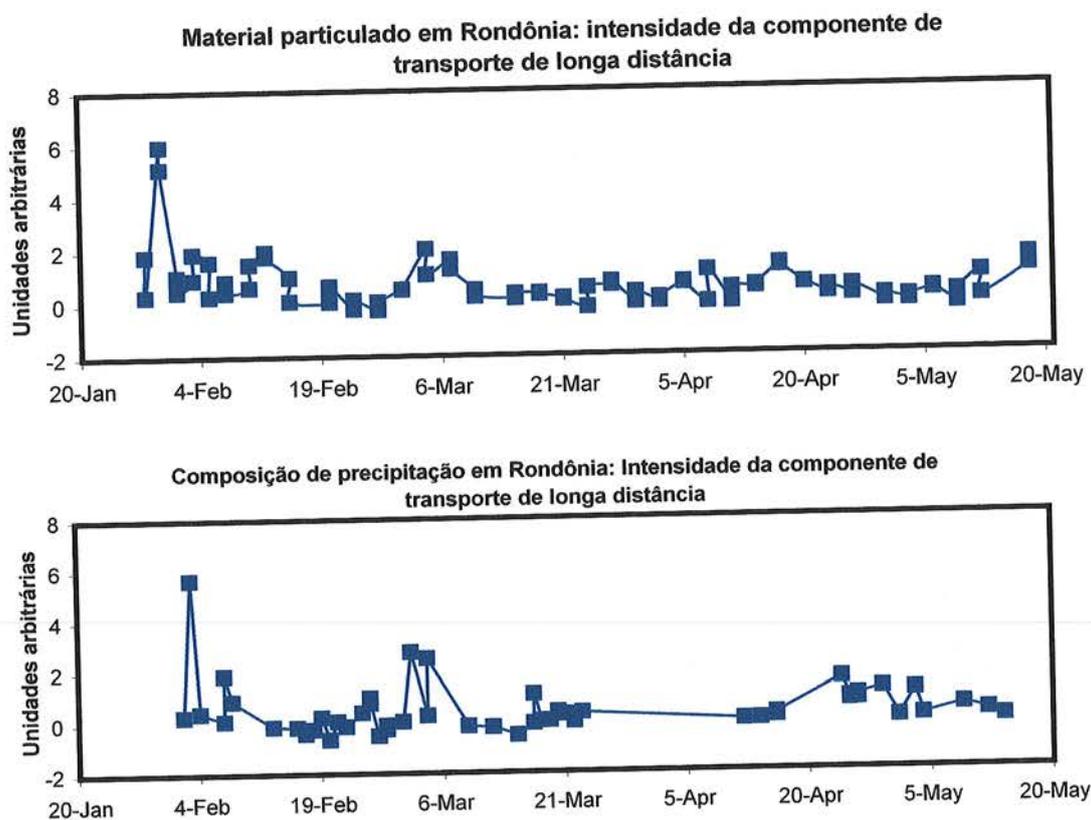


Figura 4.23: Séries temporais de intensidade de componente de transporte de longa distância no material particulado (acima) e na precipitação. O padrão de variação similar nas duas séries temporais demonstra a correspondência composição química de partículas de aerossol e de precipitação.

A 2ª componente principal resultou em valores de *loadings* altos para o íon H^+ e para DOC, o que significa que esta componente representa os processos associados à presença de ácidos orgânicos na precipitação. Esta é uma indicação indireta, uma vez que não foi feita a medida da concentração de íons orgânicos como $HCOO^-$ e CH_3COO^- , mas considera-se DOC como o traçador destes íons.

Além dessa indicação, observou-se também uma relação linear entre o déficit iônico (definido como $\Sigma \text{cátions} - \Sigma \text{ânions}$) e a concentração de H^+ . Os principais responsáveis pelas variações no déficit iônico é exatamente a variação de íons que não

foram diretamente medidos. Os principais, neste caso, são HCOO^- e CH_3COO^- . Essa relação linear reforça a indicação de presença de ácidos orgânicos na precipitação

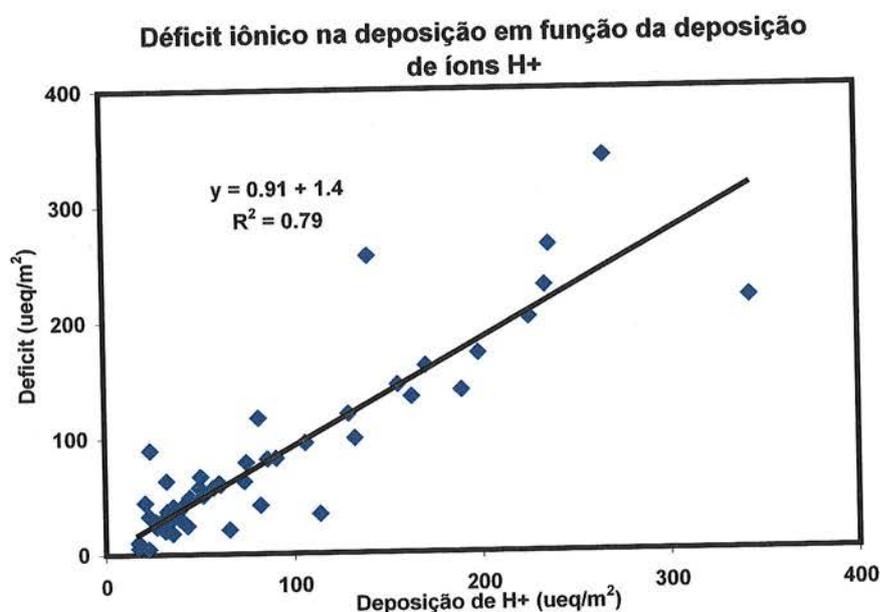


Figura 4.24: Relação linear entre déficit iônico na deposição (Σ cátions - Σ ânions) e a deposição de íons H^+ , observado na precipitação em Rondônia. A existência desta relação linear é um forte indício da presença de ácidos orgânicos na precipitação em Rondônia, como indica a 2ª componente principal identificada.

A 3ª componente principal apresentou altos valores de *loading* para K^+ , Cl^- , NO_3^- e H^+ , o que a caracteriza como antropogênica tanto pela presença de NO_3^- e H^+ , que sugere a presença de HNO_3 na precipitação, como pela relação linear entre K e Cl ($r = 0.94$, $p < 0.0005$), que demonstra a presença de KCl na precipitação (traçador de queima de biomassa (Yamasoe et al., 2000)). Uma vez que estamos tratando de medidas feitas durante a estação úmida, não há emissões de queimadas em larga escala. Porém, a presença de carvoarias na região é uma potencial fonte de traçadores de emissões de queimada nesta época do ano. Esta componente também foi observada na ACP de material particulado.

A 4ª componente apresentou altos valores de *loading* para SO_4^{2-} e H^+ , sugerindo a existência de um processo independente de formação de H_2SO_4 . Apesar de esta componente ser a de menor variabilidade, 39% da deposição de H^+ esteve associada a

esta componente. Considerando que foram observadas várias alterações na composição do material particulado de Rondônia com relação à Balbina, e que também se observa na composição da precipitação em Rondônia um impacto antropogênico, é de se esperar que esta componente seja devido a atividades antropogênicas, e não de origem natural.

A origem antropogênica da 4ª componente é reforçada pela análise dos resultados de contribuição percentual de cada componente para a deposição de cada íon, apresentada na Tabela 4.19. Pode-se observar que a 3ª e 4ª componentes foram responsáveis por 66% da deposição de H^+ , o que significa que o perfil da acidez da precipitação em Rondônia é dominado por ácidos fortes, e não ácidos orgânicos, uma característica de regiões preservadas. Não há relato na literatura específica sobre qualquer sítio remoto que tenha contribuições significativas de ácidos minerais, como HNO_3 e H_2SO_4 , e que não esteja associado de alguma forma com atividades antropogênicas. Desconsiderando a contribuição da 3ª e 4ª componentes, identificadas com atividades antropogênicas, os processos de acidez orgânica foram muito bem caracterizados pela 2ª componente principal, sendo que 78% da deposição de DOC esteve associada a esta componente.

	Marinho e biogênico	Acidez orgânica	Emissões antropogênicas	H_2SO_4	Deposição explicada (%)
H^+	6.1	28	27	39	88
Cl^-	27	12	29	32	91
NO_3^-	8.2	17	57	18	85
SO_4^{2-}	6.9	5.9	10	78	98
Ca^{2+}	49	27	1.1	23	88
Mg^{2+}	14	54	11	20	89
Na^+	45	15	26	14	95
K^+	25	10	38	27	82
DOC	8.2	78	12	2.8	93

Tabela 4.19: Contribuição percentual de cada componente principal para a deposição total de cada íon em Rondônia, durante a estação úmida.

4.2.2.2 Identificação de processos envolvidos na composição da precipitação na estação seca

Como mencionado previamente, a concentração iônica média da precipitação durante a estação seca foi muito mais elevada do que na estação úmida. Este aumento das concentrações (e também das taxas de deposição) é intrinsecamente ligado à grande quantidade de material particulado na atmosfera devido às emissões de queimadas. Considerando o período completo do experimento SMOCC, separamos este na análise das partículas de aerossol atmosférico (seção 4.1.2) em um 1º período, com maiores concentrações (“período seco”); um 2º período, com concentrações em níveis intermediários (“período de transição”); e um 3º e último período, com concentrações bastante reduzidas, comparáveis àquelas medidas em locais remotos (“período pré-chuvoso”).

Na Tabela 4.20 são apresentados valores de concentração média e taxa de deposição em cada um desses períodos, de modo a tornar clara a diferença na composição média da precipitação, de acordo com o impacto por emissões de queimadas. Nota-se que as concentrações iônicas médias do período seco foram as mais elevadas, com exceção dos íons CH_3COO^- , H^+ e MSA (ácido metano sulfônico). Com relação às taxas de deposição, apesar dos íons Cl^- , Na^+ , HCOO^- e NO_2^- apresentarem concentrações médias mais elevadas no período seco, a taxa de deposição destes íons no período de transição foi maior, devido ao maior volume de precipitação (105 mm) em comparação ao período pré-chuvoso (66 mm).

O pH médio foi maior no período seco, apesar das elevadas emissões de gases e partículas que caracterizaram o período. Isto foi consequência da capacidade tamponante elevada, devido às altas concentrações de NH_4^+ e Ca^{2+} . Já no período de transição, quando as concentrações de NH_4^+ e Ca^{2+} diminuíram (e consequentemente o efeito de tamponagem também), a concentração média de H^+ aumentou de 12.8 $\mu\text{eq/l}$ para 37.2 $\mu\text{eq/l}$ (pH = 4.89 e pH = 4.43, respectivamente). Esse forte efeito tamponante observado é consequência da intensa emissão direta de NH_3 pelas queimadas (Andreae e Merlett, 2001), que rapidamente é convertida para NH_4^+ quando em meio aquoso pela captura de um íon H^+ . Além disso, com a intensa ressuspensão de poeira de solo gerada pelas queimadas, grandes quantidades de CaCO_3 são lançadas à atmosfera. De qualquer forma,

a acidez livre total (ou seja, $[H^+] + [NH_4^+] + [Ca^{2+}]$) foi maior no período seco (81.2 $\mu\text{eq/l}$) do que no período de transição (60.5 $\mu\text{eq/l}$), o que está de acordo com o maior número de focos de queimada observado no primeiro período seco.

	12 set - 09 out		11 out - 31 out		02 nov - 10 nov	
	Período seco		Período de transição		Período pré-chuvoso	
	VWM	Deposição (66 mm)	VWM	Deposição (105 mm)	VWM	Deposição (34 mm)
H^+	12.8	850	37	3900	25.7	860
Na^+	15.7	1040	10.6	1120	4.5	150
NH_4^+	38	2480	16.2	1710	10.4	350
K^+	31	2030	6.6	690	1.81	61
Mg^{2+}	11.5	760	2.11	222	0.49	16.5
Ca^{2+}	31	2030	7.6	800	1.34	45
CH_3COO^-	7.8	520	11.3	1200	7.7	260
$HCOO^-$	6.8	450	6.3	670	0.137	4.6
MSA	0.44	29.2	0.90	95		
Cl^-	33	2180	23.3	2500	16.5	550
NO_2^-	2.18	144	2.13	225	1.16	39
Br^-	6.8	450	3.0	310	3.0	100
NO_3^-	38	2490	17.5	1840		
SO_4^{2-}	16.3	1080	9.8	1030	1.80	60
$C_2O_4^{2-}$	1.40	93	0.86	91	0.70	23.5
PO_4^{3-}	1.30	86	0.58	61	0.82	27.3
$C_6H_5O_7^{3-}$	0.30	19.7	0.0792	8.3	0.0228	0.76
HCO_3^-	2.26	149	0.166	17.4	0.245	8.2
DOC	470	31000	153	16100		
DIC	170	11200	12.0	1260	12.5	419

Tabela 4.20: Concentrações médias e taxas de deposição iônica em amostras de precipitação coletadas em Rondônia durante a estação seca. Os valores estão separados em períodos distintos de acordo com o impacto por emissões de queimadas ao longo do experimento SMOCC: período seco (altas concentrações de material particulado), período de transição (concentrações médias de material particulado) e período pré-chuvoso (concentrações baixas de material particulado). Entre parênteses, o volume de chuva em cada período.

A determinação das fontes de acidez pôde ser estimada através de uma regressão linear múltipla entre as taxas de deposição (por evento) dos ânions NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , $HCOO^-$ e CH_3COO^- , em função da taxa de deposição (por evento) da acidez livre (definida como $AL = [H^+] + [NH_4^+] + [Ca^{2+}]$). O resultado dessa regressão,

$$[AL] = (-55 \pm 49) + (2.0 \pm 0.5)[CH_3COO^-] + (1.1 \pm 0.8)[HCOO^-] + (0.3 \pm 0.3)[Cl^-] + (0.6 \pm 0.3)[NO_3^-] + (1.9 \pm 0.4)[SO_4^{2-}] \quad (\text{equação 4.2-1})$$

Vê-se que os coeficientes de HCOO^- e Cl^- são os menos significativos (valores da mesma ordem de grandeza que suas respectivas incertezas), o que indica que a contribuição destes íons foi muito variável ao longo do período de amostragem. Substituindo o valor médio da concentração de cada ânion na equação acima, se obtém o perfil aniônico da acidez. A Figura 4.25 mostra este resultado, onde pode-se observar que a parte majoritária da acidez (cerca de 61%) foi associada com ácidos acético e sulfúrico. Este perfil é diferente do observado na estação úmida, na qual 66% da acidez foi associada à acidez mineral (H_2SO_4 e HNO_3). Na estação seca, devido as grandes emissões diretas de ácido acético e fórmico pelas queimadas, a acidez orgânica apresentou maior importância (41%) do que na estação úmida (28%).



Figura 4.25: Contribuição percentual aniônica de ânions de ácidos minerais e orgânicos observada em amostras de precipitação coletadas em Rondônia durante a estação seca.

Com relação à contribuição de NO_3^- , apesar de no cálculo feito acima sua participação resultar em 20%, sua correlação com H^+ é baixa e pouco significativa ($r = 0.37$, $p < 0.1$), mas é alta com NH_4^+ ($r = 0.90$, $p < 0.001$). Esta correlação significativa de NO_3^- com NH_4^+ sugere a presença de NO_3NH_4 . O íon NO_3^- também apresentou correlação

alta com Ca^{2+} ($r = 0.95$, $p < 0.001$), Mg^{2+} ($r = 0.90$, $p < 0.001$), K^+ ($r = 0.88$, $p < 0.001$), DIC ($r = 0.92$, $p < 0.001$) e HCO_3^- ($r = 0.85$, $p < 0.001$), que são comumente associados à poeira de solo (Ca^{2+} , Mg^{2+} , DIC e HCO_3^-) e emissões de queimadas (K^+). É conhecido o fato de que NH_3 e NO_x são emitidos diretamente pelas queimadas (Andreae e Merlett, 2001), e que NO_3^- é um produto secundário da oxidação de NO_x . A correlação entre NO_3^- e os compostos de emissões de queimada e de solo indica que ambos os processos ocorrem simultaneamente, ou seja, ressuspensão e produção de NO_3^- , o que também explica a alta correlação entre NO_3^- e NH_4^+ .

Estas relações também são observadas quando se aplica análise de clusters à base de dados. O dendograma da Figura 4.26 apresenta o resultado desta análise, onde pode-se identificar um primeiro cluster que aglomera os íons Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e HCO_3^- , associados com ressuspensão de poeira de solo e emissões de queimadas. Os íons Na^+ e Cl^- aparecem próximos no dendograma, a despeito desses íons apresentarem uma relação bastante dispersa. No mesmo cluster, NO_3^- e NH_4^+ estão próximos e acompanhados de SO_4^{2-} e PO_4^{3-} , traçador de emissões biogênicas (Artaxo et al., 1988, 1990).

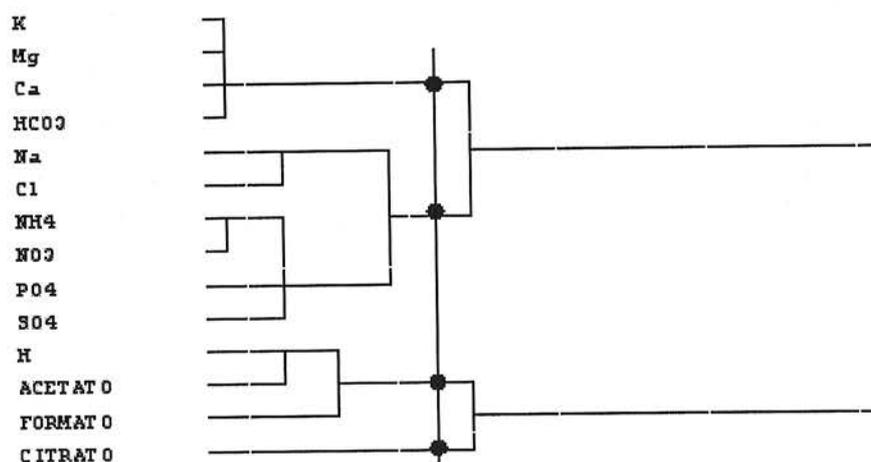


Figura 4.26: Dendograma resultante da aplicação de análise de clusters à base de dados de composição da precipitação em Rondônia durante a estação seca. A linha vertical assinala uma distância, arbitrariamente escolhida, na qual os grupos ("clusters") são aglutinados.

Esta associação do íon PO_4^{3-} com outros íons considerados traçadores de emissões de queimada é particularmente interessante. A maior parte das emissões diretas de P, na forma de partículas de aerossol, ocorrem na moda grossa. São raros os trabalhos que

reportem concentrações de P na moda fina (Andreae et al., 1998; Maenhaut et al., 1996; Swap et al., 1996), devido à dificuldade intrínseca a sua medida: o limite de detecção de P pelo método PIXE requer que o tempo de amostragem dos filtros seja longo, o que é inviável sob circunstâncias de grande impacto de emissões de queimadas. Neste trabalho, somente foi possível fazer uma estimativa da proporção de P na moda fina utilizando as amostras coletadas em Balbina, onde o tempo de amostragem foi suficientemente longo para permitir a medida de P na moda fina de maneira confiável. A detecção de quantidades significativamente altas de PO_4^{3-} na precipitação em Rondônia (a concentração média observada foi muito maior do que em Balbina), e que aparecem associadas com íons traçadores de emissões de queimadas, é uma indicação de que quantidades importantes de P estão sendo lançadas à atmosfera, e não foram detectadas por medidas com filtros devido às limitações analíticas. Esta hipótese é reforçada pela alta correlação entre PO_4^{3-} com NH_4^+ ($r = 0.85$, $p < 0.001$), com NO_3^- ($r = 0.78$, $p < 0.001$) e com SO_4^{2-} ($r = 0.78$, $p < 0.001$), traçadores de queima de biomassa. No capítulo 5 deste trabalho é feita a quantificação do montante de P que é exportado pela Amazônia devido ao transporte em larga de emissões de queimadas, e é discutido o possível impacto dessa exportação para o ecossistema amazônico.

4.2.3 Considerações finais sobre a composição da precipitação em na bacia amazônica.

A análise comparativa dos resultados de composição da precipitação em Balbina e em Rondônia permite observar importantes diferenças entre duas regiões muito diferentes da Amazônia, com relação ao impacto por atividades antropogênicas. Os resultados observados em Balbina, sítio representativo das condições naturais da Amazônia, caracterizam a composição natural da precipitação na Amazônia como levemente diluída, com concentrações iônicas baixas e pouca variação sazonal. Os processos responsáveis pela composição da precipitação estão associados principalmente a emissões biogênicas e transporte de aerossóis de longa distância. A precipitação apresentou um caráter levemente ácido, com participação significativa de ácidos orgânicos (principalmente ácido acético).

Os resultados em Rondônia apresentaram características diversas daquelas observadas em Balbina. Durante a estação úmida, ainda que as concentrações observadas tenham sido tão diluídas quanto as concentrações observadas em Balbina, os processos associados à atividades antropogênicas tiveram significativa importância na composição da precipitação. A acidez observada na precipitação, ao contrário do observado em Balbina, teve contribuição significativa de ácidos minerais (HNO_3 e H_2SO_4), e a acidez orgânica foi responsável por 28% da deposição de H^+ , uma proporção baixa quando comparada à contribuição de 52% em Balbina. Essas diferenças, correspondentes a influência de atividades antropogênicas sem considerar as queimadas, são mínimas em comparação com o impacto observado na estação seca. Durante a época de queimadas, uma grande alteração da composição da precipitação como um todo foi observada. A acidez livre média foi de $82 \mu\text{eq/l}$, o equivalente a um valor de $\text{pH} = 4.1$, muito menor do que observado na estação úmida ($\langle \text{pH} \rangle = 5.0$). As taxas de deposição também foram muito elevadas, sendo que a deposição observada no período amostrado na estação seca foi maior do que o observado na estação úmida, mesmo com um volume de precipitação muito menor. Todos estes fatos são consequência clara da grande quantidade de gases e partículas de aerossol emitidas por queimadas no período, o que gerou uma alteração profunda no perfil da composição da precipitação como um todo.

4.3 Medidas de propriedades físicas e químicas de partículas de aerossol relevantes na interação aerossol – nuvem

Nesta seção são apresentados os resultados das medidas de características higroscópicas das partículas de aerossol, relevantes para seu papel enquanto Núcleos de Condensação de Nuvens (NCN). Após uma discussão inicial sobre a representatividade do período pré-chuvoso enquanto referência de atmosfera não perturbada, a apresentação dos resultados é dividida entre medidas em larga escala, realizadas com aeronaves, e medidas realizadas em solo.

4.3.1 A flutuação do impacto de emissões de queimadas ao longo do experimento SMOCC

Devido as grandes diferenças de concentração de material particulado ao longo do experimento SMOCC, é natural considerar o último período, pré-chuvoso, como referência de atmosfera limpa para efeito de comparação com os períodos seco e de transição. Entretanto, como apontado na seção 4.1.2, na fase de transição entre estação seca e úmida em Rondônia (novembro de 2002), apesar da concentração de material particulado ser tão baixa quanto em Balbina, a distribuição de tamanho das partículas foi muito diferente. A Figura 4.12 mostra as medidas de distribuição de tamanho feitas com o MOUDI em Rondônia, no qual pode-se observar que moda fina e moda grossa tem contribuições similares para a massa do particulado. Este é um perfil muito diferente daquele observado em Balbina durante os experimentos CLAIRE 98 e CLAIRE 2001, apresentado na Figura 4.7, onde pode-se observar a predominância da moda grossa.

Sendo o objetivo deste estudo investigar as conseqüências da alteração de propriedades físicas e químicas das partículas de aerossol nos processos microfísicos em nuvens, a característica mais importante é a concentração numérica de partículas, devido à relação direta entre número de gotas ativadas dentro das nuvens e a quantidade de partículas, e não a concentração do material particulado. Em termos de comparação, em Rondônia no período de 01 – 14 de novembro de 2002, a concentração de partículas média foi de 2038 \#/cm^3 , enquanto no experimento CLAIRE 98 foi de 580 \#/cm^3 (Zhou et al., 2002), significativamente menores. Esta análise mostra que não podemos comparar os períodos entre si considerando o período pré-chuvoso como uma referência de condição não perturbada. De qualquer maneira, as diferenças foram enormes, e as propriedades higroscópicas foram bastante diferentes para cada período.

Para as medidas feitas com aeronaves, o padrão de condição não perturbada foi executar as medidas em locais distantes de plumas de queimadas. O vôo representativo dessa metodologia (na verdade, uma seqüência de vôos) foi feito entre 04 e 07 de outubro de 2002, no trajeto Ji-Paraná – Porto Velho – Rio Branco – Cruzeiro do Sul, sendo este último o referencial para condição natural, não perturbada. Em Cruzeiro do Sul, as concentrações de partículas de aerossóis foram da ordem de 200 \#/cm^3 .

4.3.2 Medidas de propriedades de nucleação de partículas de aerossol em larga escala no experimento SMOCC utilizando aeronaves.

Entre os dias 25 de setembro até 18 de outubro de 2002 foram realizados alguns vôos com a aeronave Bandeirante do INPE, não abrangendo, portanto, o período pré-chuvoso. As medidas realizadas incluem tanto perfis verticais quanto vôos comparando regiões distintas, com massas de ar diferentes com relação ao impacto por queimadas. Os perfis verticais foram feitos na reserva biológica Jarú (REBIO), sobre a cidade de Ji-Paraná e sobre o sítio de medidas, na fazenda Nossa Senhora (FNS). Além disso, foi feita uma seqüência de vôos no trajeto Ji-Paraná – Porto Velho – Rio Branco – Cruzeiro do Sul, cujo trajeto é esboçado na Figura 4.27. Nestes vôos puderam ser comparados tipos de partículas de aerossol de características completamente diferentes: desde massas de ar com altas concentrações de partículas de aerossol de origem pirogênica, em Rondônia, até massas de ar muito limpas, na região que vai de Rio Branco até Cruzeiro do Sul. Estes vôos (de perfis horizontais) foram feitos entre 04 e 07 de outubro, quando as medidas em solo em Rondônia (FNS) estavam no final do período seco (11/set – 08/out).

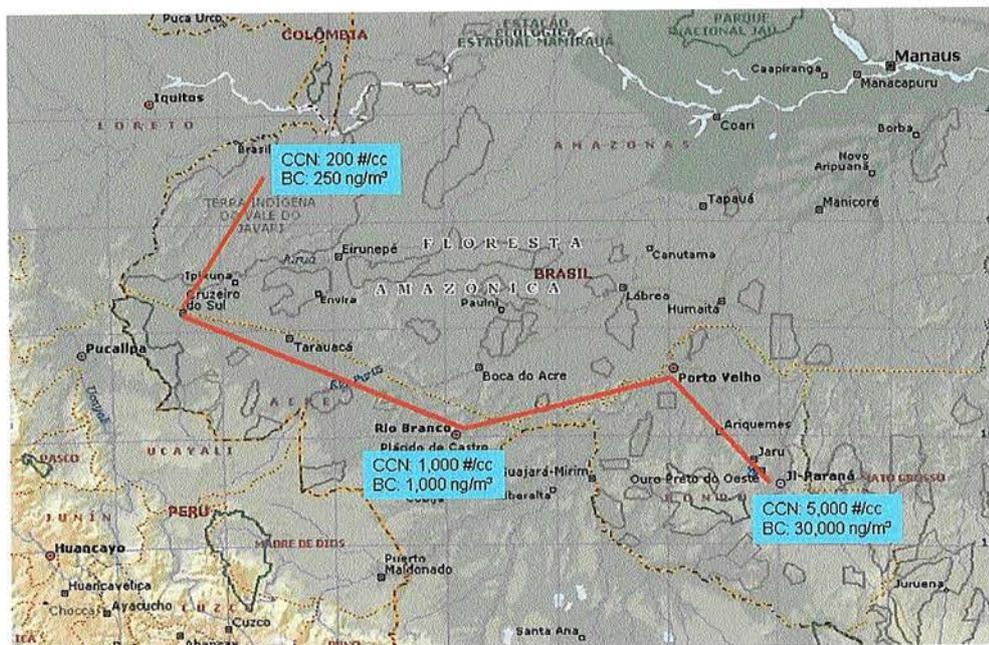


Figura 4.27: Trajeto dos vôos entre Ji-Paraná e Cruzeiro do Sul, realizados entre 04 e 07 de outubro no final do período seco. Em destaque, os valores típicos de concentração de Núcleos de Condensação de Nuvens (assinalados pela sigla CCN) e de black carbon nessas localidades.

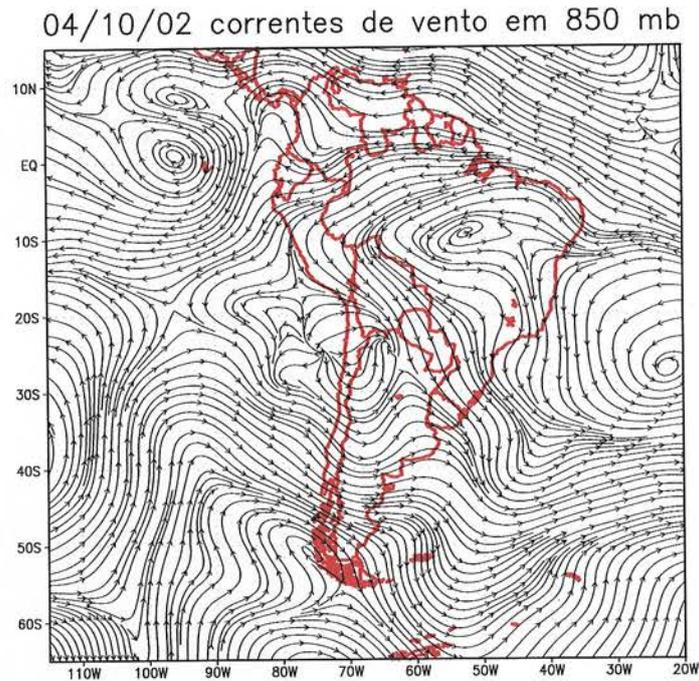


Figura 4.29: Campos de trajetórias de vento em altura de 850 mb em 4 de outubro de 2002, quando um padrão anti-ciclônico se estabeleceu no Brasil Central. Resultados provenientes de reanálise do NCEP.

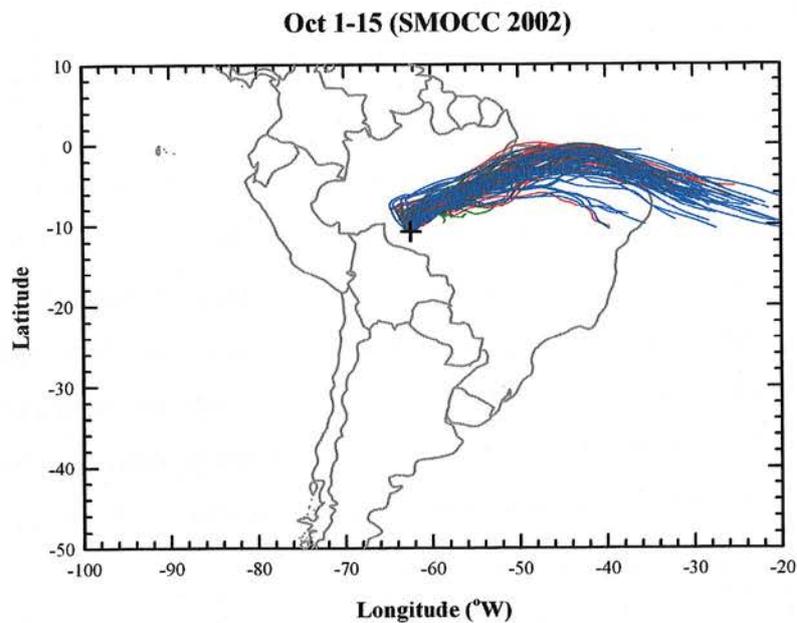


Figura 4.30: Análise de retrotrajetórias das massas de ar que chegaram até a Fazenda Nossa Senhora na primeira quinzena de outubro de 2002, oriundas de regiões não impactadas por emissões de queimadas. Trajetórias geradas a partir do modelo Hysplit (NOAA, 2005).

A Figura 4.30 apresenta análise das trajetórias das massas de ar que chegaram ao sítio de medidas nesta época (modelo Hysplit), onde pode-se observar que elas são provenientes de regiões sem incidência significativa de queimadas. Isso permite-nos concluir que as propriedades das partículas de aerossol medidas em Rondônia foram predominantemente resultado de emissões de queimadas locais e regionais.

As Figuras 4.31a e 4.32b apresentam medidas do perfil vertical de concentração de partículas sobre a Reserva Biológica (REBIO) Jarú, em Rondônia, e sobre Cruzeiro do Sul, em datas próximas. As concentrações são muito maiores no perfil feito na REBIO do que em Cruzeiro do Sul, sendo que os valores máximos foram observados na altura da camada de mistura (até 1500 m), sofrendo então uma queda significativa para a camada de convecção e aumentando novamente em altitudes mais elevadas. Esse aumento é devido injeção de grandes quantidades de partículas na alta troposfera através de nuvens, que servem assim como veículo para estas partículas saírem da camada de mistura e irem para regiões mais altas.

As propriedades de nucleação dessas partículas se mostraram bastante diferentes. A Figura 4.32 mostra a razão NCN/NP (onde NP representa a concentração total de partículas de aerossol) para massas de ar na camada de mistura e acima dessa, em um perfil vertical feito sobre o sítio de medidas da Fazenda Nossa Senhora. As partículas de aerossol da camada convectiva de nuvens se mostraram mais eficientes como NCN do que as da camada de mistura, e para alguns valores de supersaturação essa eficiência chegou a ser três vezes maior. Uma possível explicação para essa diferença pode ser atribuída a processamento de partículas dentro de nuvens, no qual material solúvel é adicionado a partícula a partir de reações químicas que são favorecidas em fase aquosa (principalmente absorção de gases).

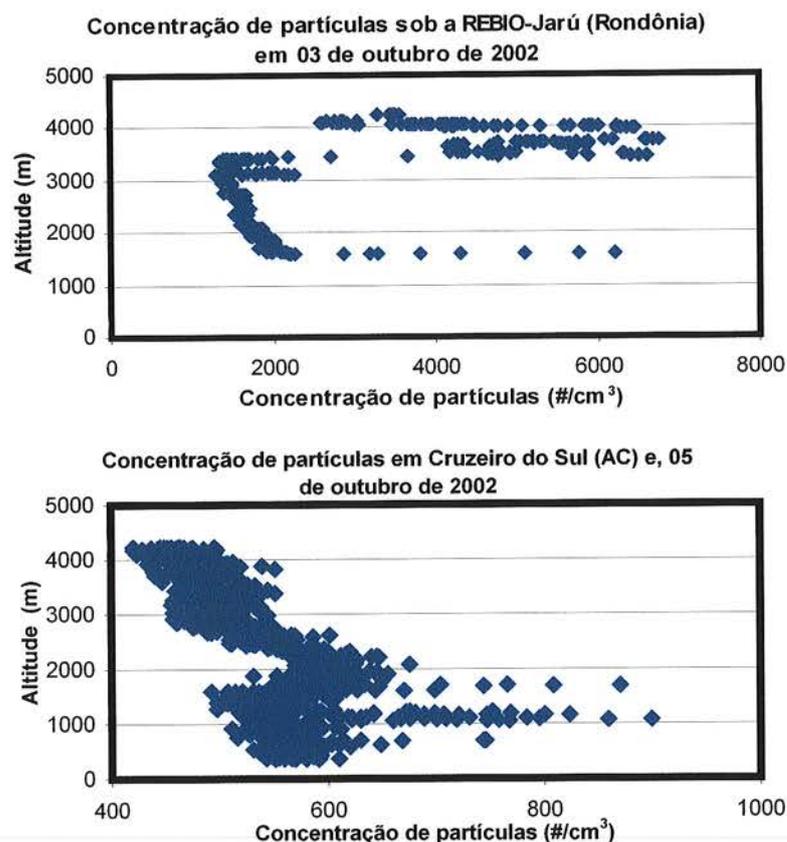


Figura 4.31: Medidas do perfil vertical da concentração de partículas de aerossol, realizadas com um CPC, sob a REBIO-Jarú (acima) e sobre Cruzeiro do Sul (abaixo), realizadas nos dias 03 e 05 de outubro de 2002, respectivamente.

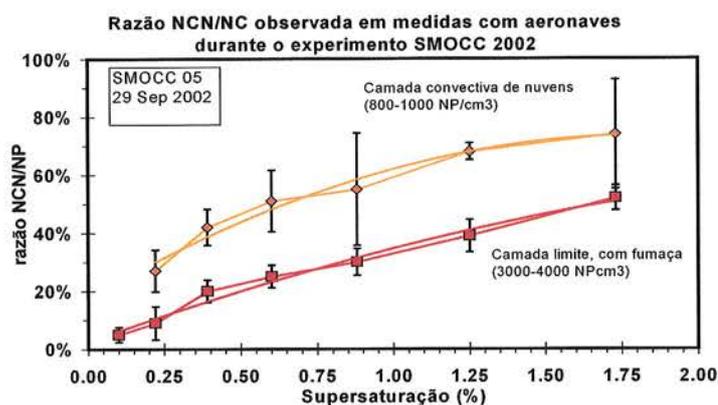


Figura 4.32: Perfil vertical de razão NCN/NC em função da supersaturação em Ji-Paraná. As partículas da camada convectiva (medidas externamente às nuvens) se mostraram mais eficientes como NCN possivelmente, devido a histórico prévio dentro de nuvens. Partículas que passam pelo interior de nuvens que não precipitam sofrem acréscimo de material solúvel por absorção de gases, processo eficiente em ambiente aquoso, o que aumenta sua eficiência como NCN.

Este mesmo resultado também foi obtido no vôo entre Porto Velho e Rio Branco. A Figura 4.33 mostra o resultado de medidas de razão NCN/NP em diferentes condições de concentrações de partículas (o que está diretamente associado à influência por emissões de queimadas), e pode-se observar que as diferenças foram significativas, e que nas medidas realizadas em situações de maior concentração, de plumas de queimada fresca, as partículas de aerossol se mostraram menos eficientes como NCN.

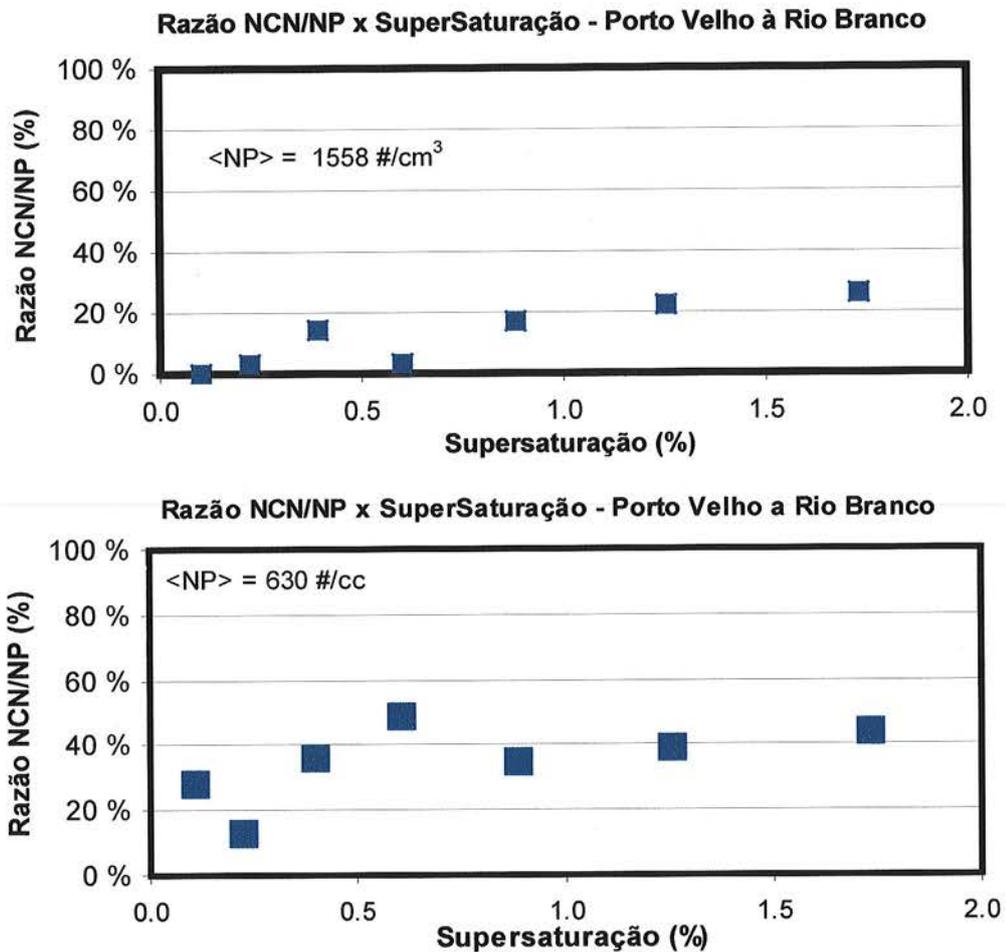


Figura 4.33: Relação entre a razão NCN/NP e supersaturação medida durante vôo de Porto Velho a Rio Branco. Em destaque, a concentração total de partículas, medida com CPC. Notar que sob condições de menor concentração de partículas a eficiência para formar NCN é maior. A grande variabilidade das medidas é devido ao tempo de medida da câmara de NCN (da ordem de alguns minutos), o que ocasiona a variabilidade das amostras coletadas devido a alta velocidade do avião.

Essas diferentes propriedades de nucleação das partículas de aerossol estão ligadas ao seu histórico prévio. Partículas frescas de emissões de queimada são, de

maneira geral, hidrofóbicas. Conforme envelhecem, sofrem vários tipos de processos que alteram sua fração solúvel, aumentando sua eficiência como NCN. Um processo importante é o que ocorre dentro de nuvens, razão pela qual as partículas da camada convectiva de nuvens são mais higroscópicas. Dentro do ambiente aquoso da gota de nuvem, gases que não tem pressão de vapor suficiente para uma nucleação homogênea são absorvidos por condensação. Quando a gota evapora (o que ocorre continuamente), a composição final da partícula é muito diferente daquela do NCN original. Dessa forma, massa é adicionada às partículas, sem alterar sua concentração numérica. As partículas, além de passarem por um incremento de material solúvel, também aumentam seu diâmetro, facilitando sua ativação em valores de supersaturação menores (Hobbs, 1991).

Essa diferença nas propriedades de nucleação pode ser observada na Figura 4.34, onde pode-se ver, pela alteração brusca na concentração numérica e da fração NCN/NP, o momento em que a aeronave penetrou em uma pluma de queimada fresca no trecho Porto Velho – Rio Branco. A aeronave decolou às 18 horas (GMT) de Porto Velho e, a partir de 19 horas, a aeronave adentrou em uma pluma. Neste instante, nota-se um abrupto aumento na concentração de partículas, acompanhado por um aumento na concentração de NCN de supersaturação = 1.2%, e uma queda nos NCN de supersaturação = 0.22%. Isso é devido à emissão ser predominantemente na moda fina, o que exclui os NCN (supersaturação = 0.22%) que necessitam de diâmetros de ativação maiores (vide seção 4.3.3). Medidas simultâneas feitas com DMPS na aeronave mostraram que a faixa de tamanho das partículas que mais sofreu incremento de concentração quando a aeronave penetrou na pluma foram as partículas de aerossol com diâmetros entre 50 e 200 nm, conforme apresentado na Figura 4.35.

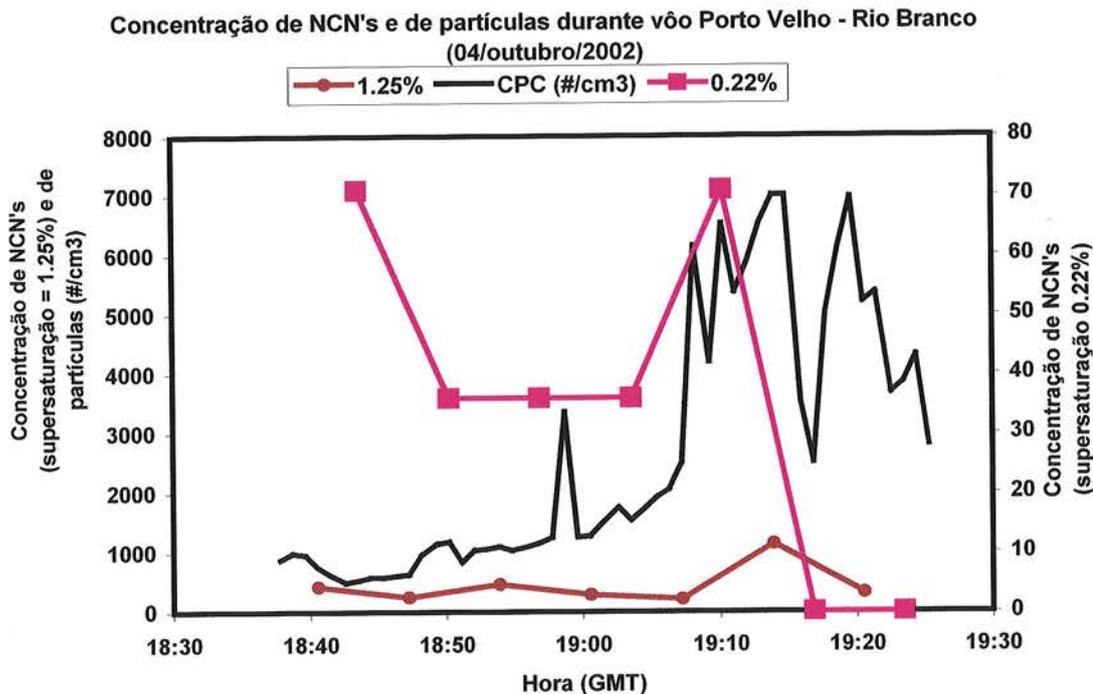


Figura 4.34: Concentração de partículas e eficiência de NCN ao longo do vôo Porto Velho – Rio Branco, em 04 de outubro. Note a grande queda na eficiência de NCN quando da entrada em uma pluma as 19:06.

Distribuição de tamanho de partículas – vôo entre Porto Velho a Rio Branco

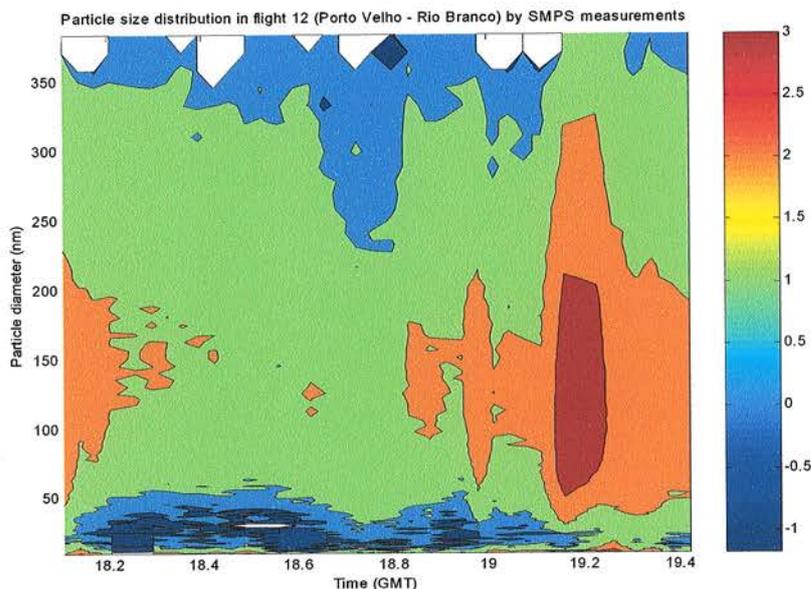


Figura 4.35: Distribuição de tamanho de aerossóis medida com DMPS durante vôo entre Porto Velho e Rio Branco (04 de outubro). A escala colorida indica o logaritmo da concentração. Notar a entrada em pluma de queimadas a partir das 19 horas (GMT).

4.3.3 Medidas de propriedades higroscópicas e de nucleação de partículas de aerossol medidas em solo.

Nesta seção são apresentados os resultados de medidas de propriedades de nucleação das partículas de aerossol realizadas em solo. Os resultados são apresentados em 4 subseções. Na 1ª subseção são apresentados os resultados de medidas da fração de volume solúvel das partículas, onde é mostrado que existem dois tipos básicos de partículas: hidrofóbicas e higroscópicas

Os resultados de medidas da fração solúvel das partículas são utilizados na 2ª subseção para o cálculo do diâmetro seco de ativação das partículas de aerossol e, a partir destes valores, construir o modelo prognóstico de concentração de NCN descrito na seção 2.3. A 3ª subseção é dedicada à validação do modelo.

Na 4ª subseção os resultados do modelo prognóstico são utilizados para investigar as propriedades de nucleação das partículas de aerossol, onde discute-se as diferenças nessas propriedades nos três sub-períodos do experimento SMOCC (seco, transição e chuvoso)

4.3.3.1 Medidas da fração solúvel das partículas de aerossol

A medida da fração solúvel (ϵ_{SA}) das partículas de aerossol foi obtida a partir da aplicação da equação (2.12) às medidas de fator de crescimento (FC), fornecido pelo H-TDMA. As medidas de higroscopicidade das partículas resultaram em uma distribuição bi-modal, com partículas pouco higroscópicas (que serão referidas no texto como “hidrofóbicas”), com fator de crescimento baixo (~ 1.05), e partículas moderadamente higroscópicas (que serão referidas no texto simplesmente como “higroscópicas”), com fator de crescimento médio (FC ~ 1.25). Esse modelo, no qual considerou-se que as partículas de aerossol são pertencentes a um desses dois tipo, mostrou-se válido durante todo o período do experimento SMOCC. O que mudou, de acordo com a intensidade das queimadas, foi a proporção relativa que cada tipo de partícula contribuiu para a população de partículas como um todo.

Deve-se ressaltar que a fração solúvel calculada não é a fração solúvel real da partícula, uma vez que esta foi calculada como a fração solúvel equivalente de sulfato de amônia (vide seção 2.3). Ela representa, do ponto de vista químico, a fração solúvel de sulfato de amônia que seria necessária para liberar a mesma quantia de íons, de modo à partícula ter o mesmo FC. A fração solúvel real é muito mais complexa de ser estimada, uma vez que grande parte da composição das partículas de aerossol de emissões queimadas é de compostos orgânicos de uma miríade de espécies químicas, com diferentes massas atômicas e números de oxidação.

Nas Figura 4.36 e 4.37 é apresentada a série temporal de fração solúvel das partículas de aerossol de diâmetros (secos) de 50 nm, 110 nm, 165 nm e 265 nm, com resolução temporal de 40 minutos. A variabilidade das medidas é alta, e a análise de tendências se torna mais clara ao analisar as médias móveis de 50 medidas, o que corresponde a aproximadamente 33 horas.

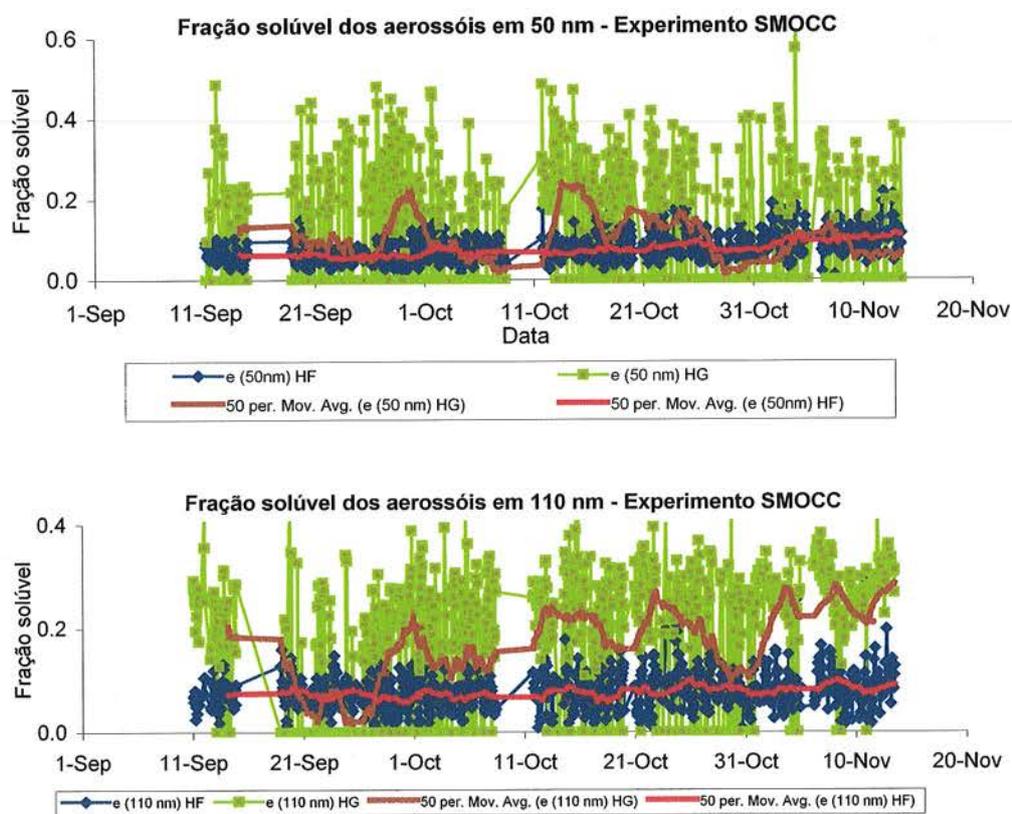


Figura 4.36: série temporal de ϵ_{SA} de partículas de aerossol de diâmetro seco de 50 nm e 110 nm. Em azul, a moda hidrofóbica (HF) e, em verde, a moda higroscópica (HG). Também é mostrada média móvel para intervalo de tempo da ordem de 33 horas.

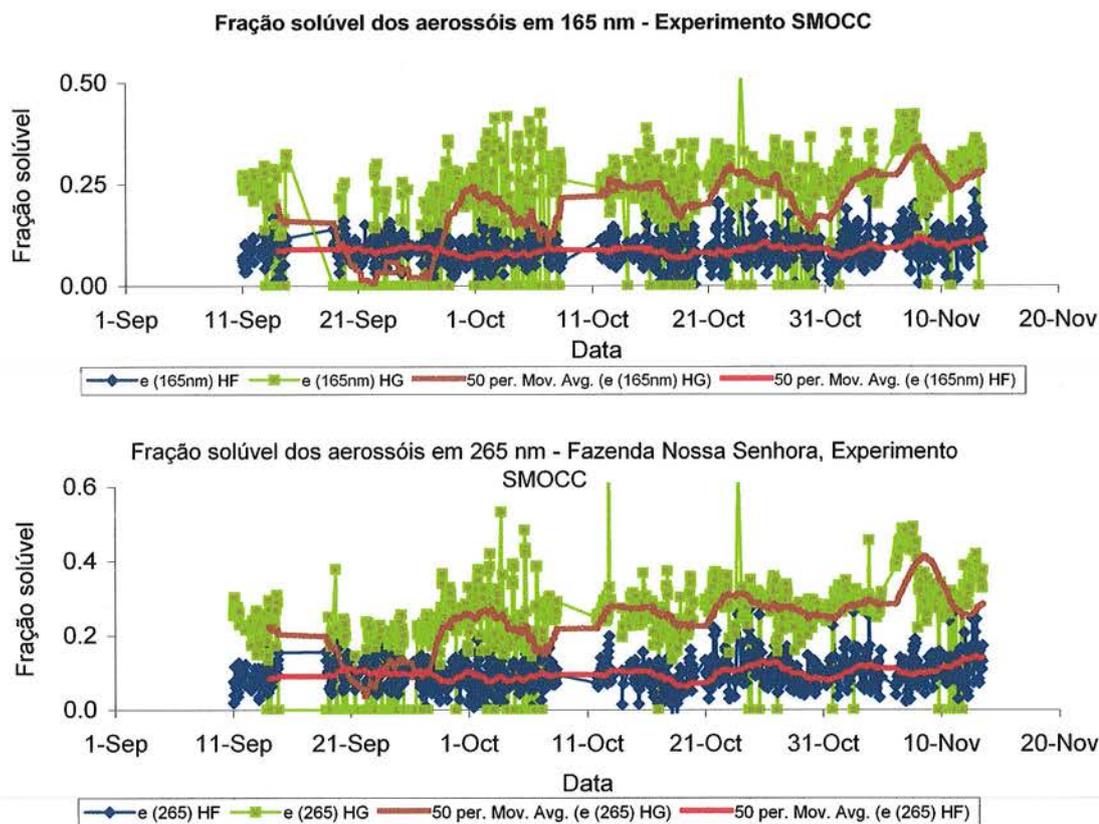


Figura 4.37: série temporal de ϵ_{SA} de partículas de aerossol de diâmetro seco de 165 nm e 265 nm. Em azul, a moda hidrofóbica (HF) e, em verde, a moda higroscópica (HG). Também é mostrada média móvel para intervalo de tempo da ordem de 33 horas.

Observa-se que a moda hidrofóbica (HF) se mostrou estável, com fração solúvel aproximadamente constante, da ordem 0.05 – 0.10. Por outro lado, a moda higroscópica (HG) em várias situações não chegou sequer a ser detectada. Nos gráficos, esses pontos são representados pelas medidas que apontam ϵ_{SA} nulo. Esse fenômeno foi mais freqüente para as partículas menores, onde estão concentradas as emissões primárias de partículas de emissões de queimadas, e bem menor nas partículas de diâmetro de 265 nm. As alterações em ϵ_{SA} da moda HG, vista na média móvel (linhas sólidas), não deve ser interpretada, portanto, como uma diminuição real da fração solúvel individual das partículas (propriedade intrínseca da partícula portanto), mas sim como uma medida da freqüência com que as partículas da HG foram detectadas, uma vez que a média móvel engloba as medidas em que a moda HG não foi, sequer, observada.

As variações da média móvel de ϵ_{SA} estiveram fortemente associadas com a concentração de partículas. A Figura 4.38 mostra as médias móveis de ϵ_{SA} junto com as medidas de concentração total de particulado total, medidas com o CPC. Nota-se que o padrão de ϵ_{SA} é quase uma função espelho da concentração numérica. Além disso, a variação foi muito maior nas partículas de 110 nm e 165 nm, e muito menor nas partículas de 265 nm. Isso sugere que o aumento de emissões de partículas ocorreu pela emissão direta de queimadas, e preferencialmente, em torno desses valores de diâmetro.

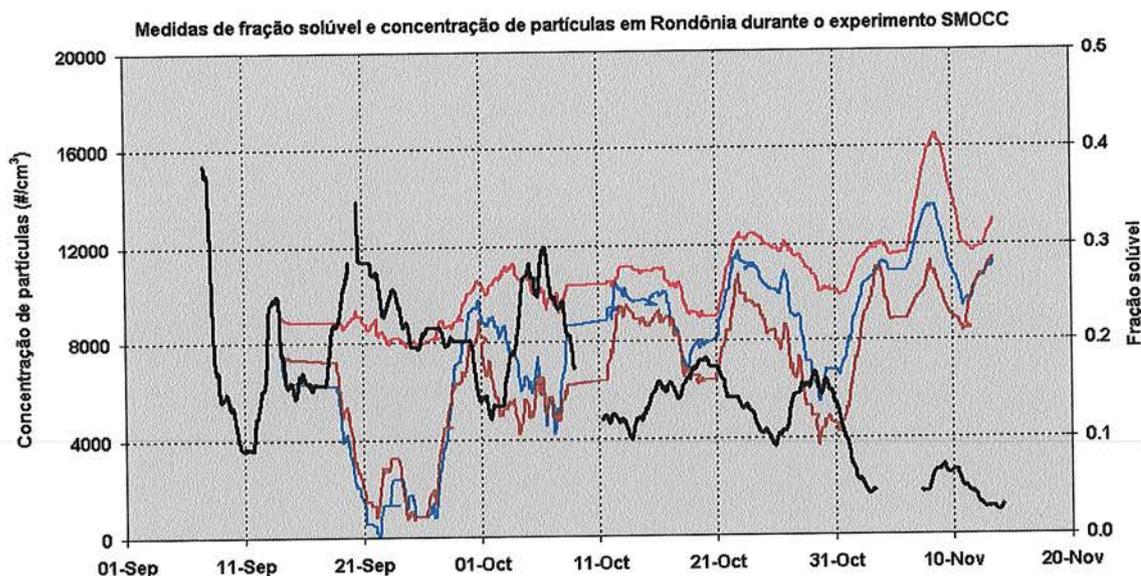


Figura 4.38: Valores de concentração e médias móveis (1 dia) para concentração total de partículas (curva em preto) e ϵ_{SA} de partículas de aerossol com diâmetros secos de 110 nm (curva azul), 165 nm (curva marrom) e 265 nm (vermelho).

Para testar esta hipótese foi feita uma análise de clusters de modo a investigar, no conjunto das partículas de aerossol, quais classes de diâmetros de partículas foram mais sensíveis ao crescimento da concentração total de partículas de aerossol. Para isso foram utilizadas as medidas de distribuição de tamanho obtidas com o DMPS, e a concentração total de partículas de aerossol foi considerada como a integral da distribuição de tamanho, fornecida pelo DMPS, para partículas com diâmetro maior que 10 nm. A análise considerou apenas valores normalizados (Z scores, média zero e desvio padrão unitário). A Figura 4.39 apresenta o dendograma resultante desta análise, onde pode-se observar a existência de três classes intervalos de tamanho. A concentração total (SOMA) se mostrou associada ao cluster de partículas entre 63 nm e 158 nm. As partículas maiores,

entre 184 nm e 398 nm constituíram um cluster a parte, distante deste e, as partículas da moda de Aitken (apenas $d < 60$ nm) mostraram-se muito pouco relacionados aos eventos de aumento de particulado total, numa alusão a processos independentes de formação de novas partículas como, por exemplo, em eventos de nucleação.

Em resumo, de acordo com essa análise, partículas emitidas por queimadas são predominantemente hidrofóbicas, e preponderantemente entre 60 e 160 nm. Esta conclusão está em acordo com o que se observou no vôo entre Porto Velho e Rio Branco, quando a aeronave entrou em uma pluma de emissões de queimada, e que o grande aumento de concentração partículas ocorreu no intervalo entre 50 e 200 nm. Esse comportamento também explica a razão pela qual o valor de a média móvel de ϵ_{SA} para partículas de 110 nm e 165 nm, ter se mostrado mais sensível à concentração total de partículas, ao contrário das partículas de 265 nm

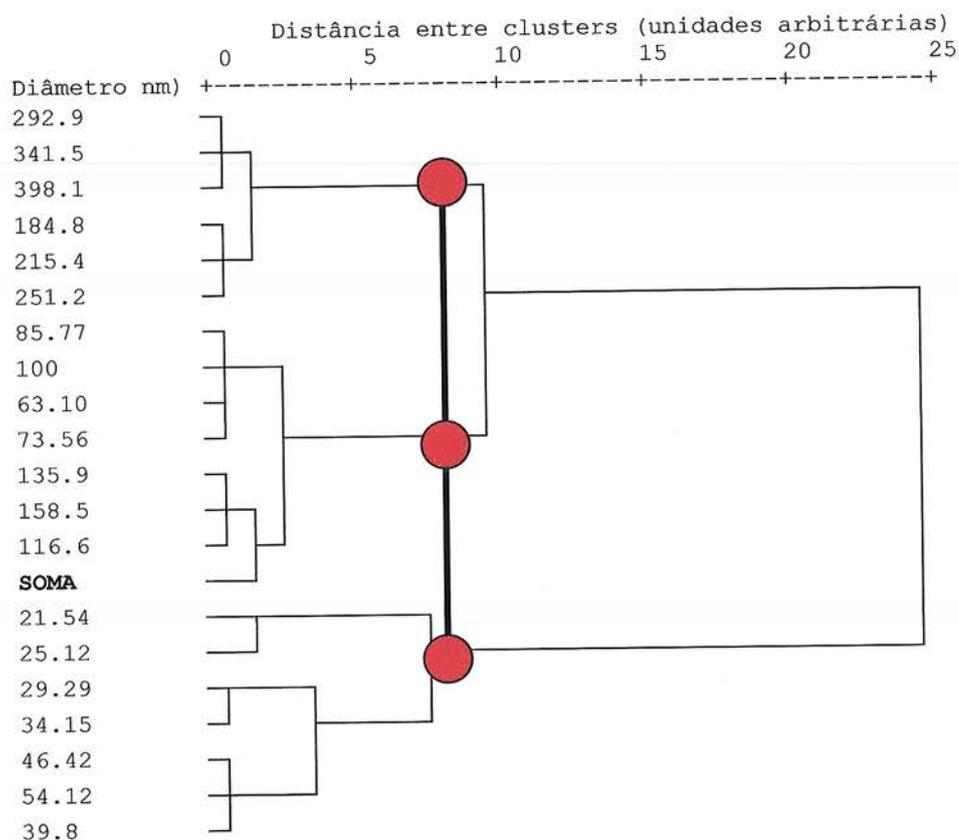


Figura 4.39: Dendrograma resultante de análise de cluster, onde foram discriminadas as classes de diâmetro e a concentração total de partículas. Nota-se que as partículas entre 63 e 158 nm são as mais afetadas quando a SOMA total de partículas é alterada, sugerindo ser este o intervalo de diâmetro em que ocorre a maior parte das emissões de queimadas.

4.3.3.2 Cálculo de diâmetro seco de ativação de partículas de aerossol

A partir dos valores médios das medidas de ϵ_{SA} , apresentados na seção prévia, foi possível calcular o diâmetro seco de ativação das partículas em cada moda (vide seção 2.2). Os resultados são mostrados na Tabela 4.21 (junto com o diâmetro de ativação úmido da gotícula na supersaturação crítica, para efeito de comparação) e na Figura 4.40.

SS (%)	Diâmetro seco de ativação (nm)		Diâmetro de ativação úmido (μm)	
	Moda hidrofóbica ($\epsilon_{SA}=0.085$)	Moda higroscópica ($\epsilon_{SA}=0.26$)	Moda hidrofóbica	Moda higroscópica
0.10	267	184	3.5	2.0
0.23	153	105	1.5	0.87
0.30	128	88	1.2	0.67
0.39	108	74	0.91	0.52
0.51	90	62	0.69	0.40
0.60	81	56	0.59	0.34
0.86	64	44	0.42	0.24
1.00	57	40	0.35	0.21
1.20	51	35	0.30	0.17

Tabela 4.21: Diâmetros seco de ativação em função da supersaturação calculado para partículas de aerossol das modas HF e HG. Foram utilizados os valores médios de ϵ_{SA} assinalados na Tabela. Partículas com maior fração solúvel apresentaram diâmetro seco de ativação maior quando comparadas com partículas hidrofóbicas na mesma supersaturação. Também é mostrado o diâmetro que a partícula assume no momento da ativação, incluindo água líquida.

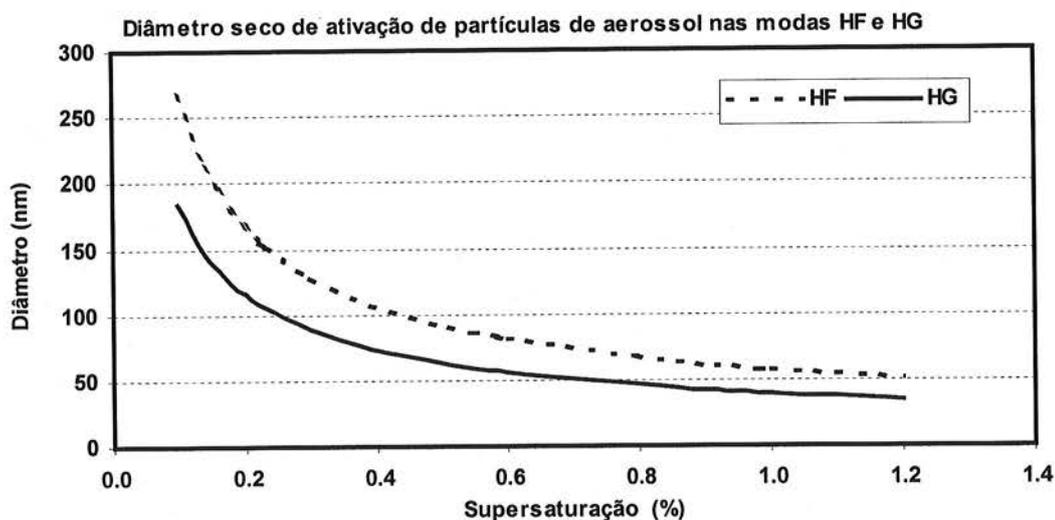


Figura 4.40: Diâmetro seco de ativação de partículas de aerossol em função da supersaturação, para partículas das modas HF e HG. O diâmetro seco de ativação é uma variável que sofre grande alteração em valores de supersaturação baixos (<0.2%).

A análise da Figura 4.41 mostra que o diâmetro seco de ativação da partícula é uma grandeza sensível a pequenas variações na supersaturação, quando o ambiente está em condições de supersaturação abaixo de 0.2%, o que torna a supersaturação um parâmetro crítico na determinação do número de gotas ativadas dentro da nuvem.

4.3.3.3 A validação do modelo de prognóstico de concentração de NCN

A concentração de NCN foi calculada a partir da integração da distribuição de tamanho das partículas de aerossol, utilizando como limite inferior o diâmetro seco de ativação de cada moda, ponderando para a contribuição percentual média de cada moda apresentada na Tabela 4.22. Para validar este modelo, foi feita comparação entre as medidas feitas em solo com a câmara de NCN e os valores calculados. Entretanto, devido à câmara de NCN ter sido utilizada nas medidas com aeronave no início do experimento SMOCC, suas medidas em solo só iniciaram-se a partir de 25 de outubro. A comparação, portanto, foi feita neste período, que se iniciou em 25 de outubro e foi até o final do experimento, em 14 de novembro abrangendo, portanto, os períodos de transição e chuvoso.

Período	Proporção do aerossol		Diâmetros seco de ativação (nm) (SS = 0.23/0.66%)	
	Moda HF	Moda HG	Moda HF	Moda HG
Seco	0.88	0.12		
Transição	0.60	0.40	153/76	105/52
Pré - Chuvoso	0.35	0.65		

Tabela 4.22: Proporção percentual de cada moda para a concentração de partículas e diâmetro seco de ativação das partículas de aerossol das modas hidrofóbica (HF) e higroscópica (HG) observadas em Rondônia.

A comparação entre concentrações medidas e prognósticas é boa. A Figura 4.41 mostra gráfico de dispersão entre resultados modelados e medidos (supersaturação = 0.66%, médias diárias), com relação linear clara e correlação significativa ($r = 0.99$, $p < 0.001$).

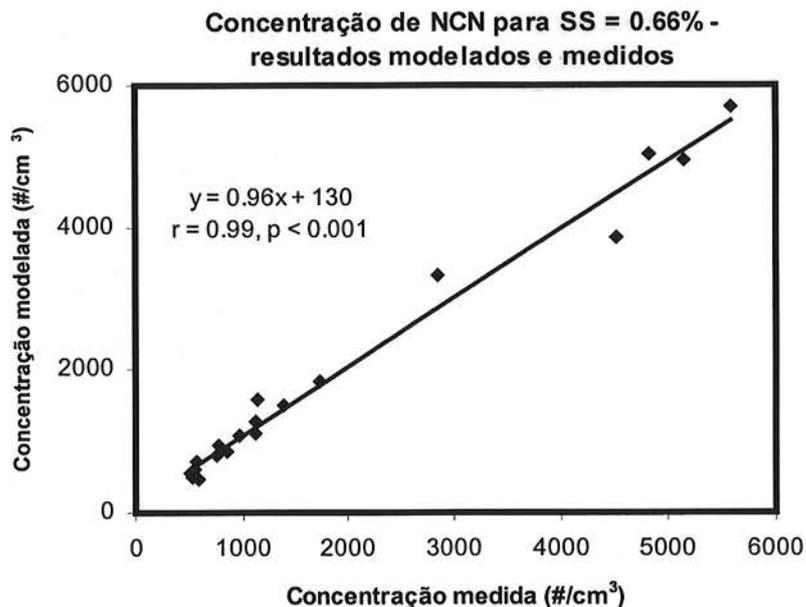


Figura 4.41: Comparação entre resultados prognósticos e experimentais da concentração de NCN, (SS = 0.66%, médias diárias). A relação linear e a alta correlação obtida mostram que o modelo prognóstico é confiável, o que permite a extrapolação para o período todo do experimento SMOCC.

A Figura 4.42 mostra a série temporal dos valores medidos e calculados para valores de supersaturação 0.23% e 0.66%. As discrepâncias observadas foram maiores para supersaturação = 0.23%, justamente devido alta sensibilidade do diâmetro seco de ativação em valores de supersaturação baixos, e também pela maior incerteza experimental na medida de concentração de NCN em valores baixos de supersaturação. Além disso, como foram consideradas as condições médias de cada período, o modelo não contabiliza corretamente mudanças bruscas nas massas de ar. Mesmo com essas fontes de erro, a concordância entre as duas curvas pôde ser considerada boa.

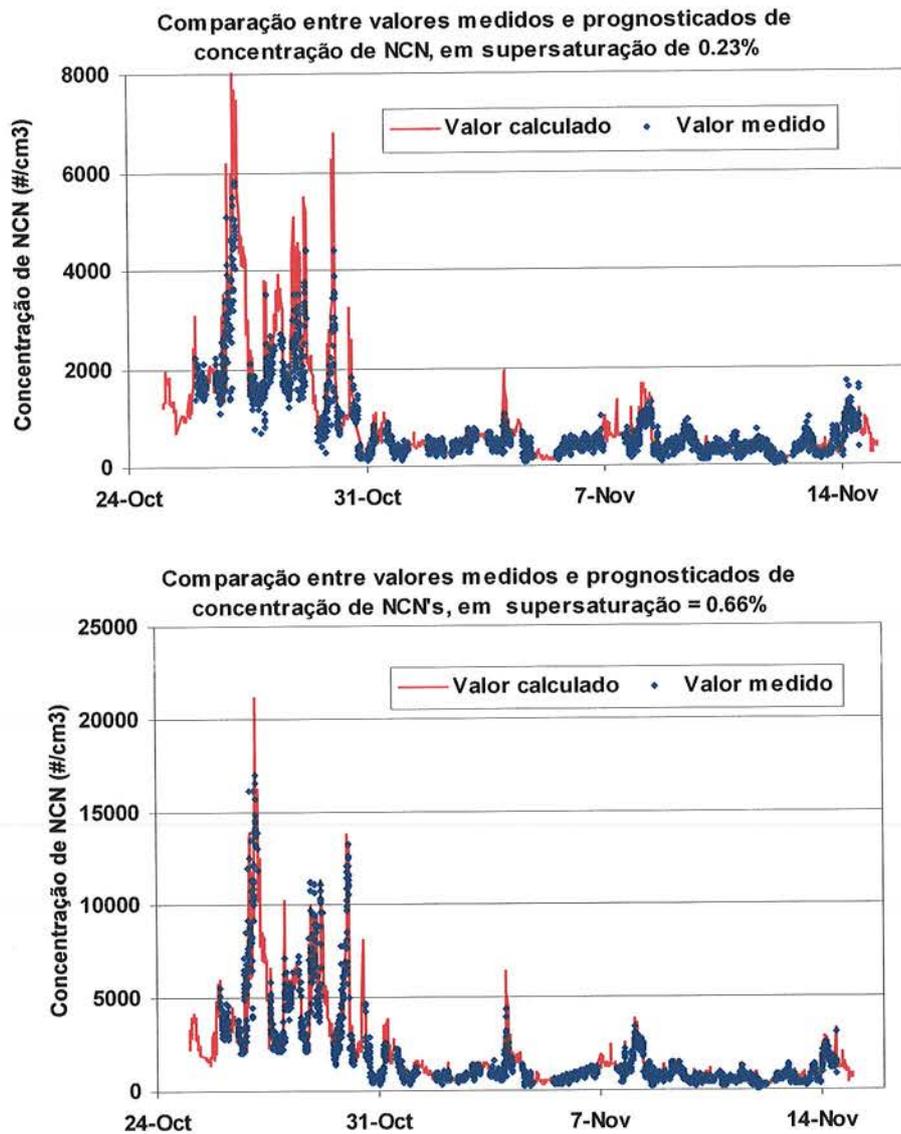


Figura 4.42: Série temporal de concentra o de NCN medida em solo (pontos azuis) e calculada (linhas vermelhas), para valores de supersatura o 0.23% (acima) e 0.66% (abaixo), mostrando que o modelo prognóstico forneceu resultados confiáveis para o período.

4.3.3.4 O modelo de prognóstico de NCN aplicado ao estudo das propriedades de nucleação das partículas de aerossol.

Considerando validada a técnica de prognóstico do número de NCN, esta ferramenta foi utilizada para inferir o comportamento das partículas de aerossol com relação as suas propriedades de nucleação, em cada período do experimento SMOCC (seco, transição e chuvoso).

Em valores baixos ($<0.20\%$) a supersaturação foi o fator dominante na determinação do número de gotas ativadas. A Figura 4.43 mostra, para supersaturação entre 0.05 e 0.20%, o número de gotas ativadas. Pode-se observar que as concentrações mudam cerca de uma ordem de grandeza. Isso se deve ao fato de que, com o aumento da supersaturação, o diâmetro seco de ativação desloca-se para diâmetros menores, incluindo dessa forma as partículas de aerossol com diâmetros entre 50 e 160 nm, que são as mais abundantes em condições de altas concentrações de partículas. Nessas condições, pequenas variações podem definir se partículas será ativada, ou se será simplesmente um partículas de aerossol intersticial, que absorve vapor, mas não é ativada.

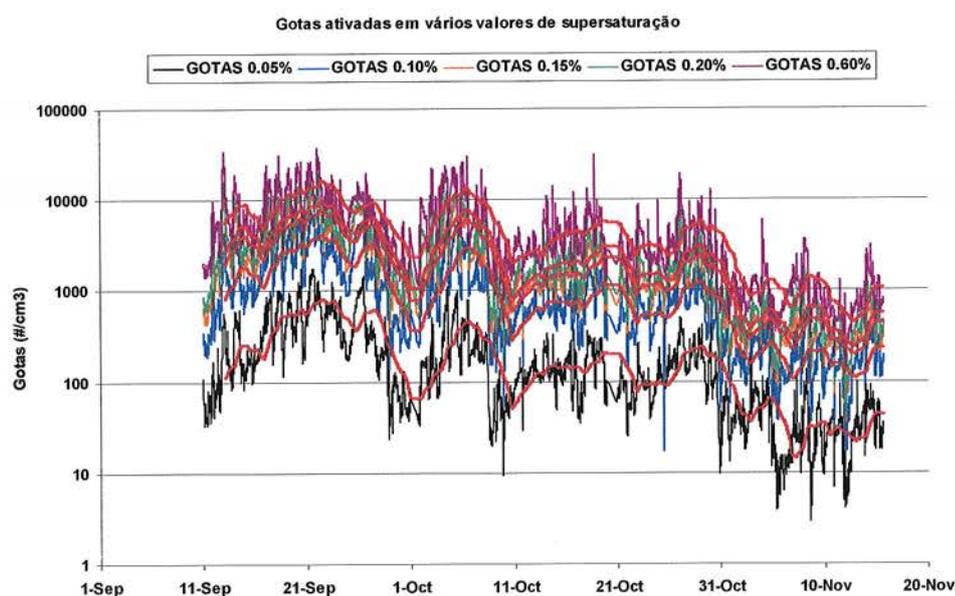


Figura 4.43: Valores prognósticos do número de gotas ativadas durante o experimento SMOCC, em baixos valores de supersaturação. Em vermelho, destaca-se médias móveis. Entre $SS = 0.05\%$ e $SS = 0.60\%$ esse valor pode mudar mais de uma ordem de grandeza.

Observando-se os valores de diâmetro seco de ativação na Tabela 4.21, vê-se que as partículas de aerossol hidrofóbicas (a maior parte em queimadas frescas) tem diâmetro seco de ativação de 267 nm (SS = 0.10%) e 153 nm (SS = 0.23%). Isso pode significar que, em nuvens estratiformes, cujas velocidades de ascensão vertical das parcelas é baixa, muitas partículas podem estar, simplesmente, sendo excluídas do processo de ativação, devido ao baixo valor máximo de supersaturação, induzido por velocidades verticais baixas.

De fato, considerando tanto a moda HF como a moda HG, a participação de cada uma na concentração total de NCN alterou-se sensivelmente em cada período do experimento. A Figura 4.44 mostra médias diárias, em diferentes valores de supersaturação, do número de gotas ativadas em cada período, por moda. Inicialmente, no período seco, as partículas hidrofóbicas dominaram amplamente. Um equilíbrio ocorreu durante o período de transição e, já no período pré-chuvoso, as partículas higroscópicas são predominantes. Pode-se notar que essa alteração na distribuição relativa mostrou-se correlacionada as grandes alterações, em cada período, das emissões de partículas hidrofóbicas de queimadas. Observa-se também que apesar do número de partículas higroscópicas ter oscilado muito no período de medidas, essa flutuação não apresentou nenhuma tendência de aumento ou diminuição, o que sugere que os processos de geração de partículas higroscópicas na Amazônia são relativamente independentes da intensidade das emissões de queimadas.

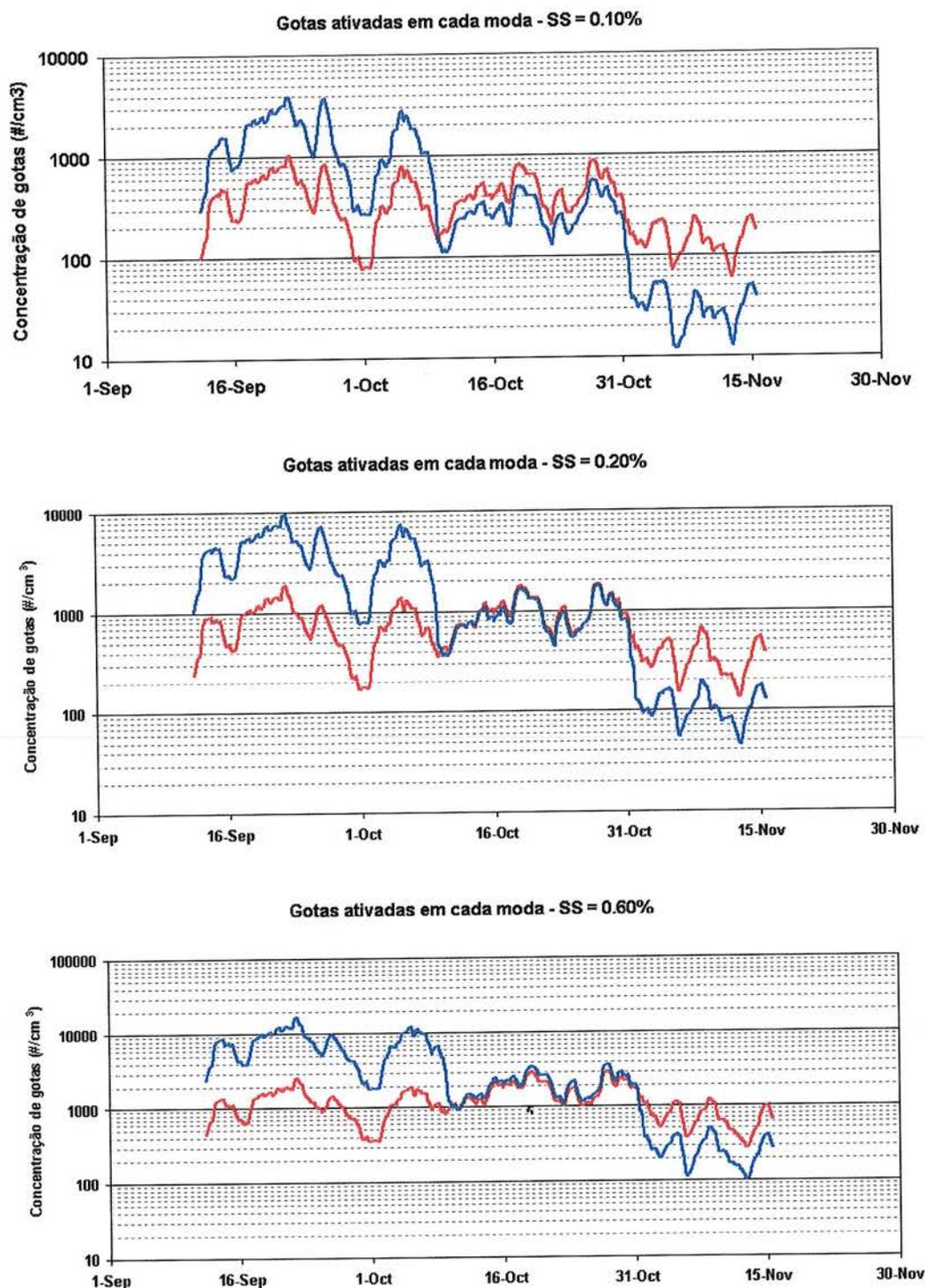


Figura 4.44: Concentração de gotas ativadas em diferentes valores de supersaturação para partículas de aerossol nas modas hidrofóbica (azul) e higroscópica (vermelho). Os valores apresentados são médias diárias, calculadas por modelo de prognóstico de NCN. Notar as diferentes escalas verticais.

A julgar pela grande contribuição de partículas hidrofóbicas, função direta da influência por emissões de queimadas, seria de esperar que as partículas de aerossol fossem menos eficientes como NCN quanto maior fosse a concentração de partículas hidrofóbicas. Há também a evidência de menor razão NCN/NP medida quando da penetração de pluma (vide Figura 4.35). Entretanto, esse não foi o comportamento observado nas medidas em solo, realizadas com o medidor de NCN. A Figura 4.45 mostra as curvas de razão NCN/NP média em função da supersaturação. As medidas do período de transição correspondem à fase final, entre os dias 25 e 30 de outubro.

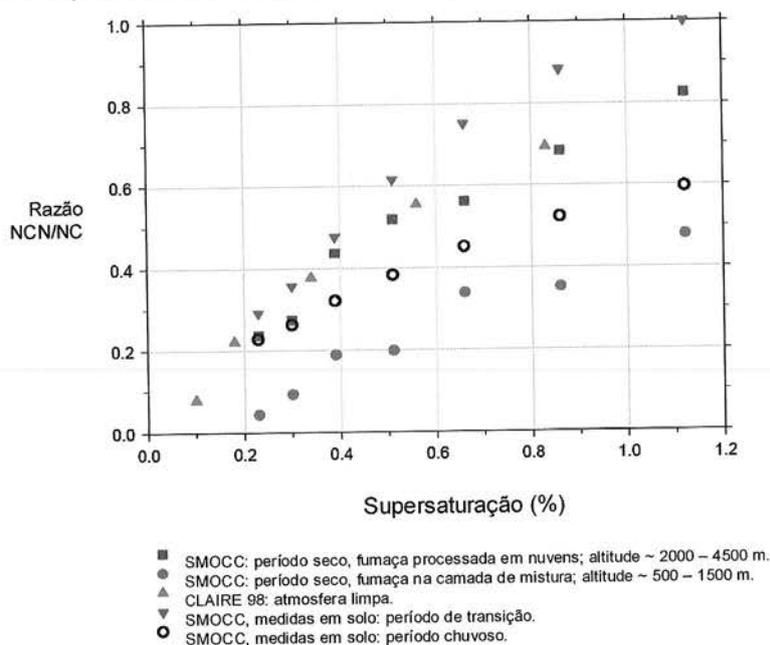


Figura 4.45: Medida da razão NCN/NP realizada com medidor de NCN, em aeronaves e no solo durante o experimento SMOCC, e apenas no solo durante o experimento CLAIRE 98.

Observa-se que a eficiência medida durante o período de transição foi mais alta, inclusive, do que a obtida em atmosfera remota, no experimento CLAIRE 98. As medidas em solo no período pré-chuvoso, também contrário ao que se esperaria, se mostraram de baixa eficiência.

A razão para esse comportamento das partículas de aerossol pode ser compreendida observando-se a distribuição de tamanho em cada caso. A Figura 4.46 mostra as diferentes distribuições de tamanho medidas em solo no experimento SMOCC, e os respectivos diâmetros de ativação, calculados para modas HF e HG.

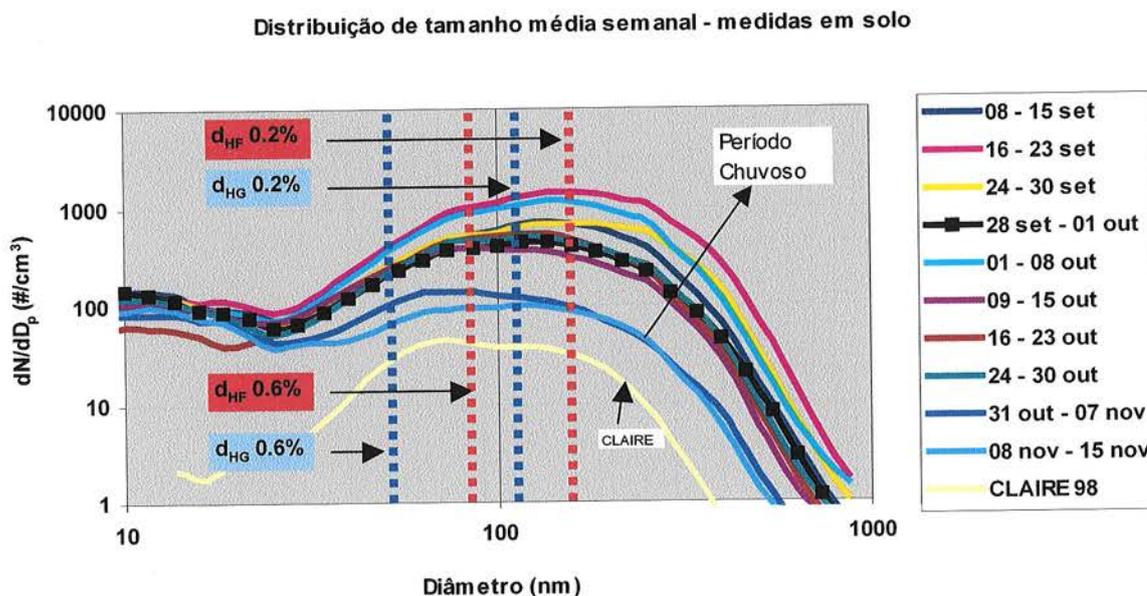


Figura 4.46: Distribuição de tamanho média, obtida por medidas realizadas em solo utilizando um DMPS. Durante o experimento SMOCC, mostram-se médias semanais; para o CLAIRE 98, a média do experimento todo.

Nota-se que, durante o experimento SMOCC, as concentrações de partículas com $d_p < 30 \mu\text{m}$, praticamente não apresentaram variação, e as maiores diferenças ocorreram para partículas de aerossol com diâmetros imediatamente maiores. A distribuição de tamanho das partículas de aerossol do período pré-chuvoso começam a apresentar uma queda na concentração a partir de 80 – 90 nm, acentuando-se a partir disso. Já para os períodos transição e seco, as concentrações só experimentam uma redução a partir de 100 nm e 200 nm, respectivamente. Essas diferenças tem um impacto importante nas propriedades de nucleação, pois ocorrem justamente na região próxima a dos diâmetros de ativação calculados.

Esse efeito pode ser interpretado também pela análise da Figura 4.47, onde é mostrada a razão entre as concentrações de partículas, por intervalo de tamanho, entre período seco/chuvoso e transição/chuvoso. No período seco, as concentrações de partículas chegaram a ser até 25 vezes maiores. E o aumento, como se pode notar observando a Figura 4.47, foi seletivo, atingindo prioritariamente as partículas acima do diâmetro seco de ativação, tanto na moda HF como na moda HG. Isso significa que, a despeito da partícula ser hidrofóbica ou higroscópica, ela irá ser ativada de qualquer

maneira, pois seu tamanho permite que isso ocorra. Essa diferença é um pouco menor no período de transição, mas ainda assim induz ao mesmo comportamento.

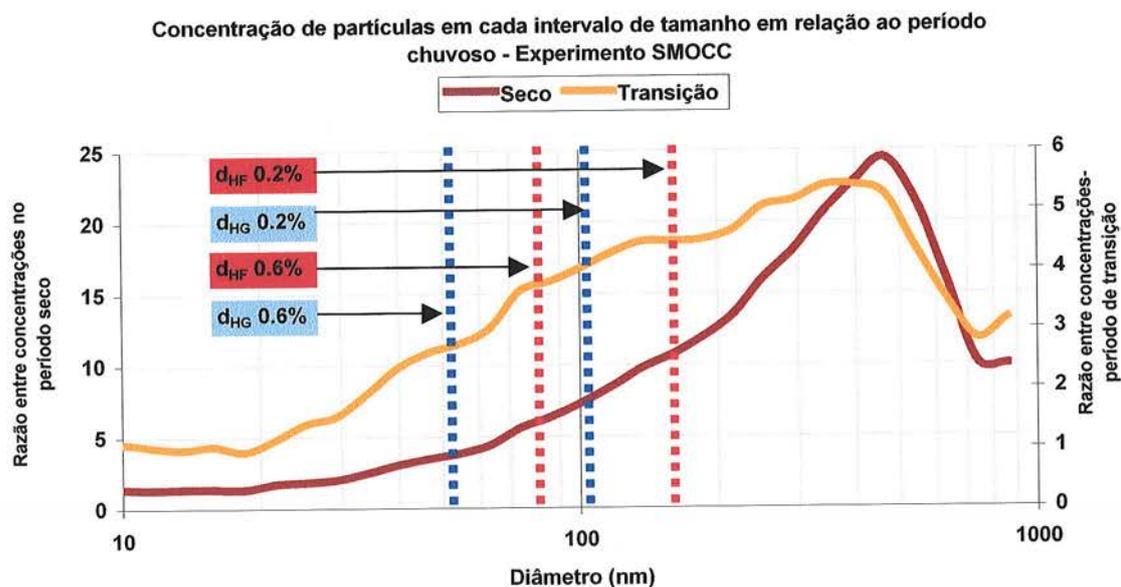


Figura 4.47: Razão entre a concentração de partículas, por intervalo de tamanho, tendo como referência as concentrações observadas no período pré-chuvoso. Notar as diferentes escalas verticais.

Isso é um fato muito importante, pois coloca a distribuição de tamanho como o fator chave na determinação da capacidade de uma população de partículas de aerossol atuar como NCN, e não a sua composição química. Os recentes trabalhos que estão sendo publicados com os resultados do experimento SMOCC mostram um conflito entre a abordagem pela química das partículas de aerossol e pela distribuição de tamanho das mesmas. Decesari et al. (2005) mostrou que parte significativa das partículas de aerossol na fração submicrométrica é composta de compostos orgânicos solúveis, o que candidata estas partículas a atuarem eficientemente como NCN. Entretanto, os fatores de crescimento medidos pelo H-TDMA são baixos, mesmo para a moda higroscópica: em média, 1.3. Isso em parte pode ser parcialmente explicado pelo fato de substâncias orgânicas serem mais complexas do ponto de vista químico, o que lhes induz fatores de crescimento menores do que compostos inorgânicos, sob as mesmas condições de umidade (inclusive absorvendo a mesma quantidade de vapor). Mircea et al. (2005),

usando um modelo químico, concluiu que as partículas de aerossol deveriam apresentar um fator de crescimento de 1.7, de acordo com os resultados de composição química fornecidos por Decesari et al. (2005), diferente dos valores medidos. Entretanto, apesar da grande disparidade entre fatores de crescimento modelados e medidos, Mircea et al. (2005) não observou diferenças significativas entre a concentração de NCN modelada e medida, o que, aparentemente, seria uma inconsistência do modelo. A análise mostrada neste trabalho, de que as emissões de queimada observadas nos períodos seco e de transição ocorrem, preponderantemente, acima dos diâmetros de ativação, explica a pequena diferença no prognóstico de NCN.

Por outro lado, isto não explica a grande diferença entre fatores de crescimento modelados e medidos. Uma hipótese possível para explicá-la é a concepção experimental do H-TDMA. Como o fator de crescimento é medido em um ambiente de umidade relativa controlada (90%), é possível que alguns compostos (orgânicos possivelmente, mas não se exclui os inorgânicos) somente serão solubilizados em valores de umidade mais elevados. Essas supostas substâncias estariam mascarando o real fator de crescimento, que seria observado em umidades relativas mais elevadas.

Independente dessa disparidade entre medidas e valores prognósticos de fator de crescimento, a principal conclusão da análise de medidas de propriedades higroscópicas feitas neste trabalho, é que a distribuição de tamanho é o fator mais importante na determinação prognóstica do comportamento de uma população de partículas de aerossol como Núcleos de Condensação de Nuvens.

Outro aspecto importante, e crítico, é a supersaturação máxima que ocorre de fato dentro da nuvem. Pelos resultados modelados, viu-se que em valores de supersaturação baixos a resposta da população de partículas de aerossol, quanto à ativação, é muito sensível ao diâmetro da partícula, com respeito às propriedades de nucleação. Em nuvens com desenvolvimento vertical importante, isso não será um fator crítico, uma vez que a supersaturação máxima atingida será alta o suficiente. Entretanto, em nuvens rasas (estratiformes), que são formadas sob condições de velocidades pequenas de ascensão das parcelas, isso pode ser particularmente importante. Além disso, há um efeito de feedback negativo, pois, quanto maior a quantidade de partículas numa mesma parcela, menor será a supersaturação máxima atingida, o que amplifica o efeito.

5 Resultados de modelagem da exportação de material particulado por emissões de queimadas da Amazônia

Neste capítulo são apresentados os resultados de quantificação do material particulado que foi exportado de Rondônia, durante o experimento LBA/SMOCC, na estação seca de 2002. Este capítulo é dividido em 4 seções. Na primeira seção é discutida a dinâmica temporal das queimadas durante o período estudado. Na segunda seção são mostrados alguns estudos de caso com o modelo CATT-BRAMS, de modo a validar a metodologia e os resultados obtidos. Na terceira seção mostram-se a resultados de quantificação do material particulado total exportado por Rondônia durante o período do experimento SMOCC. Na quarta e última seção é feita a especificação química do material particulado exportado, a partir da integração de resultados de composição química do material particulado obtidas em solo, e os resultados de fluxo de material particulado, mostrados na seção prévia.

5.1 Dinâmica espaço-temporal da atividade de queimadas na Amazônia no período setembro-novembro de 2002

Durante o período estudado (01/setembro a 15/novembro/2002), a atividade de queimadas de uma maneira geral foi mais intensa na 2ª quinzena de setembro e 1ª quinzena de outubro, variando por região e estado. A Figura 5.1 mostra a dinâmica dos incêndios nos estados do Acre, Amazonas, Mato Grosso, Rondônia, Amazônia Legal e na Bolívia, país aonde também houve muita atividade de queimada nesta época. A Figura 5.2 mostra a frequência acumulada semanal por região, ao longo do período seco. Pode-se observar que a contribuição para as emissões não foi igual nas várias regiões ao longo do tempo. O estado do Acre, por exemplo, já tinha produzido até o dia 22 de setembro cerca 72% de todos os focos detectados no período, enquanto o estado do Amazonas teve a maior parte das queimadas no início de outubro. O estado do Pará e a Bolívia tiveram uma contribuição mais contínua ao longo de todo o período seco, sendo que o estado do Pará, inclusive, não encerrou suas atividade de queimada no período analisado. Ao contrário dos outros estados da Amazônia (como por exemplo Rondônia, que na 1ª

quinzena de novembro teve apenas um foco detectado), o estado do Pará estendeu as queimadas ao longo de novembro. De uma maneira geral, para os estados de Rondônia e Mato Grosso o período mais importante foi a 2ª quinzena de setembro.

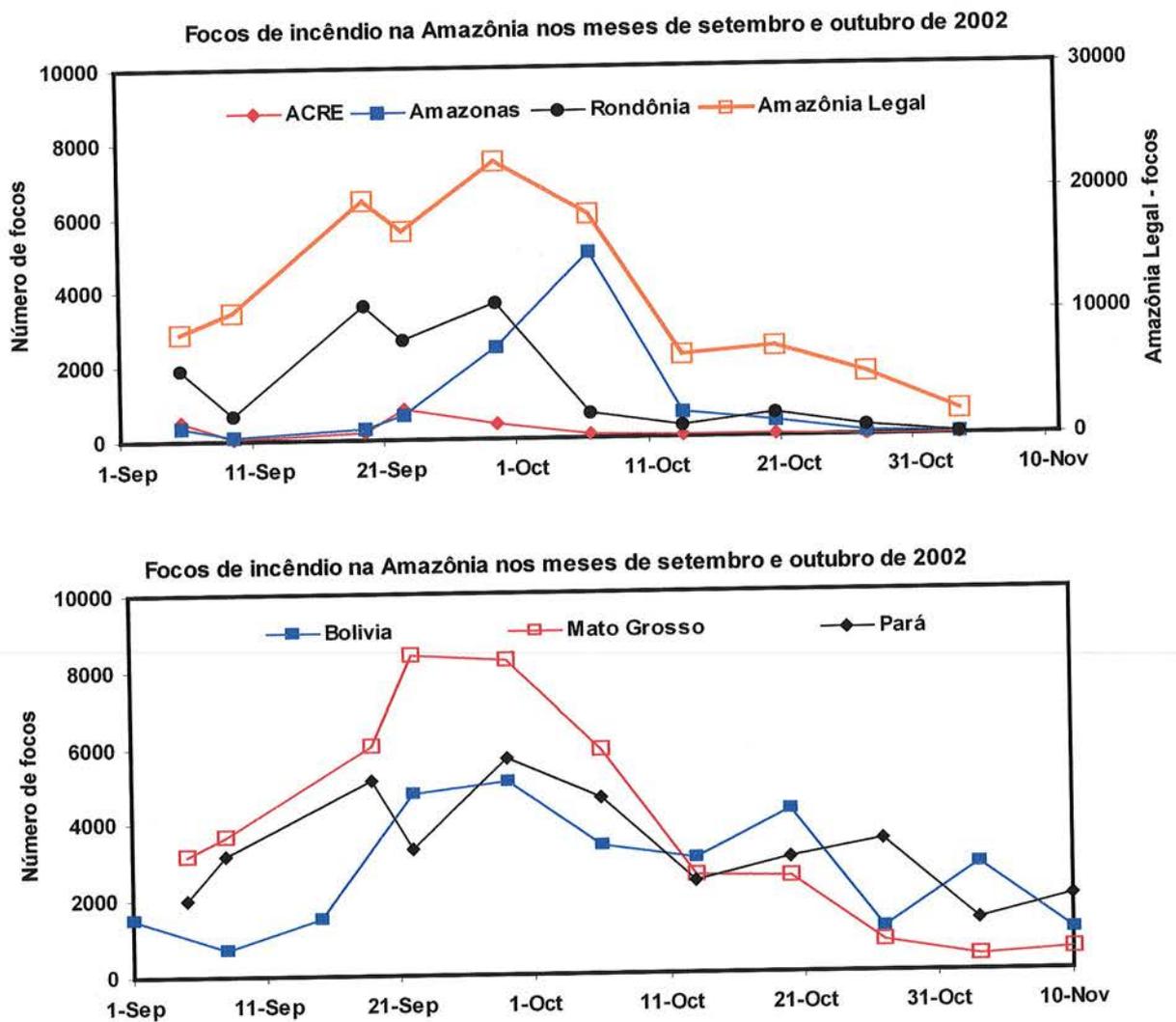


Figura 5.1: Número de focos de incêndio acumulado semanalmente na Amazônia Legal, separado por estado e país, durante estação seca de 2002 (fonte: CPTEC/INPE).

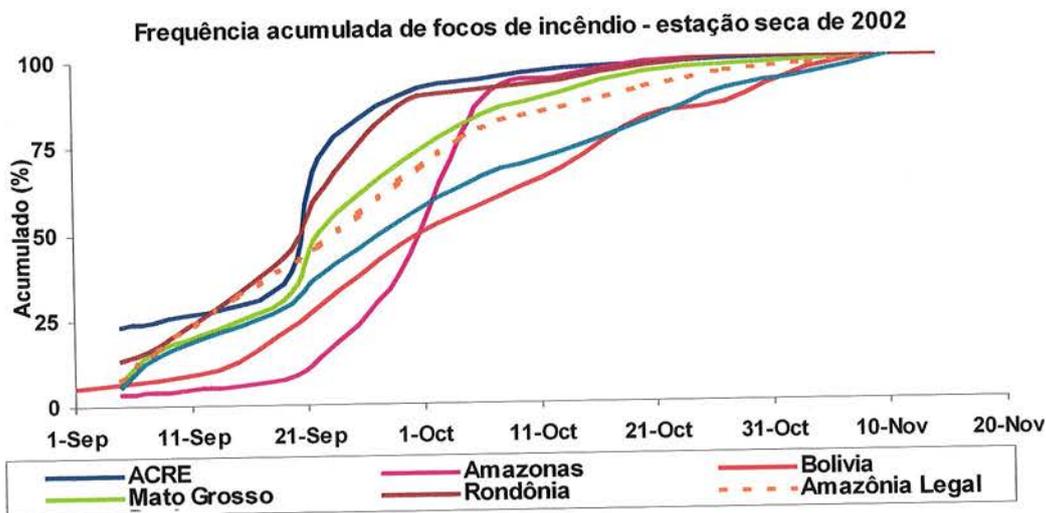


Figura 5.2: frequência acumulada de focos de incêndio na Amazônia na estação seca de 2002 (fonte: CPTEC/INPE).

A maior parte dos focos de queimada concentrou-se no chamado “arco do desflorestamento”. A Figura 5.3 mostra essa distribuição na 4ª semana de setembro e na 2ª semana de novembro/2002. Na 1ª imagem vê-se que, além do elevado número de focos na Amazônia legal como um todo, que estes se concentraram principalmente nos estados do Mato Grosso e Rondônia. Na 2ª imagem, o número de focos diminuiu muito na região Centro-Oeste, mas ainda há muito focos na porção sul/sudoeste do Mato Grosso; a maior parte dos focos entretanto concentrou-se na porção norte do Pará. Nesta época em específico, Rondônia apresentou pouquíssimo focos.

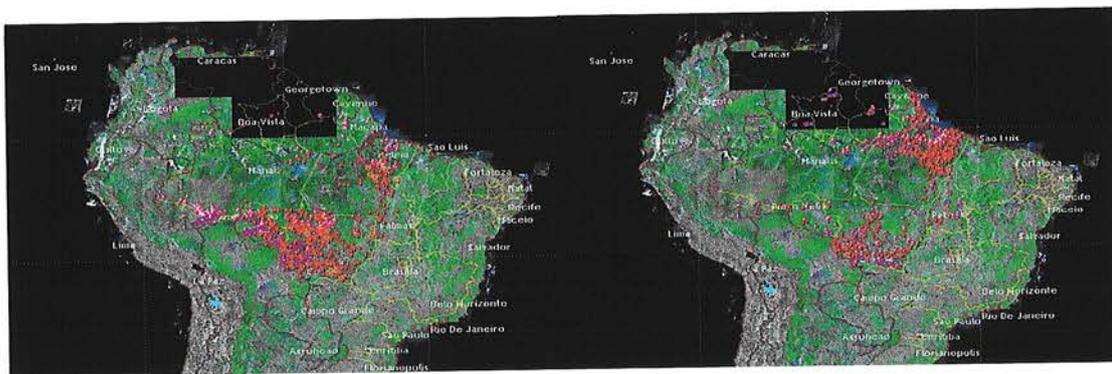


Figura 5.3: Distribuição espacial de focos de queimada em 2002. À esquerda, situação na 4ª semana de setembro (a maior em atividade de queimadas em Rondônia); à direita, 2ª semana de novembro.

A dinâmica espaço-temporal do incêndios não foi homogênea ao longo da estação seca. Medidas de espessura ótica de aerossóis (AOT) obtidas por sensoriamento remoto pelo sensor MODIS mostram que o norte do estado do Mato Grosso foi a região que apresentou os maiores valores de AOT. A Figura 5.4 mostra a variação da AOT de 01/set a 01/nov/2002 em função da longitude, para as latitudes de 10, 12, 14 e 16 graus sul. Observa-se que os maiores valores de AOT ocorreram na 2^a quinzena de setembro, entre as latitudes 10 – 14S e longitudes 54 – 60W.

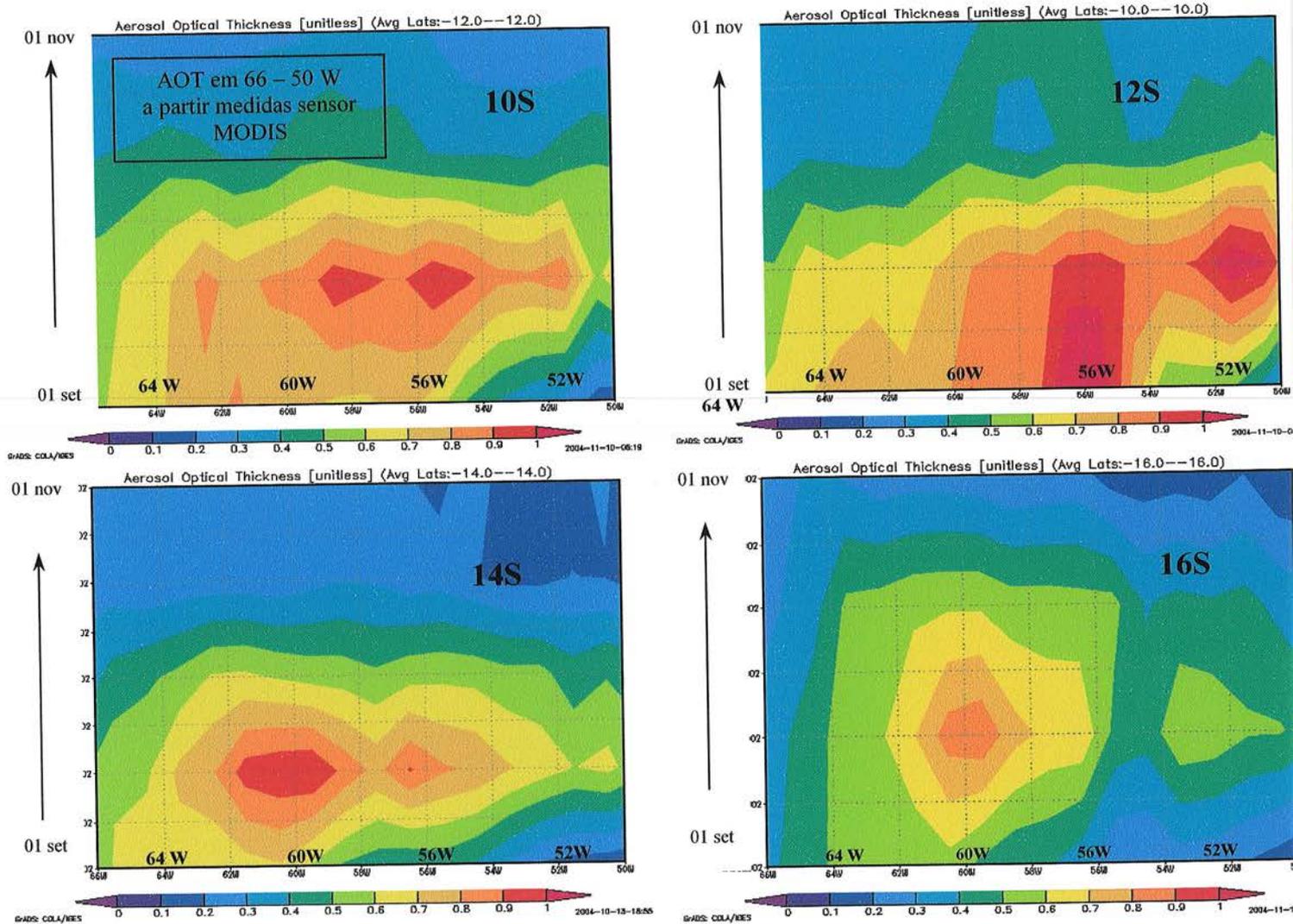


Figura 5.4: Espessura ótica de aerossóis a partir de medidas de sensoriamento remoto. As figuras mostram médias semanais, de 01 setembro a 01 de novembro, para longitudes fixas de 66W a 50 W, e latitudes em 10° (acima à esquerda), 12° (acima, direita), 14° (abaixo, esquerda) e 16° (abaixo, direita) sul.

Especificamente em Rondônia, a Figura 5.5 mostra a frequência semanal de focos no período 01/setembro a 15/novembro dentro do estado. Nota-se a atividade mais intensa corresponde a 2ª quinzena de setembro: de um total de 14424 focos no período, 9991 ocorreram neste período. O mês de outubro teve um número ainda alto de focos mas nada comparável a este período.

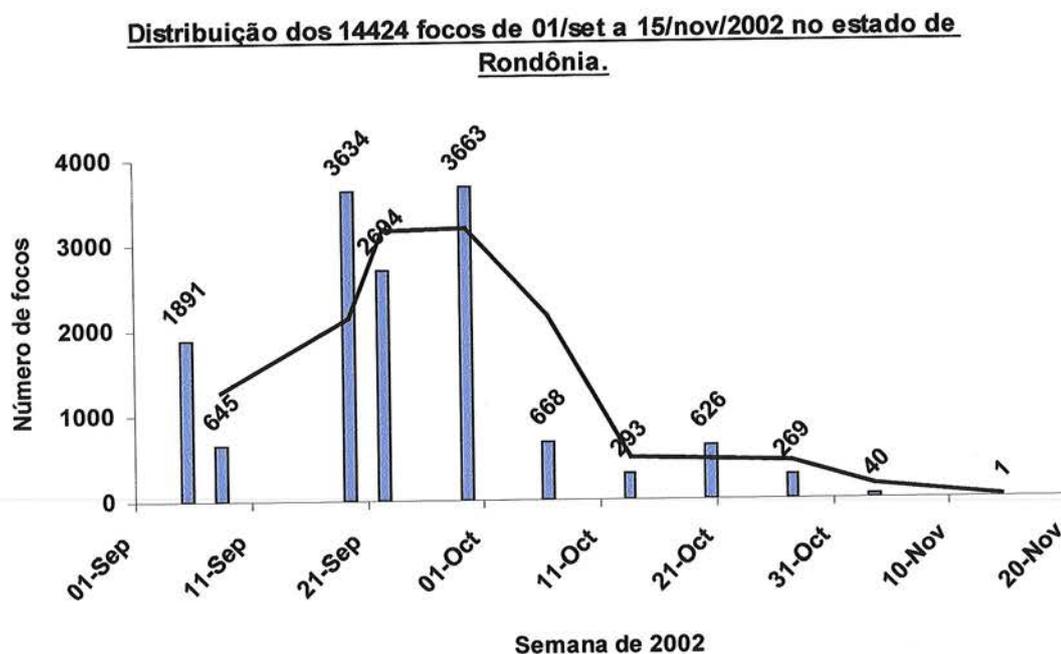


Figura 5.5: Frequência acumulada semanal de focos de incêndio em Rondônia, durante a estação seca de 2002, período de realização do experimento SMOCC.

5.2 Validação do modelo

Para testar a confiabilidade do modelo e poder estender seus resultados para todo o período de interesse ou seja, o do experimento LBA/SMOCC 2002 como um todo, foram feitas algumas comparações entre os resultados do modelo e medidas feitas com sensoriamento remoto. Para isso, foram escolhidas duas datas consideradas representativas de dois cenários completamente diferentes.

Os dias 20 e 21 de setembro foram dias com intensas atividades de queimadas na região amazônica como um todo, em oposição ao dia 05 de novembro, com poucos

eventos de queimada. Na Figura 5.6 observa-se o total de focos observados no Brasil nesses dias.

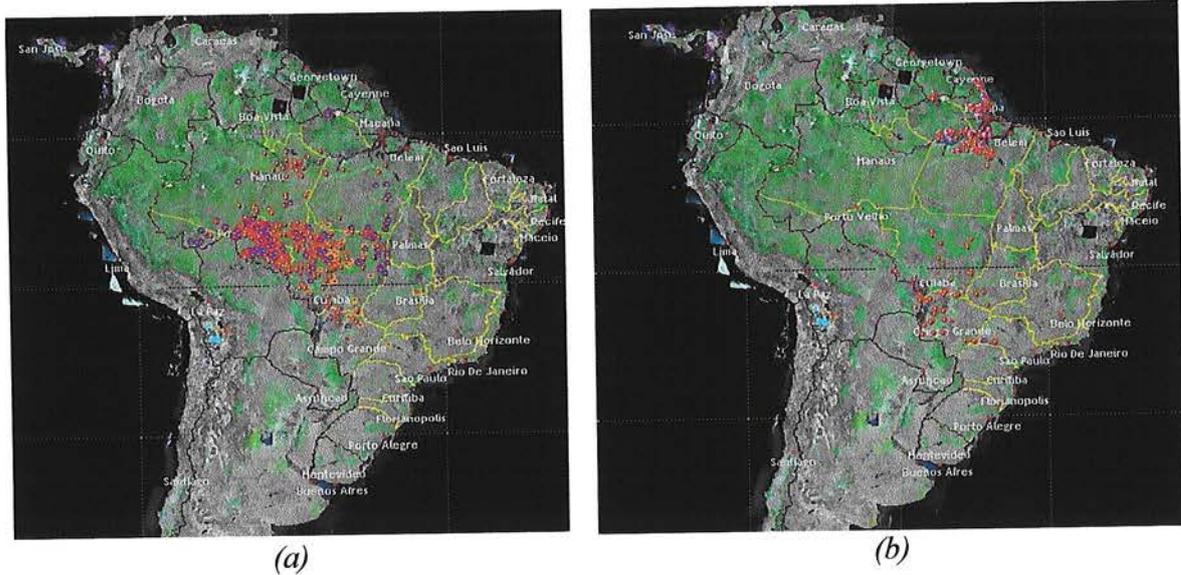


Figura 5.6: Distribuição espacial dos focos de queimada nos períodos de (a) 20 – 21/setembro/2002 e (b) em 05/novembro/2002. Fonte: CPTEC/INPE

No dia 20 de setembro, conforme imagem do sensor MODIS a bordo da plataforma TERRA, uma nuvem de fumaça estava sob o estado de Rondônia, como pode ser visto na Figura 5.7(a).

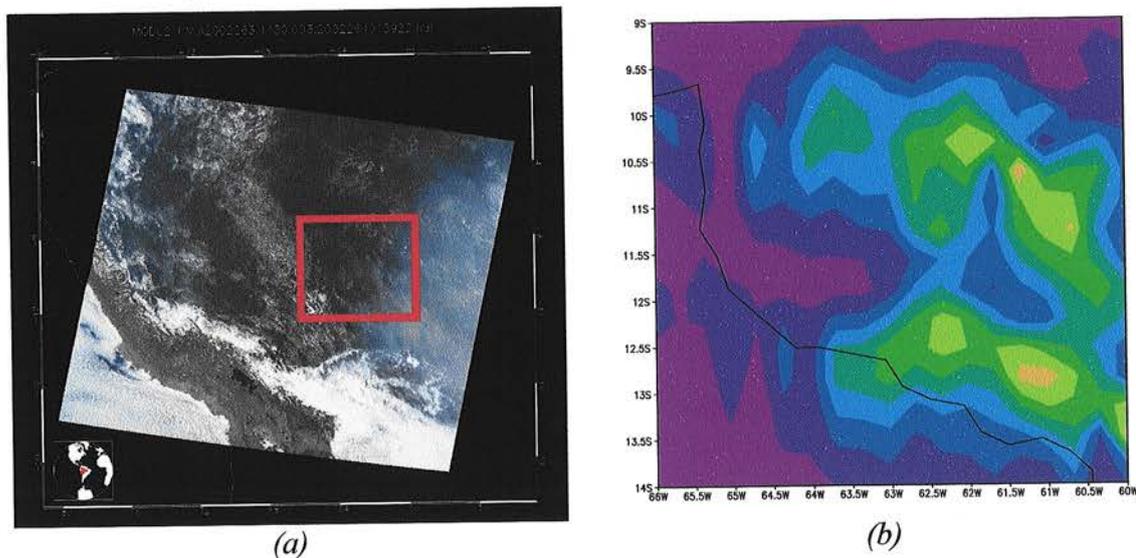


Figura 5.7: (a) Imagem do sensor MODIS a bordo do satélite Terra em 20 de setembro mostra pluma de queimadas sob Rondônia (área destacada) e (b) resultado fornecido pelo modelo CATT-BRAMS (para a região destacada na figura à esquerda) para material particulado fino ($PM_{2.5}$) integrado na coluna vertical.

A Figura 5.7 (b) mostra, para a área destacada em vermelho na figura 5.7 (a), o resultado do modelo para a coluna vertical de aerossol $PM_{2.5}$ na mesma data, onde pode-se notar boa concordância visual entre modelo e imagem de satélite. O dia 20 de setembro é uma data particularmente interessante de ser analisada para validação, por ser um dia com uma quase total ausência nuvens (Figura 5.8), o que nos permite testar a confiabilidade do modelo sem considerar eventuais problemas com remoção úmida.

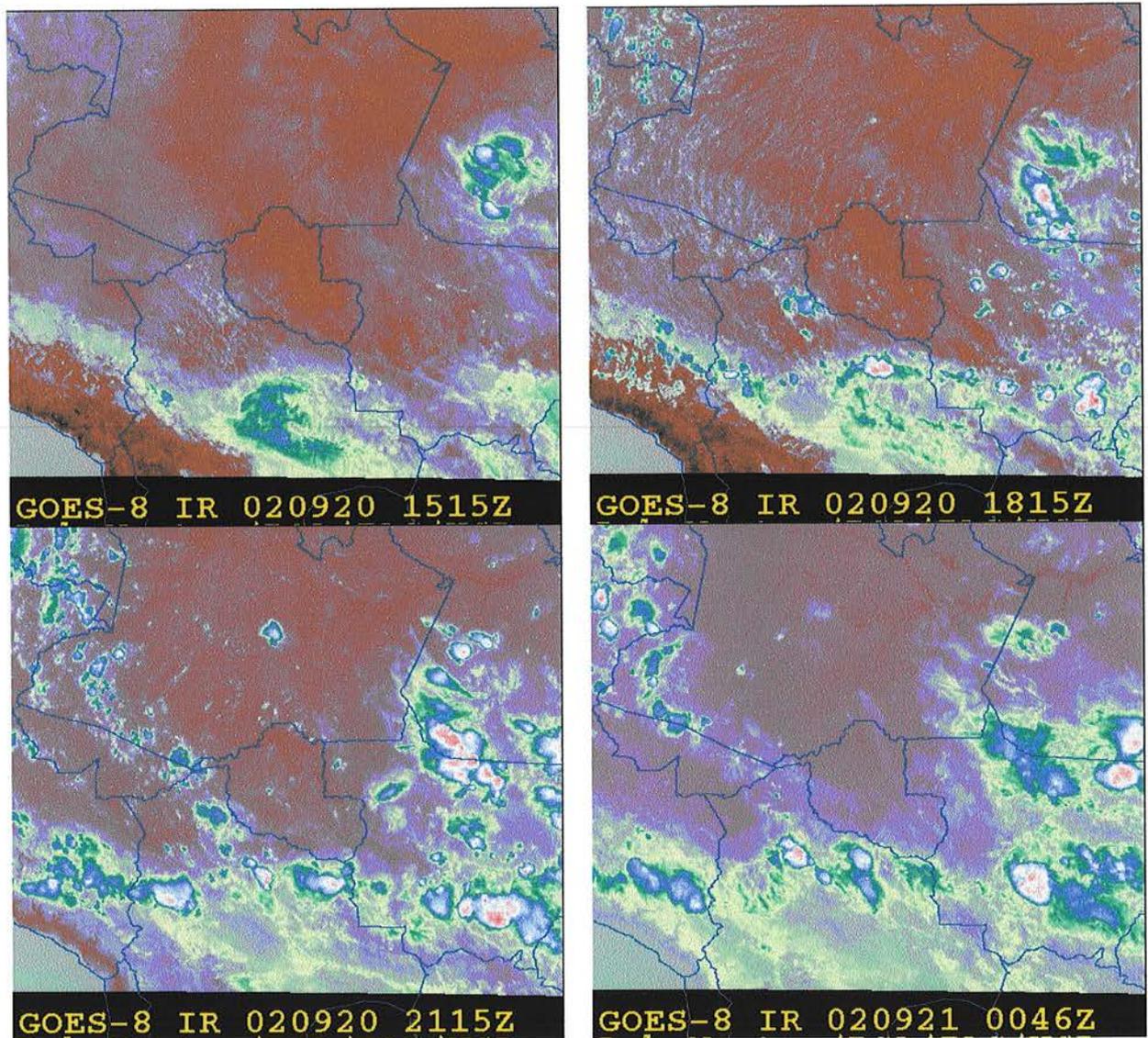


Figura 5.8: imagens em Infravermelho do satélite GOES no dia 20/setembro/2002 mostrando o estado de Rondônia com ausência de cobertura nuvens.

O fluxo médio nas laterais da caixa virtual pode ser definido como o material particulado total que atravessou a borda da caixa, dividido pela área lateral total (que é diferente nos lados leste/oeste e norte sul). A Figura 5.9 mostra o fluxo médio no dia 20/setembro, com intervalos de 3 horas. Pode-se notar que a maior parte da troca de material particulado ocorre pelas paredes sul e leste, atingindo valores de até $11 \mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{s}$. Integrando esse fluxo médio na área total da parede sul (vide seção 3.1.11) e, considerando que o fluxo médio num período de 24 horas foi de cerca de $5 \mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{s}$, teremos que aproximadamente $3,5 \cdot 10^9$ gramas deixaram o estado de Rondônia neste único dia.

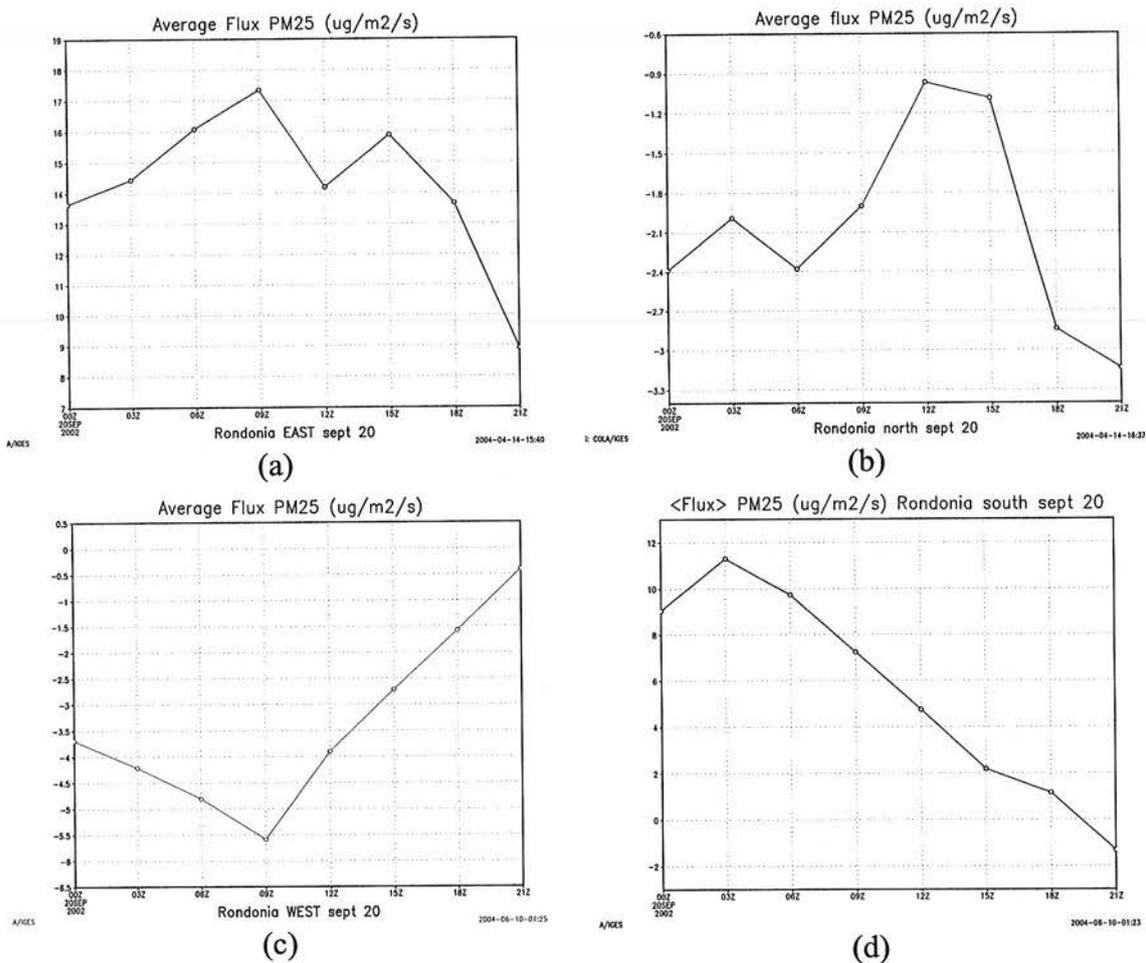


Figura 5.9: Fluxo de material particulado nas paredes da caixa virtual ao redor do estado de Rondônia em 20 de setembro de 2002, período com intensa atividade de queimadas: parede (a) leste, (b) norte, (c) oeste e (d) sul. Todos os fluxos estão em $\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{s}$.

Já pelas paredes norte e oeste, além do fluxo ter sido muito menor, seu sinal foi negativo, ou seja, estava entrando material particulado por essas paredes. Isso se deve ao padrão de circulação de ventos no dia, conforme mostra a Figura 5.10, onde está representado o campo de ventos em 850 mb para o dia 20 de setembro 00Z, gerado pelo modelo CATT-BRAMS. O padrão de circulação neste nível é um indicador do padrão de circulação da maior parte do material particulado, uma vez que este se concentrou, em sua maior parte, em altitudes de até 2500 m (vide figura 5.11).

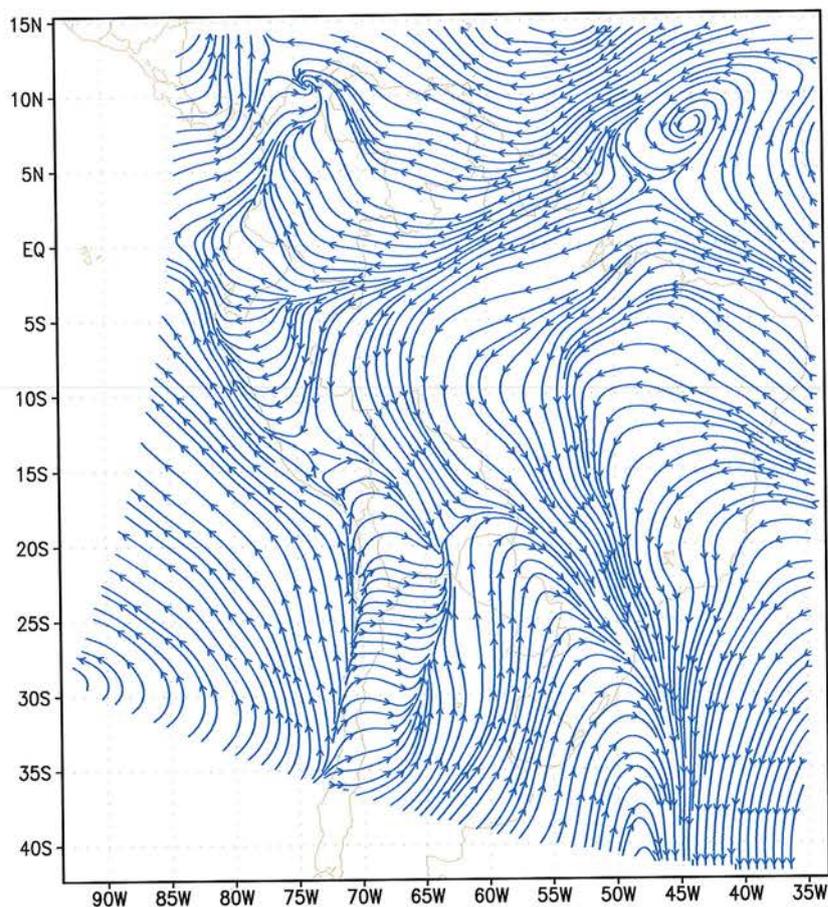


Figura 5.10: Padrão de circulação de ventos em 850 mb no dia 20 de setembro de 2002, onde pode-se observar o padrão anti-ciclônico de circulação de ventos que se estabeleceu. Resultado fornecidos pelo modelo CATT-BRAMS.

Na Figura 5.11 pode-se observar a estrutura vertical e horizontal, a cada 6 horas, do fluxo na parede sul de Rondônia para o dia 20 de setembro. Pode-se observar que neste dia o fluxo de partículas de aerossol que saiu do estado esteve limitado a baixas altitudes (< 2500 m em geral), dentro da altura da camada de mistura. Este foi um padrão de distribuição vertical do fluxo que foi muito frequente ao longo dos meses de setembro e outubro.

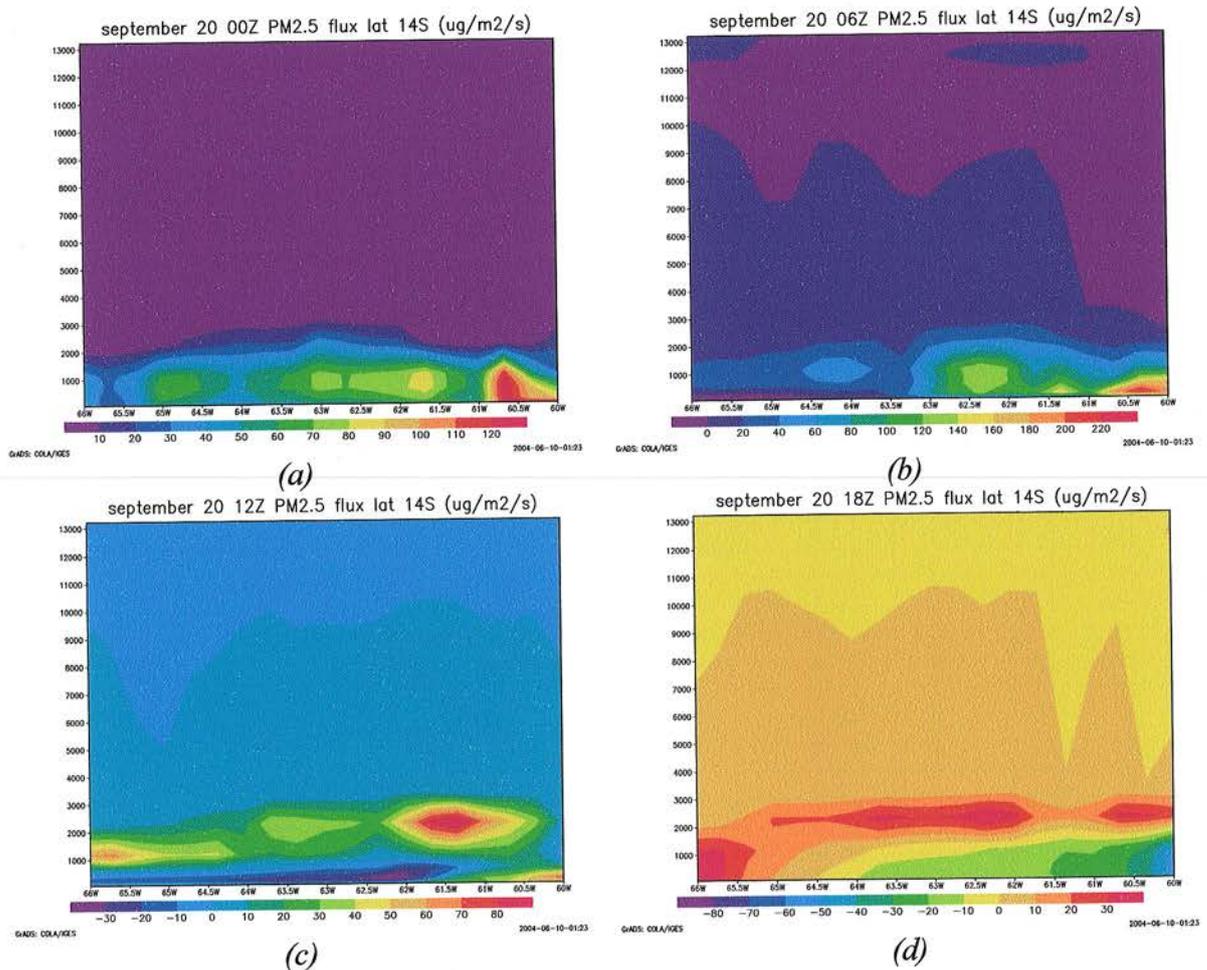


Figura 5.11: Estrutura vertical do fluxo de partículas de aerossol na parede sul do estado de Rondônia no dia 20 de setembro de 2002 (a) 00Z, (b) 06Z, (c) 12Z e (d) 18Z. Notar as diferentes escalas em cada figura.

Quando se compara o resultado obtido para dias de intensas atividades de queimada com um dia limpo, a diferença no fluxo de particulado fino é muito grande: os

fluxos nas paredes são cerca de 10 vezes menores do que nos dias de queimada intensa, podendo ser esta situação ser considerada como “background” (Figura 5.12).

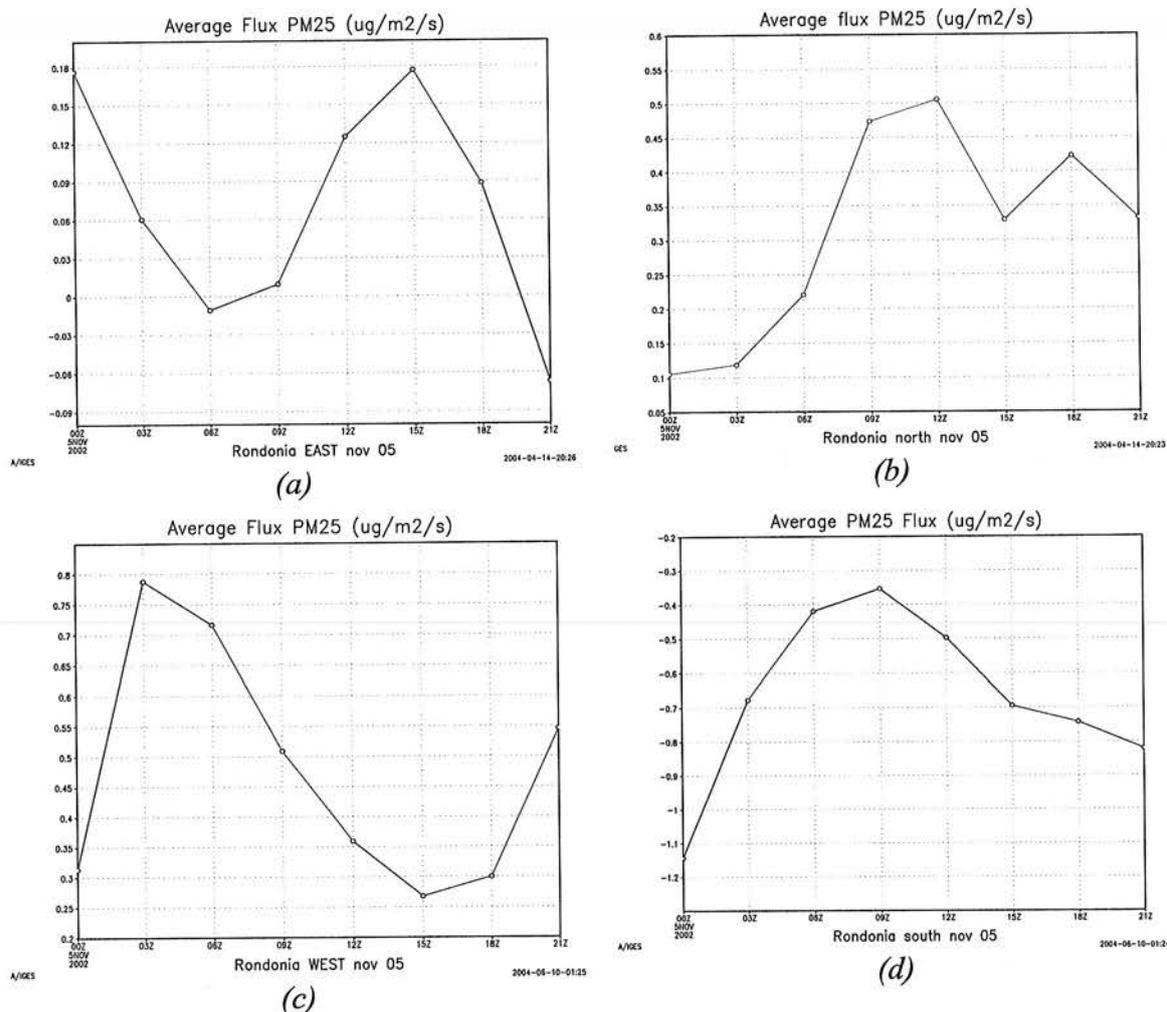


Figura 5.12: Fluxo de material particulado nas paredes da caixa virtual ao redor do estado de Rondônia em 05 de novembro de 2002, período já sem atividades de queimada: (a) parede leste (b) norte, (c) oeste e (d) sul. Todos os fluxos estão em $\mu\text{g}/\text{m}^2.\text{s}$.

O padrão de circulação de ventos em 850 mb no dia 05 de novembro foi bastante diferente, como pode ser observado na Figura 5.13, com as correntes de vento atravessando o estado de Rondônia na direção sudoeste-nordeste. Além disso, o estado está com grande parte de sua área coberta por nuvens, e nesta época os eventos de chuva já se tornavam frequentes, tornando a exportação de material particulado mínima.

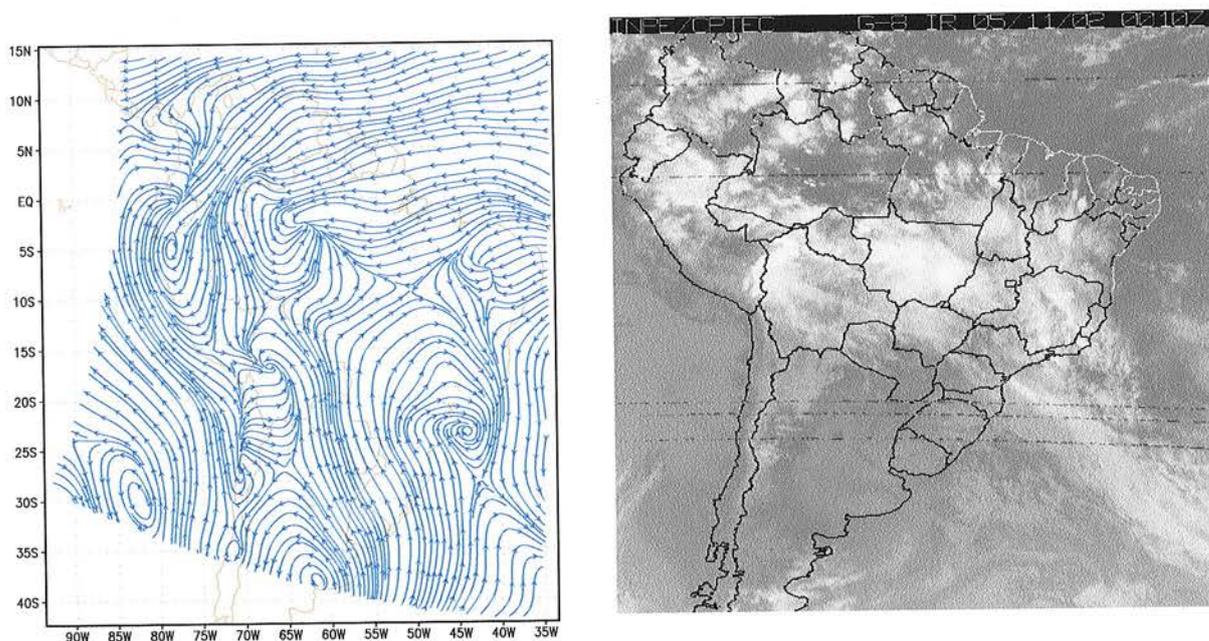


Figura 5.13: Padrão de circulação de ventos em 850 mb e cobertura de nuvens (foto do satélite GOES) em 05 de novembro 00Z.

5.3 Resultados para fluxos e quantidade de material exportado em Rondônia durante o experimento LBA/SMOCC 2002

5.3.1 Valores de fluxo através das paredes de Rondônia – setembro de 2002

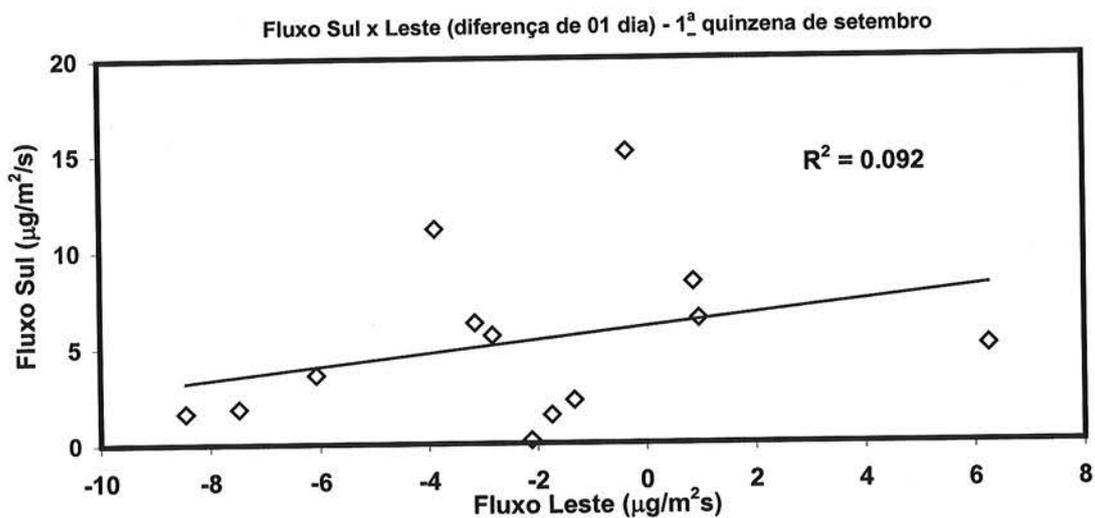
O fluxo diário média durante o mês de setembro, o de maior atividade de queimadas, é apresentado na Tabela 5.1. Fluxos positivos (negativos) indicam saída (entrada) de material particulado no estado de Rondônia.

Dia do mês (setembro)	Leste	Oeste	Sul	Norte
2	-2.1	0.6	-0.2	3.3
3	-1.7	0.0	0.2	-1.2
4	-0.3	-0.1	1.5	-3.0
5	10.1	-3.7	15.1	-5.4
6	6.3	-8.9	27.4	-5.6
7	-1.3	0.8	5.0	-0.9
8	-8.4	13.7	2.3	3.9
9	-7.5	4.9	1.6	-0.7
10	-6.1	3.8	1.9	1.2
11	-3.1	1.8	3.6	-1.3
12	-2.8	-1.4	6.3	-1.4
13	0.9	-1.2	5.6	-1.7
14	1.0	-1.8	8.3	-2.0
15	-3.9	-1.5	6.4	-1.4
16	-6.4	-0.8	11.1	-2.9
17	-8.1	-0.8	14.0	-2.6
18	-	-	-	-
19	3.3	-1.2	7.4	-1.8
20	14.3	-3.4	5.5	-2.1
21	0.3	-2.1	3.8	0.2
22	9.7	-3.5	7.8	-0.8
23	17.9	-7.7	6.2	-4.5
24	6.1	0.4	-3.7	2.7
25	-4.3	-1.8	-0.8	4.8
26	-16.1	4.9	-0.4	3.2
27	-28.3	12.7	6.4	-1.5
28	-14.2	4.0	24.2	-0.7
29	-11.8	-2.4	22.5	0.3
30	-1.8	-5.4	19.2	-0.6
Média	-2.1	0.0	7.4	-0.8
Média quadrática	90.8	23.6	116.1	7.1
Mediana	-2.0	-1.0	5.9	-1.3
Desvio padrão	9.5	4.9	7.9	2.6

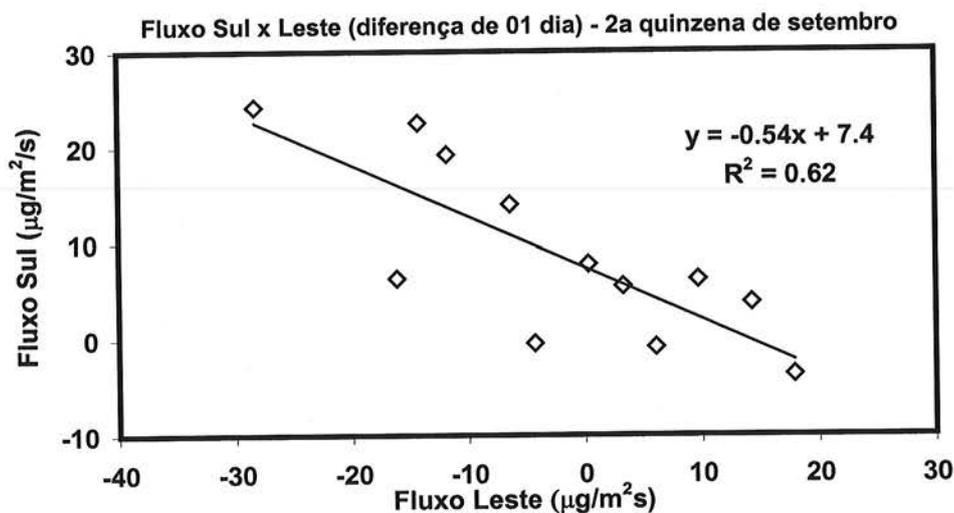
Tabela 5.1: Fluxo diário médio de material particulado da moda fina pelas paredes da caixa virtual, em torno do estado de Rondônia, no mês de setembro de 2002. Fluxos positivos (negativos) indicam saída (entrada) de material particulado na caixa. Valores de fluxo expressos em $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{s}$.

Pode-se observar, através da análise das médias quadráticas da tabela, que as paredes pelas quais fluiu o maior volume de material transportado foram as paredes leste e sul. A parede sul é, em especial, a única que tem o fluxo médio da mesma ordem de grandeza do desvio padrão, mostrando que seu fluxo preferencial é de saída de material, coerente com o padrão de circulação geral da estação seca. A parede leste, fronteira com o estado do Mato Grosso, tem um volume alto também ($\langle \text{fluxo}^2 \rangle = 90.8 \text{ } (\mu\text{g}/\text{m}^2.\text{s})^2$) indicando um fluxo intenso de material. O valor médio porém é baixo ($\langle \text{fluxo} \rangle = -2.1$) e bem menor que o desvio padrão. Isso indica que não há uma direção preferencial do fluxo e, em certos momentos Rondônia exporta material para o Mato Grosso, em outros momentos a situação se inverte. As paredes oeste e norte tem fluxos bem menores, e nos ateremos mais aos fluxos leste e sul.

Nesta época do ano, o padrão de circulação climatológico no Brasil Central é de uma circulação anti-ciclônica. Quando este padrão se estabelece é esperado que as partículas de aerossol originados no estado do Mato Grosso sigam por Rondônia, e para o sul em seguida. Observando o padrão de circulação ao longo do mês de setembro, tanto pelos resultados do modelo como pela reanálise do NCEP, esse padrão se estabeleceu na segunda quinzena de setembro. De fato, há uma correlação razoável entre fluxos negativos na parede leste (entrando em Rondônia) e fluxos positivos (de saída) na parede sul, tomando uma diferença de um dia (depois). A Figura 5.14 mostra um gráfico de dispersão desses fluxos nas duas paredes. Enquanto na primeira quinzena esta correlação é fraca, para a segunda quinzena há uma relação linear entre os fluxos ($r^2 = 0.62$). Neste caso nota-se, observando a Figura 5.14 (b), que para situações aonde o fluxo é positivo (saída) na parede sul ele havia sido negativo (entrada) um dia antes na parede leste. Isso significa que, nestas situações, o aporte de partículas de aerossol provenientes do Mato Grosso é importante com relação ao montante total que foi exportado através da parede sul, e deve ser subtraído, por exemplo, para se considerar a exportação que é exclusivamente devido às emissões de Rondônia. Já em situações em que o fluxo foi positivo na parede leste, o fluxo na parede sul foi baixo.



(a)



(b)

Figura 5.14: Relação entre valores de fluxo diário médio nas paredes sul e leste da caixa virtual (a) na 1ª e (b) 2ª quinzenas de setembro de 2002, durante experimento LBA/SMOCC. A relação linear observada na figura inferior é consequência do estabelecimento de um padrão de circulação anti-ciclônico na região.

Esta análise também está de acordo com os resultados de sensoriamento remoto da Figura 5.4, que mostram que a área que teve maior atividade de queimadas foi a parte norte do estado do Mato Grosso, a leste de Rondônia, e exatamente neste período. Além disso, a 2ª quinzena de setembro foi um dos períodos em que menos eventos de chuva

Dia do mês (outubro)	Leste	Oeste	Sul	Norte
01	-0.40	-1.94	8.62	-0.35
02	-0.88	-3.10	8.60	-0.34
03	-0.59	-3.52	13.95	-0.20
04	-0.31	-0.57	4.46	-0.31
05	-0.49	-2.11	7.55	-1.10
06	-3.01	-2.42	12.70	-0.95
07	-1.94	-3.03	20.11	-0.72
08	-1.51	-0.39	7.01	-0.75
09	-0.66	0.10	1.70	-0.072
10	-0.16	-0.38	1.71	-0.24
11	-1.54	-0.42	2.32	-0.81
12	-1.85	-0.22	1.90	-0.95
13	0.12	-0.90	2.50	-1.03
14	2.43	-2.13	5.23	-1.52
15	0.99	-1.46	4.55	-0.81
16	-1.42	-0.16	2.53	-0.86
17	-0.77	0.85	1.45	-0.64
18	-0.49	0.21	1.52	-0.50
19	-0.62	-0.52	2.67	-0.21
20	-0.29	-0.91	3.20	-0.28
21	0.028	-0.96	3.75	-0.23
22	-2.79	3.07	3.13	0.42
23	-6.48	3.98	-1.47	0.85
24	-0.52	0.15	4.69	-1.22
25	-0.40	-1.38	5.80	-0.73
26	-0.36	-0.88	4.06	-0.67
27	-0.044	-0.89	4.91	-0.47
28	-0.45	-0.70	5.02	-0.32
29	-0.33	-1.38	6.29	-1.12
30	0.25	-0.20	-0.011	-0.33
31	-0.38	0.62	-1.01	-0.054
Média	-0.80	-0.70	4.82	-0.53
Média quadrática	2.71	2.84	42.58	0.511
Mediana	-0.49	-0.70	4.06	-0.50
Desvio padrão	1.46	1.56	4.47	0.49

Tabela 5.2: Fluxo diário médio de material particulado da moda fina pelas paredes da caixa virtual em torno do estado de Rondônia, no mês de outubro de 2002. Fluxos positivos (negativos) indicam saída (entrada) de material particulado na caixa. Valores de fluxo expressos em $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{s}$.

Estatística mensal do fluxo de aerossóis durante o experimento SMOCC					
	Setembro				
	Leste	Oeste	Sul	Norte	Soma
Média	-2.1	-0.01	7.4	-0.80	4.5
Desvio padrão	9.5	4.9	7.9	2.6	7.3
Média quadrática	88	23	112	6.9	
Mediana	-2.0	-1.0	5.9	-1.3	3.1
raiz da média quadrática	9.4	4.8	10.6	2.6	
	Outubro				
	Leste	Oeste	Sul	Norte	Soma
Média	-0.80	-0.70	4.8	-0.53	2.8
Desvio padrão	1.5	1.6	4.4	0.49	3.3
Média quadrática	2.7	2.8	43	0.51	
Mediana	-0.49	-0.63	3.9	-0.57	2.8
raiz da média quadrática	1.6	1.7	6.5	0.71	

Tabela 5.3: Resumo dos resultados de fluxo de material particulado pelas paredes da caixa virtual em torno do estado de Rondônia. Os valores, todos expressos em $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{s}$ (ou em $\mu\text{g}^2/\text{m}^4\text{s}^2$ para o caso de média quadrática), representam valores médios mensais.

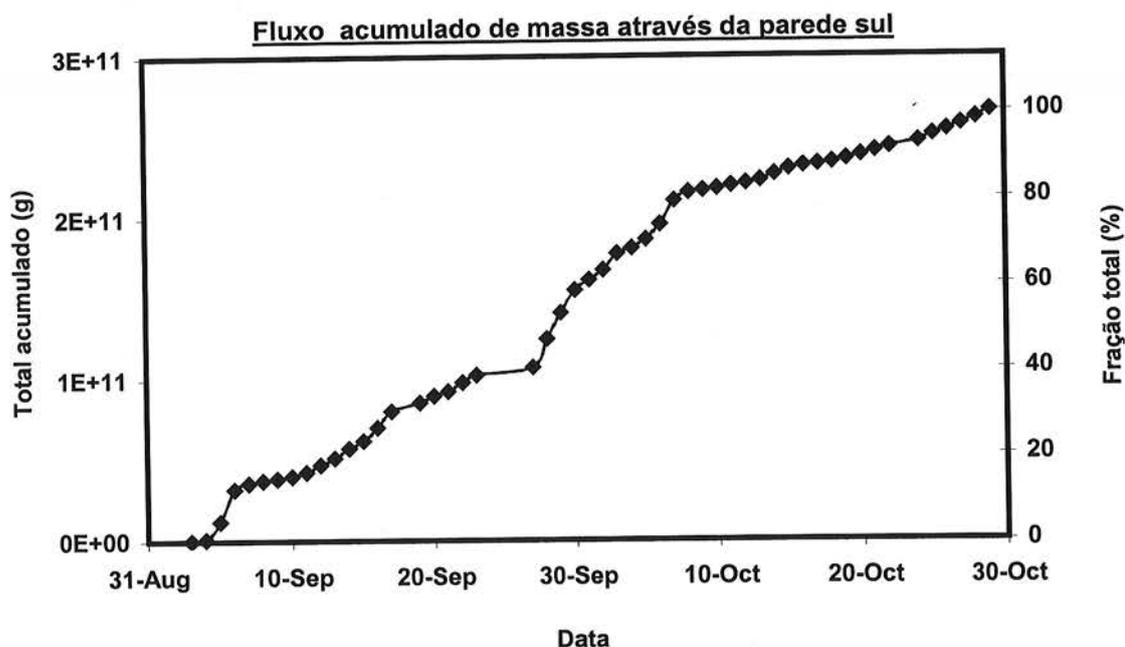


Figura 5.16: Total acumulado de material particulado através da parede sul de Rondônia. Até o final da 1ª semana de outubro já havia atravessado pela parede sul do estado mais de 75% de todo o fluxo do bimestre setembro/outubro.

5.4 Especificação química do material particulado exportado

A quantificação do total de material particulado que foi transportado para fora de Rondônia é uma informação importante, mas o real impacto dessa exportação para o ecossistema amazônico só pode ser avaliado considerando quais espécies químicas estão sendo perdidas, e em que quantidade. Para responder isso, é necessário integrar os resultados das características químicas de medidas de partículas de aerossol feitas em solo, com os resultados fornecidos pelo modelo CATT-BRAMS.

Para fazer esse cruzamento entre resultados experimentais e modelados, deve-se ter em mente que os resultados do modelo CATT-BRAMS referem-se exclusivamente a material particulado originado de emissões de queimadas na moda fina, e que, por outro lado, as medidas em solo refletem a composição do aerossol atmosférico como um todo. A simples medida da fração da massa total que certa espécie química apresenta não é uma estimativa adequada para se calcular a quantidade dessa espécie que foi exportada: essa estimativa seria superestimada.

Para resolver essa questão deve-se saber: (1) qual a fração da massa total que é devida a emissões de queimadas e (2) dessa fração, qual é a parte que cabe a cada espécie química. Essa contribuição, tanto para a massa total de particulado, quanto para cada espécie química medida, foi determinada a partir dos resultados da Análise de Componentes Principais Absoluta, apresentados no capítulo 4 (seção 4.1).

5.4.1 Caracterização química das emissões de queimada

Uma parte do resultado da ACPA aplicada às medidas de composição química de partículas de aerossol foi a determinação, em cada amostra coletada, da fração da massa que corresponde a cada componente principal. No caso de Rondônia, durante a estação seca, em certas épocas do experimento quase toda a massa de particulado na moda fina foi devido às emissões de queimadas (Figura 4.11). Em média, para toda a estação seca de 2002, 87% da massa total foi devido a emissões de queimada.

Em Balbina essa contribuição também foi alta. Na média anual (note que para Rondônia nos referimos apenas a estação seca) cerca de 59% da massa total de partículas de aerossol na moda fina foi devido a emissões de queimada, apesar das concentrações

totais serem muito menores. Essa contribuição relativa foi, em média, o dobro da contribuição biogênica.

A Tabela 5.4 mostra, para cada elemento medido, qual a fração que este representa nas emissões de queimada, obtida a partir da Análise de Componentes Principais Absoluta, mostrada na seção 4.1. Também são mostrados os resultados de outros trabalhos, para efeito de comparação. Os valores mostrados devem ser interpretados como uma assinatura das emissões de queimada na Amazônia.

Espécie química	Rondônia	Balbina	Floresta ^(a) (flaming)	Floresta ^(a) (smoldering)	Floresta ^(b)	Savana ^(b)	Floresta ^(c) (flaming)	Floresta ^(c) (smoldering)
BC	6.43 ± 0.14	8.83 ± 0.08	7.9 ± 4.0	5.3 ± 2.0	7.3 ± 3.4	9 ± 3	7.3 ± 5.5	3.9 ± 1.9
Si	0.116 ± 0.005	0.073 ± 0.037						
S	1.08 ± 0.05	5.07 ± 0.10	1.0 ± 0.9	0.7 ± 0.3	3.2 ± 1.5	3.2 ± 1.3	0.30 ± 0.23	0.13 ± 0.11
K	1.321 ± 0.015	2.74 ± 0.03	4.8 ± 4.5	2.5 ± 2.0	6.3 ± 2.8	3-11	0.8 ± 0.6	0.4 ± 0.3
Ti	0.0118 ± 0.0004	0.033 ± 0.004						
Fe	0.096 ± 0.015	0.058 ± 0.010					0.031 ± 0.009	0.048 ± 0.029
Zn	0.00956 ± 0.00015	0.022 ± 0.001					0.007 ± 0.004	0.004 ± 0.002
Al	0.139 ± 0.014	0.047 ± 0.017					0.2 ± 0.2	0.6 ± 0.5
Cl	0.044 ± 0.002		1.1 ± 1.1	1.0 ± 1.3			0.3 ± 0.2	0.2 ± 0.2
Ca	0.025 ± 0.002	0.108 ± 0.010	0.9 ± 0.8	0.64 ± 0.7			0.08 ± 0.03	0.06 ± 0.04
Br	0.0266 ± 0.0011	0.027 ± 0.003					0.051 ± 0.020	0.029 ± 0.007
Mg		0.29 ± 0.03	0.6 ± 0.4	0.3 ± 0.3			0.025 ± 0.022	0.025 ± 0.028
Mn		0.0043 ± 0.0006					0.005 ± 0.002	0.003 ± 0.001
Cu		0.0025 ± 0.0010					0.004 ± 0.001	0.003 ± 0.002
P		0.0335 ± 0.0014	0.010 ± 0.013	0.010 ± 0.010			0.045 ± 0.007	0.036 ± 0.014

(a) Ferek et al., 1998

(b) Andreae e Merlet, 2001

(c) Yamasoe et al., 2000

Tabela 5.4: Razão (%) entre concentração elementar de emissão de queimadas e concentração total de emissão de queimada, obtidos pela aplicação de ACPA às medidas de concentração de material particulado nos sítios de amostragem de Rondônia e Balbina, e comparação com outros trabalhos.

Os resultados obtidos estão em bom acordo com trabalhos prévios sobre fatores de emissão. Os resultados de Balbina, de uma maneira geral, apresentaram valores mais altos do que os de Rondônia para os elementos traçadores de emissões de queimadas (BC, S, K e Zn), e menores para elementos traçadores de solo (Si, Fe e Al – com exceção do Ti, que apresentou fator maior em Balbina). Há que se considerar que em Balbina as medidas refletem partículas de aerossol envelhecidas, proveniente de locais distantes. São emissões de queimadas que ocorreram em outras regiões, e que chegaram à Balbina devido ao transporte em larga escala, estando sujeito a uma série de processos físicos e químicos difíceis de prever. Apesar dessa diferença, tanto os valores obtidos a partir das

medidas realizadas em Rondônia como em Balbina estão em concordância um com o outro, dentro de seus respectivos intervalos de confiança (Tabela 5.4).

A partir deste resultados, foi calculado o montante líquido que saiu da caixa virtual entre setembro e outubro, que é apresentado na Tabela 5.5. O fluxo líquido foi contabilizado descontando os fluxos de entrada de material de emissões de queimada na caixa virtual. Deste balanço, resultou um fluxo líquido para fora da caixa de 160 Gg de material particulado. Considerando a média da década de 90, de 12 Tg de emissão de particulado fino anualmente emitido por florestas tropicais no mundo (Andreae e Merlet, 2001), isso significa que apenas nos meses de setembro e outubro de 2002 o estado de Rondônia foi responsável por 1.3% das emissões mundiais de material particulado fino oriundo de florestas tropicais. Considerando que o estado de Rondônia foi responsável por 7% dos focos de queimada na Amazônia legal na estação seca de 2002, a estimativa para a exportação de material particulado da Amazônia toda resulta em 19% das emissões globais de florestas tropicais do mundo. Fazendo a mesma análise para algumas espécies químicas, o mesmo raciocínio resulta em 17% do BC, 6.5% do S (na forma de SO₂) e 7.6% do K, oriundos de queima de florestas tropicais.

Fração da emissão de queimadas na moda fina (%)		6.43	1.08	1.321	0.29	0.139	0.116	0.096	0.0335	0.044	0.025	0.0266	0.0118	0.0096	0.0025
	Fluxo líquido	BC	S	K	Mg	Al	Si	Fe	P	Cl	Ca	Br	Ti	Zn	Cu
02-10/set	34	2.2	0.37	0.45	0.099	0.047	0.039	0.033	0.011	0.015	0.0085	0.0090	0.0040	0.0033	0.00085
11-17/set	10	0.64	0.11	0.13	0.029	0.014	0.012	0.0096	0.0034	0.0044	0.0025	0.0027	0.0012	0.0010	0.00025
19-23/set	36	2.3	0.39	0.48	0.10	0.050	0.042	0.035	0.012	0.016	0.0090	0.0096	0.0042	0.0035	0.00090
27/set-03/out	31	2.0	0.33	0.41	0.090	0.043	0.036	0.030	0.010	0.014	0.0078	0.0082	0.0037	0.0030	0.00078
04-09/out	24	1.5	0.26	0.32	0.070	0.033	0.028	0.023	0.0080	0.011	0.0060	0.0064	0.0028	0.0023	0.00060
10-16/out	5.4	0.35	0.058	0.071	0.016	0.0075	0.0063	0.0052	0.0018	0.0024	0.0014	0.0014	0.00064	0.00052	0.00014
17-23/out	5.8	0.37	0.063	0.077	0.017	0.0081	0.0067	0.0056	0.0019	0.0026	0.0015	0.0015	0.00068	0.00056	0.00015
24-31/out	13	0.84	0.14	0.17	0.038	0.018	0.015	0.012	0.0044	0.0057	0.0033	0.0035	0.0015	0.0012	0.00033
SOMA	159	10.2	1.72	2.10	0.46	0.22	0.184	0.15	0.053	0.070	0.040	0.042	0.0188	0.0152	0.0040
Incerteza		0.2	0.08	0.02	0.05	0.02	0.008	0.02	0.002	0.003	0.003	0.002	0.0006	0.0002	0.0016

Tabela 5.5: Valor líquido total e por elemento químico de material particulado exportado. As proporções para o particulado total oriundo de queimadas foram baseadas na Análise de Componentes Principais Absoluta para o experimento SMOCC, com exceção de Mg, Cu e P, cujos valores são baseados nos resultados de Balbina. Todos os valores são expressos em Gg.

5.4.2 Impacto para o ecossistema amazônico

Uma vez disponível o montante exportado por espécie química, é necessário avaliar se a quantidade de material que está sendo perdida, ano após ano, é ou não crítica para o ecossistema. Para isso, comparamos o valor com o aporte oriundo da precipitação.

Considerando as medidas de composição da precipitação feitas em Balbina como representativas da bacia amazônica como um todo, num cenário não afetado por atividades humanas, podemos extrapolar as taxas de deposição observadas para toda Amazônia. Analogamente, considerando que as emissões feitas em Rondônia correspondem a 7% das emissões (fração dos focos referentes a Rondônia na estação seca de 2002), podemos estimar a quantidade total de material particulado, por espécie química, que foi lançado à atmosfera devido às emissões de queimadas. A Tabela 5.6 mostra estes resultados.

	Deposição medida (mg/m ² /ano)	Deposição Integrada Amazônia Legal (g/ano)	Exportação de material particulado Amazônia Legal (g)
N-NH₄	114	6.3 10 ¹¹	-
K	119	6.5 10 ¹¹	3.0 10 ¹⁰
Mg	57	3.1 10 ¹¹	6.6 10 ⁹
Ca	83	4.6 10 ¹¹	5.7 10 ⁸
N-NO₃	199	1.1 10 ¹²	-
P-PO₄³⁻	0.16	9.0 10 ⁸	7.3 10 ⁸

Tabela 5.6: Taxa de deposição de íons, via precipitação, e quantidade de material exportado, por elemento químico. O P contabilizado na deposição é somente àquele na forma de PO₄³⁻. À esquerda, os resultados obtidos em Balbina no ano 2000; no centro, extrapolando a deposição para a área da Amazônia Legal (5.5 106 km²). Na coluna da direita, o total exportado por elemento químico.

Não foram considerados os valores de exportação de compostos nitrogenados. A razão para isso é que são íons muito reativos (principalmente NH₄), o que resultaria em valores superestimados, uma vez que passam por várias transformações químicas no decorrer do seu trajetória. Os outros elementos também podem sofrer transformações

químicas, mas consideramos que estas são muito mais lentas do que as que os compostos nitrogenados estão sujeitos.

A análise dos resultados da Tabela 5.6 mostra que, no conjunto de elementos analisados, o P foi o único que teve sua exportação da mesma ordem de grandeza que sua reposição por precipitação. Mg, Ca e K tem a reposição por precipitação pelo menos uma ordem de grandeza maior do que as perdas. No caso do P, seus valores são praticamente iguais. Entretanto, boa parte do montante que retorna ao solo pela precipitação é resultado da própria ciclagem interna do ecossistema. As emissões de P estão ligadas basicamente a emissões biogênicas da floresta, que retornam ao solo após interagirem com nuvens ou serem lavados pela precipitação.

Abaixo, reproduzimos a Tabela 4.27, apresentada no capítulo 4, com a contribuição percentual de cada componente principal na deposição úmida em Balbina. Nesta podemos notar que 12% da deposição de P está associada a componente de transporte (marinha e biogênica). Todas as outras podem ser consideradas contribuições locais. Considerando esta fração como a contribuição externa à reposição de P para o ecossistema amazônico, isso significa que a perda de P devido à exportação de material particulado emitido por queimadas na Amazônia é cerca de 6.8 vezes maior do que a reposição por deposição úmida.

Este é um dado importante, pois P é um micronutriente importante para o funcionamento de qualquer ecossistema. Especificamente no caso da Amazônia, que está sob solos pobres e que depende de uma ciclagem de nutrientes eficiente, a perda de quantias grandes de P devido a emissões de queimadas pode ter um impacto importante em médio e longo prazo.

Íon	Componente Principal					Fração explicada (%)
	Marinha e biogênica	Acidez Orgânica	Biogênico 1	Biogênico 2	Biogênico 3	
Na ⁺	42	21	13	17	6	97
NH ₄ ⁺	13	10	70	4	2	94
K ⁺	39	12	31	9	8	89
Mg ²⁺	31	30	14	15	10	98
H ⁺	25	52	9	5	8	94
Ca ²⁺	32	31	15	14	9	78
CH ₃ COO ⁻	16	58	12	7	6	89
Cl ⁻	44	28	13	11	4	92
NO ₃ ⁻	27	34	18	9	13	94
SO ₄ ²⁻	38	23	22	10	8	95
C ₂ O ₄ ²⁻	12	29	32	19	8	80
PO ₃ ⁴⁻	12	9	8	66	4	98
C ₆ H ₅ O ₇ ³⁻	9	12	6	5	69	99.6

Tabela 4.16: Contribuição percentual da deposição, para cada componente principal extraída, e fração explicada, resultante da aplicação de ACPA às medidas de composição de precipitação em Balbina.

Esta análise, tem, entretanto, um fator de incerteza que não pôde ser estimado, e que está relacionado com as metodologias analíticas utilizadas na determinação da concentração de P em amostras de aerossol e precipitação. No caso do material particulado, o método PIXE detecta a quantidade total de P contida na amostra. Já no caso da precipitação, a concentração de P é medida na forma de PO₄³⁻, que é uma forma química facilmente utilizável pelas plantas (está numa forma química muito mais biodisponível). Devido a este aspecto experimental, não foi possível determinar, nas partículas de aerossol, sob quais formas químicas o P se apresenta no material particulado, nem informações sobre sua biodisponibilidade. Medidas de concentração de PO₄³⁻ em partículas de aerossol da moda fina não foram encontradas na literatura. Eventualmente, uma parte significativa de P que foi exportado não é biodisponível. Esta é uma da incerteza que pode, a princípio, superestimar o efeito de perda de nutrientes para o ecossistema. Outro fator de incerteza é que se desconhece a contribuição da deposição seca de partículas de aerossol, que é uma outra forma de reposição de micronutrientes.

6 Conclusões

Foi possível observar em várias circunstâncias a conexão entre composição química do material particulado e a composição química da precipitação, o que nos permite concluir que as emissões devido às atividades antropogênicas são incorporadas à precipitação, e influenciam significativamente na sua composição química. Foi possível identificar processos atmosféricos que atuam tanto na determinação da composição química das partículas de aerossol como da precipitação, como o transporte de aerossol marinho e as emissões biogênicas, no caso de regiões preservadas, e as emissões de queimadas, em regiões impactadas por atividades antropogênicas. Foi identificado que as características das partículas de aerossol e da composição da precipitação em Rondônia foram alteradas por atividades antropogênicas durante a estação úmida, havendo maior contribuição de ácidos fortes na acidez da precipitação, além de terem sido observados compostos associados com queima de biomassa em quantidades significativas tanto no aerossol quanto na precipitação.

Foram identificadas as principais componentes que afetam a quantidade e composição do material particulado em suspensão na atmosfera Amazônica. Em várias localidades, a quantidade de partículas de aerossóis em suspensão na atmosfera é dominada por emissões biogênicas, com partículas do solo em geral sendo responsável por uma fração pequena das partículas. Emissões de queimadas dominam a quantidade e composição das partículas na estação seca em vastas áreas da Amazônia.

A discriminação das partículas de aerossol em duas categorias quanto a sua higroscopicidade (partículas hidrofóbicas ou higroscópicas) se mostrou um modelo físico eficiente na análise das propriedades de nucleação de gotas das partículas de aerossol, mesmo sob diferentes condições com relação ao impacto por emissões de queimadas. O modelo de prognóstico de concentração de NCN, decorrente da aplicação deste modelo, também mostrou-se eficaz na determinação correta da concentração de NCN presentes na atmosfera.

Comparando-se os três períodos característicos do experimento SMOCC, observou-se que a distribuição de tamanho de partículas é o fator predominante na determinação da habilidade das partículas em atuarem como NCN, e não a composição

química. As emissões de queimada ocorreram quase que predominantemente em um intervalo de tamanho acima do diâmetro seco de ativação das partículas para a maior parte dos valores de supersaturação testados ($\geq 0.2\%$), independentemente da partícula de aerossol ser hidrofóbica ou higroscópica. A composição química mostrou-se importante apenas em situações sob valores de supersaturação baixos ($< 0.2\%$). Nesta faixa de valores, o diâmetro seco de ativação se torna muito sensível, e a composição química influencia na ativação de gotas de nuvens. Esta característica significa que esse efeito pode ter influência em nuvens estratiformes. Nestas nuvens, em que a velocidade de ascensão vertical das parcelas é baixa, a supersaturação máxima atingida também é baixa. O número de gotas ativadas variou mais de uma ordem de grandeza, para resultados hipotéticos, com a variação da supersaturação de 0.05% a 0.2%. Medidas precisas de supersaturação e velocidade de ascensão são importantes para uma correta avaliação do número de NCN.

A exportação de nutrientes devido ao transporte em larga escala de aerossóis de emissões de queimadas se mostrou particularmente crítica com relação às quantidades de fósforo que estão sendo perdidas irreversivelmente pela floresta amazônica. Este foi o primeiro trabalho que quantificou estas perdas de nutrientes. Os valores contabilizados para as perdas foram estimados em cerca de sete vezes a quantidade de P reposta por deposição úmida, o que em longo prazo pode ser crítico para o funcionamento do ecossistema florestal, se os atuais padrões de emissões de queimadas persistirem.

6.1 Sugestões de trabalhos futuros

A alteração das concentrações de partículas de aerossol atmosférico na Amazônia em regiões sob impacto de emissões de queimadas alterou profundamente o padrão de deposição úmida, principalmente na estação seca, conforme observado durante o experimento LBA/SMOCC. As consequências dessa alteração para o ecossistema estão ligadas, entre outros fatores, à maior deposição ácida e a maior deposição de compostos nitrogenados, o que gera maior acidez dos solos e uma aceleração do ciclo do nitrogênio (Holland et al., 2001). A quantificação deste impacto ao ecossistema, devido à alteração das taxas de deposição úmida, é uma questão em aberto e relevante.

O tema dos efeitos indiretos dos aerossóis no clima, em particular a interação aerossol-nuvem ainda está extremamente aberto e muitas questões relevantes aguardam respostas cientificamente satisfatórias. A influência do aumento da concentração de NCN no clima global, que é hoje a maior incerteza em previsões sobre mudanças climáticas globais, depende da integração do conhecimento dos mecanismos microfísicos com os aspectos dinâmicos envolvidos. Esta incerteza ocorre tanto em escala de tamanho da dimensão de uma nuvem (como os mecanismos de colisão e coalescência internos), como dos mecanismos de escala sinótica e global, como o aumento do tempo de residência e alterações na cobertura de nuvens. Questões envolvendo possíveis alterações no ciclo hidrológico não poderão ser respondidas se não for expandido o conhecimento da microfísica de nuvens na fase gelo, área que ainda restam muitas incertezas. É fundamental que haja um aumento significativo no conhecimento das alterações dos padrões espaciais e temporais das nuvens, o que somente pode ser obtido com o estudo integrado de microfísica e dinâmica de nuvens.

Com relação à exportação de nutrientes através do transporte a longa distância das emissões de queimadas, a determinação da concentração de P biodisponível em emissões de queimadas foi a maior incerteza encontrada neste trabalho para avaliar o impacto desta perda para o ecossistema Amazônico. Até o presente momento, não se conhece medidas da fração de P biodisponível em partículas de aerossol de emissões de queimadas. Outra incerteza é a quantificação da reposição de P por deposição seca, tanto na época de queimadas quanto em condições naturais. A realização destas medidas tornaria possível uma avaliação mais precisa do impacto da exportação de P para o ecossistema amazônico.

7 Referências

- Albrecht, B.: Aerosols, cloud microphysics and fractional cloudiness. *Science*, 245, 1227-1230, 1989.
- Andrade, M.F.: Identificação de fontes de matéria particulada do aerossol atmosférico de São Paulo. Tese de doutorado, Instituto de Física, Universidade de São Paulo, 1993.
- Andrade, M.F., Orsini, C., Maenhaut, W.: Relation between aerosol sources and meteorological parameters for inhalable atmospheric particles in São Paulo city, Brazil. *Atmospheric Environment*, V28, 14, 2307-2315, 1994.
- Andreae, M.O., Soot carbon and excess fine potassium: Long-range transport of combustion derived aerosols, *Science*, 220, 1148-1151, 1983.
- Andreae, M.O., Talbot, R.W., Berresheim, H., Beecher K.M.: Precipitation Chemistry In Central Amazonia, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 95 (D10): 16987-16999 Sep 20, 1990.
- Andreae, M.O., Andreae, T.W., Annegarn, H., Beer, J., Cachier, H., le Canut, P., Elbert, W., Maenhaut, W., Salma, I., Wienhold, F.G., Zenker, T.: Airborne studies of aerosol emissions from savanna fires in southern Africa: 2. Aerosol chemical composition. *Journal of Geophysical Research - Atmospheres* 103 (D24): 32119-32128 DEC 27 1998.
- Andreae, M.O., Artaxo, P., Fischer, H., Freitas, S.R., Gregoire, J.M., Hansel, A., Hoor, P., Kormann, R., Krejci, R., Lange, L., Lelieveld, J., Lindinger, W., Longo, K., Peters, W., de Reus, M., Scheeren, B., Dias, M.A.F.S., Strom, J., van Velthoven, P.F.J., Williams, J., Transport of biomass burning smoke to the upper troposphere by deep convection in the equatorial region *Geophysical Research Letters* 28 (6): 951-954 MAR 15, 2001.
- Andreae, M. O., Merlet, P.: Emission of Trace Gases and Aerosols from Biomass Burning. *Global Biogeochemical Cycles*, VOL. 15, NO. 4, 955-966, 2001.
- Andreae, M.O., Artaxo, P., Brandao, C., Carswell, F.E., Ciccioli, P., da Costa, A.L., Culf, A.D., Esteves, J.L., Gash, J.H.C., Grace, J., Kabat, P., Lelieveld, J., Malhi, Y., Manzi, A.O., Meixner, F.X., Nobre, A.D., Nobre, C., Ruivo, M.D.L.P., Silva-Dias, M.A., Stefani, P., Valentini, R., von Jouanne, J., Waterloo, M.J.: Biogeochemical cycling of carbon, water, energy, trace gases, and aerosols in Amazonia: The LBA-EUSTACH experiments *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 107 (D20): Art. No. 8066 SEP-OCT 2002.
- Andreae, M.O., Rosenfeld, D., Artaxo, P., Costa, A.A., Frank, G.P., Longo, K.M., Silva-Dias, M.A.F.: Smoking Clouds over the Amazon. *Science* 303 (No. 5662), 1337-1342, 2004.
- Artaxo, P.: Modelos receptores aplicados à determinação da estrutura de fontes de aerossóis remotos. Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Física da USP, 1985.
- Artaxo, P., Storms, H., Bruynseels, F., Vangrieken, R., Maenhaut, W.: Composition and sources of aerosols from the amazon basin, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 93 (D2): 1605-1615 Feb 20 1988.

- Artaxo, P., Maenhaut, W., Storms, H., Vangrieken, R., Aerosol characteristics and sources for the Amazon basin during the wet season, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 95 (D10): 16971-16985 SEP 20 1990.
- Artaxo, P., Gerab, F., Yamasoe, M.A., Martins, J.V.: 1994, Fine mode aerosol composition in three long-term atmospheric monitoring sampling stations in the Amazon Basin. *Journal of Geophysical Research.*, 99, 22,857-22,867, 1994.
- Artaxo, P., Castro, W.E., Freitas, M., Longo, K.M.: Receptor modelling of atmospheric aerosol in the urban area of São Paulo. In: *Applied Research on air pollution using nuclear related analytical techniques*. IAEA, publication NAHRES-26, 5-1, p.5-11, 1995.
- Artaxo P, Fernandes ET, Martins JV, et al. Large-scale aerosol source apportionment in Amazonia *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 103 (D24): 31837-31847 DEC 27 1998.
- Artaxo, P., Martins, J.V., Yamasoe, M.A., Procópio, A.S., Pauliquevis, T.M., Andreae, M.O., Guyon, P., Gatti, L.V. e Leal, A.M.C., : Physical and chemical properties of aerosols in the wet and dry seasons in Rondônia, Amazonia, *J. Geophys. Res.*, 107(D20), 8081, doi:10.1029/2001JD000666, 2002.
- Ayers, G.P., Fukuzaki, N., Gillet, R.W., Selleck, P.W., Powell, J.C., Hara, H., Thymol as a Biocide in Japanese rainwater, *J Atm Chem*, 30:301-310, 1998.
- Baede, A.P.M. et al., *The Climate System: an overview*. Em: *Climate Change 2001: The scientific Basis*. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Houghton, J.T., et al. (eds.), Cambridge University Press, USA, 881pp, 2001.
- Becker, B.K., Síntese do Processo de Ocupação da Amazônia – Lições do passado e desafios do presente. Em: *Causas e Dinâmica do Desmatamento na Amazônia*, 5-28, Ministério do Meio Ambiente, Brasília, 2001.
- Berge, E.: Coupling of wet scavenging of sulphur to clouds in a numerical weather prediction model. *Tellus*, 45B, 1-22, 1993.
- Brechtelk F.J., Kreidenweiss, S.M.: Predicting particles critical supersaturation from hygroscopic growth measurements in the humidified TDMA, Part I: Theory and sensitivity studies, *J. Atmos. Science*, Vol. 57, 1872 - 1887, 2000.
- Brinkman, W.L.F. e Ribeiro, M.N.G. Air temperatures in Central Amazônia. III Vertical temperature distribution on a clearcut area and in a secondary forest near Manaus (cold front conditions July 10th 1969). *Acta amazônica*, 2(3): 25 - 29, 1972.
- Campbell, J.L., 1995. Instrumentation, fundamentals and quantification, in: Johansson, S.E., Campbell, J.L., Malmqvist, K.G., *Particle Induced X-Ray Emission Spectrometry*. New York, John Wiley & Sons, p. 19-99.
- Castanho, A.D.A.: A determinação quantitativa de fontes de material particulado na atmosfera da cidade de São Paulo. *Dissertação de mestrado*, Instituto de Física, Universidade de São Paulo, 1999.
- Chebbi, A. and P. Carlier.: Carboxylic acids in the troposphere, occurrence, sources, and sinks: a review. *Atmospheric Environment*, 30, 4233-4249, 1996.
- Chuang, C. C., Penner, J. E., and Edwards, L. L.: Nucleation Scavenging of Smoke Particles and simulated Drop Size Distributions over Large Biomass Fires. *J. Atmos. Sci.* No. 14, pp. 1264-1275, 1992.

- Chylek, P., and J. Wong: Effect of absorbing aerosols on global radiation budget. *Geophysical Research Letters*, 22(8), 929-931, 1995.
- Claeys, M., Graham, B., Vas, G., Wang, W., Vermeylen, R., Pashynska, V., Cafmeyer, J., Guyon, P., Andreae, M.O., Artaxo, P. and Maenhaut, W.: Formation of secondary organic aerosols through photooxidation of isoprene, *Science*, 303, 1173-1176, 2004.
- Cohen, J.C.P.; Silva Dias, M.A.F.; Nobre, C.A. Environmental conditions associated with Amazonian Squall Lines: a case study. *Monthly Weather Review*, 123(11): 3163 - 3174, 1995.
- Cordoba-Leal, A.M.: Gases Traço na amazônica: variabilidade sazonal e temporal de O₃, NO_x e CO em ambientes de pastagem e de floresta. Tese de doutorado apresentada ao Instituto Astronômico e Geofísico da USP, 2003.
- Correia, A. L.: Aerossóis Atmosféricos na Antártica: sazonalidade, composição elementar e relação com "El Niño". Sao Paulo. Dissertação de Mestrado. Instituto de Física da Universidade de São Paulo, 1998.
- Costa, A.A., Almeida, G.P., Sampaio, A.J.C.: A bin-microphysics cloud model with high-order, positive-definite advection *Atmospheric Research* 55 (3-4): 225-255 DEC 2000.
- Covert, D.S., Grasm J.L., Wiedensohler, A., Stratmann F., Comparison directly measured CCN with CCN modeled from the number-size distribution in the marine boundary layer during ACE 1 at Cape Grimm, Tasmania, *J. Geophys. Res.* 103, 16957 - 16608, 1988.
- Cruz, C.N.; Pandis, S.N.: A study of the ability of pure secondary organic aerosol to act as cloud condensation nuclei. *Atmospheric Environment* 31 (15): 2205-2214, 1997.
- Cruz, C.N.; Pandis, S.N.: The effect of organic coatings on the cloud condensation nuclei activation of inorganic atmospheric aerosol. *Journal Of Geophysical Research-Atmospheres* 103 (D11): 13111-13123, 1998.
- de Bock L.A., Treiger B., van der Auwera L., van Grieken R.E.- Extraction of environmental information from large aerosol data sets through combined application of cluster and factor analysis.- In: *Mikrochimica acta*, 128, p. 191-200, 1998.
- Decesari, S.; Facchini, M.C.; Matta, E.; Mircea, M.; Fuzzi, S.; Chughtai, A.R.; Smith, D.M.: Water soluble organic compounds formed by oxidation of soot. *Atmospheric Environment* 36 (11): 1827-1832, 2002.
- Decesari, S., S. Fuzzi, M. C. Facchini, M. Mircea, L. Emblico, F. Cavalli, W. Maenhaut, X. Chi, G. Schkolnik, A. Falkovich, Y. Rudich, M. Claeys, V. Pashynska, G. Vas, I. Kourtchev, R. Vermeylen, A. Hoffer, M. O. Andreae, E. Tagliavini, F. Moretti and P. Artaxo. Characterization of the organic composition of aerosols from Rondônia, Brazil, during the LBA-SMOCC 2002 experiment and its representation through model compounds. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 5, 1-63, 2005.
- Dias, M.A.F.S., Rutledge, S., Kabat, P., Dias, P.L.S., Nobre, C., Fisch, G., Dolman, A.J., Zipser, E., Garstang, M., Manzi, A.O., Fuentes, J.D., Rocha, H.R., Marengo, J., Plana-Fattori, A., Sá, L.D.A., Alvala, R.C.S., Andreae, M.O., Artaxo, P., Gielow, R., Gatti, L.; Cloud and rain processes in a biosphere-atmosphere interaction context in the Amazon Region. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 107 (D20) 2002.

- Drozdova, V.M., Petrinchuk, O.P., Selezneva, E.S. e Svistov, P.F. Chemical composition of atmospheric precipitation over the European part of USSR (in Russian). Gidrometeoizdat, Leningrad, 1964.
- Dusek, U., Covert, D.S., Wiedensohler, A., Neusüss, C., Weise, D., Cantrell, W., Cloud Condensation Nuclei spectra derived from size distributions and hygroscopic properties of the aerosol in coastal south-west Portugal during ACE-2, *Tellus*, 55B, 35-53, 2003.
- Echalar, F., Artaxo, P., Martins, J.V., Yamasoe, M., Gerab, F., Maenhaut, W., Holben, B.: Long-term monitoring of atmospheric aerosols in the Amazon Basin: Source identification and apportionment. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 103 (D24): 31849-31864 DEC 27 1998.
- Echalar, F.A.M.: Estudo da estrutura de fontes de aerossóis em Cubatão com o uso de PIXE e modelos receptores. Dissertação de mestrado apresentada ao IFUSP, 1991.
- Egner, H. E Eriksson, E., Current data on the chemical composition of air and precipitation. *Tellus*, 7, 134-139, 1955.
- Falkovich, A.H., Graber, E.R., Schkolnik, G., Rudich, Y., Maenhaut, W. and Artaxo, P.: Low molecular weight organic acids in aerosol particles from Rondonia, Brazil, during the biomass-burning, transition and wet periods, *Atmos. Chem. Phys.* 5, 781-797, 2005.
- Feingold, G., W.L. Eberhard, V. D.E., and M. Previdi: First measurements of the Twomey indirect effect using ground-based remote sensors. *Geophysical Research Letters*, 30, doi:10.1029/2002GL016633, 2003.
- Ferek, R. J., J. S. Reid e P. V. Hobbs: Emission Factors of Hydrocarbons, Halocarbons, Trace Gases and Particles from Biomass Burning in Brazil. *Smoke/Sulfate, Clouds and Radiation - Brazil (SCAR-B) Proceedings* p. 35-3, 1996
- Ferreira, N.S., *Zona de Convergência Intertropical, Climanálise, edição comemorativa de 10 anos, seção 15, 1996.*
- Figuerola, S.N.; Nobre, C.A.: Precipitation distribution over Central and Western Tropical South America. *Climanálise - Boletim de Monitoramento e Análise Climática*, 5(6): 36 - 45, 1990.
- Fisch, G., Marengo, J. A. e Nobre, C.A.: *Clima da Amazônia. Climanálise, edição comemorativa de 10 anos, seção 3, 1996.*
- Forti M.C., Moreira-Nordemann L.M.: Rainwater and Throughfall Chemistry in a Terra Firme Rain-Forest - Central Amazonia. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 96 (D4): 7415-7421 Apr 20 1991.
- Frank, G., Roberts, G., Swietlicki, E., Artaxo, P., Rizzo, L.V., Guyon, P., Mayol-Bracero, O.L., Vestin, A.E., Rissler, J., Zhou, J., Andreae, M.O.: Cloud Condensation Nuclei concentrations in the Amazon Basin. 3ª conferência científica do LBA, Livro de resumos, página 81, 2002.
- Freitas, S.R., Dias, M.A.F.S., Dias, P.L.S., Longo, K.M., Artaxo, P., Andreae, M.O., Fischer, H., A convective kinematic trajectory technique for low-resolution atmospheric models *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 105 (D19): 24375-24386 OCT 16, 2000.

- Freitas, S.R., Longo, K.M., Dias, M.A.F.S., Dias, P.L.S., Chatfield, R., Prins, E., Artaxo, P., Grell, G.A., Recuero, F.S.; Monitoring the transport of biomass burning emissions in South America. *Environmental Fluid Mechanics* 5 (1-2): 135-167 2005.
- Freydier, R., Dupre, B., Dandurand, J.L., Fortune J.P., Sigha-Nkamdjou, L.: Trace elements and major species in precipitation at african stations: concentrations and sources. *Bulletin de la Societe Geologique De France* 173 (2): 129-145, 2002.
- Freydier, R. Dupre, B., Lacaux, J.P.: Precipitation chemistry in intertropical Africa *Atmospheric Environment* 32 (4): 749-765 FEB 1998.
- Fuzzi, S., Facchini, M.C., Decesari, S., Matta, E., Mircea, M.: Soluble organic compounds in fog and cloud droplets: what have we learned over the past few years? *Atmospheric Research*, 64, 89-98, 2002.
- Fuzzi, S., Decesari, S., Facchini, M. C., Cavalli, F., Emblico, L., Mircea, M., Andreae, M. O., Trebs, I., Hoffer, A., Guyon, P., Artaxo, P., Rizzo, L.V., Lara, L. L., Pauliquevis, T., Maenhaut, W., Raes, N., Chi, X., Mayol-Bracero, O. L., Soto, L., Claeys, M., Kourtchev, I., Rissler, J., Swietlicki, E., Tagliavi-ni, E., Schkolnik, G., Falkovich, A. H., Rudich, Y., Fisch G., and Gatti, L. V.: Overview of the inorganic and organic composition of size-segregated aerosol in Rondônia, Brazil, from the biomass burning period to the onset of the wet season, to be submitted to *Journal of Geophysical Research*, 2005.
- Galloway, J.N., Likens, G.E., Keene, W.C., Miller, J.M.: The composition of precipitation in remote areas of the world. *Journal of Geophysical Research* 87, 8771-8786, 1982.
- Galloway, J.N., Likens, G.E., Hawley, M.E.: Acid deposition: natural versus anthropogenic components. *Science*, 226, 829-831, 1984.
- Gerab, F., Técnicas analíticas nucleares aplicadas à medida em larga escala de aerossóis atmosféricos na região amazônica. São Paulo. Tese de Doutorado – Instituto de Física da Universidade de São Paulo, 1996.
- Gillet, R.W., Ayers, G.P., 1991. The use of Thymol as a biocide in rainwater samples, *Atmospheric Environment*, 25A, No. 12, 2677-2681.
- Graham, B., Mayol-Bracero, O.L., Guyon, P., Roberts, G.C. , Decesari, S, Facchini, M.C., Artaxo, P., Maenhaut, W, Köll, P., Andreae, M.O.: Water-soluble organic compounds in biomass burning aerosols over Amazonia: 1. Characterization by NMR and GC/MS. *Journal of Geophysical Research*, 107(D20), 8047, doi:10.1029/2001JD000336, 2002.
- Graham, B., Guyon, P., Taylor, P. E., Artaxo, P., Maenhaut, W., Glovsky, M.M., Flagan, R.C. e Andreae, M.O.: Organic compounds present in the natural Amazonian aerosol: Characterization by gas chromatography-mass spectrometry, *Journal of Geophysical Research* 108, D24, 4766, doi:10.1029/2003JD003990, 2003a.
- Graham B, Guyon P, Maenhaut W, et al. Composition and diurnal variability of the natural Amazonian aerosol *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 108 (D24): Art. No. 4765 DEC 18 2003b.
- Guyon, P., Graham, B., Roberts, G. C., Mayol-Bracero, O. L., Maenhaut, W., Artaxo, .P., Andreae, M.O.: In-canopy gradients, composition, sources, and optical properties of aerosol over the Amazon forest, *Journal of Geophysical Research*, 108(D18), 4591, doi:10.1029/2003JD003465, 2003.

- Guyon, P., B. Graham, G. C. Roberts, O. L. Mayol-Bracero, W. Maenhaut, P. Artaxo, and M. O. Andreae, Sources of optically active aerosol particles over the Amazon forest, *Atmospheric Environment*, 38 (7): 1039-1051 MAR 2004.
- Harriss, R. C.; Garstang, M.; Wofsy, S. C.; Beck, S. M.; Bendura, R. J.; Coelho, J. R. B.; Drewry, J. W.; Hoell, J. M.; Matson, P. A.; McNeal, R. J.; Molion, L. C. B.; Navarro, R. L.; Rabine, V.; Snell, R. L., The Amazon Boundary Layer Experiment: Wet season 1987. *Journal of Geophysical Research*, Volume 95, Issue D10, p. 16721-16736, 1990.
- Hartz, K.E.H.; Rosenorn, T.; Ferchak, S.R.; Raymond, T.M.; Bilde, M.; Donahue, N.M.; Pandis, S.N.. Cloud condensation nuclei activation of monoterpene and sesquiterpene secondary organic aerosol. *Journal Of Geophysical Research-Atmospheres* 110 (D14): art. no.-D14208, 2005.
- Haywood, J., and O. Boucher,: Estimates of the direct and indirect radiative forcing due to tropospheric aerosols: A review. *Reviews of Geophysics*, 38(4), 513-543, 2000.
- Haywood, J.M., e K.P. Shine: The effect of anthropogenic sulfate and soot aerosol on the clear sky planetary radiation budget. *Geophysical Research Letters*, 22(5), 603-606, 1995.
- Heymsfield, A.J., McFarquhar, G.M.: Microphysics of INDOEX clean and polluted trade cumulus clouds. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 106 (D22): 28653-28673 NOV 27 2001.
- Hinds, W. C., *Aerosol Technology: properties, behavior and measurement of airborne particles*, John Wiley & Sons, 1999.
- Hobbs, P.: *Aerosol Cloud interaction. Em: Aerosol-Cloud-Climate Interactions*, ed. Peter Hobbs, Academic Press, 1991.
- Holben, B.N., T.F. Eck, I. Slutsker, D. Tanré, J.P. Buis, A. Setzer, E. Vermote, J.A. Reagan, Y.J. Kaufman, T. Nakajima, F. Lavenu, I. Jankowiak, e A. Smirnov: AERONET - A federated instrument network and data archive for aerosol characterization. *Remote Sensing of Environment*, 66(1), 1-16, 1998.
- Holland, E. A., Dentener, F. J., Braswell, B.H. e Sulzman, J.M.: Contemporary and pre-industrial global reactive nitrogen budgets. *Biogeochemistry* 46: 7-43, 1999.
- Hopke, P.K.. *Receptor Modeling for air quality management*, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1991.
- Horel, J., e J. M. Wallace: Planetary-scale atmospheric phenomena associated with the Southern Oscillation, *Mon. Weather Rev.*, 109, 813- 829, 1981.
- Husar, R.B., Prospero, J.M., Stowe, L.L.: Characterization of tropospheric aerosols over the oceans with the NOAA advanced very high resolution radiometer optical thickness operational product *Journal of Geophysical Research - Atmospheres* 102 (D14): 16889-16909 JUL 27 1997.
- Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais: <http://www.cptec.inpe.br/queimadas>, acessado em agosto de 2005.
- Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC): *Climate change, Third Assessment Report, Scientific Basis*, 2001.
- Johansson, S.A.E., Campbell, J.L. *PIXE: a novel technique for elemental analysis*, John Wiley & Sons, New York., 1988

- Kaufman, Y. J., Fraser, R. S.: The effect of smoke particles on clouds and climate forcing. *Science*, 227, 1636-1639, 1997.
- Kaufman, Y. J., Tanre, D. e Boucher, O.: A satellite view of aerosols in the climate system, *Nature*, 419, 6903, 215-223, 2002.
- Kaufman Y. J., Koren I., L.A. Remer, D. Tanré, P. Ginoux and S. Fan, Dust transport and deposition observed from the Terra-MODIS space observations, *J. Geophys. Res.*, 110, D10S12, doi:10.1029/2003JD004436, 2005a.
- Kaufman, Y.J., Koren, I., Remer, L.A., Rosenfeld, D. e Rudich, Y.: The effect of smoke, dust and pollution aerosol on shallow cloud development over the Atlantic Ocean. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 102 (32). August 9, p. 11207-11212, 2005b.
- Keene, W.C., Galloway, J.N., Holden, J.D.: Measurement of weak organic acidity in precipitation from remote areas of the world. *Journal of Geophysical Research – Oceans and Atmospheres* (88) 5122 – 5130, 1983.
- Keiding, K., Jensen, F.P., Heidam, N.Z.: Absolute Modeling Of Urban Aerosol Elemental Composition By Factor-Analysis . *Analytica Chimica Acta* 181: 79-85 MAR 31 1986
- Khare, P., Kumar, N., Kumari, K.M.: Atmospheric formic and acetic acids: an overview. *Review of Geophysics*, 37, 227 – 248, 1999.
- Kim, B.G., S.E. Schwartz, e M.A. Miller: Effective radius of cloud droplets by ground-based remote sensing: Relationship to aerosol. *Journal of Geophysical Research*, 108, doi: 10.1029/2003JD003721, 2003.
- Kimmings, J.P.: *Forest ecology: a foundation for sustainable management*. Second edition. Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey, USA. 596 p, 1997
- Köhler, K.: The nucleus in and the growth of hygroscopic droplets. *Trans. Faraday Soc.*, 32, 1152 - 1161, 1936.
- Koren, I., Kaufman, Y. J.: Direct wind measurements of Saharan dust events from Terra and Aqua satellites *Geophys. Res. Lett.*, 31 (6), doi:10.1029/2003GL019338, 2004.
- Koren, I., Y.J. Kaufman, L.A. Remer e J.V. Martins, 2004: Measurement of the Effect of Amazon Smoke on Inhibition of Cloud Formation. *Science*, 303, 1342-1345, 2004
- Krüger, O., and H. Graßl: Albedo reduction by absorbing aerosols over China. *Geophys. Res. Lett.*, 31, doi: 10.1029/2003GL019111, 2004
- Krupa, S.V., Sampling and Physico-chemical analysis of precipitation: a review, *Environmental Pollution*, 102, 565-594, 2002.
- Kumar, P.P.; Broekhuizen, K.; Abbatt, J.P.D.: Organic acids as cloud condensation nuclei: Laboratory studies of highly soluble and insoluble species. *Atmospheric Chemistry And Physics* 3: 509-520, 2003.
- Lacaux, J.P., Delmas, R., Cros, B. e Andreae, M.O.: Influence of Biomass Burning emission on precipitation chemistry in teh equatorial forests of Africa. In: *Global Biomass Burning*, editado por J.S. Levine, MIT Press, Cambridge, 167-173, 1991.
- Lacaux, J.P., Delmas, R., Kouadio, G., Cros, B. e Andreae, M.O.: Precipitation Chemistry in the Mayombe Forest of Equatorial Africa, *Journal of Geophysical Research*, 97, 6195-6206, 1992.

- Lacaux, J.P., Servant, J., Baudet, J.G.R., Acid rain in the tropical forests of the Ivory Coast, *Atmospheric Environment*, 21, 2643-2647, 1987.
- Lara, L.B.L.S.: Caracterização química da precipitação da bacia do rio Piracicaba: variabilidade espacial e temporal. Tese de doutorado apresentada ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA), Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2000.
- Lara L.B.L.S., Artaxo P., Martinelli L.A., Victoria R.L., Camargo P.B., Krusche A., Ayers G.P., Ferraz E.S.B., Ballester M.V.: Chemical composition of rainwater and anthropogenic influences in the Piracicaba River Basin, Southeast Brazil. *Atmospheric Environment* 35 (29): 4937-4945, 2001.
- Lodge, J.P., Pate, J.B., Basbergill, W., Swanson, G.S., Hill, K.C., Lorange, E. E Lazruz, A.L. Final report on the National Precipitation Network. National Center for Atmospheric Research, Boulder, Colorado, 1968.
- Lohmann, U.; Broekhuizen, K.; Leitch, R.; Shantz, N.; Abbatt, J.. How efficient is cloud droplet formation of organic aerosols?. *Geophysical Research Letters* 31 (5): art. no.-L05108. 2004
- Lohmann, U. and Feichter, J.: Global indirect aerosol effects: a review, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 715-737, 2005.
- Loureiro, A.L., Ribeiro, A.C., Artaxo, P.I, Yamasoe, M.A.: Calibration of reflectometer system to measure black carbon and field intercomparison in the Atmosphere. In: 5th International Conference on Carbonaceous Particles in the Atmosphere, Berkeley, California, USA, 1994.
- Maenhaut, W., Cafmeyer, H.: Particle Induced X-Ray emission analysis and multivariate techniques: as application to the study of the sources of respirable atmospheric particles in Gent, Belgium. *Journal of Trace Microprobe Techniques*, 5, 135-158, 1987.
- Maenhaut, W., Salma, I., Cafmeyer, J., Annegarn, H.J., Andreae, M.O.: Regional atmospheric aerosol composition and sources in the eastern Transvaal, South Africa, and impact of biomass burning. *Journal of Geophysical Research - Atmospheres* 101 (D19): 23631-23650 OCT 30 1996
- Maenhaut, W., Fernandez-Jimenez, M.T., Rajta, I.,: Two-year study of atmospheric aerosols in Alta Floresta, Brazil: Multielemental composition and source apportionment *Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section B-Beam Interactions With Materials and Atoms* 189: 243-248 APR 2002
- Magee Scientific: The aethalometer – operating manual, 2003.
- Mahowald, N.M, Artaxo, P., Baker, A.R., Jickells, T.D., Okin, G.S., Randerson, J.T., Townsend, A.R.: Impacts of biomass burning emissions and land use on Amazonian atmospheric phosphorus cycling and deposition, submetido a *Nature*, 2005.
- Malhi, Y., Pegoraro, E., Nobre, A.D., Pereira, M.G.P., Grace, J. e Culf, A.D.: Energy and water dynamics of a central Amazonian rain forest, *Journal of Geophysical Research*, 107 (D20), 8061, doi:10.1029/2001JD000623, 2002
- Marengo, J.A., Nobre, C.A., Culf, A.D.: Climatic impacts of "friagens" in forested and deforested areas of the Amazon basin. *Journal of Applied Meteorology* 36 (11): 1553-1566 NOV 1997

- Martins, J. V.: O efeito de partículas de aerossol de queimadas da Amazônia no balanço radiativo da atmosfera, tese de doutorado, Instituto de Física da USP, Universidade de São Paulo, 1999.
- Mayol-Bracero, O.L., P. Guyon, B. Graham, G.C. Roberts, M.O. Andreae, S. Decesari, M.C. Facchini, S. Fuzzi, P. Artaxo. "Water-soluble organic compounds in biomass burning aerosols over Amazonia: 2. Apportionment of the chemical composition and importance of the polyacidic fraction". *J. Geophys. Res.*, 107, 8091, doi:10.1029/2001JD000522, 2002.
- McFiggans, G., Artaxo, P., Baltensperger, U., Coe, H., Facchini, M.C., Feingold, G., Fuzzi, S., Gysel, M., Laaksonen, A., Lohmann, U., Mentel, T.F., Murphy, D., O'Dowd, C.D., Snider, J. e Weingartner, E.: The Effect of Aerosol Composition and Properties on Warm Cloud Droplet Activation. *Submetido a Atmospheric Chemistry and Physics*, 2005:
- McInnes, L., M. Bergin, O. J., and S. Schwartz: Apportionment of light scattering and hygroscopic growth to aerosol composition. *Geophys. Res. Lett.*, 25, 513-516, 1998
- Mellor, G.L., Yamada, T.: A hierarchy of turbulence closure models for planetary boundary layers. *Journal of Atmospheric Science*, 31, 1791-1806, 1974.
- Ministério de Ciência e Tecnologia: Inventário Nacional de Emissões de gases de efeito estufa, Brasília, 2004.
- Mircea, M.; Facchini, M.C.; Decesari, S.; Fuzzi, S.; Charlson, R.J.: The influence of the organic aerosol component on CCN supersaturation spectra for different aerosol types. *Tellus Series B-Chemical And Physical Meteorology* 54 (1): 74-81, 2002.
- Molion, L.C.B. Climatologia Dinâmica da região amazônica: mecanismos de precipitação. *Revista Brasileira de Meteorologia*, 2(1): 107 - 117, 1987;
- Molion, L.C.B.: A Amazônia e o clima da Terra. *Ciência Hoje*, vol. 8, n.48, p. 42-47, 1988.
- Molion, L.C.B. Amazonia rainfall and its variability. In: *Hydrology and water management in the humid tropics*". Bonell, M., Hufschmidt, M.M., Gladwell, J.S. (eds.). *International Hydrology Series*, Cambridge University Press, Cambridge, Reino Unido, p. 99 - 111, 1993
- Moreira-Nordemann L.M., Forti M.C., Di Lascio, V.L., do Espírito Santo, C.M., Danelon, O.M.: acidification in southeastern Brazil. Em: Rodhe, H: acidification in tropical countries, John Wiley & Sons, 1988.
- Morrison, D.F.: *Multivariate statistical methods*, New York : McGraw-Hill, 1990
- National Atmospheric Deposition Program (NADP): *Quality assurance handbook for air pollution measurement systems, Volume V: precipitation measurement systems*. United States Environmental protection agency, Office of research and development, Washington, EPA/600R-94/038e, 1984.
- Nenes, A., Chuang, P.Y., Fragan, R.C., Seinfeld, J.H.: A theoretical analysis of cloud condensation nucleus (CCN) instruments. *Journal of Geophysical Research*, vol 106 (D4), 3449-3474, 2001.
- Nepstad, D.; Carvalho, G.; Barros, A. C.; Alencar, A.; Capobianco, J. P.; Bishop, J.; Moutinho, P.; Lefebvre, P. e Silva, U. L.: Road paving, fire regime feedbacks, and the future of Amazon forests. *Forest Ecology & Mgt.*, v. 154, p. 395-407, 2001.

- NOAA, 2005: homepage do modelo hysplit. <http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>
- Nobre, C.A. et al., The Large Scale Biosphere-Atmosphere Experiment in Amazonia (LBA – Concise Experimental Plan, INPE, Cachoeira Paulista, 1996.
- North, G.R., Bell, T.L., Cahalan, R.F. e Moeng, F.J., 1982. Sampling Errors in the Estimation of Empirical Orthogonal Functions. *Monthly Weather Review*, vol.110, pp. 699-706.
- Okin, G., Mahowald, N., Chadwick, O. e Artaxo, P. The impact of desert dust on the biogeochemistry of phosphorus in terrestrial ecosystems. *Global Biogeochemical Cycles* 18, GB2005, doi:10.1029/2003GB002145, 2004.
- Oliveira, P.H.: O efeito dos aerossóis de queimada sobre o fluxo de CO₂ na Amazônia. Dissertação de mestrado apresentada ao Instituto de Física da USP, Universidade de São Paulo, 2005.
- Peng, Y., Lohmann, U. Leaitch, R. Couture, M.: The cloud albedo-cloud droplet effective radius relationship for clean and polluted clouds from ACE and FIRE. *Journal of Geophysical Research*, 108, doi: 10.1029/2002JD000281, 2002.
- Penner, J.E., M.O. Andreae, H.J. Annegarn, L.A. Barrie, J. Feichter, D.A. Hegg, A. Jayaraman, R. Leaitch, D.M. Murphy, J. Nganga, and G. Pitari: Chapter 5: Aerosols, their direct and indirect effects. In: *IPCC Climate Change 2001: The scientific basis* [J.T. Houghton (ed.)]. Cambridge University Press, Cambridge, U.K., 2001.
- Penner, J.E., X. Dong, and Y. Chen: Observational evidence of a change in radiative forcing due to the indirect aerosol effect. *Nature*, 427, 231-234, 2004
- Petersen, W.A., Nesbitt, S.W., Blakeslee, R.J., Cifelli, R., Hein, P., Rutledge, S.A.: TRMM observations of intraseasonal variability in convective regimes over the Amazon *Journal of Climate* 15 (11): 1278-1294 JUN 1 2002
- Pitchford, M.L., McMurry, P.H.: Relationship between measured water vapor growth and chemistry of atmospheric aerosol for Grand canyon, Arizona, in winter 1990, *Atm. Env.*, 28, 827 - 839, 1994
- Potokuchi, S., Wexler, A.S., Identifying solid-aqueous phase transition in the atmospheric aerosol – I. Neutral-acidity solution, *Atmospheric Environment*, 29, 1663 – 1676, 1995
- Procopio, A.S., Artaxo, P., Kaufman, Y.J., Remer, L.A., Schafer, J.S., Holben, B.N., Multiyear analysis of amazonian biomass burning smoke radiative forcing of climate *Geophysical Research Letters* 31 (3): Art. No. L03108 FEB 10 2004
- Pruppacher, H.R., Klett, J.: *Micropysics of clouds and precipitation*, Kluwer Academic Publishers, 1998.
- 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.
- Ramanathan, V., P.J. Crutzen, J.T. Kiehl, and D. Rosenfeld: Atmosphere: Aerosols, climate, and the hydrological cycle. *Science*, 294(5549), 2119-2124, 2001
- Ramaswamy, V. et al., Radiative Forcing of Climate Change. Em: *Climate Change 2001: The scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Houghton, J.T., et al. (eds.), Cambridge University Press, USA, 881pp, 2001.

- Raymond, T.M.; Pandis, S.N.: Cloud activation of single-component organic aerosol particles. *Journal Of Geophysical Research-Atmospheres* 107 (D24): art. no.-4787. 2002
- Raymond, T.M.; Pandis, S.N.: Formation of cloud droplets by multicomponent organic particles. *Journal Of Geophysical Research-Atmospheres* 108 (D15): art. no.-4469, 2003.
- Rickenbach, T. M.; Nieto Ferreira, R.; Silva Dias, M. A. F.; Halverson, J. Modulation of convection in the western Amazon basin by extratropical baroclinical waves. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 107 (D20): Art. No. 8040 AUG 22 2002
- Rissler, J., Vestin, A., Swietlicki, E., Fisch, G., Zhou, J., Artaxo, P. e Andreae, M.O.: Size distribution and hygroscopic properties of aerosol particles from dry-season biomass burning in Amazonia, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 5, 8149–8207, 2005.
- Roberts, G.C., Andreae, M.O., Zhou, J., Artaxo, P.: Cloud condensation nuclei in the Amazon Basin: “Marine” conditions over a continent? *Geophysical Research Letters* 28 (14): 2807-2810 JUL 15 2001
- Roberts, G.C., Artaxo, P., Zhou, J.C., Swietlicki, E., Andreae, M.O.: Sensitivity of CCN spectra on chemical and physical properties of aerosol: A case study from the Amazon Basin. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 107 (D20): Art. No. 8070 SEP-OCT 2002.
- Roberts, G., Nenes, A.: A Continuous-Flow Streamwise Thermal-Gradient CCN Chamber for Atmospheric Measurements. *Aerosol Science and Technology*, 39, 206-221, 2005.
- Rodhe, H: acidification in tropical countries, John Wiley & Sons, 1988.
- Rodhe, H.: Acidification in a global perspective. *Ambio*, vol. 18, num. 3, 1989.
- Rosen, H. e Novakov, T.: in *Aerosols and their climatic effect*, (B. Stonehouse, ed.) 101 – 120, Cambridge University Press, 1984
- Rosenfeld D.: TRMM observed first direct evidence of smoke from forest fires inhibiting rainfall, *Geophysical Research Letters.*, Vol. 26, N. 20, 3101, 1999.
- Ruprecht & Patashnick: TEOM series 1400a – Ambient Particulate Monitor – Operating Manual, 1996.
- Salati, E., Marques, J., *Climatology of the Amazon region*. Em: Sioli, H. (ed.), *The Amazon - Limnology and landscape ecology of a mighty tropical river and its basin*, Junk Publishers, 1984.
- Salati, E., Ribeiro, M. N. G., Absy, M.L., Nelson, B. W.: *Clima da Amazônia: presente, passado e futuro. Bases científicas para estratégias de preservação e desenvolvimento da Amazônia: Fatos e Perspectivas*. Instituto de Pesquisa da Amazônia. Manaus, AM. Brasil, 1995.
- Sanhueza. E., Cuenca, G., Gómez, M.J., Herrera, R., Ishizaki, C., Martí, J., Paolini, J.: *Characterization of the Venezuelan Environment and its potential for acidification*. Em: Rodhe, H: acidification in tropical countries, John Wiley & Sons, 1988.
- Sanhueza. E., Ferrer, Z., Santana, M.: HCHO and HCOOH in tropical rains. *Ambio*, 20, 115 – 118, 1991.

- Sanhueza, E., Santana, M., Trapp, D., deServes, C., Figueroa, L., Romero, R., Rondon, A., Donoso, L.: Field measurement evidence for an atmospheric chemical source of formic and acetic acids in the tropics. *Geophysical Research Letters* 23 (9) 1045-1048, 1996.
- Satyamurty, P., Nobre, C. A., Silva-Dias, P. L.: *Meteorology of the Southern Hemisphere*. Ed. por D. J. Karoly and D. G. Vincent. AMS, vol. 27, num. 9, 119-139, 1998.
- Seinfeld, J. H., Pandis, S. N.: *Atmospheric Chemistry and Physics*. John Wiley & Sons Ltd., 1326 p., 1998.
- Shantz, N.C.; Leitch, W.R.; Caffrey, PF: Effect of organics of low solubility on the growth rate of cloud droplets. *Journal Of Geophysical Research-Atmospheres* 108 (D5): art. no.-4168, 2003
- Sigha-Nkandjou, L., Galy-Lacaux, C., Ponto, V., Richard, S., Sighoumou, D., Lacaux, J.P.: Rainwater chemistry and wet deposition over the equatorial forested ecosystem of Zoétélé (Cameroon). *Journal of Atmospheric Chemistry* 46: 173-198, 2003.
- Silva Dias, M.A.F., Artaxo, P., Andreae, M. O . Aerosol impacts clouds in the Amazon Basin. *Gewex News*, v. 14, n. 4, p. 4-5, 2004.
- Smagorinsky, J.: General circulation experiments with the primitive equations. Part I, The basic experiment. *Mont. Wea. Rev.*, 91, 99-164, 1963.
- Soares-Filho, B.; Alencar, A.; Nepstad, D.; Cerqueira, G.; Diaz, M. C. V.; Rivero, S.; Solorzano, L., Voll, E. Simulating the response of land-cover changes to road paving and governance along a Major Amazon Highway: the Santarem-Cuiaba Corridor. *Global Change Biology*, v. 10, n. 5, p. 745, 2004.
- Soares-Filho, B.S., Nepstad, D.C., Curran, L., Cerqueira, G.C., Garcia, R.A., Ramos, C.A., Voll, E., McDonald, A. Lefebvre, P., Schlesinger, P., Mcgrath, D.: Cenários de desmatamento para a Amazônia. *Estudos Avançados* 19 (54), 2005.
- Sorjamaa, R.; Svenningsson, B.; Raatikainen, T.; Henning, S.; Bilde, M.; Laaksonen, A. The role of surfactants in Kohler theory reconsidered. *Atmospheric Chemistry And Physics* 4: 2107-2117, 2004.
- Stallard R.F., Edmond J.M.: Geochemistry of The Amazon 1: precipitation chemistry and the marine contribution to the dissolved-load at the time of peak discharge. *Journal of Geophysical Research – Ocean and Atmospheres*, 86 (Nc10): 9844-9858, 1981.
- Swap R, Garstang M, Macko SA, Tyson PD, Maenhaut W, Artaxo P, Kallberg P, Talbot R: The long-range transport of southern African aerosols the tropical South Atlantic. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 101 (D19): 23777-23791 OCT 30 1996
- Swap, R., Garstang, M. e Greco, S.: Saharan dust in the Amazon basin, *Tellus, Ser. B*, 44, 133-149, 1992.
- Swietlicki, E., Krejci, R.: Source characterisation of the Central European atmospheric aerosol using multivariate statistical methods *Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section B-Beam Interactions With Materials and Atoms* 109: 519-525 APR 1996
- Swietlicki, E., Martinsson, B.G., Kristiansson, P.: The use of PIXE and complementary ion beam analytical techniques for studies of atmospheric aerosols. *Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section B-Beam Interactions With Materials and Atoms* 109: 385-394 APR 1996

- Tabacniks, M. H.: Calibração do sistema PIXE-sp de análise elementar, dissertação de mestrado, Instituto de Física da USP, 1983.
- Tabacniks, M. H.: Desenvolvimento de metodologia para análise de filtros de fibras de vidro pelo método PIXE. Tese de Doutorado, Instituto de Física da USP, 1991.
- Takemura, T., H. Okamoto, Y. Maruyama, A. Numaguti, A. Higurashi, and T. Nakajima: Global three-dimensional simulation of aerosol optical thickness distribution of various origins (doi 10.1029/2000JD900265). *J. Geophys. Res.*, 105, 17853-17874, 2000.
- Talbot, R.W., Andreae, M.O., Berresheim, H., Artaxo, P., Garstang, M., Harris, R.C., Beecher, K.M. e Li, S.M.: Aerosol chemistry during the wet season in Central Amazonia: the influence of long range transport. *Journal of Geophysical Research*, 95 (D10), p. 16955-16969, 1990
- Tang, I.N., Munkelwitz, H.R., water activities, densities and refractive indices of aqueous sulfates and sodium nitrates droplets of atmospheric importance, solutions, *J. Geophys. Res.*, 99, 18801 – 18808, 1994
- Tang, I.N.: Thermodynamic and optical properties of mixed-salt aerosols of atmospheric importance. *J. Geophys. Res.*, 102, 1883-1893, 1997.
- Tanré, D., Y. Kaufman, Herman, J. M., e S. Mattoo: Remote sensing of aerosol over oceans from EOS-MODIS. *J. Geophys. Res.*, 102, 16971-16988, 1997.
- Twomey, S., Wojciech, T.A.: Observations Of Geographical Variation of Cloud Nuclei *Journal of The Atmospheric Sciences* 26 (4): 684& 1969.
- Twomey, S.A.: The influence of pollution on the shortwave albedo of clouds. *Journal of Atmospheric Science*, 34, 1149-1152, 1977.
- Van Espen, P., Nullens, H., Maenhaut, W.: AXIL. In: Newbury, D.E., ed. *Microbeam analysis*, San Francisco Press, 1979.
- VanReken, T.M.; Ng, N.L.; Flagan, R.C.; Seinfeld, J.H.: Cloud condensation nucleus activation properties of biogenic secondary organic aerosol. *Journal Of Geophysical Research-Atmosphere* 110 (D7): art. no.-D07206, 2005
- Vestin, A.: Size Distribution and Cloud Nucleating Properties of Biomass Burning Aerosol in the Amazon Basin, Master's Thesis May, Lund University, 2003
- Vitousek, P.M., Stanford Jr, R.L.: Nutrient cycling in moist tropical forest. *Annual Review of Ecology and Systematics* 17:137-167, 1986.
- Wallace, J.M., Hobbs, P.: *Atmospheric Science, an introductory survey*. Academic Press, 1977.
- Ward, D. E., R. A. Susott, J. B. Kaufman, R. E. Babbit, D. L. Cummings, B. Dias, B. N. Holben, Y. J. Kaufman, R. A. Rasmussen, A. W. Setzer: Smoke and Fire Characteristics for Cerrado and Deforestation Burns in Brazil: BASE-B Experiment. *J. Geophys. Res.*, 97, D13, 14601-14619, 1992.
- Wesely, M.L., Hicks, B.B.: A review of the current status of knowledge on dry deposition. *Atmospheric Environment* 34, 2261 – 2282, 2000.
- Williams M.R., Fisher T.R., Melack J.M.: Chemical composition and deposition of rain in the central Amazon, Brazil. *Atmospheric Environment* 31 (2): 207-217, 1997.

- Williams, E., Rosenfeld, D., Madden, N., Gerlach, J., Gears, N., Atkinson, L., Dunnemann, N., Frostrom, G., Antonio, M., Biazon, B., Camargo, R., Franca, H., Gomes, A., Lima, M., Machado, R., Manhaes, S., Nachtigall, L., Piva, H., Quintiliano, W., Machado, L., Artaxo, P., Roberts, G., Renno, N., Blakeslee, R., Bailey, J., Boccippio, D., Betts, A., Wolff, D., Roy, B., Halverson, J., Rickenbach, T., Fuentes, J., Avelino, E.; Contrasting convective regimes over the Amazon: Implications for cloud electrification. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 107 (D20), 2002
- Yamasoe M.A., Artaxo, P., Miguel, A.H., et al., Chemical composition of aerosol particles from direct emissions of vegetation fires in the Amazon Basin: water-soluble species and trace elements, *Atmospheric Environment* 34 (10) 1641-1653, 2000.
- Yamasoe, M.A.: Estudo da composição elementar e iônica de aerossóis emitidos em queimadas na Amazônia. Dissertação de mestrado, Instituto de Física, Universidade de São Paulo, 1994.
- Yamasoe, M., von Randow, C., Manzi, A., Schafer, J., Eck, T. e Holben, B.: Effect of smoke on the transmissivity of photosynthetically active radiation inside the canopy. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 5, 5909–5934, 2005
- Yu, H., Kaufman, Y., Chin, M., Feingold, G., Remer, L.A., Anderson, T.L., Bellouin, N., Boucher, O., Christopher, S., De Cola, P., Kahn, R., Koch, D., Loeb, N., Reddy, M.S., Schulz, M., Takemura, T., e Zhou, M.: A Review of Measurement-based Assessment of Aerosol Direct Radiative Effect and Forcing, submetido a *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 2005
- Zhou, J. C., Swietlicki, E., Hansson, H. C., and Artaxo, P.: Submicrometer aerosol particle size distribution and hygroscopic growth measured in the Amazon rain forest during the wet season, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 107, D20, 2002
- Zhou, J., Swietlicki, E., Berg, O.H., Aalto, P., Hameri, K., Nilsson, E.D., Leck, C., Hygroscopic properties of aerosol particles over the central Arctic Ocean during summer, *J. Geophys. Res.* 106D23, 32111 - 32124, 2001