Universidade de São Paulo
Instituto de Física

**Os fluxos turbulentos de partículas e de compostos
orgânicos voláteis, e a distribuição vertical de aerossóis
na baixa troposfera da Amazônia**

Luciana Varanda Rizzo

Orientador: Prof. Dr. Paulo Artaxo

Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Física
para a obtenção do título de Doutor em Ciências

Banca examinadora

Eduardo Landulfo – IPEN

Humberto Ribeiro da Rocha – IAG\USP

Manfredo Harri Tabacniks – IF\USP

Vito Vanin – IF\USP

SBI-IFUSP

São Paulo

2006

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

530 USP

R 627 F

D
ex. 1

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Rizzo, Luciana Varanda

Os fluxos turbulentos de partículas e de compostos orgânicos voláteis e a distribuição vertical de aerossóis na baixa troposfera da amazônia.
São Paulo, 2006.

Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo.
Instituto de Física.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Artaxo Eduardo Netto.

Área de Concentração: Física Geral.

Unitermos: 1. Física ; 2. Meio ambiente ; 3. Dinâmica dos fluídos.

USP/IF/SBI-082/2006

Aos meus avós, Amílcar e Mariinha,
cultivadores do mito do conhecimento
em mim.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Paulo Artaxo, pela confiança e incentivo durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Dr. Alex Guenther, Dr. Thomas Karl, Dr. Jim Greenberg e Dr. Robert Yokelson, pelas discussões científicas e pela cooperação durante o experimento LBA/ZF2-2004.

Ao Prof. Antonio Manzi e ao Julio Tota (INPA), pelo suporte e pela disponibilização das observações de fluxo da torre da ZF2 em Manaus.

Ao Prof. Humberto Rocha, pelas discussões científicas.

Aos técnicos do grupo: Alcides, Ana Lúcia, Gilberto e Társis, por todo cuidado, empenho e paciência (meus heróis!).

Ao Menezes e ao Ribeiro, seguranças do sítio experimental da ZF2, pelo apoio e proteção contra onças, cobras e queixadas.

À FAPESP (processo 02/07835-6), pelo apoio financeiro.

À Aline, ao Paulo Henrique e ao Theo, pela amizade e pela ajuda com a revisão do texto.

Aos queridíssimos: Aline, Anísio, Antônia, Fernanda, Gilberto, Jonathan, Paulinho e Társis, por me presentarem com possibilidades de transformação.

À Bia, por compreender minhas ausências e correrias, e pelas palavras diárias de incentivo: “mamãe, já acabou a tese?”.

Aos meus pais, Léo e Cândida, mais uma vez, pelo amor absoluto.

RESUMO

A Amazônia constitui um ecossistema complexo, no qual a biosfera e a atmosfera estão intrinsecamente relacionadas. Às fontes biogênicas naturais somam-se emissões de queimadas, que alteram significativamente as características da população de aerossóis, e que afetam processos importantes no funcionamento do ecossistema. O presente trabalho integra observações de propriedades físicas de aerossóis na Amazônia sob diferentes condições: i) o transporte turbulento de partículas entre o dossel e a camada limite (experimento LBA/ZF2-2004); ii) a evolução de propriedades de aerossóis de queimada durante o transporte entre a camada limite e a troposfera livre (experimento LBA/SMOCC-2002). Medidas de fluxos por vórtices turbulentos foram realizadas em uma torre situada na Reserva Biológica de Cuieiras (AM), sendo que o valor médio obtido para o fluxo de partículas foi de $0,05 \cdot 10^6 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, indicando um fluxo líquido próximo de zero. Durante o dia predominou a emissão de partículas, enquanto que à noite a deposição foi o processo dominante. Alguns eventos foram associados à variabilidade dos fluxos de partículas, tais como: gradientes verticais ascendentes de concentração de partículas grossas contendo fósforo e potássio durante a noite; e eventos de súbito aumento da concentração de partículas finas também durante a noite. Esses eventos podem estar relacionados a emissões biogênicas. Fluxos de isopreno e monoterpenos (precursores de aerossóis orgânicos secundários) atingiram, respectivamente, valores máximos de 7,4 e 0,82 mgC/m²/h em torno do meio-dia, sem associação direta com os fluxos de aerossóis. Não foram observados eventos claros de nucleação de novas partículas. A distribuição vertical dos aerossóis da baixa troposfera foi estudada a partir da compilação de 31 vôos realizados sobre áreas impactadas em Rondônia, e também sobre áreas relativamente limpas na Amazônia Ocidental. Nas regiões impactadas, a concentração de partículas decaiu a uma taxa média de 800 partículas/cm³/km na troposfera livre. Perfis verticais mostraram que os aerossóis de queimada tendem a acumular-se no topo da camada limite, com possíveis implicações óticas para a superfície. Nos sítios impactados, observou-se um aumento do diâmetro médio das partículas, da eficiência de espalhamento e da eficiência de ativação de NCN na troposfera livre, possivelmente causados por processamento dos aerossóis no interior de nuvens. Por outro lado, nas localidades de floresta não-impactada as propriedades medidas na camada limite e na troposfera livre apresentaram valores similares. Dessa maneira, foram caracterizados os dois tipos de partículas existentes na Amazônia: as partículas de queimada e as partículas naturais biogênicas. Os resultados mostraram que o processo de envelhecimento de partículas de queimada influenciou significativamente as propriedades físicas da população de aerossóis. Quanto às partículas biogênicas, ainda permanecem desconhecidos os mecanismos biofísicos que governam os processos de emissão e deposição, sendo necessária a realização de novos experimentos em longo prazo.

ABSTRACT

The Amazon tropical forest constitutes a complex ecosystem, in which the biosphere and the atmosphere are intrinsically related. To the natural biogenic sources, biomass burning emissions are summed up, changing significantly some aerosol characteristics, which in turn may affect important processes in the ecosystem. This work integrates observations of aerosol physical properties in Amazonia under two different conditions: i) turbulent transport between the forest canopy and the atmosphere (LBA/ZF2-2004 experiment); ii) evolution of biomass burning aerosol properties along the transport from the surface to the lower free troposphere (LBA/SMOCC-2202 experiment). Turbulent flux measurements were performed by eddy covariance in a tower at the Reserva Biológica de Cuieiras (AM), with an average particle flux of $0,05 \cdot 10^6 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, denoting a net flux close to zero. During the day, particle emission was the predominant process, while the deposition dominated at night. Some events were associated to particle flux variability, such as: ascendant vertical gradients of coarse particles containing phosphorus and potassium at night; and events of abrupt increase in fine particles concentration also at night. Those events can be related to biogenic emissions. Isoprene and monoterpene fluxes (secondary organic aerosols precursors) reached, respectively, maximum values of 7.4 and 0.82 $\text{mgC/m}^2/\text{h}$ around noon, without any apparent association with aerosol fluxes. Also, no clear events of nucleation were observed during the experiment. The aerosol vertical distribution were achieved from the compilation of 31 flights over impacted areas in Rondonia, and also over relatively clean areas on Western Amazon. Over the impacted areas, particle concentrations diminished with an average tax of $800 \text{ particles/cm}^3/\text{km}$ at the free troposphere. Vertical profiles showed that biomass burning aerosols have a tendency to accumulate at the top of the boundary layer, with possible optical implications at surface. Over impacted areas, an increase on particle average diameters, as well as on scattering and CCN activation efficiencies were observed at the free troposphere, possibly due to in cloud aerosol processes. Otherwise, over clean forest areas no significant differences on aerosol properties were observed inside the boundary layer and at the free troposphere. In this way, the two types of Amazonian aerosol particles were characterized in this work: biomass burning and natural biogenic particles. Results showed that biomass burning aging process affected significantly some physical properties of the aerosol population. As for biogenic particles, the biophysical mechanisms that govern their emission and deposition processed are still unclear, so that long range particle flux experiments are required for a better understanding of this issue.

SUMÁRIO

1 – Introdução.....	9
1.1 – A região amazônica.....	9
1.1.1 – O clima na Amazônia	11
1.1.2 – Interação entre a biosfera e a atmosfera na Amazônia não-perturbada	13
1.1.3 – As emissões atmosféricas decorrentes da queima de biomassa e seus impactos no ambiente.....	16
1.2 – Propriedades físicas e químicas dos aerossóis atmosféricos	21
1.2.1 – Produção de aerossóis secundários a partir da oxidação de precursores gasosos (nucleação)	24
1.2.2 – Formação de núcleos de condensação de nuvens (NCN)	26
1.2.3 – As partículas de aerossóis da Amazônia.....	29
1.3 – A estrutura vertical da baixa troposfera e o transporte de aerossóis	29
1.3.1 – A camada limite planetária	30
1.3.2 – O transporte entre a camada limite e a troposfera livre	32
2 – Objetivos	34
3 – Fundamentação teórica e metodologia de cálculo de fluxo de aerossóis	36
3.1 – Sinais turbulentos	36
3.2 – Ferramentas matemáticas	39
3.2.1 – Variância	40
3.2.2 – Covariância e correlação	40
3.2.3 – Função de autocorrelação e correlação-cruzada	41
3.2.4 – Transformada discreta de Fourier	43
3.3 – Energia cinética turbulenta	46
3.4 – Espectros e co-espectros turbulentos	50
3.4.1 – Cálculo de espectros e co-espectros de turbulência	50
3.4.2 – Teoria da similaridade aplicada a espectros e co-espectros	50
3.5 – O método de covariância dos vórtices turbulentos (EC – <i>Eddy Covariance</i>)	53
3.6 – Modelo numérico para cálculo de fluxo de aerossóis	54
3.6.1 – Pré-filtragem	54
3.6.2 – Tempo de integração	56

3.6.3 - Métodos de extração das componentes flutuantes: Eliminação de tendência linear e Filtro recursivo digital	59
3.6.4 – Tempo de defasagem (<i>lag time</i>)	60
3.6.5 – Matriz de covariâncias	61
3.6.6 – Rotação das componentes do vento	63
3.6.7 – Análise espectral	64
3.7 – Cálculo de fluxo de aerossóis: testes de sensibilidade do modelo	64
3.7.1 – Escolha do tempo de integração	64
3.7.2 – Escolha do método de filtragem	68
4 – Metodologia Experimental	73
4.1 – Descrição do Experimento LBA/SMOCC-2004	73
4.2 – Descrição do Experimento CAPOS-2004	78
4.3 – A componente aérea do Experimento LBA/SMOCC-2002	79
4.4 – Instrumentação utilizada	82
4.4.1 – Amostrador de particulado fino e grosso (AFG)	82
4.4.1a – Análise gravimétrica	83
4.4.1b – Análise de <i>black carbon</i> por refletância	83
4.4.1c - Análise PIXE para determinação de composição elementar	84
4.4.2 – TEOM: medida de concentração de particulado	84
4.4.3 – Aetômetro: medida de concentração de <i>black carbon</i>	85
4.4.4 – Nefelômetro: medida de coeficiente de espalhamento ótico	86
4.4.5 - DATARAM: medida ótica de concentração de particulado	87
4.4.6 - OPC: medida de distribuição de tamanho de partículas da moda fina e da moda grossa	87
4.4.7 - CPC: contador de partículas de submicrométricas	88
4.4.8 – SMPS: medida da distribuição de tamanho de partículas submicrométricas	89
4.4.8a - Correção empírica das distribuições de tamanho em função da pressão	91
4.4.9 - Contador de NCN (núcleos de condensação de nuvens)	93
4.4.10 – PTR-MS: medida de compostos orgânicos voláteis	94
4.4.11 - IRGA: Analisador de CO ₂ e H ₂ O	95
4.4.12 – Anemômetro sônico	95

5 – Resultados e Discussão	96
5.1 – Experimento LBA/ZF2-2004: Medida de fluxo de aerossóis e de compostos orgânicos voláteis (COV) e caracterização físico-química de aerossóis em floresta primária	96
5.1.1 – Propriedades físicas de aerossóis em ambiente de floresta primária: concentração de massa e número, espalhamento e absorção de radiação	97
5.1.2 – Distribuição de tamanho de partículas submicrométricas	107
5.1.3 – Caracterização química de aerossóis em ambiente de floresta primária: composição elementar	113
5.1.4 – Concentração e fluxo de compostos orgânicos voláteis (COV)	118
5.1.5 – Fluxo de aerossóis	125
5.1.5a – Aumento de concentração de partículas no início da manhã acompanhado por um fluxo positivo de aerossóis	128
5.1.5b – Aumento de concentração de partículas nos níveis Topo e Dossel durante a noite, acompanhado por um fluxo negativo de aerossóis	131
5.1.5c – Transporte descendente de partículas de plumas regionais para a camada de mistura no início da manhã	135
5.2 – Caracterização de aerossóis da baixa troposfera durante a componente aérea do experimento LBA/SMOCC-2002	137
5.2.1 – Perfis verticais sobre a Fazenda Nossa Senhora, em Rondônia	138
5.3 – Variabilidade de propriedades físicas de aerossóis na Amazônia	147
6 – Conclusões	162
7 – Referências Bibliográficas	166
Anexo A - Artigo publicado: Airborne measurements of trace gas and aerosol particle emissions from biomass burning in Amazônia	180
Anexo B – Artigo publicado: Optical and physical properties of aerosols in the boundary layer and free troposphere over the Amazon Basin during the biomass burning season	199
Anexo C – Artigo publicado: Química atmosférica na Amazônia: A floresta e as emissões de queimadas controlando a composição da atmosfera amazônica	215

1 - INTRODUÇÃO

1.1 – A região amazônica

A Amazônia é a floresta tropical mais extensa do mundo, ocupando uma área de aproximadamente 6,3 milhões de km² distribuída pelo Brasil, Peru, Colômbia, Equador e Bolívia. Cerca de 5,5 milhões de km² localiza-se em território brasileiro, constituindo a denominada Amazônia Legal (**Figura 1.1.1**). Sua rica biodiversidade faz da região uma importante reserva de recursos naturais, medicinais, energéticos e minerais. Além disso, em termos culturais a Amazônia abriga expressivo conjunto de povos indígenas e populações tradicionais com suas características originais relativamente bem preservadas.

Nos últimos trinta anos, a região tem passado por mudanças profundas em consequência da ação antropogênica, principalmente no que se refere à utilização da terra. Durante as décadas de 70 e 80, a ocupação da Amazônia Legal foi incentivada por políticas governamentais de incentivos para projetos agropecuários e reforma agrária, gerando uma intensa migração para diversos Estados da região Norte do país (*Becker, 2001*). Atualmente, os desmatamentos em várias regiões da Amazônia são impulsionados pela pecuária de média e grande escala, pela produção e exportação de grãos, e pela exploração madeireira (*Alves, 2001; Margulis, 2003; Soares-Filho et al., 2004*).

A conversão de áreas florestais em lavouras e pastagens dá-se pelo uso do fogo (*Pereira e Setzer, 1993*). A queimada é utilizada como o método mais barato para a remoção da alta quantidade de biomassa da floresta, cerca de 200 a 350 toneladas de biomassa por hectare (*Fearnside et al., 1993*). O problema da utilização do fogo é difícil de ser resolvido, uma vez que é resultado de uma complexa interação de fatores biofísicos e socioeconômicos (*Nepstad et al., 1999*). As alterações no uso da terra levam a emissões atmosféricas significativas de gases traço e partículas de aerossóis (*Artaxo et al., 1998, 2002, 2003*), alterando a composição química da atmosfera. As concentrações de aerossóis e de gases traço aumentam por fatores de 2 a 8, afetando diversos mecanismos naturais da floresta (*Artaxo et al., 2002, 2005*).

A floresta amazônica interage fortemente com a atmosfera, emitindo aerossóis e gases traço por meio do seu metabolismo natural. Por ser localizada na região tropical, onde há intensa atividade convectiva, esses constituintes atmosféricos são lançados a

grandes altitudes, podendo ser eventualmente transportados a longas distâncias (Andreae et al., 2001). Dessa maneira, a floresta amazônica é uma importante fonte natural de gases traço, aerossóis e vapor de água para a atmosfera global (Andreae e Crutzen, 1997).

Figura 1.1.1: A Amazônia Legal pode ser dividida em três unidades sub-regionais, denominadas: Amazônia Ocidental, Amazônia Central e Amazônia Oriental (Becker, 2001).

O estudo de propriedades atmosféricas na Amazônia teve um grande impulso com a implantação do Experimento de Grande Escala da Biosfera-Atmosfera da Amazônia (LBA) (Nobre et al., 1996a). O experimento LBA foi planejado para gerar novos conhecimentos científicos necessários à compreensão integrada do sistema climatológico, ecológico, biogeoquímico e hidrológico da Amazônia; à avaliação do impacto das mudanças de uso da terra sobre o sistema natural; e à análise das interações entre a Amazônia e o sistema biogeofísico global (Nobre et al., 2001). O presente trabalho está inserido na componente de Química Atmosférica do experimento LBA.

1.1.1 – O clima na Amazônia

O clima da região amazônica é caracterizado por altas temperaturas médias e grande disponibilidade de radiação solar (*Fisch et al., 1996*). Na Amazônia Central, o ciclo hidrológico é claramente definido pelas estações seca e chuvosa. Já na Amazônia Ocidental, há locais que apresentam chuvas ao longo de todo o ano (*Lettau, 1979; Salati, 1984*). Devido à grande incidência de energia solar durante a maior parte do ano (em torno de $15 \text{ MJ m}^{-2}\text{dia}^{-1}$ na superfície), a região amazônica apresenta uma baixa amplitude térmica, sendo que os valores médios mantêm-se entre 24 e 26 °C (*Fisch et al., 1996*). A energia que atinge a superfície terrestre é devolvida para a atmosfera na forma de fluxo de calor sensível (aquecimento) e latente (evapotranspiração), de modo que o balanço de energia interage fortemente com o balanço de umidade. Ambos dependem do albedo de superfície, que por sua vez é uma função do uso da terra.

As taxas médias de precipitação são altas, variando desde 1.500 mm/ano na parte leste da Amazônia, até 3.500 mm/ano nas partes oeste e noroeste, sendo que a precipitação média na região central equivale a cerca de 2.300 mm/ano (*Satyamurty et al., 1998*). Estima-se que aproximadamente 50% do que precipita localmente pelas chuvas é gerado pela evapotranspiração local. Os 50% restantes são gerados pelo transporte de vapor de água proveniente do Oceano Atlântico (*Salati et al., 1979*). A **Figura 1.1.2** mostra a distribuição espacial e temporal da precipitação no Brasil, onde se pode observar a variabilidade sazonal das chuvas na Amazônia. A estação chuvosa, com intensa atividade convectiva, é compreendida entre novembro e março; já a estação seca ocorre entre maio e setembro. Os meses de abril e outubro são períodos de transição entre as estações (*Quadro et al., 1996*). Existe uma importante variabilidade espacial na extensão e na ocorrência da estação chuvosa. Ao longo do ano, ocorre um deslocamento do centro de máxima precipitação do sudeste para o noroeste. O trimestre dezembro-janeiro-fevereiro apresenta um máximo de precipitação na parte central e sul da Amazônia. Entre maio e setembro ocorre diminuição da precipitação, dando origem à estação seca nas partes central e sul. No trimestre junho-julho-agosto, o centro de máxima precipitação desloca-se para o noroeste.

Figura 1.1.2: Climatologia da precipitação no Brasil de 1931 a 1990 (INMET 2006).

A conversão de áreas de floresta em pastagem modifica as propriedades micrometeorológicas locais (*Silva Dias et al., 2005*). Em média, os sítios experimentais de floresta analisados por *Nobre et al. (1996b)* absorveram 11% mais radiação do que os sítios de pastagem. Dessa maneira, pode-se dizer que a floresta reflete menos radiação solar e emite menos radiação de ondas longas. Nos sítios de pastagem a amplitude térmica diurna é maior, observação coerente com o aumento no fluxo de calor sensível em relação aos sítios de floresta. Por outro lado, o fluxo de calor latente sobre pastagens é mais baixo em relação aos sítios de floresta, pois há diminuição da transpiração nesses locais (*von Randow et al., 2004; Priante-Filho et al., 2004*). Consequentemente, durante a estação seca, o topo da camada de mistura nos sítios de pastagem atinge altitudes máximas até 60% maiores do que as observadas em sítios florestais, como mostra a **Tabela 1.1.1.** (*Fisch et al., 2004*).

Hora Local	Pastagem		Floresta	
	Estação Seca	Estação Chuvosa	Estação Seca	Estação Chuvosa
8:00	62 ± 31	94 ± 29	75 ± 28	124 ± 50
11:00	517 ± 241	475 ± 99	267 ± 114	491 ± 133
14:00	1471 ± 479	775 ± 127	902 ± 307	813 ± 128
17:00	1641 ± 595	927 ± 166	1094 ± 385	1002 ± 195

Tabela 1.1.1: Valores médios da altura do topo da camada limite (em metros), observados em áreas de pastagem e floresta durante as estações seca e chuvosa na Amazônica (*Fisch et al., 2004*).

1.1.2 – Interação entre a biosfera e a atmosfera na Amazônia não-perturbada

A floresta tropical da Amazônia apresenta-se como um ecossistema extremamente complexo. A biosfera e a atmosfera estão intrinsecamente relacionadas: as emissões de gases traço e aerossóis pela biosfera terrestre regulam as características da atmosfera, que por sua vez influenciam diversos processos biológicos responsáveis por estas emissões. A troca de gases traço e aerossóis biogênicos entre a superfície terrestre e a atmosfera é controlada pela produção e consumo desses compostos pela vegetação, atividade micro biótica, processos químicos, transporte através do solo e da água, e transporte por fluxos turbulentos. Por sua vez, esses processos físicos, químicos e biológicos dependem de propriedades bióticas e abióticas do ecossistema, assim como de variáveis climáticas tais como temperatura, radiação solar e umidade relativa. A **Figura 1.1.3** esquematiza as principais interações entre a biosfera e a atmosfera na Amazônia não-perturbada pela ação antropogênica.

Na fase gasosa, a dinâmica do sistema que envolve os óxidos de nitrogênio ($\text{NO} + \text{NO}_2 = \text{NO}_x$) é fundamental para a compreensão dos demais fenômenos que ocorrem nessa fase, já que este sistema regula a produção de ozônio (O_3) e a concentração de espécies oxidantes na atmosfera, tais como o radical hidroxila (OH) (*Atkinson, 2000*). Outra função importante dos compostos de nitrogênio está relacionada à ciclagem biogeoquímica de nutrientes, com a deposição de nitrogênio na forma de amônia, nitrato, e outros compostos orgânicos nitrogenados. Nas regiões de floresta com pouca influência antropogênica, o solo constitui a principal fonte de NO (óxido de nitrogênio) (*Kirkman et al., 2002; Ganzeveld et al., 2002*). Essa emissão decorre de atividade microbiológica, e

depende de propriedades químicas e biogeofísicas do solo, tais como: porosidade, conteúdo de água líquida, temperatura e abundância de nutrientes. Após ser emitido, este composto é rapidamente oxidado, levando à produção de NO_2 (dióxido de nitrogênio). Todas as interações que ocorrem no interior do dossel são controladas pela extinção de radiação ao longo do caminho óptico até a superfície, que por sua vez determina as taxas de dissociação fotoquímica dos compostos e a intensidade dos fluxos turbulentos responsáveis pelo transporte dos escalares (gases e partículas). A concentração de NO_x em um ambiente de floresta não-perturbada é baixa ($\sim 0,8$ ppb), resultando em uma baixa produção de O_3 troposférico, composto fito tóxico.

Figura 1.1.3: Interações entre biosfera e atmosfera na Amazônia não perturbada, enfatizando os fluxos de aerossóis e de gases traço.

A capacidade oxidativa da atmosfera é determinada majoritariamente pela concentração do radical hidroxila (OH), formado majoritariamente a partir da foto dissociação de O_3 por radiação solar ultravioleta seguida pela reação com vapor de água. Na região tropical, a combinação das altas concentrações de vapor de água com a grande disponibilidade de energia solar resulta nas mais altas concentrações de OH já observadas. Sendo assim, este radical atua como o principal agente de oxidação na atmosfera, regulando a concentração e determinando a meia vida de compostos

importantes, tais como: metano (CH_4), monóxido de carbono (CO), compostos orgânicos voláteis (COV) e outros (Andreae e Crutzen, 1997).

O dióxido de carbono (CO_2) é o mais importante gás de efeito estufa, sendo emitido naturalmente pelo processo de respiração da vegetação e fixado pelo processo de fotossíntese. A magnitude e até mesmo a orientação do fluxo líquido de carbono entre a Amazônia e a atmosfera permanece sob discussão (Ometto *et al.*, 2005). Medidas de fluxo líquido de CO_2 realizadas na Amazônia nas últimas décadas indicam que as regiões de floresta primária constituem um sorvedouro de CO_2 (Grace *et al.*, 1995; Malhi *et al.*, 1998; Andreae *et al.*, 2002; von Randow *et al.*, 2004; Simon *et al.*, 2005).

As partículas de aerossóis em regiões de floresta não-impactada são emitidas diretamente sob a forma de grãos de pólen, bactérias, fragmentos de folhas, excrementos e fragmentos de insetos (Artaxo *et al.*, 1998, 1994), além de processos de conversão gás-partícula. Os processos de deposição seca e úmida são responsáveis pela remoção dos aerossóis atmosféricos, fundamentais para a ciclagem de nutrientes da floresta. Experimentos realizados em condições controladas em câmaras de reação mostram que uma fração das partículas biogênicas na moda fina ($D_p < 2 \mu\text{m}$) pode resultar da conversão gás-partícula de compostos orgânicos voláteis emitidos naturalmente pela vegetação (Pandis *et al.*, 1992; Hoffman *et al.*, 1997; Clayes *et al.*, 2004). A produção de aerossóis secundários a partir de precursores gasosos depende da capacidade oxidativa da atmosfera.

Tanto os aerossóis naturais primários quanto os secundários interagem com a radiação solar através de absorção e espalhamento de luz, possivelmente influenciando o balanço de energia na superfície e as taxas de reações fotoquímicas na troposfera. Os aerossóis atmosféricos também podem interagir com radiação solar de forma indireta, através da nucleação de gotículas de nuvens. Os processos físicos que atuam sobre os aerossóis atmosféricos serão discutidos com maior detalhe nas seções a seguir.

1.1.3 – As emissões atmosféricas decorrentes da queima de biomassa e seus impactos no ambiente

Anualmente, cerca de 20 a 25 milhões de km² são desmatados na Amazônia legal, sendo que a extensão total do desmatamento entre 1977 e 2004 foi de cerca de 480 mil km² (INPE, 2005). Quatro quintos do desmatamento na Amazônia brasileira ocorrem em regiões onde a estação seca é longa e as atividades pecuária e agrícola são intensas. O desmatamento é observado majoritariamente em áreas próximas a rodovias (Soares-Filho *et al.*, 2005). A população rural tem ocupado as margens sul e leste da região amazônica, região denominada “arco do desmatamento” (Figura 1.1.4), pela facilidade de acesso por estradas, e porque seus solos são geralmente mais férteis do que os da Amazônia central (Nepstad *et al.*, 1999). O fogo é a principal ferramenta agrícola utilizada no processo de mudança de uso da terra. As queimadas são usualmente promovidas no final da estação seca, quando as lavouras são mais fáceis de queimar e as florestas estão mais vulneráveis.

Figura 1.1.4: Distribuição espacial da área desmatada na Amazônia legal até o ano de 2001 (IPAM, 2004).

A **Figura 1.1.5** mostra o número de focos de incêndio na Amazônia Legal de 1999 a 2005. Nota-se que o número de focos de queimada apresenta uma tendência de crescimento nestes últimos 7 anos. A variabilidade no número de queimadas está associada a parâmetros climáticos tais como: precipitação, temperatura do ar e cobertura de nuvens, bem como a questões sócio-econômicas (*Nepstad et al., 1999*). O alto número de focos de queimada registrados em 2002 está em parte relacionado ao fenômeno *El Niño*, que provocou um aumento da temperatura média associado à escassez de chuvas por um período prolongado em grande parte da Amazônia (*Climanálise, 2002*).

Figura 1.1.5: Número anual de focos de incêndio na Amazônia entre 1999 e 2005, observado por sensoriamento remoto (INPE, 2006).

O processo de queimada de floresta tem uma dinâmica complexa, e é função das condições e propriedades do combustível, umidade da madeira, e muitos outros parâmetros. O processo pode ser dividido em duas fases: a primeira, denominada “*flaming*” (temperaturas elevadas e presença de chamas intensas), é caracterizada por uma combustão bastante eficiente, de modo que as emissões são majoritariamente constituídas por CO₂ e compostos oxigenados. Já na fase “*smoldering*” (ausência de

chamas e temperaturas mais baixas), a eficiência de combustão cai bruscamente, resultando em altas taxas de emissão de material particulado (especialmente *black carbon*¹), CO e outros produtos de combustão incompleta (Guyon *et al.*, 2005). O dióxido de carbono (CO₂) e o monóxido de carbono (CO) constituem cerca de 99% dos gases traços emitidos durante as queimadas. Análises realizadas por sensoriamento remoto na Amazônia indicam que as emissões de CO₂ decorrentes do desflorestamento equilibram a absorção natural desse composto pela vegetação por fotossíntese (Houghton *et al.*, 2000). Por apresentar uma vida média da ordem de semanas na atmosfera, o CO é comumente utilizado como traçador de queima de biomassa, e também como gás de referência para caracterização das fases “*flaming*” e “*smoldering*” (Edwards *et al.*, 2004).

As emissões de queimadas modificam o funcionamento natural do ecossistema amazônico sob diversos aspectos: alteração da composição química atmosférica, do balanço de energia, do clima regional, do ciclo hidrológico e dos ciclos biogeoquímicos (Eck *et al.*, 1998; Andreae *et al.*, 2002; Koren *et al.*, 2004; Artaxo *et al.*, 2002, 2005). A alteração da composição química da atmosfera dá-se principalmente pela emissão de gases precursores de ozônio (O₃), formado por reações fotoquímicas envolvendo óxidos de nitrogênio (NO_x) e compostos orgânicos voláteis (COV). O ozônio é um composto fitotóxico que danifica os estômatos das folhas. Ao meio dia, a concentração típica de ozônio sob condições naturais (estação chuvosa) oscila entre 10 e 15 ppb. Durante a estação de queimadas, essa concentração atinge de 50 a mais de 100 ppb (Cordova *et al.*, 2004). O ozônio produzido a partir de precursores gasosos emitidos por queimadas pode ser transportado a milhares de quilômetros de distância, podendo danificar inclusive áreas de floresta não-queimadas (Freitas *et al.*, 2005).

Alterações importantes no balanço de radiação na superfície ocorrem como consequência da grande quantidade de partículas lançadas na atmosfera durante as queimadas (Artaxo *et al.*, 2006). Durante a estação seca as concentrações em massa de partículas atingem mais de 400 µg/m³ em grandes áreas, enquanto que as concentrações em número ultrapassam a 10.000 partículas por cm³. Os aerossóis interagem com a radiação solar, afetando o clima através dos chamados efeitos direto e indireto (IPCC,

¹ *Black carbon*: aerossol carbonáceo com alto poder de absorção de radiação, resultante principalmente da queima de biomassa. É por vezes denominado carbono elementar ou carbono grafitico.

2001). O efeito direto dos aerossóis no clima ocorre devido ao espalhamento e à absorção de radiação solar na coluna atmosférica, reduzindo a incidência de radiação na superfície e causando uma forçante climática negativa. Estudos recentes estimam uma forçante radiativa média de -26 a -62 W/m² na superfície em locais fortemente impactados pela queima de biomassa na Amazônia (Procópio *et al.*, 2004). Reduções instantâneas do fluxo solar na superfície de até 380 W/m² ocorrem para altas concentrações de aerossóis na atmosfera (Procópio *et al.*, 2005). A alteração das propriedades de espalhamento da população de aerossóis devido às emissões de queimadas provoca também o aumento relativo da radiação difusa, que por sua vez pode afetar os fluxos turbulentos de calor sensível, calor latente, emissão de CO₂ pela vegetação e taxas de reações fotoquímicas (Longo *et al.*, 1999; Greenberg *et al.*, 1999; Oliveira, 2005; Yamasoe *et al.*, 2005).

Estudos realizados na Amazônia mostram que a emissão de grandes quantidades de *black carbon*, importante absorvedor de radiação solar, provoca um aquecimento da baixa troposfera (2 a 4 km de altura) (Martins *et al.*, 1998; Eck *et al.*, 1998). A combinação dos efeitos de aquecimento em níveis médios e resfriamento da superfície devido à presença de aerossóis de queimadas modifica a estrutura termodinâmica da atmosfera, inibindo processos convectivos.

O efeito indireto é o mecanismo pelo qual as partículas de aerossol modificam as propriedades micro físicas das nuvens, alterando conseqüentemente suas propriedades radiativas, seu tempo de vida e os mecanismos de formação de precipitação. As nuvens atuam no balanço de radiação através de duas maneiras: as nuvens mais baixas e espessas refletem radiação solar de volta ao espaço, resfriando a superfície. As nuvens mais altas e finas permitem a transmissão da radiação solar e ao mesmo tempo dificultam a passagem de radiação infravermelha emitida pela Terra. Na Amazônia perturbada, a concentração de núcleos de condensação de nuvens (NCN) passa de cerca de 200 cm⁻³ durante a estação chuvosa para cerca de 10.000 a 20.000 cm⁻³ durante a estação seca. Considerando que a disponibilidade de vapor de água permanece constante, o tamanho das gotículas formadas diminui (**Figura 1.1.6**), alterando potencialmente os processos microfísicos de formação e desenvolvimento de nuvens, as taxas de precipitação, e até mesmo o ciclo hidrológico regional e local (Kaufman *et al.*, 1998; Rosenfeld, 1999; Rissler *et al.*, 2006). Outro processo importante é o fato da alta concentração de partículas absorvedoras de

radiação em gotas de nuvens acelerarem a evaporação destas gotas, inibindo a evolução de nuvens rasas. Conseqüentemente, pode ocorrer a supressão de nuvens rasas pela presença de aerossóis de queimada (Koren *et al.*, 2004).

Figura 1.1.6: Descrição esquemática do processo de ativação de núcleos de condensação de nuvens (NCN) em regiões de floresta não impactadas pela ação antropogênica, e em regiões impactadas pelas emissões da queima de biomassa.

Os aerossóis atuam ainda sobre os ciclos biogeoquímicos de nutrientes essenciais para a floresta, constituindo eficientes meios de transporte de cálcio, fósforo, nitrogênio, potássio e enxofre, entre outros compostos (Andreae *et al.*, 2002). Com a queima de biomassa, nutrientes incorporados às espécies vegetais são lançados à atmosfera juntamente com as emissões de queimada, tornando-se sujeitos ao transporte de larga escala (Freitas *et al.* 2005; Andreae *et al.*, 2001). Dessa forma, com as emissões de queimada, o ecossistema amazônico está exportando nutrientes para regiões vizinhas de maneira irreversível (Pauliquevis, 2005).

1.2 – Propriedades físicas e químicas dos aerossóis atmosféricos

São denominados aerossóis uma suspensão de partículas na fase líquida ou sólida em um meio gasoso. As partículas de aerossóis são constituídas por diferentes compostos, podendo ser divididas em dois grupos principais: aerossóis primários e secundários. Os aerossóis primários, cujos diâmetros são geralmente superiores a $1\ \mu\text{m}$, são emitidos diretamente na atmosfera, tendo como exemplos aerossóis marinhos, poeira de solo, emissões vulcânicas e partículas de origem biogênica. Os aerossóis secundários são formados na atmosfera através de conversão gás-partícula, isto é, pela condensação de precursores gasosos (dióxido de enxofre e compostos orgânicos voláteis) sob condições ambientais específicas (*Seinfeld e Pandis, 1998*).

Na natureza, são observadas partículas de aerossóis com diâmetros (D_p) que variam desde poucos nanômetros (aglomerados moleculares) até cerca de $100\ \mu\text{m}$. Para uma melhor compreensão das suas propriedades físico-químicas, os aerossóis são comumente divididos em classes de tamanho: partículas inaláveis ($D_p < 10\ \mu\text{m}$); partículas da moda grossa ($2 < D_p < 10\ \mu\text{m}$) e partículas da moda fina ($D_p < 2\ \mu\text{m}$). As partículas da moda fina podem ainda ser subdivididas em outras três classes de tamanho: moda de nucleação ($D_p < 30\ \text{nm}$), constituída por aerossóis secundários produzidos por precursores gasosos; moda de Aitken ($30 < D_p < \sim 120\ \text{nm}$), constituída por aerossóis primários e pela coagulação ou condensação de aerossóis secundários; e moda de acumulação ($\sim 80 < D_p < \sim 1000\ \text{nm}$), constituída principalmente por aerossóis da moda de Aitken que sofreram processos de crescimento tais como coagulação e condensação (*Hoppel et al., 1994*). Os diâmetros que delimitam as modas de Aitken e de acumulação não são bem definidos porque variam de acordo com as características da população de aerossóis, podendo inclusive sobrepor-se. A **Figura 1.2.1** mostra esquematicamente a distribuição de tamanho de aerossóis atmosféricos, suas modas e seus principais constituintes químicos. Nota-se que a distribuição de número de partículas é dominada pela moda fina, enquanto que a distribuição de volume (ou massa) é dominada pelos aerossóis na moda grossa.

Figura 1.2.1: Típica distribuição de tamanho de aerossóis dividida em quatro modas: nucleação, Aitken, acumulação (moda fina) e moda grossa. A distribuição de número de partículas é dominada pela moda fina, enquanto que a distribuição de volume (ou massa) é dominada pelos aerossóis da moda grossa. (Brasseur et al., 2003)

Para facilitar a comparação de distribuições de tamanho observadas em diferentes locais e sob diferentes condições, é comum o ajuste de curvas matemáticas às modas das distribuições. A distribuição lognormal é uma das funções matemáticas que melhor se ajusta às modas dos aerossóis atmosféricos (Hinds, 1999), e é equivalente a uma distribuição gaussiana sobre uma escala logarítmica. Sendo assim, a cada moda é ajustada uma curva lognormal com os seguintes parâmetros: concentração integrada (N), diâmetro geométrico médio (D_{pg}) e desvio-padrão geométrico (σ_g). Formalmente, pode-se definir a distribuição lognormal como:

$$\frac{df}{d(\log D_p)} = \frac{N}{\sqrt{2\pi} \log \sigma_g} \cdot \exp \left[-\frac{(\log D_p - \log D_{pg})^2}{2 \log^2 \sigma_g} \right] \quad (1.1),$$

onde df (no caso de uma distribuição de número) representa o número de partículas com diâmetros cujos logaritmos encontram-se no intervalo $[\log D_p; \log D_p + d(\log D_p)]$.

Uma vez lançadas na atmosfera, as partículas de aerossóis interagem com o ambiente que as circunda e também entre si, por meio de uma série de processos físico-químicos, tais como: condensação, coagulação, nucleação, ativação e deposição (**Figura 1.2.2**). Sendo assim, tanto as distribuições de tamanho quanto a composição química de uma população de aerossóis evolui com tempo. A população de partículas pode se apresentar como uma “mistura externa”, onde cada partícula individual tende a ter uma morfologia e composição similar a partículas primárias. A população de aerossóis também pode apresentar “mistura interna”, quando uma única partícula é constituída por uma mistura de vários tipos de partículas individuais. (*Seinfeld e Pandis, 1998*).

Figura 1.2.2: Principais processos que controlam as propriedades físicas e químicas dos aerossóis atmosféricos (*Raes et al., 2000*).

O processo de condensação de vapores sobre a superfície de aerossóis provoca o aumento do diâmetro médio das distribuições de tamanho, e depende da pressão de vapor do composto químico em questão nas fases de gás e de partícula. Este processo de crescimento é mais eficiente para partículas da moda fina. Como os diâmetros das partículas pequenas crescem mais rapidamente do que os diâmetros das partículas grossas, o processo de condensação tende a tornar a distribuição de tamanho monodispersa, sendo que a concentração numérica total permanece inalterada (*Seinfeld e*

Pandis, 1998). Outro processo que provoca o aumento do diâmetro de uma população de aerossóis é denominado coagulação, e consiste na união de duas ou mais partículas para formar uma partícula maior. Esse processo gera um contínuo decréscimo na concentração numérica de partículas, associado a um aumento no diâmetro médio das distribuições. O tempo característico para a coagulação decorrente do movimento browniano é superior a 1 hora (*Wexler et al., 1994*). Tanto a condensação quanto a coagulação ocorrem comumente na atmosfera e durante o processamento de aerossóis no interior de nuvens.

A remoção de aerossóis da atmosfera dá-se pelos processos de deposição seca e úmida. A deposição seca pode ocorrer por sedimentação e impactação (processos eficientes para partículas da moda grossa) ou por difusão turbulenta (eficiente para a moda de nucleação) (*Wesely e Hicks, 2000; Gallagher et al., 2002*). Já a deposição úmida ocorre pela incorporação de aerossóis por gotículas de nuvens e pela remoção de partículas através da precipitação (eficiente para as modas grossa e de acumulação) (*Flossmann et al., 1985; Alheit et al., 1990; Williams e Fisher, 1997*).

Os aerossóis interagem com a radiação solar através dos fenômenos de espalhamento e absorção de radiação solar. O espalhamento de radiação tem o seu máximo de eficiência quando o tamanho da partícula e o comprimento de onda incidente são da mesma ordem. É por este motivo que aerossóis da moda fina interagem mais fortemente com a radiação solar mais fortes dos que os da moda grossa. Por outro lado, as propriedades de absorção dos aerossóis dependem principalmente da concentração de *black carbon* e de seu estado de mistura com os materiais não absorventes da partícula. Os aerossóis da queima de biomassa possuem altas concentrações de *black carbon*, e por isso possuem propriedades absorvedoras significativas quando comparadas a partículas biogênicas naturais. Mesmo assim, o espalhamento da radiação solar é o efeito predominante nestas partículas (*Procópio, 2004*).

1.2.1 – Produção de aerossóis secundários a partir da oxidação de precursores gasosos (nucleação)

Os aerossóis orgânicos secundários são produzidos a partir da oxidação de compostos orgânicos voláteis (COV). A região amazônica é uma das principais fontes naturais de COV para a atmosfera global (*Guenther et al., 1995*), com significativas

emissões de hidrocarbonetos como isopreno e terpenos, além de uma grande variedade de compostos oxigenados (Kesselmeier *et al.*, 2000, 2002). A **Figura 1.2.3** mostra a produção de partículas de aerossóis decorrente da oxidação do monoterpreno β -pineno num experimento de câmara. A nucleação de partículas ocorre pela transferência de massa de compostos gasosos de baixa pressão de vapor para a fase de partícula. À medida que os COV são oxidados pelo ozônio (O_3) e pelos radicais hidroxila (OH) e nitrato (NO_3), os produtos dessas reações acumulam-se na fase gasosa. Cada uma das espécies resultantes possui uma concentração de saturação dependente da temperatura. Se a concentração de uma determinada espécie é menor do que a respectiva saturação, a substância permanece na fase gasosa. Porém, se a concentração de saturação for superada, a espécie é condensada na superfície do material particulado disponível, até que o equilíbrio entre as fases de gás e aerossol seja restaurado (Pandis *et al.*, 1992).

Figura 1.2.3: Experimento de câmara que quantifica a formação de aerossóis secundários a partir dos produtos da oxidação do monoterpreno β -pineno (Hoffman *et al.*, 1997).

Nem todas as espécies de COV são eficientes na produção de aerossóis orgânicos secundários. Para tanto, os compostos devem apresentar as seguintes características: (i) devem ser suficientemente abundantes na atmosfera para que os produtos da oxidação atinjam concentrações significativas; (ii) devem ser bastante reativos para que os produtos da oxidação se acumulem na atmosfera; (iii) os produtos da oxidação devem

possuir uma baixa pressão de vapor para que a condensação seja possível (*Jacobson et al., 2000*). Entre os hidrocarbonetos biogênicos, sabe-se que os monoterpenos são efetivas fontes de aerossóis secundários (*Pandis et al., 1991; Hoffmann et al., 1997; Griffin et al., 1999; Limbeck et al., 2003*). Recentemente com medidas na Amazônia, foi demonstrado que o isopreno também produz partículas de aerossóis, o que é importante devido às altas taxas de emissões de isopreno pela floresta amazônica. (*Clayes et al., 2004*).

Além da formação de aerossóis pela oxidação de COV, outro processo importante de produção de partículas envolve ácido sulfúrico, água e amônia (nucleação ternária). Através desse processo são produzidas novas partículas inorgânicas na atmosfera. Experimentos recentes realizados em uma floresta de coníferas mostram uma forte correlação dos eventos de nucleação com as concentrações de ácido sulfúrico e amônia (*Kulmala et al., 2001*).

Os processos de produção de novas partículas em regiões remotas ainda não são totalmente compreendidos (*Boy et al., 2004*). Tanto a produção de aerossóis orgânicos pela oxidação de COV quanto a nucleação ternária de aerossóis inorgânicos são processos plausíveis, mas ainda não são conhecidos os mecanismos exatos, nem tampouco a importância relativa de cada um. Pesquisas indicam que os eventos de nucleação estão correlacionados com movimentos turbulentos na atmosfera, que facilitariam a mistura de compostos gasosos precursores de partículas (*Nilsson et al., 2001*). Há evidências de formação de novas partículas na troposfera livre (*Krejci et al., 2003*), no topo de camadas de nuvens (*Keil e Wendisch, 2001*), e na camada de entranhamento (*Kulmala et al., 2000*).

1.2.2 – Formação de núcleos de condensação de nuvens (NCN)

Na natureza, a formação de gotículas de nuvens depende da presença de partículas de aerossóis atmosféricos. No experimento clássico de Aitken (1923) foi demonstrado que, numa atmosfera livre de partículas, a condensação de vapor de água e formação de gotículas de nuvens (nucleação homogênea) ocorreria somente para altas

supersaturações² (200% - 400%), que não são observadas em condições naturais. Com a presença de aerossóis, a condensação ocorre por nucleação heterogênea a supersaturações tão baixas quanto 2% ou menos.

São denominados núcleos de condensação de nuvens (*NCN*) os aerossóis atmosféricos que podem produzir gotículas de nuvens com supersaturação menor ou igual a 2% (equivalente a uma umidade relativa de 102%) (*Roberts et al., 2001*). A habilidade de uma partícula atuar como *NCN* depende de propriedades físico-químicas como: tamanho, solubilidade e atividade superficial. As duas classes de compostos mais importantes no processo de ativação de *NCN* são os sulfatos e os orgânicos (*Kerminen, 2001*). Entretanto, estudos recentes indicam que a eficiência de formação de *NCN* é controlada mais pela distribuição de tamanho das partículas do que pela composição química da população de aerossóis (*Pauliquevis, 2005; Dusek et al., 2006*). Ainda não são conhecidas as principais fontes de partículas que atuam como *NCN* na Amazônia preservada, além das partículas primárias da moda grossa. Uma das hipóteses seria que as partículas orgânicas secundárias, produzidas a partir da conversão gás-partícula de COV, poderiam crescer e atuar como *NCN*.

As condições de equilíbrio entre uma gotícula de solução aquosa e o meio que a envolve são comumente descritas segundo a equação de Köhler. Definindo e como a pressão de vapor de água do ambiente, e_{sat} como a pressão de saturação de vapor de água, e D_p como o diâmetro da gotícula, temos:

$$\frac{e}{e_{sat}} = \exp \left[\frac{A}{D_p} - \frac{B}{D_p^3} \right] \quad (1.2.1),$$

onde $A = \frac{4M_w\sigma}{RT\rho_w}$ considera o efeito de curvatura da gota (efeito Kelvin), e depende da massa molar da água (M_w), tensão superficial da gota (σ), temperatura (T) e densidade da água (ρ_w). O termo $B = \frac{6\nu n_s M_w}{\pi\rho_w}$ é denominado termo do soluto (efeito Raoult), e considera a presença de compostos inorgânicos dissolvidos na gotícula de solução aquosa. O número de íons dissociados na solução é representado por ν , e a fração molar

² Supersaturação em % é definida como a quantidade de umidade relativa que supera a taxa de 100%, isto é: $SS[\%] = UR[\%] - 100\%$.

do soluto por n_s . A **Figura 1.2.4** mostra a curva de Köhler para uma gotícula de sulfato de amônia, inicialmente com raio seco de $0,02 \mu\text{m}$. Se a disponibilidade de vapor de água no ambiente encontra-se abaixo da supersaturação crítica, a gotícula permanece em equilíbrio estável. Acima da supersaturação crítica, diz-se que a gotícula está ativada, crescendo enquanto a pressão de vapor de água do ambiente for superior à pressão de equilíbrio da gotícula de solução aquosa.

Figura 1.2.4: Curva de Köhler de uma gotícula de solução aquosa de sulfato de amônia, combinando os efeitos Kelvin (curvatura da gota) e Raoult (soluto). Adaptado de *Roberts, 2001*.

Medidas de concentração de *NCN* realizadas em regiões preservadas da bacia amazônica indicam que, apesar de esta ser uma região continental, a concentração é quase tão baixa quanto em regiões oceânicas (*Roberts et al., 2001*). Nessas condições, há bastante disponibilidade de vapor de água por partícula, de modo que as gotículas crescem rapidamente, atingindo o diâmetro necessário para ocorrência de precipitação. Assim, na Amazônia não-perturbada, as nuvens são geralmente rasas (atingindo alturas máximas de 4 ou 5 km) e com grande eficiência de precipitação. Por outro lado, na estação de queimadas a concentração de aerossóis e, portanto de *NCN*, aumenta em 20 vezes (*Artaxo et al., 2005, 2006*). Como há disputa pelo vapor de água existente, as gotas crescem pouco e vagarosamente (sem precipitação), possibilitando o desenvolvimento

vertical da nuvem. Muitas vezes ocorre evaporação das gotículas, de modo que as nuvens não chegam a precipitar. Esta supressão de precipitação pode ter implicações importantes no funcionamento do ecossistema amazônico (Rosenfeld, 1999; Roberts *et al.*, 2001, Feingold *et al.*, 2001).

1.2.3 – As partículas de aerossóis da Amazônia

Em condições naturais, os aerossóis da Amazônia são predominantemente compostos por partículas de origem biogênica. A média da concentração natural destes aerossóis na Amazônia varia entre 10 a 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, sendo que aproximadamente 70% deste valor correspondem à moda grossa (Artaxo *et al.*, 2001). As concentrações em número de partículas são de cerca de 200 a 400 partículas por centímetro cúbico. Estas concentrações são extremamente baixas, e são comparáveis a regiões oceânicas remotas. Aproximadamente metade dos aerossóis provenientes da matéria orgânica é solúvel em água, podendo atuar como núcleos de condensação de nuvens (Decesari *et al.*, 2000; Rissler *et al.*, 2004; Fuzzi *et al.*, 2006).

Em contraste, nas regiões fortemente influenciadas por queimadas, a população de aerossóis é dominada por partículas de fumaça. Na estação seca, a concentração em massa atinge de 300 a 600 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, sendo que a moda fina predomina sobre a moda grossa (Artaxo *et al.*, 2002, 2005). Os aerossóis de queimada submicrométricos são compostos por 90% de material orgânico e aproximadamente 10% de sais inorgânicos solúveis (Fuzzi *et al.*, 2006). Em períodos de queimada, a concentração média de *black carbon*, importante absorvedor de radiação solar, varia entre 5 e 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, representando cerca de 10% da massa da moda fina. Experimentos mostram que os aerossóis de queimada são pouco higroscópicos, apresentando fatores de crescimento entre 1,09 (partículas quase hidrofóbicas) e 1,26 (partículas moderadamente higroscópicas) (Rissler *et al.*, 2006).

1.3 – A estrutura vertical da baixa troposfera e o transporte de aerossóis

As interações entre a biosfera e a atmosfera são mediadas por fluxos turbulentos de calor, momento, vapor de água, aerossóis e gases traço (Andreae *et al.*, 2002). A troca de escalares entre a superfície amazônica e a atmosfera envolve quatro processos

diferentes: emissões biogênicas de solo e vegetação; emissões antrópicas provenientes de queimadas; deposição seca (remoção de gases e partículas por sedimentação e por difusão turbulenta); e deposição úmida (remoção por precipitação). Alterações na cobertura vegetal e na utilização da terra provocam mudanças nas trocas micrometeorológicas de momento, calor e umidade, possivelmente influenciando os processos convectivos e a formação de nuvens (Fisch et al., 2004; von Randow et al., 2004; Priante-Filho et al., 2004).

1.3.1 – A camada limite planetária

A troposfera é a camada atmosférica que se estende desde a superfície terrestre até cerca de 11 km de altitude. Sua principal característica consiste na diminuição da temperatura em função da altitude a uma taxa constante de cerca de 6,5 °C/km, desconsiderando possíveis inversões térmicas na camada mais próxima à superfície. Somente a parte mais baixa da troposfera (~1,5 km de altitude) é diretamente influenciada pela superfície terrestre, sendo denominada camada limite planetária (CLP). No interior dessa camada ocorrem movimentos turbulentos cujo grau de intensidade é determinado por fatores térmicos (temperatura da superfície, fluxo de calor a partir do solo) e mecânicos (rugosidade, velocidade do vento na superfície) (Stull, 1988).

A estrutura e a altura do topo da CLP sofrem variações ao longo do dia, esquematizadas na **Figura 1.3.1**. Durante a noite, o ar é resfriado devido à perda de radiação de onda longa pelo solo, levando à formação de uma camada estável denominada Camada Noturna (CN). Esta camada geralmente apresenta baixos níveis de turbulência, causando o aumento da concentração de gases e partículas pela redução volumétrica de ar. Acima da camada noturna localiza-se a Camada Residual (CR), remanescente da camada de mistura do dia anterior. Com o nascer do sol, ocorre o aquecimento da superfície, gerando vórtices turbulentos que provocam uma gradual mistura entre a camada noturna e a camada residual. A altura da camada limite cresce, e conseqüentemente, ocorre uma progressiva diluição na concentração de gases e partículas armazenados na camada noturna. Essa eficiente mistura turbulenta dá origem à camada limite convectiva (CLC), que na Amazônia atinge o seu máximo em torno das 13:00 (Fisch et al., 2004).

Figura 1.3.1: Evolução diurna da camada limite planetária (adaptado de *Stull, 1988*).

A Camada Superficial (CS) corresponde à porção inferior da CLP ($\sim 10\%$ da altitude da CLP), na qual os fluxos verticais de momento, calor e umidade são considerados constantes com a altura em primeira aproximação. No interior dessa camada, a velocidade do vento varia logaritmicamente com a altura (**Figura 1.3.2a**). Forças de atrito forçam a velocidade do vento a zero próximo à superfície, enquanto que gradientes de pressão provocam o aumento da velocidade do vento com a altura. A teoria de similaridade de Monin-Obukhov (vide seção 3.4.2) aplica-se à camada superficial, onde são geralmente realizadas as medidas de fluxo.

O estudo de fluxos turbulentos sobre regiões de floresta requer considerações adicionais. As interações que ocorrem dentro do dossel são decorrentes tanto de processos físicos (tais como radiação solar e movimentos turbulentos) quanto de processos biológicos (emissão e absorção de CO_2 e de vapor de água). Desse modo, a floresta atua dinamicamente no particionamento da energia solar em calor sensível e calor latente, determinando a intensidade dos movimentos turbulentos. A presença do dossel com sua densa folhagem modifica o perfil vertical do vento na camada superficial: há absorção de momento não só na superfície, mas também pela vegetação. Assim, a velocidade do vento cai a zero numa altitude próxima ao topo do dossel (**Figura 1.3.2b**). A altitude de deslocamento (d) equivale tipicamente a 75% da altura do dossel (*Kaimal e Finnigan, 1994*).

Figura 1.3.2: Típico perfil vertical da velocidade média do vento na camada superficial sobre (a) uma superfície plana de baixa rugosidade e (b) um dossel de floresta, onde d representa a altitude de deslocamento, e z_0 a rugosidade da superfície (adaptado de *Stull, 1988*).

1.3.2 – O transporte entre a camada limite e a troposfera livre

Acima do topo da camada limite reside a troposfera livre (TL), cujas características não são diretamente influenciadas pela superfície. Em geral, a transição entre a camada limite e a troposfera livre dá-se pela presença de uma leve inversão térmica, suficiente para restringir a penetração de movimentos turbulentos em altitudes elevadas. As nuvens, formadas pela ascensão de massas de ar úmido, acumulam-se nesta camada de transição, por vezes denominada camada convectiva de nuvens (**Figura 1.3.3**).

Além da característica variabilidade diurna causada por processos micrometeorológicos, a profundidade da camada limite planetária é influenciada por processos sinóticos e de mesoescala de advecção e movimento vertical de diferentes massas de ar. Em geral, a camada limite é mais fina em regiões de alta pressão, com ocorrência de subsidência, isto é, transporte vertical descendente de massas de ar da troposfera livre para o interior da camada limite. Nas regiões de alta pressão, quando há presença de nuvens, estas são geralmente do tipo *stratocumulus*. Em contraste, nas regiões de baixa pressão predominam os movimentos ascendentes, e as nuvens apresentam maior desenvolvimento vertical e atividade convectiva (*Stull, 1988*).

Os movimentos turbulentos existentes no interior de nuvens profundas proporcionam um eficiente meio de transporte de aerossóis e gases traço entre a camada

limite e a troposfera livre (Freitas *et al.*, 2000; Betts *et al.*, 2002). Ao longo do transporte no interior de nuvens, as partículas de aerossóis são processadas por condensação, coagulação e ativação. Na Amazônia, há evidência do transporte de grandes quantidades de poluentes pirogênicos para a troposfera livre por meio de processos de convecção profunda (Andreae *et al.*, 2001, 2004). Uma vez lançados na troposfera livre, estes poluentes podem ser transportados em larga escala (Freitas *et al.*, 2005).

Figura 1.3.3: Diagrama esquemático da estrutura vertical da troposfera, circulação e processos físicos atuantes sobre aerossóis atmosféricos (adaptado de Krejci *et al.*, 2003).

2 - OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo o estudo das trocas realizadas entre a biosfera e a atmosfera da Amazônia, dos processos atmosféricos que influenciam suas propriedades físico-químicas e da distribuição vertical de partículas de aerossóis na baixa troposfera da região amazônica. Foram realizados estudos sobre áreas de floresta primária, onde a biosfera pode ser considerada uma fonte natural de aerossóis e gases traço, e também sobre áreas fortemente influenciadas pela queima de biomassa, onde a superfície atua como uma fonte de poluentes em escala regional. A distribuição vertical de aerossóis dentro do dossel da floresta e na atmosfera livre foi estudada nestes dois casos, bem como suas propriedades físico-químicas.

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- i. Caracterização físico-química de partículas de aerossóis biogênicos naturais em uma região de floresta primária;
- ii. Realização de medida direta de fluxos turbulentos de aerossóis e compostos orgânicos voláteis (COV) sobre uma região de floresta primária;
- iii. Identificação e caracterização de possíveis eventos de conversão gás-partícula e de crescimento de partículas ultrafinas;
- iv. Estudos dos processos que regulam a distribuição vertical de partículas na baixa troposfera amazônica sobre regiões preservadas e sobre regiões impactadas por emissões de queimadas.

Para atingir os três primeiros objetivos, foi realizado um experimento denominado LBA/ZF2-2004. Este experimento foi realizado em uma torre situada na Reserva Biológica de Cuieiras (AM), visando um grande detalhamento nas medidas de propriedades físico-químicas de aerossóis biogênicos naturais. O quarto objetivo foi trabalhado com uma análise sistemática de perfis verticais e de medidas realizadas em avião durante a componente aérea do Experimento LBA/SMOCC-2002, sobrevoando diversos locais sobre os Estados de Rondônia, Amazonas, Acre e Mato Grosso. Em ambos os experimentos foram realizadas medidas de propriedades físico-químicas de

partículas de aerossóis, tais como: concentração em massa e número, distribuição de tamanho, espalhamento e absorção de radiação.

Anteriormente a este trabalho, somente fluxos de CO_2 haviam sido medidos na atmosfera Amazônica, apesar da importância dos fluxos de aerossóis e compostos orgânicos voláteis. Através da medida paralela de fluxos turbulentos de partículas e de COV, assim como de propriedades físico-químicas de aerossóis, foi possível estudar a importância dos processos de formação de aerossóis orgânicos a partir da oxidação de COV. As medidas diretas de fluxo vertical entre o dossel da floresta e a camada limite foram realizadas através do método da covariância dos vórtices turbulentos (*eddy covariance*), sendo desenvolvido um modelo numérico em *Matlab* específico para o processamento das observações experimentais na Amazônia.

A medida direta de fluxos turbulentos permite avaliar as trocas micrometeorológicas entre a biosfera e a atmosfera na escala do dossel, enquanto a análise de perfis verticais de aerossóis permite avaliar os processos na atmosfera livre. Com o sobrevôo de regiões impactadas por emissões de queimadas, podem ser estudadas as transformações sofridas por uma população de aerossóis durante o transporte da superfície para a troposfera livre, muitas vezes passando por processos físicos no interior de nuvens.

3 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E METODOLOGIA DE CÁLCULO DE FLUXO DE AEROSSÓIS

Neste capítulo são apresentados fundamentos básicos acerca de sinais turbulentos (seção 3.1) e seu tratamento por meio da aplicação de ferramentas estatísticas (seção 3.2). São descritas a equação de balanço da energia cinética turbulenta na camada limite, e a dependência espectral dos seus termos (seção 3.3). A teoria de similaridade de Monin-Obukhov aplicada a espectros e co-espectros de turbulência é descrita de maneira sucinta na seção 3.4. O método de correlação dos vórtices turbulentos (EC), utilizado neste trabalho para a determinação de fluxos superficiais, assim como seus pressupostos teóricos, é apresentado na seção 3.5. Os fluxos de partículas durante o experimento LBA/ZF2-2004 foram calculados através da utilização de um modelo numérico desenvolvido em *Matlab*, apresentado na seção 3.6. Finalmente, na seção 3.7 são apresentados os resultados de testes de sensibilidade do modelo, variando alguns parâmetros de cálculo.

3.1 – Sinais turbulentos

Os movimentos turbulentos são responsáveis pelo transporte de calor, momento, umidade, gases e partículas (muitas vezes denominados escalares) no interior da camada limite planetária. São gerados por vórtices mecânicos (atrito) e térmicos (convecção). A turbulência é um fenômeno intrinsecamente não-linear, e só pode ser analisada por meio de ferramentas estatísticas. A **Figura 3.1.1** mostra uma série temporal de velocidade do vento medida em frequência de 10 Hz. Observam-se nesta figura dois períodos distintos, sendo que a média mudou de -1 m/s para 3 m/s aproximadamente, em um intervalo de tempo de uma hora. Variações com períodos da ordem de horas estão associadas a processos de mesoescala ou de escala sinótica. Os processos turbulentos são associados a variações com períodos da ordem de minutos ou segundos. A intensidade da turbulência está relacionada à amplitude da variação da velocidade do vento em torno da média (**Figura 3.1.2**). Dada a série temporal de uma variável A , a componente turbulenta (denotada neste texto pela utilização da apóstrofe: a_k') pode ser extraída, pela regra de

Reynolds, a partir da subtração do sinal original (A_k) pela média (denotada neste texto pela barra superior: $\overline{A}$):

$$a_k' = A_k - \overline{A} \quad (3.1.1).$$

Dessa maneira, as flutuações podem ser separadas do comportamento médio, permitindo um estudo mais detalhado dos fenômenos de escala turbulenta.

Figura 3.1.1: Série temporal da componente horizontal da velocidade do vento, medida em frequência de 10 Hz durante o experimento LBA/ZF2-2004.

Apesar da variação em torno da média parecer totalmente aleatória à primeira vista, pode-se observar na série temporal ilustrada na **Figura 3.1.1** a ocorrência de picos com período constante da ordem de minutos. Esta é uma evidência de que os movimentos turbulentos consistem na sobreposição de vórtices de diversos tamanhos, desde alguns milímetros até centenas de metros. A análise espectral é uma ferramenta útil para avaliar o quanto a variância de uma série temporal está associada a certa frequência em particular. A **Figura 3.1.3** exemplifica um espectro de turbulência da velocidade do vento, a partir do qual se podem avaliar quais são as frequências dominantes (ou quais estão associadas aos maiores níveis de energia) e quais são os processos físicos atuantes.

Observa-se um pico de período de 100 horas na escala sinóptica, relacionado ao vento médio. As variações relacionadas ao ciclo diurno são representadas pelo pico de menor intensidade correspondente ao período de 24 horas. Entre as escalas de tempo sinóptica e turbulenta, encontra-se um intervalo em que os vórtices associados apresentam baixa energia, e são geralmente associados a fenômenos de mesoescala. Observa-se um outro pico espectral na escala de turbulência, com período em torno de 1 minuto.

Figura 3.1.2: Visão detalhada de série temporal de concentração de partículas. A componente turbulenta c' corresponde à diferença entre a concentração instantânea e a média local.

O espectro de turbulência evidencia a dissipação da energia cinética dos fenômenos de escala sinóptica na atmosfera (cascata de energia). A energia associada a movimentos de larga escala é transferida para os maiores vórtices da escala de turbulência (períodos de 10 a 1 minuto). Em seguida, pode ocorrer a transferência de energia turbulenta dos vórtices maiores para os vórtices menores, até que a energia seja dissipada em calor através da viscosidade molecular.

Figura 3.1.3: Esquema do espectro de turbulência da velocidade do vento (adaptado de *Stull, 1988*).

3.2 – Ferramentas matemáticas

A aleatoriedade dos fenômenos turbulentos impede uma descrição determinística, de modo que se torna necessária a utilização de ferramentas estatísticas que permitam descrever comportamentos médios. Essas ferramentas permitem, de certa forma, “organizar” os sinais turbulentos, atribuindo significados físicos às propriedades observadas. Para isso, os sinais turbulentos devem ser separados dos sinais originais, sendo posteriormente processados pelo cálculo de variâncias, covariâncias, e espectros de frequência.

A seguir, será resumidamente descrita a aplicação dessas ferramentas matemáticas sobre séries temporais discretas, isto é, medidas regularmente espaçadas no tempo que resultam em um número finito de observações, N . Assim, uma variável A amostrada em uma frequência constante $1/\Delta t$ resulta na série temporal denotada por:

$$A(t_0), A(t_0 + \Delta t), A(t_0 + 2\Delta t) \quad \dots \quad A(t_0 + k\Delta t) \quad \dots \quad A(t_0 + (N-1)\Delta t).$$

Utilizando uma notação mais compacta:

$$A_0, A_1, \dots, A_k, \dots, A_{N-1}.$$

Para a aplicação das ferramentas descritas a seguir, assume-se que o intervalo de tempo entre as medidas é constante, e que não há pontos faltantes.

3.2.1 - Variância

A variância é uma medida estatística da dispersão de um conjunto de pontos em torno da média. A variância da série temporal de uma variável A pode ser calculada através da seguinte expressão:

$$\sigma_A^2 = \frac{1}{N} \sum_{k=0}^{N-1} (A_k - \bar{A})^2,$$

onde A_i representa a medida instantânea e $\bar{A}$ a média. Retomando a equação 3.1.1, que separa a parte turbulenta da parte média pela regra de Reynolds, vem:

$$\sigma_A^2 = \frac{1}{N} \sum_{k=0}^{N-1} (a_k)^2 = \overline{a'^2} \quad (3.2.1).$$

O cálculo de variâncias está associado a medidas de intensidade de turbulência, ou de energia cinética turbulenta.

3.2.2 – Covariância e correlação

A covariância entre duas séries temporais A e B indica o grau de variação comum entre as duas variáveis, e pode ser definida como:

$$\text{cov}(A, B) = \frac{1}{N} \sum_{k=0}^{N-1} (A_k - \bar{A})(B_k - \bar{B}).$$

Substituindo mais uma vez a equação 3.1.1 (média de Reynolds), vem:

$$\text{cov}(A, B) = \frac{1}{N} \sum_{k=0}^{N-1} a_k' b_k' = \overline{a'b'} \quad (3.2.2).$$

Se A e B variarem juntas no mesmo sentido, isto é, se um aumento em A corresponder a um aumento em B , a média do produto entre a_k' e b_k' será positiva. Covariâncias são associadas a medidas de fluxos turbulentos, e possuem unidades correspondentes ao produto das variáveis envolvidas.

A normalização da covariância dá origem a um coeficiente que indica o grau de linearidade da relação entre duas variáveis, denominado coeficiente de correlação:

$$\text{cor}(A, B) = \frac{\overline{a'b'}}{\sigma_A \sigma_B} \quad (3.2.3).$$

Por definição, o coeficiente de correlação varia entre +1 e -1. Duas variáveis perfeitamente correlacionadas apresentam um coeficiente de correlação igual a 1. Se o coeficiente for próximo de zero, significa que a relação entre as variáveis não é linear.

3.2.3 – Função de autocorrelação e de correlação-cruzada

A função de autocorrelação quantifica o grau variação comum entre uma variável A amostrada no instante t e a mesma variável amostrada no instante $t + L$. Considerando uma série temporal estacionária, isto é, considerando que a média e a variância de cada parte da série permanecem constantes, a função de auto-correlação pode ser descrita de forma aproximada como:

$$R_{AA}(L) = \frac{\overline{a'_k a'_{k+j}}}{\sigma_A^2} \quad (3.2.4),$$

onde a'_k refere-se à k -ésima amostra; a'_{k+j} refere-se à amostra coletada j pontos adiante; e L representa o tempo de defasagem ($L = j\Delta t$). A função de autocorrelação é calculada para diversos valores do tempo de defasagem L . No caso de $L = 0$, a função de correlação é identicamente igual a 1, já que neste caso estamos comparando a sobreposição de uma série temporal sobre ela mesma. À medida que o tempo de defasagem aumenta a porcentagem da série temporal utilizada para calcular a correlação R_{AA} diminui. Assim, a significância estatística de R_{AA} diminui com L , sendo que R_{AA} é pouco representativa para valores de $j > N/2$ (Stull, 1988).

A autocorrelação mede a persistência de uma onda durante uma série temporal. Se o módulo de $R_{AA}(L)$ aproxima-se de 1, significa que série temporal contém oscilações regulares, que estão geralmente associadas a fenômenos físicos com período da ordem de horas. Por outro lado, se a autocorrelação é próxima de zero, pode-se dizer que há ocorrência de processos aleatórios sem uma estrutura persistente ou regular (turbulência).

Como exemplo, consideremos a série de observações de temperatura absoluta do ar registrada a cada 30 minutos ao longo de 5 dias, totalizando 240 pontos (**Figura 3.2.1a**). A temperatura do ar obedece a um ciclo diurno bem definido, atingindo seu valor máximo em torno do meio-dia. Sendo assim, um valor de temperatura amostrado no

instante t é semelhante a um valor amostrado no instante $t + 24$ horas. Pode-se dizer que a série de temperatura é positivamente correlacionada consigo mesma nos tempos de defasagem $L = 24$ e 48 horas (**Figura 3.2.1b**). Por outro lado, a oscilação de temperatura com tempo de defasagem de 12 e 36 horas apresenta uma correlação negativa. Isto ocorre porque ao meio dia a temperatura atinge o seu máximo, enquanto que à meia-noite a temperatura está próxima do seu valor mínimo.

Figura 3.2.1: a) Série temporal de temperatura absoluta registrada a cada 30 minutos, totalizando 240 pontos; b) Função de autocorrelação calculada para tempos de defasagem (L) de 0 a 60 horas.

A função correlação-cruzada é semelhante à função de autocorrelação, com a diferença de que é avaliado o grau de variação comum entre uma variável A amostrada no instante t e uma variável B amostrada no instante $t + L$. A função de correlação-cruzada pode ser definida como:

$$R_{AB}(L) = \frac{\overline{a_k' b_{k+j}'}}{\sigma_A \sigma_B} \quad (3.2.5),$$

sendo calculada para diversos valores de L .

A função de correlação-cruzada é importante para avaliar a influência de uma variável sobre outra após certo intervalo de tempo, como por exemplo, a concentração de precursores orgânicos gasosos e a concentração de partículas finas (seção 5.1.4). Será útil

também para o cálculo de co-espectros (seção 3.6.7) e para a determinação do tempo de atraso entre as séries de medidas de velocidade do vento e concentração de partículas (seção 3.6.4).

3.2.4 – Transformada discreta de Fourier

À primeira vista, os sinais turbulentos parecem totalmente desprovidos de organização ou de sistemas recorrentes regulares. A utilização de ferramentas de análise harmônica permite representar os sinais turbulentos como a sobreposição de ondas de diversas frequências. Dessa maneira, pode-se analisar quais são as frequências dominantes de uma série temporal de turbulência, associando-as a diferentes fenômenos físicos.

Segundo a teoria de Fourier, uma série temporal discreta com um número finito de pontos pode ser representada pela soma de um número finito de senos e cossenos (série de Fourier). Utilizando a notação de Euler $[e^{ix} = \cos(x) + i \sin(x)]$, podemos representar uma série temporal discreta $A(k)$ como:

$$A(k) = \sum_{n=0}^{N-1} F_A(n) e^{i 2\pi nk / N} \quad (3.2.6),$$

onde $F_A(n)$ é denominada transformada discreta de Fourier e n representa a frequência (número de ciclos dentro do período considerado). O primeiro termo da série ($n=0$) corresponde à média (Butkov, 1978). Quando $n=1$ (frequência fundamental) significa que uma única onda se ajusta no período considerado da série $A(k)$. Acima disso, as frequências são denominadas harmônicos da frequência fundamental. Assim, o valor $n=5$ significa que 5 ondas se ajustam no período considerado.

$F_A(n)$ é um número complexo, onde a parte real representa a amplitude dos cossenos e a parte imaginária representa a amplitude dos senos. A transformada de Fourier é uma função da frequência, já que ondas de diferentes frequências devem ser multiplicadas por diferentes amplitudes para que se possa reproduzir a série original $A(k)$. Se a série temporal original $A(k)$ é conhecida, os coeficientes podem ser calculados através da expressão:

$$F_A(n) = \sum_{k=0}^{N-1} \left[\frac{A(k)}{N} \right] e^{-i 2\pi nk / N} \quad (3.2.7).$$

A equação acima cria uma representação do sinal $A(k)$ no espaço de frequências (também denominado espaço de fase). A aplicação da transformada discreta de Fourier requer séries temporais com pontos igualmente espaçados, ou seja, não pode haver falhas no conjunto de pontos. Em cálculos computacionais, geralmente utiliza-se o algoritmo denominado transformada rápida de Fourier (*FFT – Fast Fourier Transform*), cujos princípios e condições são semelhantes aos da transformada discreta (Stull, 1988).

A análise espectral de funções discretas apresenta restrições quanto à resolução. Para definir uma onda, são necessários pelo menos dois pontos. Em termos experimentais, para a observação de uma onda de frequência 5 Hz, são necessárias medidas a cada 10 Hz. Sabe-se que na atmosfera há um largo espectro de frequências turbulentas, e que os sistemas de medida apresentam limitações na taxa de amostragem. Se o sinal turbulento apresentar frequências maiores do que a taxa de amostragem, essas frequências não serão resolvidas na análise espectral. Por esse motivo, a medida de variáveis turbulentas deve ser realizada com a maior taxa de amostragem possível.

Em termos de análise espectral, dada uma série temporal com N pontos, máxima frequência resolvida pela transformada discreta de Fourier equivale a $n_f = N/2$ (Nyquist). Os termos de $F_A(n)$ para $n > n_f$ são os complexos conjugados dos valores de $F_A(n)$ calculados para $1 < n < n_f$. As ondas de frequência superior a n_f possuem vários pontos em comum com ondas de frequências menores ($n < n_f$). Na análise espectral, essas ondas de alta frequência são confundidas com as ondas de baixa frequência, causando uma deformação do espectro de energia real (Figura 3.2.2).

Figura 3.2.2: Quando as observações experimentais não são realizadas numa frequência suficientemente alta para cobrir todas as frequências turbulentas da atmosfera, o espectro de energia correspondente (linha cheia) fica distorcido: A contribuição espectral das ondas de frequência $n > n_f$ é confundida com a contribuição das ondas com $n < n_f$, causando um pico de energia errôneo. A linha pontilhada refere-se ao espectro de energia “verdadeiro”, mostrando a contribuição das frequências maiores que n_f (adaptado de Stull, 1988).

Na teoria, as séries de Fourier aplicam-se a séries temporais periódicas e infinitas. Na prática, porém, a análise de Fourier é aplicada sobre conjuntos finitos de pontos experimentais. Para isso, assume-se que este conjunto de pontos é periódico, e que se repete infinitamente antes e depois do período considerado. Além disso, esse conjunto de pontos (ou “janela”) deve ser condicionado por filtros de modo a remover picos espúrios e padrões de baixa frequência. Os limites inicial e final do conjunto de pontos considerado devem ser suavizados para evitar a contaminação de uma dada frequência com amplitudes relacionadas a frequências vizinhas. Esse efeito é chamado “efeito de vazamento de frequências” (*leakage*), e pode ser reduzido multiplicando-se o conjunto de pontos original por uma função suavizadora que atua em 10% das porções inicial e final da série. As funções suavizadoras utilizam geralmente cossenos, como por exemplo, as funções *Hanning* e *Hamming* (**Figura 3.2.3**):

$$D_{Hanning}(k) = \frac{1}{2} \left(1 + \cos \frac{\pi k}{N} \right) \quad (3.2.8)$$

$$D_{Hamming}(k) = 0,54 + 0,46 \cos \frac{\pi k}{N} \quad (3.2.9),$$

onde k é o indexador dos pontos da série temporal, e N o número total de pontos (*Blackman e Tukey, 1958*).

Figura 3.2.3: Funções Hamming e Hanning utilizadas para suavizar os limites inicial e final da série de pontos a ser analisada pelo método de Fourier.

3.3 – Energia cinética turbulenta

A energia cinética turbulenta ($\bar{e}$) é um indicativo da intensidade da turbulência, e está relacionada ao transporte de momento, calor e umidade no interior da camada limite. É definida por:

$$\bar{e} = \frac{1}{2} \left(\overline{u'^2} + \overline{v'^2} + \overline{w'^2} \right) \quad (3.3.1),$$

onde u e v representam as coordenadas horizontais do vento, e w a coordenada vertical. A utilização da apóstrofe (') denota a componente flutuante do sinal, e a utilização da barra superior denota a média, conforme a equação 3.1.1.

A energia cinética turbulenta é gerada por vórtices de origem mecânica (atrito) e térmica (convecção), sendo dissipada em forma de calor devido aos efeitos da viscosidade molecular e da estratificação da camada limite planetária (CLP). A equação de balanço de energia turbulenta descreve os processos físicos que geram ou dissipam turbulência, e pode ser útil para avaliar a importância relativa dos vórtices mecânicos e térmicos, assim como para avaliar a estabilidade do fluxo no que diz respeito à turbulência. Uma versão simplificada da equação de balanço de energia pode ser escrita como (Panofsky e Dutton, 1984):

$$\frac{\partial \bar{e}}{\partial t} = - \underbrace{\left[\overline{w'u'} \frac{\partial \bar{u}}{\partial z} + \overline{w'v'} \frac{\partial \bar{v}}{\partial z} \right]}_{\text{turbulência mecânica}} + \underbrace{\left[g \frac{\overline{w't'}}{t} \left(1 + \frac{0,07}{B} \right) \right]}_{\text{turbulência térmica}} - \underbrace{\left[\frac{1}{\rho} \frac{\partial \overline{w'p'}}{\partial z} \right]}_{\text{termo de pressão}} - \underbrace{\left[\frac{\partial \overline{ew'}}{\partial z} \right]}_{\text{transporte turbulento}} - \underbrace{\varepsilon}_{\substack{\text{dissipação} \\ (\text{viscosidade})}} \quad (3.3.2)$$

onde g representa a aceleração da gravidade, z a coordenada vertical, t a temperatura do ar, B a razão de Bowen (razão entre os fluxos de calor latente e sensível na superfície), ρ a densidade do ar e p a pressão. A equação acima é válida sob as seguintes condições:

- i. Alinhamento do sistema de coordenadas com a direção do vento médio;
- ii. Homogeneidade horizontal (ausência de advecção): assume-se que as variações ocorrem somente na direção vertical (z), de modo que não precisam ser consideradas as derivadas parciais relativas às coordenadas horizontais x e y ;
- iii. Subsistência desprezível: $\overline{w} = 0$.

O primeiro termo da equação 3.3.2 (turbulência mecânica) refere-se à interação entre os fluxos turbulentos de momento e o cisalhamento do vento, que pode gerar ainda mais turbulência. A produção de turbulência mecânica ocorre principalmente na região da

camada limite denominada camada superficial, onde a variação do vento médio é mais intensa. Entretanto, também pode ocorrer no topo da camada limite, devido ao cisalhamento através da camada de entranhamento. Durante a noite, ou quando a superfície encontra-se mais fria do que o ar, o termo de produção mecânica é geralmente o único capaz de gerar turbulência. A produção mecânica é uma forçante anisotrópica, ocorrendo preferencialmente na direção horizontal, já que a principal fonte de cisalhamento está associada à variação da velocidade horizontal do vento com a altura.

O termo de turbulência térmica (segundo termo da equação 3.3.2) é positivo (produção de energia cinética turbulenta) e de grande magnitude na camada próxima à superfície, quando esta se encontra mais quente que o ar. Esse termo é frequentemente associado a dias de sol ou a advecção de ar frio sobre uma camada de ar mais quente. Em dias nublados, a magnitude desse termo diminui. A produção de turbulência térmica também ocorre no interior de nuvens *cumulus* em desenvolvimento (Stull, 1988). Assim como a turbulência mecânica, o termo de turbulência térmica também é anisotrópico, atuando, porém na componente vertical da energia cinética turbulenta. A contribuição relativa dos termos de produção mecânica e térmica é comumente utilizada para classificar a natureza da convecção. A chamada convecção livre ocorre quando o termo térmico é muito maior do que o mecânico. Na situação inversa, denomina-se convecção forçada.

A condição atmosférica de estabilidade estática está associada a valores negativos do termo de turbulência térmica. Nessa condição, uma parcela de ar lançada verticalmente para cima sofre ação de uma força que a puxa novamente para baixo, suprimindo assim a energia cinética turbulenta. Esse tipo de supressão ocorre geralmente à noite, ou sempre que a superfície estiver mais fria do que o ar sobre ela. Pode ocorrer também no topo da camada limite, quando o ar quente oriundo de camadas superiores é impedido de ser transportado para baixo.

O termo de pressão (equação 3.3.2) descreve a redistribuição da energia cinética turbulenta devido a oscilações do ar. A variação do vento médio pode gerar tanto ondas, responsáveis pelo transporte de momento e energia, quanto turbulência, responsável pelo transporte vertical de calor, umidade e poluentes. A medida experimental da correlação $\overline{w'p'}$ é difícil de ser realizada, já que as flutuações estáticas de pressão são muito

pequenas, da ordem de 0,001 kPa (Stull, 1988). Esse termo é geralmente estimado como sendo o resíduo da equação de balanço de energia cinética, quando os demais termos são medidos.

O quarto termo da equação 3.3.2 corresponde à divergência do fluxo vertical de energia cinética $\overline{e w'}$. Em outras palavras, esse termo descreve o transporte de energia cinética pelos vórtices turbulentos. Em uma dada altura no interior da camada limite, esse termo pode atuar como produtor ou supressor de energia cinética turbulenta, dependendo se há convergência ou divergência de fluxo. Se integrado desde a superfície até o topo da camada limite, este termo é identicamente igual a zero, considerando que a atividade turbulenta é desprezível acima da CLP. Dessa maneira, o termo de transporte turbulento não produz nem destrói energia cinética turbulenta, mas a redistribui de uma camada para outra no interior da CLP.

O último termo da equação 3.3.2 refere-se à dissipação da energia cinética turbulenta por viscosidade, isto é, conversão da energia cinética turbulenta em calor. Conforme discutido na seção 3.1, a dissipação molecular atua sobre os vórtices de menor tamanho, gerados por vórtices maiores, que por sua vez são gerados por perturbações em larga escala. Esse sistema evidencia o transporte e a dissipação de energia dos fenômenos de escala sinótica para a camada limite (cascata de energia). Durante o dia, as taxas de dissipação são maiores perto da superfície. Acima do topo da CLP a dissipação decai rapidamente a zero. Durante a noite cessa a produção térmica de turbulência, de modo que a energia cinética turbulenta diminui, e, com ela, a taxa de dissipação molecular.

A análise da dependência espectral da equação de balanço de energia cinética turbulenta (equação 3.3.2) permite avaliar a contribuição de cada termo em função do comprimento de onda ou do tamanho do vórtice turbulento. A **Figura 3.3.1** mostra os termos de turbulência mecânica, turbulência térmica e dissipação, medidos em uma dada altura no interior da CLP, em função do número de onda normalizado (Stull, 1988). Observa-se que há pouca energia nos vórtices maiores, correspondendo à faixa de baixa energia anteriormente descrita na **Figura 3.1.3**. Os vórtices com número de onda normalizado desde 0,01 até 10 apresentam produção de turbulência térmica e mecânica. Entretanto, a produção de turbulência não é dissipada nesse intervalo de tamanho de vórtices; a dissipação ocorre na parte do espectro correspondente aos vórtices menores

pequenas, da ordem de 0,001 kPa (*Stull, 1988*). Esse termo é geralmente estimado como sendo o resíduo da equação de balanço de energia cinética, quando os demais termos são medidos.

O quarto termo da equação 3.3.2 corresponde à divergência do fluxo vertical de energia cinética $\overline{e w'}$. Em outras palavras, esse termo descreve o transporte de energia cinética pelos vórtices turbulentos. Em uma dada altura no interior da camada limite, esse termo pode atuar como produtor ou supressor de energia cinética turbulenta, dependendo se há convergência ou divergência de fluxo. Se integrado desde a superfície até o topo da camada limite, este termo é identicamente igual a zero, considerando que a atividade turbulenta é desprezível acima da CLP. Dessa maneira, o termo de transporte turbulento não produz nem destrói energia cinética turbulenta, mas a redistribui de uma camada para outra no interior da CLP.

O último termo da equação 3.3.2 refere-se à dissipação da energia cinética turbulenta por viscosidade, isto é, conversão da energia cinética turbulenta em calor. Conforme discutido na seção 3.1, a dissipação molecular atua sobre os vórtices de menor tamanho, gerados por vórtices maiores, que por sua vez são gerados por perturbações em larga escala. Esse sistema evidencia o transporte e a dissipação de energia dos fenômenos de escala sinótica para a camada limite (cascata de energia). Durante o dia, as taxas de dissipação são maiores perto da superfície. Acima do topo da CLP a dissipação decai rapidamente a zero. Durante a noite cessa a produção térmica de turbulência, de modo que a energia cinética turbulenta diminui, e, com ela, a taxa de dissipação molecular.

A análise da dependência espectral da equação de balanço de energia cinética turbulenta (equação 3.3.2) permite avaliar a contribuição de cada termo em função do comprimento de onda ou do tamanho do vórtice turbulento. A **Figura 3.3.1** mostra os termos de turbulência mecânica, turbulência térmica e dissipação, medidos em uma dada altura no interior da CLP, em função do número de onda normalizado (*Stull, 1988*). Observa-se que há pouca energia nos vórtices maiores, correspondendo à faixa de baixa energia anteriormente descrita na **Figura 3.1.3**. Os vórtices com número de onda normalizado desde 0,01 até 10 apresentam produção de turbulência térmica e mecânica. Entretanto, a produção de turbulência não é dissipada nesse intervalo de tamanho de vórtices; a dissipação ocorre na parte do espectro correspondente aos vórtices menores

(números de onda de 10 a 1000). De acordo com o conceito de “cascata de energia”, a energia turbulenta é transportada dos vórtices maiores para os menores, sendo então dissipada em forma de calor. A taxa de transferência de energia através do espectro é representada na parte (a) da figura. Nota-se que o fluxo de energia é constante e mais intenso na faixa correspondente aos vórtices de tamanho mediano (números de onda de 1 a 10). Nessa região do espectro há um equilíbrio entre a produção e a dissipação de energia turbulenta. Sendo assim, não há nem divergência nem convergência líquida de energia, mas há uma grande quantidade de energia fluindo através dessa região. Essa parte mediana do espectro é denominada sub-intervalo inercial, e corresponde à região onde se aplica a teoria de similaridade de Monin-Obukhov (seção 3.4.2).

Neste trabalho foram realizadas medidas diretas de fluxos na camada superficial pelo método da covariação dos vórtices turbulentos (*eddy covariance*). Os fluxos observados são resultados da atuação de todos os mecanismos de produção e dissipação de energia cinética turbulenta descritos nesta seção.

Figura 3.3.1: Exemplo da variação espectral da equação de balanço de energia cinética turbulenta. A intensidade relativa dos termos de produção térmica, produção mecânica e dissipação é descrita em função do número de onda normalizado. $Tr(f)$ representa a transferência de energia cinética turbulenta através do espectro, com um máximo na região denominada sub-intervalo inercial (adaptado de *Stull, 1988*).

3.4 – Espectros e co-espectros turbulentos

A análise espectral é uma ferramenta útil para analisar quais são as frequências dominantes em uma série de observações de turbulência, e relacioná-las a processos físicos. O procedimento de cálculo de espectros e co-espectros de turbulência será descrito a seguir. Os espectros possuem um comportamento esperado teoricamente, de acordo com a teoria de similaridade de Monin-Obukhov. Sendo assim, a análise da forma dos espectros e co-espectros é um critério de qualidade das observações experimentais obtidas.

3.4.1 – Cálculo de espectros e co-espectros de turbulência

O espectro de variáveis turbulentas, muitas vezes denominado espectro de potências, é calculado a partir da aplicação da transformada de Fourier ($F_A(n)$, equação 3.2.7) sobre as funções de autocorrelação ($R_{AA}(L)$, equação 3.2.4) (Buzorius et al., 1998). O espectro de potências (S_i) corresponde ao módulo de $F_A(n)$ ao quadrado. Tomando como exemplo o espectro da velocidade vertical do vento (w), temos:

$$S_w(n) = |F_w(n)|^2 = F_w(n) \cdot F_w^*(n) \quad (3.4.1),$$

onde o uso do asterisco (*) denota complexo conjugado. A soma das amplitudes do espectro $S_A(n)$ para todas as frequências resulta na variância σ_A^2 .

O co-espectro (C_{AB}) é definido como a parte real do espectro-cruzado entre as variáveis A e B , isto é:

$$C_{AB} = \text{Re}\{F_A \cdot F_B^*\} = \text{Re}\{F_A\} \cdot \text{Re}\{F_B^*\} + \text{Im}\{F_A\} \cdot \text{Im}\{F_B^*\} \quad (3.4.2),$$

onde F_A e F_B representam as transformadas de Fourier das funções de autocorrelação das variáveis A e B , respectivamente (Stull, 1988). A soma das amplitudes do co-espectro $C_{AB}(n)$ para todas as frequências resulta na covariância entre A e B . Em estudos atmosféricos, geralmente utiliza-se somente a parte dos espectros com frequências positivas (Kaimal e Finnigan, 1994).

3.4.2 – Teoria da similaridade aplicada a espectros e co-espectros

Os fenômenos turbulentos que ocorrem na camada limite não podem ser descritos por meio de leis determinísticas, devido à sua complexidade. Entretanto, algumas observações apresentam características recorrentes, de modo que podem ser

estabelecidas relações empíricas para descrever algumas variáveis. A teoria da similaridade baseia-se na organização de variáveis em grupos adimensionais, e o estabelecimento de relações empíricas entre esses grupos.

A teoria de similaridade de *Monin-Obukhov (1954)* aplica-se à camada limite superficial, e estabelece que espectros e co-espectros são funções universais do comprimento adimensional z/L (onde z é a altitude de medida e L o comprimento de Monin-Obukhov). Durante o dia, a razão z/L representa a importância relativa da convecção térmica e da turbulência mecânica; durante a noite, representa a importância relativa da supressão da turbulência mecânica pela estratificação da camada limite (*Panofsky e Dutton, 1984*).

Quando normalizados pela variância, os espectros e co-espectros de medidas turbulentas convergem para uma mesma linha na faixa de alta frequência (*Kaimal et al. 1972, Buzorius et al. 1998, Rannik 1998*), se forem representados graficamente em função da frequência adimensional dada por:

$$f = \frac{n(z-d)}{\bar{u}} \quad (3.4.3),$$

onde n é a frequência em ciclos por segundo, z é a altura onde foram tomadas as medidas, d é a altitude de deslocamento ($\sim 75\%$ da altura do dossel), e $\bar{u}$ é a velocidade média do vento na direção horizontal. As **Figuras 3.4.1a e 3.4.1b** mostram, respectivamente um exemplo do espectro da velocidade vertical do vento (S_w) e um exemplo do co-espectro de u e w (C_{uw}) em função do comprimento adimensional z/L . Observa-se que as curvas tendem a uma inclinação constante para $f > 1$, o que corresponde aproximadamente ao subintervalo inercial de frequências. As inclinações teoricamente esperadas para espectros e co-espectros turbulentos são, respectivamente, $-2/3$ e $-4/3$, ou seja:

$$\begin{aligned} \log(f \cdot S_A) &\propto -\frac{2}{3} \log(f) \\ \log(f \cdot C_{AB}) &\propto -\frac{4}{3} \log(f) \end{aligned} \quad (3.4.4),$$

onde A e B referem-se à componente vertical da velocidade do vento, à temperatura ou à concentração de escalares.

Figura 3.4.1: a) Espectro da velocidade vertical do vento (S_w) e b) Co-espectro das componentes u e w (C_{uw}) em função do parâmetro adimensional z/L (adaptado de *Kaimal et al. 1972*).

Originalmente, a teoria de similaridade de Monin-Obukhov aplica-se a medidas turbulentas sobre regiões planas cujos elementos de rugosidade de superfície são muito menores do que a altitude de observação. A presença de um dossel de floresta (~30 m de altitude na Amazônia) causa perturbações principalmente nos fluxos turbulentos de calor e momento. A vegetação da floresta é biologicamente ativa, promovendo principalmente trocas de vapor d'água e CO_2 através das superfícies das folhas. Essas trocas ocorrem sob um complexo sistema de interações, entre elas, a disponibilidade de água nas plantas e no solo, que por sua vez depende das taxas de evaporação e precipitação locais. Desse modo, o dossel da floresta atua dinamicamente no particionamento da energia solar em calor sensível e calor latente, determinando a intensidade dos movimentos turbulentos. Outra perturbação refere-se à alta eficiência de absorção de momento em relação à absorção de escalares (gases e partículas) (*Kaimal e Finnigan, 1994*).

A teoria de similaridade de Monin-Obukhov pode ser aplicada sobre um dossel de floresta se este for tratado como um plano deslocado (d) na parte mais baixa da camada limite. Considera-se que através desse plano ocorrem emissão e absorção de momento e de escalares, e que a energia radiante é distribuída em calor sensível e calor latente. Idealmente, os fluxos turbulentos deveriam ser medidos acima da camada de rugosidade (aproximadamente três vezes a altura do dossel), onde movimentos turbulentos são diretamente influenciados pela presença do dossel. Assim, no caso da Amazônia, a altitude de medida seria idealmente superior a 90 m. Porém, a realização de medidas de fluxo nessa altitude é difícil de ser realizada sob o ponto de vista experimental. Além disso, os gradientes de concentração de gases e partículas, objeto de estudo deste

trabalho, são muito pequenos acima da camada de rugosidade (*Kaimal e Finnigan, 1994*).

3.5 – O método de covariância dos vórtices turbulentos (EC - Eddy Covariance)

O método dos vórtices turbulentos (EC – *Eddy Covariance*) tem sido amplamente utilizado para a determinação de fluxos verticais de momento, temperatura, umidade e escalares (*Sun et al., 2003*). O método define que o fluxo vertical (Φ) de um componente atmosférico é dado pela covariância entre as séries temporais da velocidade vertical do vento (w) e da concentração do componente em questão (c):

$$\Phi_c = \frac{1}{N} \sum_{i=0}^{N-1} (w_i - \bar{w})(c_i - \bar{c}) = \frac{1}{N} \sum w' c' = \overline{w' c'} \quad (3.5.1),$$

onde w_i denota a velocidade instantânea do vento, $\bar{w}$ a velocidade média num período de 10 a 60 minutos, e w' a parte turbulenta da velocidade do vento. A velocidade de deposição do constituinte c é então definida como:

$$V_{dep} = -\Phi_c / c \quad (3.5.2).$$

Por convenção, uma velocidade de deposição positiva indica um movimento descendente.

O fluxo vertical de momento horizontal é proporcional à covariância entre a velocidade horizontal e a velocidade vertical do vento:

$$\tau = -\rho \sqrt{\overline{w' u'^2} + \overline{w' v'^2}} = -\rho \cdot u^{*2} \quad (3.5.3),$$

onde ρ representa a densidade do ar e u^* a velocidade de atrito. Por sua vez, o fluxo de calor sensível é definido a partir da covariância entre a velocidade vertical do vento e a temperatura potencial (θ):

$$\theta = \rho c_p \overline{w' \theta'} \quad (3.5.4),$$

onde c_p é o calor específico do ar a pressão constante.

Como pressupostos teóricos, o método assume (*Buzorius et al., 1988*):

- i. Homogeneidade horizontal e estacionaridade: considera a ausência de advecção horizontal e a estacionaridade nas medidas dos constituintes atmosféricos;

- ii. Hipótese de Taylor: considera que os vórtices turbulentos mantêm-se constantes em seus formatos enquanto passam pelo sensor meteorológico. A hipótese é válida se o vórtice evoluir numa escala temporal maior do que o tempo de advecção através do sensor;
- iii. Alta resolução temporal: considera que os sensores são suficientemente rápidos para medir a maioria dos processos turbulentos que contribuem para o valor do fluxo.

3.6 – Modelo numérico para cálculo de fluxo de aerossóis

Para o cálculo de fluxo de aerossóis a partir das medidas de velocidade do vento e concentração de partículas em alta resolução temporal, foi desenvolvido um modelo numérico em *Matlab*, incluindo as correções necessárias para tal. Foi necessário desenvolver um modelo específico para fluxo de partículas, já que os modelos pré-existentes foram criados para calcular o fluxo de compostos gasosos, em especial de CO₂. A principal diferença reside no tempo de defasagem entre o sensor de vento e o sensor de concentração (*lag time*). No caso de compostos gasosos esse tempo de defasagem é de alguns segundos, enquanto que no caso de partículas a defasagem pode chegar a minutos, devido à inércia das partículas.

O modelo foi desenvolvido tendo como base o *software* para cálculo de fluxos de CO₂ EDDYWSC (Alterra, Wageningen University Research, Holanda), e o programa desenvolvido no NCAR-EUA para cálculo de fluxos de compostos orgânicos voláteis (COV). Para permitir a realização de testes de sensibilidade, o programa foi escrito de modo a flexibilizar a entrada de alguns parâmetros tais como: tempo de integração, opção do método de extração da componente turbulenta, constante de tempo do filtro recursivo digital e opção de rotação das coordenadas do vento. A **Figura 3.6.1** exhibe o fluxograma do modelo, que será explicado detalhadamente nas seções a seguir.

3.6.1 – Pré-filtragem

Para o cálculo de fluxos pelo método de EC, a série de observações experimentais foi previamente filtrada, com o objetivo de eliminar períodos que apresentem valores espúrios gerados em decorrência de um eventual mal-funcionamento dos sensores. Além

disso, foram eliminados da análise os períodos que apresentaram forte instabilidade nas concentrações de partículas, já que nesses casos o valor do fluxo turbulento é indefinido por não satisfazer condições de linearidade. Para a remoção desses períodos, foi utilizado o seguinte critério: variação de concentração de partículas superior a 100% em um intervalo de tempo inferior a 30 minutos. Este processo de pré-filtragem foi realizado manualmente.

Figura 3.6.1: Fluxograma do modelo desenvolvido para o cálculo de fluxos de aerossóis.

3.6.2 - Tempo de integração

Pelo método de EC, o valor do fluxo de aerossóis é estimado a partir da covariância entre as partes turbulentas da velocidade vertical do vento e da concentração medida. Esta covariância é calculada pela média do produto das partes turbulentas ($w'c'$) sobre N observações experimentais (equação 3.5.1). Em outras palavras, a média é calculada considerando-se um certo intervalo de tempo, denominado tempo de integração (T). Este tempo de integração deve ser suficientemente longo para que se possa obter um valor estatisticamente válido para o produto de dois sinais turbulentos. Porém, deve ser breve o suficiente para que variáveis meteorológicas, tais como a radiação solar incidente e direção do vento, possam ser consideradas estacionárias (*Mc Millen, 1988*). Em geral, utiliza-se um tempo de integração equivalente a 30 minutos para o cálculo de fluxos de aerossóis (*Buzorius et al., 1998, Nilsson et al., 2001a*). Neste trabalho foram realizados testes de sensibilidade, cujos resultados serão discutidos na seção 3.7.

3.6.3 - Métodos de extração das componentes flutuantes: eliminação de tendência linear e filtro recursivo digital

Para analisar as características dos movimentos turbulentos, é preciso separar as variações relacionadas ao fluxo médio das variações relacionadas aos fluxos turbulentos. A maneira mais simples seria obter as componentes flutuantes a partir subtração do sinal original pela média, de acordo com a equação 3.1.1 descrita anteriormente. Este procedimento é válido em condições ideais de estacionaridade, de acordo com as regras de Reynolds (*Panofsky e Dutton, 1984*):

$$\begin{aligned}\overline{A_k'} &= 0 \\ \overline{A_k' \overline{A}} &= 0 \\ \overline{\overline{A}} &= \overline{A}\end{aligned}\quad (3.6.1).$$

Na prática, porém, as séries temporais medidas apresentam características não estacionárias, que podem levar à superestimação das variâncias das componentes turbulentas (*Rannik e Vesala, 1999*).

Alguns fatores provocam a inclusão de linhas de tendência nas séries temporais, como por exemplo, a variação das condições meteorológicas e a sobreposição dos ciclos diurnos com as escalas temporais dos movimentos turbulentos. Essas tendências são

interpretadas como fenômenos de baixa frequência, e devem ser eliminadas ou suavizadas. Devem ser eliminadas as perturbações cujos comprimentos de onda equivalem de 1/3 a 1/5 do comprimento da série temporal (Stull, 1988). Com esse procedimento, assegura-se uma amostra suficiente de ciclos completos de alta frequência para que se obtenham valores de fluxo estatisticamente significativos.

O modelo desenvolvido durante este trabalho permite escolher entre dois métodos para a extração da componente flutuante: eliminação de tendência linear e filtro recursivo digital. Ambos os métodos são transformações lineares. O primeiro método consiste de três passos, ilustrados na **Figura 3.6.2**: primeiramente, a média é subtraída da série temporal original através da equação 3.1.1; em seguida, é ajustada a essa nova série temporal uma linha de tendência linear (**Figura 3.6.2b**); finalmente, a componente flutuante é obtida após a subtração da reta ajustada (**Figura 3.6.2c**).

Figura 3.6.2: Exemplo de obtenção da parte flutuante da componente vertical do vento (w') a partir do método de eliminação de tendência linear. a) série temporal com dados brutos em m/s; b) nova série temporal com média subtraída, e ajuste de tendência linear; c) série temporal final com a componente flutuante w' .

Com o método do filtro recursivo digital (frd), as componentes flutuantes são obtidas através da aplicação de um filtro passa-altas, em analogia a um filtro RC (Moore,

1986; Moncrieff *et al.*, 1997). Com esse filtro digital, a média é determinada considerando-se a observação atual (A_i) e a média estimada para o período anterior ($\overline{A_{k-1}}$), num processo recursivo:

$$\begin{aligned}\overline{A_k} &= \alpha \overline{A_{k-1}} + (1 - \alpha) A_i \\ \alpha &= \exp\left(-\frac{1}{f \cdot \tau}\right)\end{aligned}\quad (3.6.2),$$

onde τ representa a constante de tempo do filtro, e f a frequência de medida. A escolha da constante de tempo τ determina as frequências que serão utilizadas para o cálculo de fluxos. Para obter a componente flutuante, basta subtrair a média calculada por (3.6.2) da série temporal original:

$$A'_k = A_k - \overline{A_k} = \alpha(A_k - A_{k-1}) + \alpha A'_{k-1} \quad (3.6.3).$$

A **Figura 3.6.3** mostra a componente flutuante da velocidade vertical do vento (w') calculada utilizando o método do filtro recursivo, para o mesmo período ilustrado na **Figura 3.6.2** anterior.

Figura 3.6.3: Extração da componente flutuante da velocidade vertical do vento (w') utilizando-se o método do filtro recursivo digital com constante de tempo $\tau = 50$ segundos.

Ambos os métodos de extração da parte turbulenta devem ser aplicados com cautela. O método de eliminação de tendência linear não deve ser aplicado em conjunto com um tempo de integração alto (maior que 30 minutos), pois nesse caso as séries temporais podem apresentar tendências não lineares que não seriam corretamente processadas. Por outro lado, a escolha correta da constante de tempo (τ) é essencial para o bom funcionamento do método do filtro recursivo digital. Se a constante for muito baixa, o método tende a subestimar as variâncias turbulentas, provocando um erro sistemático no valor final do fluxo. Por outro lado, se a constante for excessivamente alta, as baixas frequências deixam de ser corretamente removidas, provocando um erro aleatório no valor final do fluxo durante períodos não-estacionários (*Rannik e Vesala, 1999*). Estas questões são abordadas detalhadamente na seção 3.7.2, onde são apresentados os resultados de testes de sensibilidade do modelo.

3.6.4 – Tempo de defasagem (*lag time*)

O cálculo de fluxo de escalares, tais como gases e partículas, deve considerar o tempo de atraso do sinal de concentração, devido ao tempo de percurso no interior do tubo de medidas. Esse tempo de defasagem é especialmente importante no caso do fluxo de partículas, devido à inércia que elas apresentam. As flutuações na velocidade vertical do vento e no sinal da concentração são correlacionadas, informação esta que pode ser utilizada para calcular o tempo de atraso adequado. Este tempo de atraso corresponde ao valor máximo da função de correlação-cruzada entre a velocidade vertical do vento (w') e a série temporal de concentração (c') (*Mc Millen, 1988*).

A função de correlação-cruzada mede o grau de variação comum entre a variável w' medida em um instante de tempo t , e a variável c' medida num instante de tempo posterior $t + L$, onde L é denominado tempo de defasagem (seção 3.2.3). O melhor tempo de defasagem é escolhido como sendo aquele que maximiza a função de correlação cruzada. Em seguida, o fluxo é corrigido através do deslocamento relativo entre os dois sinais.

Deve-se levar em conta que o tempo de atraso pode variar de um período de integração para outro. O tempo de defasagem devido ao deslocamento dos aerossóis no interior do tubo coletor é constante se o fluxo também for constante, isto é, numa situação

estacionária. Entretanto, numa situação não-ideal, o tempo de defasagem depende também da velocidade horizontal do vento, u , que pode variar significativamente entre um período e outro. Além disso, o tempo de atraso também é função da separação longitudinal e lateral entre os sensores de vento e de concentração. Esta separação varia com a direção do vento (Massman, 2000).

Com o objetivo de determinar um tempo de defasagem padrão, foram realizadas análises preliminares, considerando estimativas do tempo de percurso das partículas no tubo coletor, e valores médios do tempo de defasagem para toda a série de observações. Dessa maneira, foi estabelecido o tempo de defasagem padrão de 38 segundos (Figura 3.6.4). Para os cálculos finais de fluxo, o tempo de defasagem entre os sinais de vento e concentração de partículas foi calculado a cada período de integração, estabelecendo o seguinte critério: se a função de correlação apresentou valores maiores ou iguais a 0,15, então o tempo de atraso foi escolhido como o correspondente ao valor máximo da correlação; porém se a correlação obtida for menor que 0,15, assumiu-se o tempo de defasagem padrão de 38 segundos.

Figura 3.6.4: Histograma do tempo de defasagem entre os sinais de vento vertical (w) e concentração de partículas (c) para o conjunto de observações do Experimento LBA/ZF2-2004.

3.6.5 – Matriz de covariâncias

A matriz de covariâncias contém toda a informação necessária para o cálculo dos fluxos verticais de aerossóis (equação 3.5.1), de momento (equação 3.5.3) e de calor

(equação 3.5.4). No modelo desenvolvido neste trabalho, a matriz de covariâncias é calculada a cada período de integração. Ela é obtida a partir do produto entre a matriz (M), que contém as séries temporais das componentes flutuantes, e a sua matriz transversa:

$$M = \begin{pmatrix} u'_1 & v'_1 & w'_1 & \theta'_1 & c'_1 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ u'_k & v'_k & w'_k & \theta'_k & c'_k \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ u'_N & v'_N & w'_N & \theta'_N & c'_N \end{pmatrix}_{N \times 5}$$

$$M' \cdot M = \begin{pmatrix} \sum_{k=1}^N u'_k u'_k & \sum u'_k v'_k & \sum u'_k w'_k & \sum u'_k \theta'_k & \sum u'_k c'_k \\ \sum v'_k u'_k & \sum v'_k v'_k & \sum v'_k w'_k & \sum v'_k \theta'_k & \sum v'_k c'_k \\ \sum w'_k u'_k & \sum w'_k v'_k & \sum w'_k w'_k & \sum w'_k \theta'_k & \sum w'_k c'_k \\ \sum \theta'_k u'_k & \sum \theta'_k v'_k & \sum \theta'_k w'_k & \sum \theta'_k \theta'_k & \sum \theta'_k c'_k \\ \sum c'_k u'_k & \sum c'_k v'_k & \sum c'_k w'_k & \sum c'_k \theta'_k & \sum c'_k c'_k \end{pmatrix} =$$

$$= N \cdot \begin{pmatrix} \overline{u'u'} & \overline{u'v'} & \overline{u'w'} & \overline{u'\theta'} & \overline{u'c'} \\ \overline{v'u'} & \overline{v'v'} & \overline{v'w'} & \overline{v'\theta'} & \overline{v'c'} \\ \overline{w'u'} & \overline{w'v'} & \overline{w'w'} & \overline{w'\theta'} & \overline{w'c'} \\ \overline{\theta'u'} & \overline{\theta'v'} & \overline{\theta'w'} & \overline{\theta'\theta'} & \overline{\theta'c'} \\ \overline{c'u'} & \overline{c'v'} & \overline{c'w'} & \overline{c'\theta'} & \overline{c'c'} \end{pmatrix}_{5 \times 5} \quad (3.6.4)$$

onde u e v representam as componentes horizontais do vento, w a componente vertical, θ a temperatura, c a concentração numérica de partículas, e N o número de observações contidas em um intervalo de tempo de integração. A matriz é simétrica, e contém as covariâncias entre todas as variáveis medidas.

3.6.6 – Rotação das componentes do vento

Conforme descrito na seção 3.5, o cálculo de fluxos pelo método de EC pressupõe homogeneidade horizontal, isto é, ausência de advecção, e subsidência desprezível, isto é $\overline{w} = 0$. Para satisfazer essas condições é necessário realizar um alinhamento contínuo das coordenadas do anemômetro sônico (x, y, z) com as linhas de fluxo locais (x', y', z'). O procedimento mais utilizado consiste na rotação das coordenadas do anemômetro em três estágios, considerando os valores médios em cada direção (McMillen 1988, Kaimal e

Finnigan 1994, Wilczak et al. 2001, Finnigan et al. 2003). Desse modo, é importante observar que os ângulos de rotação dependem do tempo de integração escolhido.

A primeira rotação força a média $\bar{v}$ a zero, ou seja, alinha a componente horizontal u ao vento horizontal médio. A matriz a seguir descreve essa rotação em torno do eixo z (**Figura 3.6.5a**):

$$R_z(\alpha) = \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha & 0 \\ \sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.6.5),$$

onde o ângulo de rotação é dado por:

$$\alpha = \arccos \left(\frac{\bar{u}}{\sqrt{\bar{u}^2 + \bar{v}^2}} \right).$$

A segunda rotação é realizada em torno do eixo y (**Figura 3.6.5b**), alinhando a coordenada vertical de modo que $\bar{w} = 0$:

$$R_y(\beta) = \begin{pmatrix} \cos \beta & 0 & \sin \beta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \beta & 0 & \cos \beta \end{pmatrix} \quad (3.6.6),$$

com

$$\beta = \arcsen \left(\frac{\bar{w}}{\sqrt{\bar{u}^2 + \bar{v}^2 + \bar{w}^2}} \right).$$

A última rotação é realizada em torno do eixo x (**Figura 3.6.5c**):

$$R_x(\gamma) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \gamma & -\sin \gamma \\ 0 & \sin \gamma & \cos \gamma \end{pmatrix} \quad (3.6.7),$$

onde o ângulo de rotação γ é calculado por meio de iterações até que a covariância $\overline{v'w'}$ seja forçada a zero. Desse modo, a componente w corresponde agora a um vetor normal às linhas de fluxo locais, e não mais perpendicular à superfície. Esta última rotação é realizada somente se $\gamma < 10^\circ$, porque de outra maneira a rotação poderia perder seu significado físico.

Figura 3.6.5: Alinhamento das coordenadas do anemômetro sônico (x, y, z) com as coordenadas do vento médio (x', y', z') por meio de três rotações sucessivas: a) rotação em torno do eixo z para que $\bar{v} = 0$; b) rotação em torno no eixo y para satisfazer a condição $\bar{w} = 0$; c) rotação em torno do eixo x para que $\bar{v}'w' = 0$ (adaptado de Wilczak et al. 2001).

As matrizes definidas pelas equações 3.6.5, 3.6.6 e 3.6.7 são sucessivamente aplicadas à matriz de covariâncias a cada período de integração. As duas últimas linhas da matriz de covariância (equação 3.6.4), que contém as covariâncias dos escalares θ e c , não são alteradas pelo processo de rotação de coordenadas.

3.6.7 – Análise espectral

A análise espectral foi realizada sobre as séries temporais turbulentas já processadas por filtros e rotações de coordenadas. Além disso, para o cálculo de espectros, as séries temporais foram condicionadas por uma função que suaviza os seus limites, reduzindo o efeito de vazamento de frequências vizinhas (*leakage*). O modelo foi desenvolvido de modo a permitir a escolha entre as funções suavizadoras *Hanning* e *Hamming* (seção 3.2.4). Ambas as funções atuam sobre cerca de 10% do início e do final da série temporal, suavizando os seus limites (Blackman e Tukey, 1958).

A cada tempo de integração (T), as séries temporais foram divididas em três segmentos iguais, e sobre cada um deles foram calculados os espectros S_w , S_c e o co-espectro C_{wc} , de acordo com o procedimento de cálculo apresentado na seção 3.4.1. O espectro final correspondente ao tempo de integração T foi obtido a partir da média dos espectros calculados para cada segmento, de acordo com o método de Bartlett (Oppenheim e Schaffer, 1975). Este procedimento aumenta o significado estatístico dos espectros calculados. Porém, para tempos de integração inferiores a 30 minutos (correspondente a 36.000 pontos a 10 Hz), esse procedimento não é indicado, já que

nesse caso as séries temporais subdivididas apresentariam um número de pontos insuficiente para uma estimativa acurada das funções de correlação e dos espectros.

3.7 – Cálculo de fluxo de aerossóis: testes de sensibilidade do modelo

Foram realizados testes de sensibilidade para a escolha dos melhores parâmetros e procedimentos para o cálculo de fluxo de aerossóis na Amazônia. O principal critério de avaliação da acurácia dos fluxos calculados está baseado na teoria de similaridade de *Monin-Obukhov*, segundo a qual espectros e co-espectros turbulentos convergem para uma mesma linha na faixa de alta frequência, com inclinações esperadas de $-2/3$ e $-4/3$, respectivamente. Para a realização dos testes de sensibilidade foi escolhido o dia 23 de setembro de 2004, já que nesse dia as séries temporais de medidas não apresentaram falhas, resultando em 24 horas contínuas de observações. Foram calculados espectros e co-espectros da velocidade vertical do vento (w) e da concentração de partículas (c), variando os seguintes parâmetros de controle:

- i. Variação do tempo de integração: 10, 30 e 60 minutos;
- ii. Método de extração das componentes flutuantes: eliminação de tendência linear (*tend*); e filtro recursivo digital (*frd*) com constantes de tempo de 20, 50, 200 e 500 segundos.

Os resultados dos testes são resumidamente descritos a seguir.

3.7.1 – Escolha do tempo de integração

A **Figura 3.7.1** mostra os espectros da velocidade vertical do vento (S_w) e da concentração de partículas (S_c), e a parte positiva dos co-espectros entre w e c (C_{wc}) calculados para os seguintes tempos de integração: 10, 30 e 60 minutos. As linhas em preto correspondem às inclinações previstas pela teoria da similaridade de *Monin-Obukhov* ($-2/3$ e $-4/3$) no subintervalo inercial de frequência. Os espectros apresentados foram calculados sobre a série temporal de medidas correspondente às 9:00 (hora local) do dia 23 de setembro de 2004. Nesse teste, as componentes flutuantes w' e c' foram extraídas pelo método de eliminação de tendência linear.

Figura 3.7.1: Espectros (S_w , S_c) e co-espectros (C_{wc}) calculados para observações realizadas às 9:00 do dia 23 de setembro de 2004, utilizando os tempos de integração de 10, 30 e 60 minutos. As componentes flutuantes foram extraídas a partir do método de eliminação de tendência linear (tend). As linhas cheias em preto correspondem às inclinações previstas pela teoria da similaridade de Monin-Obukhov ($-2/3$ e $-4/3$). As linhas pontilhada em preto corresponde à inclinação de $+1$, associada à presença de ruído branco.

No subintervalo inercial de frequência, os espectros seguiram a inclinação de $-2/3$ prevista pela teoria de similaridade. Não houve diferença significativa entre as inclinações dos espectros calculados sob diferentes tempos de integração. Nas frequências adimensionais superiores a 10 (equivalente a 0,5 Hz), os espectros de concentração de partículas (S_c) apresentaram uma inclinação de $+1$, indicando a ocorrência de ruído branco na contagem de partículas (*Buzorius et al., 1998*). Este tipo de ruído pode ser causado por picos de concentração que não foram removidos pelo processo de filtragem, ou por um sinal fortemente ruidoso (*Stull, 1988*). Foi observado que esse efeito diminui à medida que o tempo de integração aumenta. Quanto mais longa a séries de observações, maior é a amplitude de variação da concentração medida, o que diminui a importância relativa de eventuais pontos espúrios, minimizando a ocorrência de ruído branco na análise espectral. Para o tempo de integração de 10 minutos, o ruído branco presente no espectro S_c afetou significativamente o co-espectro C_{wc} , alterando a sua forma prevista teoricamente, e, portanto, influenciando os valores de fluxo de partículas. Dessa maneira, concluiu-se que o tempo de integração de 10 minutos não é satisfatório para o cálculo de fluxo de partículas.

Tanto os espectros S_c quanto os co-espectros C_{wc} indicam a contribuição de fenômenos de baixa frequência ($f < 0,1$ ou $n < 5$ mHz ~ 3 min), devido a variações não-estacionárias na concentração de partículas. Essa contribuição pode ser reduzida utilizando-se um filtro recursivo digital, conforme discussão na seção 3.7.2.

As **Figuras 3.7.2 e 3.7.3** mostram respectivamente os fluxos de partículas e de temperatura absoluta calculados ao longo do dia 23 de setembro, utilizando-se os tempos de integração de 10, 30 e 60 minutos. Em termos médios, não foram observadas diferenças significativas entre as magnitudes dos fluxos de temperatura calculados nos três tempos de integração. Entretanto, no caso do fluxo de partículas, a variação de T pode inclusive inverter o sinal do fluxo. Sendo assim, a escolha do tempo de integração é decisiva para o cálculo dos fluxos finais.

Figura 3.7.2: Fluxo de partículas calculado ao longo do dia 23 de setembro de 2004, utilizando-se tempos de integração de 10, 30 e 60 minutos.

Figura 3.7.3: Fluxo de temperatura absoluta calculado ao longo do dia 23 de setembro de 2004, utilizando-se tempos de integração de 10, 30 e 60 minutos.

Observou-se que os fluxos calculados com $T = 10$ min são bastante ruidosos, já que há uma menor quantidade de pontos disponíveis para as análises estatísticas (10 minutos equivalem a 6000 pontos, enquanto que 60 minutos equivalem a 36000 pontos a 10 Hz). Porém, à medida que o tempo de integração aumenta, diminui a eficiência de correção de perturbações não-estacionárias pelos filtros, o que pode gerar valores de fluxo superestimados. Sendo assim, foi adotado o tempo de integração de 30 minutos como o mais adequado para o cálculo de fluxo de partículas.

3.7.2 – Escolha do método de filtragem

A redução dos efeitos de variações não-estacionárias (ou de baixa frequência) das séries temporais depende do método de extração das componentes flutuantes. Para a escolha do método de filtragem mais adequado, foram calculados fluxos e espectros para o dia 23 de setembro utilizando-se o método de eliminação de tendência linear (*tend*); e o filtro recursivo digital (*frd*) com constantes de tempo de 20, 50, 200 e 500 segundos. Os cálculos apresentados a seguir foram realizados com tempo de integração de 30 minutos.

Figura 3.7.4: Séries temporais de velocidade vertical do vento (w) e de concentração de partículas (c) registradas a 10 Hz entre 9:00 e 9:30 do dia 23 de setembro de 2004.

A **Figura 3.7.4** mostra as séries temporais originais da velocidade do vento (w) e da concentração de partículas (c) registradas entre 9:00 e 9:30. Nota-se que a série de w apresenta pouca influência de variações não-estacionárias, sendo que a média não varia ao longo do período. Já a série de concentração c apresenta influência de baixas frequências, inclusive com variação da média ao longo do período, de modo que é necessária a utilização de filtros. A **Figura 3.7.5** mostra a respectiva componente flutuante c' extraída com a utilização dos cinco métodos de filtragem testados. Os métodos de eliminação de tendência linear (*tend*) e o filtro recursivo digital com 500 seg (*frd500*) foram pouco eficientes para a remoção de fenômenos de baixa frequência,

alterando minimamente a forma da série temporal original. Sendo assim, esses métodos de filtragem não foram considerados adequados para o cálculo de fluxo de partículas. Ao diminuir a constante de tempo do filtro recursivo digital, a eficiência de filtragem de baixas frequências aumentou progressivamente. Entretanto, é preciso avaliar o impacto da correção dos sinais originais sobre os cálculos de espectros, co-espectros e fluxos.

Figura 3.7.5: Componente flutuante da concentração de partículas (c') extraída com a utilização de cinco métodos de filtragem: eliminação de tendência linear (*tend*), filtro recursivo digital com constante de tempo de 500 seg (*frd500*), 200 seg (*frd200*), 50 seg (*frd50*) e 20 seg (*frd20*). Nota-se que à medida que diminui a constante de tempo do filtro, aumenta a eficiência de remoção de baixas frequências.

As **Figuras 3.7.6 e 3.7.7** mostram respectivamente os espectros de velocidade vertical do vento (S_w) e de concentração de partículas (S_c), e os co-espectros C_{wc} calculados para o mesmo período (dia 23 de setembro, entre 9:00 e 9:30), utilizando os cinco métodos de filtragem acima descritos. A inclinação das linhas espectrais no subintervalo inercial é aparentemente independente do método de filtragem utilizado. A tendência de crescimento das linhas espectrais nas frequências adimensionais inferiores a 0,2 ($\sim 0,01$ Hz $\sim 1,5$ min) indica que os métodos *tend*, *frd200* e *frd500* não foram eficientes para remover as baixas frequências da série temporal original. Os filtros *frd50* e *frd20* removeram satisfatoriamente as baixas frequências do espectro S_w . Porém, no caso do espectro de concentração de partículas S_c , os mesmos filtros removeram parcialmente as baixas frequências. Os cálculos espectrais realizados para os 48 conjuntos de 30 minutos de observações ao longo do dia 23 de setembro mostram que quando há fortes variações não-estacionárias no sinal de concentração de partículas nenhum dos filtros testados é capaz de filtrar totalmente as baixas frequências. Este efeito pode gerar valores finais de fluxo de partículas superestimados.

Figura 3.7.6: Espectros da velocidade vertical do vento (S_w) e da concentração de partículas (S_c), calculados para a série de observações realizadas entre 9:00 e 9:30 do dia 23 de setembro de 2004. Os cálculos foram realizados com cinco diferentes métodos de filtragem: eliminação de tendência linear (*tend*), e filtro recursivo digital (*frd*) com constantes de tempo de 500, 200, 50 e 20 segundos. As linhas em preto correspondem à inclinação prevista pela teoria de similaridade.

Figura 3.7.7: Co-espectros entre a velocidade do vento e a concentração de partículas (C_{wc}) calculados para a série de observações realizadas entre 9:00 e 9:30 do dia 23 de setembro de 2004. Os cálculos foram realizados com cinco diferentes métodos de filtragem: eliminação de tendência linear (*tend*), e filtro recursivo digital (*frd*) com constantes de tempo de 500, 200, 50 e 20 segundos. As linhas em preto correspondem à inclinação prevista pela teoria de similaridade.

Os fluxos finais de partículas e de temperatura calculados com um tempo de integração de 30 minutos são apresentados nas **Figuras 3.7.8 e 3.7.9**. Observou-se que a utilização dos filtros *frd500* e *frd200* produzem fluxos mais intensos, porém mais ruidosos. Por esse motivo, esses filtros não foram considerados adequados. O filtro *tend* também não foi considerado adequado por não remover as baixas frequências dos espectros. Sendo assim, só restaram os filtros *frd50* e *frd20*, cujos resultados de fluxo foram semelhantes. Os testes de sensibilidade mostraram que quanto menor a constante de tempo dos filtros, menores as magnitudes dos fluxos de partículas, temperatura e momento. As magnitudes dos fluxos calculados utilizando *frd20* são próximas de zero, e equivalem a aproximadamente 50% dos fluxos calculados com *frd50*. Por esse motivo, o filtro *frd50* foi considerado o mais adequado para o cálculo de fluxo de partículas.

Figura 3.7.8: Fluxo de partículas calculado ao longo do dia 23 de setembro de 2004 utilizando-se cinco métodos de filtragem: eliminação de tendência linear (*tend*) e filtro recursivo digital (*frd*) com constantes de tempo de 500, 200, 50 e 20 segundos.

Figura 3.7.9: Fluxo vertical de temperatura absoluta calculado ao longo do dia 23 de setembro de 2004 utilizando-se cinco métodos de filtragem: eliminação de tendência linear (*tend*) e filtro recursivo digital (*frd*) com constantes de tempo de 500, 200, 50 e 20 segundos.

4 – METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Para atingir os objetivos propostos, foram realizados experimentos tanto em regiões preservadas quanto em regiões impactadas por ações antropogênicas na Amazônia, dentro do contexto do projeto LBA (Experimento de grande escala da biosfera-atmosfera na Amazônia). O presente trabalho apresenta os resultados de observações colhidas durante o Experimento LBA/ZF2-2004, durante o Experimento CAPOS-2004 e durante a componente aérea do Experimento LBA/SMOCC-2002, descritos detalhadamente a seguir.

4.1 – Descrição do experimento LBA/ZF2-2004

Entre 15 de agosto e 5 de outubro de 2004 foi realizado um experimento intensivo na torre da bacia modelo (Torre C14: latitude -2,59; longitude -60,12), situada na Reserva Biológica de Cuieiras aproximadamente 100 km ao norte de Manaus (**Figura 4.1**). A torre C14, localizada no km 14 da estrada de acesso ZF2, é mantida pelo Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (INPA), e nela são realizadas observações contínuas de fluxo turbulento de CO₂ desde 1995. O local sofre pouca influência de ações antropogênicas, já que o vento preferencial de leste transporta massas de ar provenientes de vastas áreas de floresta preservada. Durante o experimento, realizado na estação seca, ocorreram chuvas ocasionais principalmente no início da tarde, sendo que a precipitação acumulada foi de 210 mm em 51 dias.

O experimento foi resultado da cooperação entre o Laboratório de Física Atmosférica (LFA-USP) e o NCAR (*National Center for Atmospheric Research*, Dr. Alex Guenther, Boulder, Co, EUA), e teve como objetivos principais:

- i. Medida direta de fluxo de aerossóis e compostos orgânicos voláteis (COV) pelo método dos vórtices turbulentos (*eddy covariance*);
- ii. Identificação de possíveis eventos de nucleação e correlações entre os fluxos de COV e a concentração de partículas finas;
- iii. Caracterização físico-química de aerossóis em uma região de floresta primária em três níveis de altitude, sendo dois deles no interior e um acima do dossel.

Figura 4.1.1: Localização da Torre C14, situada na Reserva Biológica de Cuieiras aproximadamente 100 km ao norte da cidade de Manaus (AM). Figura adaptada de *Andreae et al.*, 2002.

Foram realizadas medidas de propriedades físicas (concentração de massa, concentração de número, coeficiente de espalhamento ótico, coeficiente de absorção e distribuição de tamanho) e químicas (composição elementar) de aerossóis em três níveis da torre, assim denominados: Solo (2 m); Dossel (28 m) e Topo (40 m) (**Figuras 4.1.2 e 4.1.3**). Medidas de concentração de COV (isopreno, monoterpenos, acetona, acetaldeído, metanol e acetonitrilo) foram realizadas no nível Solo pelo grupo do Dr. Alex Guenther (NCAR-EUA). Os fluxos turbulentos de aerossóis e COV foram medidos no nível Anemômetro (54 m), situado a uma distância vertical de aproximadamente 24 m do topo do dossel da floresta. Foram disponibilizados pela equipe do Dr. Manzi (INPA) medidas de fluxo de CO₂, calor sensível e calor latente realizadas na torre de maneira contínua. A **Tabela 4.1.1** apresenta uma relação das propriedades medidas e respectivos instrumentos operados nos quatro níveis da torre. Foram realizadas comparações entre os instrumentos que mediram propriedades semelhantes em diferentes níveis da torre, corrigindo eventuais discrepâncias. A descrição detalhada dos instrumentos utilizados, assim como das técnicas de análise empregadas, encontra-se na seção 4.4.

Figura 4.1.2: Descrição esquemática dos níveis utilizados na Torre C14 para medida de fluxo de aerossóis e de COV.

Figura 4.1.3: a) anemômetro sônico instalado a 54m de altura; b) instrumentos para medida de aerossóis instalados no nível Topo, a 40m de altura.

A caracterização química dos aerossóis foi realizada a partir da coleta de partículas em filtros por amostradores de particulado fino e grosso (AFG) (*Maenhaut et al., 2002*). Foram realizadas medidas em filtros distintos para períodos diurnos (7:00 às 17:00) e noturnos (17:00 às 7:00), de modo que cada conjunto de filtros ficou exposto por dois períodos de 10 a 14 horas. Os filtros passaram por uma análise gravimétrica para determinação da massa do material particulado amostrado (seção 4.4.1a). Para determinação da concentração elementar das partículas finas e grossas, foi realizada a análise PIXE (*Particle Induced X-Ray Emission*), explicitada com maior detalhe na seção

4.4.1c. A concentração de *black carbon* também foi efetuada, através da medida da diferença de refletância ótica antes e depois da exposição dos filtros (seção 4.4.1b).

	Instrumento	Propriedade medida	Resolução temporal
Nível Solo (2 m)	TEOM PM ₁₀	Massa de partículas PM ₁₀	30 min
	Aetalômetro	Absorção de radiação por aerossóis	30 min
	Nefelômetro	Espalhamento de aerossóis	1 seg
	OPC	Concentração numérica de partículas em 5 canais (0,3 - 0,5 - 0,7 - 1,0 - 5,0 µm)	1 min
	Filtros AFG	Massa e composição elementar de aerossóis	24 hr
	PTR-MS	Concentração de COV	5 min
Nível Dossel (28 m)	Nefelômetro	Espalhamento de aerossóis	10 min
	OPC	Concentração numérica de partículas em 5 canais (0,3 - 0,5 - 0,7 - 1,0 - 5,0 µm)	1 min
	Filtros AFG	Massa e composição elementar de aerossóis	24 hr
Nível Topo (40 m)	TEOM PM ₁₀	Massa de partículas PM ₁₀	30 min
	Aetalômetro	Absorção de radiação por aerossóis	15 min
	Nefelômetro	Espalhamento de aerossóis	10 min
	OPC	Concentração numérica de partículas em 5 canais (0,3 - 0,5 - 0,7 - 1,0 - 5,0 µm)	1 min
	Dataram	Massa de partículas com D _p ~ 0,2 µm	1 min
	SMPS	Distribuição de tamanho numérica de partículas (10<D _p <350nm)	1 min
	Filtros AFG	Massa e composição elementar de aerossóis	24 hr
Nível Anemômetro (54 m)	CPC + Sônico	Fluxo de partículas (10<D _p <1000nm)	30 min
	PTR-MS + Sônico	Fluxo de isopreno e monoterpenos	30 min
	IRGA + Sônico	Fluxo de CO ₂ e H ₂ O	30 min

Tabela 4.1.1: Relação dos instrumentos utilizados no experimento LBA/ZF2-2004, propriedades medidas e resolução temporal.

Os fluxos turbulentos de partículas e COV (isopreno e monoterpenos) foram medidos diretamente através do método da covariância dos vórtices turbulentos (*eddy covariance*). Medidas de concentração de partículas foram realizadas em alta resolução temporal por um CPC (*Condensation Particle Counter 3010* – TSI). A concentração dos COV foi medida por um PTR-MS (*Proton-transfer-reaction mass spectrometer*) modificado para obter alta resolução temporal (Karl *et al.*, 2001, 2004). Medidas micrometeorológicas foram realizadas por um anemômetro sônico (RM Young - Campbell) instalado num mastro à distância horizontal de 1,5 m da estrutura da torre, alinhado com a direção preferencial do vento.

O instrumento CPC-3010 (TSI) mede a concentração numérica de partículas com diâmetro maiores que 10 nm, registrando as medidas a cada segundo. Além disso, para cada partícula identificada pelo sistema ótico é gerado um pulso elétrico de amplitude 5 volt e período de 1 ms na saída analógica (BNC) do CPC. Esses pulsos tiveram a sua duração e intensidade transformadas por um circuito para tornarem-se compatíveis com a entrada contadora de pulsos de um *datalogger* (Campbell), que registrou o total de pulsos a cada 10 Hz. Foram realizados testes em laboratório para verificar a acurácia desse circuito de transformação, com bons resultados (**Figura 4.1.4**). A cada hora, os registros armazenados no *datalogger* foram automaticamente transferidos para um computador portátil e convertidos para unidades de concentração numérica de partículas. Um tubo de cobre de 5 m de comprimento e 4 mm de diâmetro interno foi utilizado para bombear as amostras de ar desde o *inlet* próximo ao anemômetro até o CPC, com fluxo laminar de 1 lpm.

Os registros experimentais de concentração e velocidade do vento a 10 Hz foram armazenados em computadores portáteis cujos relógios foram sincronizados aproximadamente a cada 3 horas. O tempo de defasagem (*lag time*), causado pelo percurso das partículas no interior do tubo de amostragem e por eventuais atrasos nos relógios dos computadores, foi determinado a partir da máxima correlação entre as séries temporais de concentração e velocidade do vento, conforme o procedimento detalhado no capítulo 2. No caso da série temporal de concentração de partículas, o tempo de defasagem manteve-se em torno de 38 segundos.

Figura 4.1.4: Teste de laboratório que comparou a concentração registrada a cada segundo pela porta serial do CPC-TSI-3010 com a soma da concentração registrada a cada 10 Hz por um *datalogger* na saída analógica do CPC.

4.2 – Descrição do Experimento CAPOS-2004

Paralelamente ao experimento LBA/ZF2-2004, foi realizado o experimento CAPOS-2004 (*Chemistry And Production Of Smoke*), coordenado pelo Dr. Robert Yokelson (Universidade de Montana-EUA). O objetivo desse experimento foi a caracterização de emissões de queimadas na Amazônia e cálculos de fatores de emissão de poluentes, através de medidas aéreas e medidas em solo na região de Alta Floresta (MT). Foram realizadas medidas de concentração de CO, CO₂, O₃, compostos orgânicos voláteis (COV) e outros gases reativos, além da medida de espalhamento de aerossóis fazendo uso de um nefelômetro (seção 4.4.4). Os vôos foram realizados a bordo de um avião Bandeirante do INPE (Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais), atingindo altitudes máximas de 4000 m acima do solo. Entre agosto e setembro de 2004 foram sobrevoados 14 incêndios na Amazônia, inclusive um incêndio programado no norte do Mato Grosso. Apesar de o experimento ter como foco as emissões de queimadas, no dia 6 de setembro foi realizado um perfil vertical sobre a torre C14 da Reserva do Cuieiras, sítio de medidas do Experimento LBA/ZF2-2004. As observações realizadas durante esse perfil foram utilizadas neste trabalho para avaliar a distribuição vertical de aerossóis ao

longo de toda a camada limite planetária, desde o solo até a interface com a troposfera livre.

4.3 – A componente aérea do Experimento LBA/SMOCC-2002

A componente aérea do experimento LBA/SMOCC (Large scale Biosphere-atmosphere experiment in Amazonia - SMOke, aerosols, Clouds, rainfall and Climate) foi realizada entre 25 de setembro e 19 de outubro de 2002, cobrindo parte da estação seca. O experimento teve como objetivos principais a caracterização do aerossol proveniente de queima de biomassa e a investigação do impacto de aerossóis de queimada nos processos microfísicos de nuvens e formação de precipitação. O SMOCC foi resultado da cooperação de 10 universidades e institutos de pesquisas europeus e brasileiros, com a coordenação do Prof. Meinrat O. Andreae, do Instituto Max Planck para Química em Mainz.

O experimento LBA/SMOCC-2002 teve uma componente de medidas no solo (Fazenda Nossa Senhora - FNS, em Ouro Preto d'oeste, Rondônia, **Figura 4.3.1**) e uma componente de medidas aéreas a bordo de dois aviões. Um dos aviões foi equipado para medidas de microfísica de nuvens (UECE – Universidade Estadual do Ceará), e outro para medidas de aerossóis e gases traço fora das nuvens (INPE – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais). O sítio experimental da FNS (10°45'S, 62°22'W) (*Andreae et al., 2002*) situa-se numa região dominada por pastagens, e é representativo de áreas fortemente impactadas pela ação antropogênica na Amazônia.

As análises contidas neste trabalho referem-se às medidas de propriedades físicas de aerossóis realizadas a bordo do avião do INPE (**Figura 4.3.2**), totalizando 31 vôos. Os vôos, baseados na cidade de Ji-Paraná, foram realizados a bordo de um avião Bandeirante, que pôde atingir uma altitude máxima de aproximadamente 4000 m, cobrindo a baixa troposfera. Foram sobrevoadas áreas fortemente impactadas por emissões de queimadas no estado de Rondônia, e também áreas relativamente limpas na Amazônia Ocidental.

Figura 4.3.1: Localização do sítio experimental da Fazenda Nossa Senhora (FNS, Rondônia), em que se baseou o Experimento LBA/SMOCC-2002 (Andreae *et al.*, 2002).

Figura 4.3.2: Avião Bandeirante do INPE utilizado para a medida de propriedades físicas de aerossóis durante o Experimento LBA/SMOCC-2002.

A **Tabela 4.3.1** sumariza a instrumentação operada no avião Bandeirante, e as respectivas propriedades físicas medidas. Foram realizadas medidas de concentração numérica de partículas com diâmetro maior que 7 nm fazendo uso de um contador CPC 3022-TSI. Ao longo do experimento, a concentração de aerossóis frequentemente

ultrapassou o nível de saturação do instrumento (7000 cm^{-3}). As amostras coletadas nesta situação foram descartadas neste trabalho. Medidas do coeficiente de espalhamento de aerossóis foram realizadas em alta resolução temporal (1 segundo) por um nefelômetro TSI 3563. A concentração de *black carbon* foi medida por um aetalômetro da Magee Scientific. Uma câmera de gradiente térmico foi utilizada para determinar as concentrações de NCN em sete valores de supersaturação: 0,1% – 0,22% - 0,39% - 0,6% - 0,88% - 1,25% - 1,73%. Todas as observações experimentais apresentadas neste trabalho foram normalizadas para condições de referência de pressão (1013,25 hPa) e temperatura (293,15 K).

Medidas de distribuição de tamanho foram obtidas por um analisador de partículas por mobilidade elétrica associado a um contador de partículas (SMPS TSI 3080), contabilizando aerossóis com diâmetro entre 15 e 400 nm. O instrumento não possui um mecanismo de correção para variações de temperatura e pressão, de modo que foi preciso corrigir empiricamente as distribuições de tamanho medidas (seção 4.4.8a).

A comparação entre as medidas realizadas durante vôos de baixa altitude sobre o sítio experimental da FNS e as medidas realizadas em solo apresentou concordância dentro de 15% para o coeficiente de espalhamento, concentração e distribuição de tamanho de aerossóis.

<i>Instrumento</i>	<i>Propriedade medida</i>	<i>Resolução temporal</i>
CPC	Número de partículas ($7 < D_p < 1000 \text{ nm}$)	1 seg
Nefelômetro	Espalhamento de aerossóis	1 seg
Aetalômetro	Absorção de radiação por aerossóis	1 min
SMPS	Distribuição de tamanho numérica de partículas ($10 < D_p < 400 \text{ nm}$)	2 min
Contador de NCN	Concentração de NCN	~ 7 min

Tabela 4.3.1: Relação de propriedades de aerossóis medidas e resolução temporal dos instrumentos a bordo do avião Bandeirante (INPE) durante o experimento LBA/SMOCC-2002.

4.4 – Instrumentação utilizada

4.4.1 – Amostrador de particulado fino e grosso (AFG)

O Amostrador de Particulado Fino e Grosso coleta partículas de aerossóis em dois intervalos de tamanho. A fração grossa (MPG) é composta por partículas cujos diâmetros excedem o valor de 2 μm . O *inlet* do instrumento permite a entrada de partículas de até 10 μm de diâmetro, de modo que o MPG medido consiste de partículas na faixa $2 < D_p < 10 \mu\text{m}$. A fração fina (MPF) é constituída pelas partículas de diâmetros inferiores a 2,0 μm . O material particulado é coletado por impactação inercial, em dois filtros de polycarbonatos da *Nuclepore* dispostos em série (**Figura 4.4.1**). O primeiro estágio retém as partículas da fração grossa com a utilização de um filtro grosso com poros de 8 μm de diâmetro. As partículas da fração fina são retidas no segundo estágio, por meio de um filtro com poros de 0,4 μm de diâmetro. Ambos os filtros possuem 47 mm de diâmetro (*Artaxo, 2002b*). A massa dos aerossóis coletados nos filtros do AFG é determinada através da análise gravimétrica, cujo princípio resume-se a medir a massa do filtro antes e após a amostragem, em balança analítica de alta precisão e sensibilidade. A diferença entre as massas é devida ao material depositado nos filtros. Conhecendo-se o volume de ar amostrado, pode-se determinar a concentração do particulado coletado nas frações fina e grossa correspondentes a cada filtro (*Hopke et al., 1997*).

Para quantificar a concentração elementar do material depositado nos filtros, é necessário um procedimento para subtrair a contaminação elementar presente nos filtros *Nuclepore*, já que estes possuem valores baixos de concentração de contaminantes (geralmente Br, S, Cl, Fé, Zn e outros elementos traços). Para isso, é realizada a análise de um conjunto de outros filtros que não sofreram amostragem, os chamados “filtros brancos”. Esses filtros pertencem ao mesmo lote de fabricação e são submetidos aos mesmos processos de análise que os filtros amostrados (montagem nos AFG, análise quantitativa, etc.), à exceção da amostragem propriamente dita, sendo inclusive levados aos locais de amostragem. As técnicas de análise utilizadas sobre os filtros para determinação da concentração de material particulado, concentração de *black carbon*, e composição elementar são descritas nas subseções a seguir:

Figura 4.4.1: Esquema do amostrador de particulado fino e grosso (AFG), que coleta partículas de aerossóis em dois intervalos de tamanho. A fração grossa (MPG) consiste de partículas na faixa $2 < D_p < 10 \mu\text{m}$. A fração fina (MPF) é constituída pelas partículas de diâmetros inferiores a $2,0 \mu\text{m}$.

4.4.1a) Análise gravimétrica

A análise gravimétrica dos filtros permitiu a determinação da massa de particulado fino e grosso. Os filtros foram pesados em uma balança micro analítica eletrônica, pelo menos duas vezes antes e depois das amostragens. A quantidade de material depositado foi obtida subtraindo-se, da média final de pesagem, a média inicial e a média dos filtros brancos. Neste caso, os filtros brancos foram utilizados para determinar a possível absorção de água durante o processo de transporte, manuseio e realização dos experimentos.

4.4.1b) Análise de *black carbon* por refletância

Para determinar a quantidade de *black carbon* (BC) presente nas amostras, foi medida a diferença de refletância ótica antes e depois da coleta das partículas de aerossóis nos filtros. O processo é baseado na incidência de luz de uma lâmpada de tungstênio na amostra, que reflete uma intensidade inversamente proporcional à quantidade de BC presente. Como as partículas de BC absorvem luz com alta eficiência, quanto maior a quantidade presente, menor a intensidade de luz refletida e detectada pelo foto sensor. O aparelho foi ajustado com os filtros brancos para 100% de reflexão.

4.4.1c) Análise PIXE para determinação de composição elementar

A análise elementar PIXE – *Particle Induced X Ray Emission* (Johansson e Campbell, 1988, Artaxo e Orsini, 1987) é um método analítico que se baseia na emissão induzida de raios-X por prótons de alta energia para identificar e quantificar a concentração de elementos químicos presentes nas amostras de aerossóis. A análise foi realizada no Laboratório de Materiais e Feixes Iônicos (LAMFI-IFUSP). O princípio de funcionamento está ilustrado na **Figura 4.4.2**. Um feixe de prótons incide na amostra de aerossóis, excitando elétrons das camadas internas dos átomos. Quando estes retornam às camadas originais, ocorre a emissão de raios-X, cujas energias são características individuais dos átomos. As emissões de raios-X são medidas por dois detectores de Si(Li), um ajustado para a detecção de baixas energias, e outro para a detecção energias mais elevadas. Com base nos espectros de raios-X, medidos por ambos os detectores de altas e baixas energias, pode-se identificar e quantificar a concentração dos elementos químicos presentes na amostra (Maenhaut et al., 2002, Artaxo et al., 1998).

Figura 4.4.2: Esquema geral do princípio de funcionamento da análise PIXE – *Particle Induced X Ray Emission* (Johansson e Campbell, 1988).

4.4.2 – TEOM: medida de concentração de particulado

O monitor TEOM (*Tapered Element Oscillating Monitor*) realiza medidas de concentração em massa do material particulado em tempo real. Seu princípio de funcionamento baseia-se na mudança da frequência de oscilação de um cristal de quartzo onde se coletam as partículas de aerossóis, cuja frequência se altera 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 seguinte equação:

$$M = \frac{K}{f^2} \quad (4.4.1),$$

onde f é a frequência de oscilação, K a constante de calibração do instrumento, e M a massa depositada. A utilização de um *inlet* PM10 define o diâmetro das partículas amostradas em $D_p < 10 \mu\text{m}$ (partículas inaláveis). A importância da utilização do TEOM reside na sua resolução temporal relativamente alta (30 minutos), se comparada à resolução temporal dos filtros AFG (de 12 a 24 horas).

4.4.3 – Aetalômetro: medida de concentração de *black carbon*

O aetalômetro é um instrumento que mede, em tempo real, a concentração de *black carbon* (BC), componente de partículas de aerossol emitido primordialmente pela combustão de materiais orgânicos. Sua medida é um indicador direto do impacto de atividades antropogênicas que, no caso da Amazônia, estão fortemente associadas às queimadas. Do ponto de vista radiativo, o BC é um composto que tem alto poder de absorção de radiação. Esta propriedade torna possível a determinação de sua concentração, por meio da medida da atenuação de um feixe de luz transmitido através de um filtro de partículas. A atenuação ótica (At) é definida como:

$$At = 100 \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (4.4.2),$$

onde I_0 representa a intensidade de luz transmitida pelo filtro limpo, e I a intensidade de luz transmitida após a exposição do filtro. A atenuação ótica é função do comprimento de onda da luz incidente (λ), de modo que a concentração de BC pode ser determinada para comprimentos de onda fixos:

$$At(\lambda) = \sigma_\lambda [BC] \quad (4.4.3),$$

onde σ_λ é a seção de choque de absorção ótica para o comprimento de onda λ , e $[BC]$ a concentração de *black carbon*.

Nos experimentos analisados neste trabalho foram utilizados dois aetalômetros da *Magee Scientific*: o modelo 153 mediu a concentração de BC no comprimento de onda de 880 nm; o modelo 360 (portátil) mediu em dois comprimentos de onda (370 e 880 nm).

4.4.4 – Nefelômetro: medida de coeficiente de espalhamento ótico

O instrumento nefelômetro mede o coeficiente de espalhamento de luz devido à presença de partículas. A **Figura 4.4.3** mostra o diagrama interno de um nefelômetro TSI-3563, que mede o espalhamento em três comprimentos de onda: 450 nm (azul), 550 nm (verde), 700 nm (vermelho). Durante a operação, a amostra de ar é bombeada através do *inlet* para a câmara volumétrica de análise. A amostra é então iluminada sob uma faixa de 7° a 170° por uma lâmpada halogênica. O volume amostrado passa por uma série de obturadores ao longo do eixo principal do instrumento, sendo em seguida analisado por três tubos fotomultiplicadores (azul, verde e vermelho). O espalhamento de partículas é observado em um anteparo com alta eficiência de absorção de luz, para minimizar a possibilidade de espalhamento pelas paredes internas do instrumento. Periodicamente, uma válvula situada no *inlet* é acionada para drenar toda a amostra de aerossóis do interior do instrumento, para que se possa medir o sinal de ar limpo do ambiente. Este sinal é subtraído do sinal original, para que o espalhamento medido seja exclusivamente devido à presença de partículas de aerossol.

O espalhamento de radiação tem o seu máximo de eficiência quando o tamanho da partícula e o comprimento de onda incidente são da mesma ordem. Sendo assim, o coeficiente de espalhamento medido a 550 nm é um indicativo da concentração numérica de partículas da moda fina, em especial partículas de 0,55 μm de diâmetro. No desenvolvimento deste trabalho, foram utilizados dois nefelômetros Ecotech-M9003, que mediram o espalhamento a 530 nm com resolução temporal de 50 minutos, e um nefelômetro TSI-3563, que mediu o espalhamento em três comprimentos de onda (450-550-700 nm) com resolução temporal de 1 minuto.

Figura 4.4.3: Diagrama interno do nefelômetro TSI-3563. No canto direito da figura estão representados o *inlet* e o anteparo no qual é observado o espalhamento de luz devido à presença de partículas no interior da câmara volumétrica. No canto esquerdo estão representados os três tubos fotomultiplicadores (azul, verde, vermelho).

4.4.5 – DATARAM: medida ótica de concentração de particulado

O instrumento Dataram4 (*Thermo Electron Corporation*) mede a concentração de material particulado (líquido e sólido) e o tamanho médio das partículas em alta resolução temporal (1 minuto). O aparelho consiste em um nefelômetro (seção 4.4.4) de alta sensibilidade que mede em dois comprimentos de onda (660 nm – vermelho e 880 nm – verde), cuja configuração foi otimizada para a medida da fração fina do aerossol. A magnitude da luz espalhada nos dois comprimentos de onda é diretamente proporcional à quantidade de partículas que atravessam a região dos sensores. Esta região é definida como o volume de intersecção entre os feixes de iluminação e o campo de visão dos detectores de espalhamento. Esta resposta linear assume que as propriedades óticas da população de partículas (tamanho, formato, índice de refração) permanecem constantes, o que nem sempre é verdade. O instrumento mede uma faixa de concentração desde 0,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ até 400 mg/m^3 , e uma faixa de tamanho de 0,04 até 4 μm .

4.4.6 – OPC: medida de distribuição de tamanho de partículas da moda fina e da moda grossa

O instrumento OPC (*Optical Particle Counter - LasairII - 310*) consiste em um contador ótico que determina a concentração numérica de partículas em 6 canais de diâmetro: 0,3-0,5-0,7-1-5-10 μm . A distribuição de tamanho numérica é dominada pelos aerossóis da moda fina, de modo que foram obtidas baixas concentrações numéricas para partículas com diâmetro de 10 μm ($\sim 10^{-5}$ partículas por cm^3). Devido à baixa contagem, a estatística dessas observações foi considerada pouco satisfatória, de modo que foram retiradas das análises as concentrações de partículas com diâmetro de 10 μm .

O aparelho funciona com uma bomba interna que puxa o ar através do *inlet* a um fluxo constante de 28 lpm. O ar amostrado é transportado do *inlet* para a câmara de amostragem, onde um feixe de laser é projetado de maneira que todas as partículas da amostra espalhem luz. A energia da luz espalhada é captada por aparatos óticos e convertida em um pulso elétrico, sendo que a amplitude da voltagem corresponde ao tamanho da partícula. Esse tipo de instrumento assume que a intensidade da luz espalhada é uma função monotônica do tamanho da partícula, o que nem sempre é verdade. Dependendo do índice de refração da partícula, a intensidade da luz espalhada pode

corresponder a um largo intervalo de diâmetro. O erro resultante no diâmetro da partícula pode variar de -50 a 140%, dependendo da composição química da população de aerossóis amostrada (Hinds, 1999).

4.4.7 – CPC: contador de partículas submicrométricas

O contador CPC (*Condensation Particle Counter*) mede o número total de partículas, cuja distribuição numérica de tamanho é dominada por partículas com diâmetros aerodinâmicos menores que 1 μm . A medida óptica de partículas submicrométricas é difícil de ser realizada, já que os diâmetros podem ser menores do que o comprimento de onda da luz utilizada. Para contornar esta questão, a amostra passa por uma câmara saturada com vapor de butanol, que condensa sobre as partículas independentemente da composição química. Dessa maneira, são geradas partículas suficientemente grandes para serem medidas pela técnica de espalhamento de luz (**Figura 4.4.4**). Ao passar pelo contador ótico, cada partícula individualmente gera um pulso luminoso, registrado pelo instrumento a cada segundo. Como cada partícula é contada individualmente, é possível aumentar a resolução temporal do instrumento (para a medida de fluxo de partículas, por exemplo) fazendo uso de um *datalogger*, que converte as contagens instantâneas em pulsos elétricos e as registra na frequência desejada.

O diâmetro de corte inferior varia com o modelo do equipamento utilizado. Durante o experimento LBA/ZF2-2004, foi utilizado o modelo CPC-3010 (TSI), que detecta partículas com diâmetro maior que 10 nm. Durante a componente aérea do experimento LBA/SMOCC-2002, foi utilizado o modelo CPC-3022, cujo limite inferior de diâmetro corresponde a 7 nm. Ambos os modelos apresentam uma concentração de saturação de 7000 partículas por cm^3 .

Figura 4.4.4: 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, levando ao crescimento das partículas. O contador óptico está representado na parte superior da figura, no qual as partículas interagem individualmente com o feixe de laser, sendo contadas uma a uma.

4.4.8 – SMPS: medida da distribuição de tamanho de partículas submicrométricas

O instrumento SMPS (*Scanning Mobility Particle Sizer*) mede a distribuição de tamanho de partículas submicrométricas. O aparelho consiste de um analisador de mobilidade elétrica (DMA - *Differential Mobility Analyzer*), capaz de selecionar partículas de uma determinada faixa de tamanho, acoplado a um contador CPC, já descrito na seção anterior. Primeiramente, a amostra de aerossol passa por um neutralizador bipolar, levando à formação de íons positivos e negativos. Em seguida, as partículas neutras e as carregadas entram no DMA, o qual as separa conforme a mobilidade elétrica. O DMA contém um cilindro interno carregado negativamente, de modo que as partículas de carga negativa são repelidas e depositadas na parede do instrumento. As partículas neutras são levadas pelo fluxo de ar. Aquelas de carga positiva

movem-se rapidamente em direção ao cilindro. As partículas que possuem a trajetória correta para sair do DMA são aquelas que apresentam uma mobilidade elétrica dentro do estreito intervalo determinado pela carga do cilindro interno. A mobilidade elétrica é inversamente proporcional ao tamanho da partícula. Depois de sair do DMA, as partículas entram num contador CPC, que mede a concentração de aerossóis naquela determinada faixa de tamanho. Variando exponencialmente a carga do cilindro interno, é possível medir a completa distribuição de tamanho com acurácia. A **Figura 4.4.5** apresenta o modo de operação completo do sistema SMPS da TSI. O sistema é controlado por meio de um *software*, que apresenta e armazena a distribuição de tamanho obtida. A máxima resolução temporal do instrumento corresponde a 1 minuto.

Figura 4.4.5: Esquema de funcionamento do sistema SMPS da TSI. No topo da figura pode-se ver a entrada de um fluxo polidisperso de partículas de aerossol. Após passar pelo impactador, o neutralizador induz uma distribuição de cargas conhecida, permitindo a separação de um fluxo monodisperso de partículas pelo DMA. Ao final, as partículas de aerossol do fluxo monodisperso são contadas no CPC.

Neste trabalho, foi utilizado o modelo SMPS-3081 (TSI) acoplado ao CPC-3010 (TSI). O sistema do SMPS foi desenvolvido para operar em condições de pressão e temperatura constante, sendo que essas variáveis são parâmetros de entrada do *software* do instrumento para a derivação das distribuições de tamanho. Sendo assim, a utilização do SMPS em aeronaves requer correções, principalmente em virtude da variação de pressão. Para a correção das medidas de distribuição de tamanho realizadas durante a componente aérea do experimento LBA/SMOCC-2002, foi desenvolvido um método empírico, descrito na subseção a seguir.

4.4.8a – Correção empírica das distribuições de tamanho em função da pressão

A utilização do SMPS para medidas em avião requer cautela quanto aos erros associados a variações de pressão. De acordo com o princípio de funcionamento do instrumento, as distribuições de tamanho são primariamente medidas em função da mobilidade elétrica das partículas, que é então automaticamente convertida em faixas de diâmetro por meio da seguinte equação transcendental:

$$D_p + 2\beta\lambda(T, P) e^{-\gamma D_p / 2\lambda(T, P)} = \frac{3\alpha\mu(T)q_{sh}}{2ne\bar{V}} \quad (4.1),$$

onde D_p é o diâmetro a ser calculado; λ é o livre caminho médio do ar, dependente da temperatura e da pressão local; μ é a viscosidade do meio, dependente da temperatura; q_{sh} representa o fluxo de entrada da amostra de ar; ne a carga de cada partícula; $\bar{V}$ a tensão média aplicada sobre a amostra de partículas; e α , β e γ são constantes. Dessa maneira, o cálculo do diâmetro D_p depende da pressão e da temperatura local.

Nos vôos realizados neste experimento, a pressão variou entre 1013 e 600 hPa, enquanto que a temperatura variou de 293 a 308 K. Porém, os cálculos para a conversão de mobilidade elétrica em diâmetro foram realizados automaticamente pelo *software* do instrumento considerando pressão e temperatura constantes (1013,25 hPa e 293,15 K), já que o instrumento não dispõe de um mecanismo que meça essas grandezas continuamente, e que efetue as correções necessárias para o cálculo dos diâmetros. Assim, a magnitude do erro no cálculo do diâmetro, associado às variações de pressão e temperatura, deve ser corrigida.

Para a avaliação desse erro foram realizados diversos testes em solo, fornecendo como parâmetro de entrada para o *software* do instrumento valores decrescentes de pressão. Observou-se que à medida que a pressão diminuiu, o diâmetro calculado pelo instrumento para cada canal (ou faixa de mobilidade elétrica) tende a diminuir. A **Figura 4.4.6** mostra a porcentagem de erro no cálculo do diâmetro para cada canal, em cinco níveis de pressão. O maior erro possível, estimado para a pressão de 600hPa, é uma subestimação de 13%. Sendo assim, todas as distribuições de tamanho foram deslocadas para a direita (no sentido do crescimento dos diâmetros), de acordo com o nível de pressão em que foram medidas. No pior caso, quando o avião voou a um nível de pressão de 600 hPa, o diâmetro inicial da distribuição medida foi deslocado de 11,8 nm para 14,6 nm (**Figura 4.4.7**).

Figura 4.4.6: Testes de sensibilidade à variação de pressão: porcentagem de erro no cálculo do diâmetro para cada canal do SMPS.

Figura 4.4.7: Exemplo de correção de distribuição de tamanho medida a 650 hPa. Nesse caso, o diâmetro inicial foi deslocado de 11,8 nm para 14,6 nm, uma diferença de 20%.

4.4.9 – Contador de NCN (núcleos de condensação de nuvens)

As medidas de concentração de NCN foram realizadas utilizando uma câmara do tipo “gradiente térmico estático”, desenvolvida no Instituto Max Planck (Alemanha). O aparelho baseia-se na técnica de difusão térmica por gradiente (*Lala e Jiusto, 1977*), consistindo de uma câmara formada por duas placas paralelas horizontais, umidificadas e mantidas em temperaturas diferentes. As partículas situadas no interior da câmara são expostas a uma supersaturação controlada pela temperatura das placas. Um fotodiodo laser é acoplado à câmara, e ilumina as partículas ativadas (NCN). O espalhamento de luz pelas gotículas é fotografado por uma câmera digital a cada segundo, ao longo de todo o ciclo de variação da supersaturação. A concentração de NCN em função da supersaturação é calculada por um *software* de imagens, que automaticamente determina o número de gotículas ativadas. Uma descrição completa do instrumento pode ser obtida em *Roberts e Nenes, 2005*.

4.4.10 – PTR-MS: medida de compostos orgânicos voláteis

O instrumento PTR-MS (*Proton-transfer-reaction mass spectrometry*) é um espectrômetro de massa especialmente desenvolvido para analisar a concentração de compostos orgânicos voláteis (COV) em alta resolução temporal. São utilizados íons H_3O^+ para ionizar várias espécies de COV, que em seguida são detectadas por um espectrômetro de massa. Essa técnica permite o monitoramento de espécies orgânicas em tempo real, com limites de detecção da ordem de partes por trilhão de volume (pptv).

A Figura 4.4.8 mostra o esquema de funcionamento de um PTR-MS. Uma fonte externa produz o íon H_3O^+ a partir de vapor de água pura. Estes íons penetram em um tubo continuamente preenchido com amostras de ar, sofrendo colisões não reativas com os principais componentes do ar (N_2 , O_2 , Ar , CO_2 ,...). Os íons H_3O^+ transferem a sua carga positiva sobressalente exclusivamente para moléculas de COV que possuem afinidades de prótons maiores do que a da água, produzindo íons COVH^+ com alta eficiência de colisão. Em seguida, estes íons são detectados por um espectrômetro de massa. Os íons COVH^+ penetram um quadrupolo (QMS), onde são submetidos a campos eletromagnéticos que dividem os íons em diferentes trajetórias, dependendo da razão entre massa e carga. Dessa maneira, as moléculas ionizadas podem ser separadas e identificadas. Uma descrição detalhada do instrumento pode ser encontrada em *Karl et al., 2001, 2004*.

Figura 4.4.8: Descrição esquemática de um analisador de compostos orgânicos voláteis de alta resolução temporal (PTRMS).

4.4.11 – IRGA: Analisador de CO₂ e H₂O

O instrumento IRGA (Licor 6262) é um analisador de gás por infravermelho que mede a concentração de CO₂ e H₂O. A taxa de amostragem é de aproximadamente 10 Hz, tempo necessário para o analisador responder a 95 % das variações de concentração desses gases no ar. As medidas de concentração são baseadas na diferença de absorção de radiação infravermelha entre duas células de amostragem de gás. A célula de referência contém concentrações conhecidas de CO₂ e H₂O, enquanto a célula de amostragem contém um volume de gás cuja concentração deve ser determinada. Uma fonte de radiação infravermelha é focada sobre essas duas células, e a radiação transmitida é analisada por um sensor de CO₂ e por um sensor de H₂O. Filtros de passa banda são utilizados para excluir frequências de radiação infravermelha decorrentes da absorção de outros gases. As concentrações de CO₂ e H₂O são proporcionais à diferença de absorção entre as células de referência e de amostragem.

4.4.12 – Anemômetro sônico

As medidas micrometeorológicas realizadas na torre durante do experimento LBA/ZF2-2004 foram realizadas com o anemômetro sônico *RM Young 81000 – Campbell*. O instrumento é constituído por três pares de transdutores opostos entre si, medindo um volume de ar comum (**Figura 4.1.3a**). Os transdutores são posicionados com separação angular de 120° e distância de 15 cm entre cada par. Esses sensores podem registrar velocidades de vento de até 40 m/s.

A medida da velocidade do vento é baseada no tempo de trânsito de sinais ultrassônicos emitidos entre os transdutores. O fluxo de ar que passa através do sensor altera o tempo de trânsito, dependendo da sua orientação e magnitude. Medindo o tempo de trânsito em cada direção, pode-se calcular a velocidade do vento e a velocidade do som em três dimensões. A partir da velocidade do som medida, pode-se determinar a temperatura do ar. O instrumento provê informações de temperatura, velocidade e direção do vento com resolução temporal de 4 a 32 Hz, armazenando-as em blocos de 30 minutos.

5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os principais resultados obtidos a partir das observações experimentais de propriedades físicas de aerossóis e de sua distribuição vertical na atmosfera. Foram realizadas observações experimentais tanto no interior do dossel da floresta, quanto na atmosfera livre. A seção 5.1 mostra os resultados relacionados à medida de fluxos turbulentos de partículas sobre uma região de floresta preservada durante o experimento LBA/ZF2-2004. A seção 5.2 mostra os resultados relacionados às medidas em larga escala realizadas durante a componente aérea do experimento LBA/SMOCC-2002. Na seção 5.3 são comparadas medidas de propriedades físicas de aerossóis realizadas durante os dois experimentos acima citados, analisando a variabilidade espacial na região amazônica.

5.1 – Experimento LBA/ZF2-2004: Medida de fluxo de aerossóis e compostos orgânicos voláteis (COV) e caracterização físico-química de aerossóis em floresta primária

Entre 15 de agosto e 5 de outubro de 2004 foi realizado um experimento intensivo na torre da Bacia Modelo, situada na reserva biológica do rio Cuieiras (também chamada ZF2), cerca de 100 km ao norte de Manaus. O experimento teve como objetivos principais: 1) Realização de medidas diretas de fluxo de aerossóis pelo método de covariância dos vórtices turbulentos (*eddy covariance*); 2) Realização de medidas de fluxo de compostos orgânicos voláteis (COV); 3) Observação de possíveis eventos de nucleação e crescimento de partículas ultrafinas; 4) Caracterização físico-química de aerossóis em região de floresta primária. O experimento foi resultado da cooperação entre o Laboratório de Física Atmosférica (LFA-USP) e o NCAR (*National Center for Atmospheric Research* - EUA), com Alex Guenther, Jim Greenberg e Thomas Karl. O experimento teve apoio do INPA, através do suporte de Antonio Manzi e Júlio Tota. Foram realizadas medidas de propriedades de aerossóis em quatro níveis da torre (**Figura 4.1.2**), assim denominados: Solo (altura de 2 m da superfície); Dossel (28 m); Topo (40 m) e Anemômetro (54 m).

5.1.1 – Propriedades físicas de aerossóis em ambiente de floresta primária: concentração de massa e número, espalhamento e absorção de radiação

As séries temporais de concentração de partículas medidas durante o Experimento LBA/ZF2-2004 permitem identificar possíveis períodos com influência de emissões antropogênicas, assim como estimar concentrações de fundo locais. A **Figura 5.1.1** mostra a série temporal de concentração de material particulado (PM_{10}) medida ao longo de todo o experimento. A concentração de massa foi medida com resolução temporal de 30 minutos em dois níveis da torre: Solo e Topo. Apesar de o experimento ter sido realizado numa região de floresta preservada, as séries temporais de concentração de material particulado e de *black carbon* (BC) (**Figura 5.1.2**) mostram que o local sofreu influência ocasional de transporte de longa distância de aerossóis de queimada. Os picos de concentração de BC observados entre os dias 18 e 31 de agosto foram correlacionados com a ocorrência de focos de queimada no Estado do Amazonas, detectados pelo espectro-radiômetro MODIS (*Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer*) (fonte: CPTEC – www.cptec.inpe.br). Assim, pode-se dizer que o local sofreu influência de emissões de queimadas regionais neste período, sendo que as concentrações médias obtidas para o BC e para o material particulado (PM_{10}) foram, respectivamente, 1040 ng/m^3 e 12 $\mu g/m^3$.

Figura 5.1.1: Concentração de material particulado (PM_{10}) medida ao longo do Experimento LBA/ZF2-2004 nos níveis Solo e Topo, com resolução temporal de 30 minutos.

Figura 5.1.2: Concentração de *black carbon* (BC) medida ao longo do Experimento LBA/ZF2-2004 no nível Topo, com resolução temporal de 10 minutos. Entre 18 e 31 de agosto, houve influência de queimadas regionais na concentração do particulado. No período compreendido entre 9 e 15 de setembro a torre sofreu influência do transporte de fumaça em larga escala. As medidas de fluxo turbulento foram realizadas durante o período limpo compreendido entre 18 de setembro e 02 de outubro.

Entre os dias 12 e 15 de setembro, o local do experimento sofreu a influência de transporte de fumaça em larga escala. Diversos focos de queimada foram detectados pelo sensor MODIS no Pará, Mato Grosso e Tocantins neste período, e trajetórias de massa de ar indicam o transporte para a região da reserva ZF-2 (**Figura 5.1.3**). A concentração média de BC neste período atingiu 2920 ng/m^3 , enquanto que o valor médio de material particulado atingiu $22 \text{ } \mu\text{g/m}^3$. Entretanto, estes valores são baixos se comparados a situações em que os aerossóis de queimadas dominam a composição atmosférica. A título de comparação, as concentrações médias de BC e PM_{10} atingiram respectivamente 11900 ng/m^3 e $200 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ na estação de queimadas em Rondônia durante o experimento LBA/SMOCC-2002. Por não serem consideradas representativas de uma atmosfera típica de floresta primária, as medidas atmosféricas realizadas entre 12 e 15 de setembro são excluídas das análises realizadas nesta seção.

As medidas de fluxo turbulento de partículas finas e COV foram realizadas no último período do experimento, entre os dias 18 de setembro e 2 de outubro de 2004. Este período foi caracterizado como representativo de emissões biogênicas naturais, sendo que

tanto as concentrações médias de BC quanto as de material particulado atingiram valores típicos de regiões naturais da Amazônia: 530 ng/m^3 e $13 \text{ } \mu\text{g/m}^3$, respectivamente (Artaxo *et al.*, 1998, 2002, 2005).

Figura 5.1.3: a) Trajetórias de 48 horas calculadas pelo modelo *Hysplit* (NOAA – www.arl.noaa.gov) para o dia 12 de setembro às 17:00 (21:00 UTC); b) Focos de queimada detectados pelo espectro-radiômetro MODIS (Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer), a bordo do satélite Aqua (NASA), no dia 10 de setembro de 2004 (CPTEC – www.cptec.inpe.br).

Foram coletadas amostras de particulado fino e grosso, simultaneamente nos três primeiros níveis da torre, entre os dias 25 de agosto e 11 de setembro, cobrindo o período em que houve influência de queimadas regionais (Figura 5.1.2). A análise gravimétrica dos filtros coletados não mostrou diferenças sistemáticas nas concentrações medidas entre os níveis Solo, Dossel e Topo para a massa total de particulado (moda fina + moda grossa, PM_{10}), como mostra a Figura 5.1.4. As concentrações de PM_{10} foram similares nos três níveis da torre, com exceção dos dias 4 e 5 de setembro, quando as concentrações observadas no nível Dossel diferiram das concentrações medidas nos níveis Solo e Topo em até 50%. As concentrações de PM_{10} obtidas por gravimetria mantiveram-se abaixo de $25 \text{ } \mu\text{g/m}^3$, resultado coerente com as medidas de concentração de PM_{10} realizadas com maior resolução temporal (Figura 5.1.1).

Figura 5.1.4: Série temporal de concentração de material particulado PM_{10} (moda fina + moda grossa) obtida por análise gravimétrica de filtros amostrados nos níveis Solo, Dossel e Topo. Os resultados apresentados nesta figura referem-se ao período em que houve influência de queimadas regionais, sendo que os conjuntos de filtros foram expostos durante dois períodos não-consecutivos de 12 horas.

Se por um lado a concentração total de particulado (PM_{10}) foi similar nos três níveis da torre, por outro lado, analisando separadamente os resultados de gravimetria obtidos para as frações fina e grossa do aerossol, observou-se uma predominância de material particulado fino (MPF, diâmetro $< 2,0 \mu m$) nos valores médios calculados para os níveis Dossel e Topo, como mostra a **Figura 5.1.5**. A concentração média de partículas finas no nível Dossel foi 32% maior do que a medida no nível Solo, e foi semelhante à calculada para o nível Topo. A concentração de BC na moda fina acompanhou o comportamento do MPF, sendo que a concentração medida por refletância/gravimetria no nível Dossel foi 14% maior do que a medida no nível Solo. Este comportamento pode ser explicado pelo transporte e deposição de partículas provenientes de emissões de queimadas regionais, principalmente partículas finas.

Figura 5.1.5: Valores médios de concentração de material particulado fino (a) e *black carbon* fino (b) obtidos a partir de análises gravimétricas de filtros amostrados simultaneamente nos níveis Solo (2 m), Dossel (28 m) e Topo (40 m). Neste gráfico estão incluídos somente filtros que foram amostrados durante o período de influência de queimadas regionais. As barras de erro representam o desvio-padrão da média.

Esta observação é coerente com as medidas de espalhamento realizadas nos três níveis da torre, apresentadas na **Figura 5.1.6**. O coeficiente de espalhamento mede a proporção de radiação que é espalhada por aerossóis, sendo que o máximo de eficiência corresponde ao espalhamento de partículas cujo diâmetro é da mesma ordem do comprimento de onda da radiação. Sendo assim, o coeficiente de espalhamento medido a 550 nm é um indicativo da concentração numérica de partículas da moda fina, em especial partículas de 0,55 μm de diâmetro. Considerando todo o período do experimento, o valor médio de espalhamento no Dossel foi cerca de 25% maior do que a média no nível Solo, confirmando as medidas de concentração de material particulado fino apresentadas anteriormente na **Figura 5.1.5a**. Entretanto, observou-se que durante o período de influência de queimadas regionais a média do espalhamento no nível Dossel é cerca de 25% maior do que a média no Topo. O ciclo diurno médio de espalhamento calculado para o mesmo período (**Figura 5.1.7**) mostrou que durante o dia os valores médios de espalhamento são semelhantes nos três níveis da torre, consequência da eficiente mistura turbulenta diurna. Com o pôr-do-sol, a média do espalhamento no Dossel aumenta gradativamente em relação aos demais níveis.

Figura 5.1.6: Média dos coeficientes de espalhamento medidos simultaneamente nos níveis Solo, Dossel e Topo.

Figura 5.1.7: Ciclo diurno médio de espalhamento (550nm) medido nos níveis Solo, Dossel e Topo durante o período de influência de queimadas regionais. As barras de erro representam a variação estatística dos pontos. Nota-se que o espalhamento no Dossel é superior ao observado no Topo, especialmente durante a noite.

Uma explicação plausível para o aumento de espalhamento no nível Dossel está relacionada ao padrão de circulação na interface floresta-atmosfera e à emissão de gases e partículas biogênicas pela floresta. Durante a noite, a camada atmosférica acima da floresta sofre um rápido resfriamento. Em contrapartida, a energia armazenada em forma de calor latente no interior da floresta não permite que ocorra resfriamento, gerando um

gradiente de temperatura. Desse modo, as partículas que estiverem na camada atmosférica acima da floresta tendem a depositar no topo do dossel, provocando o aumento no coeficiente de espalhamento observado. A comparação da composição elementar observada nos níveis Topo e Dossel nos períodos diurno e noturno reforça a hipótese de deposição de partículas (**Figura 5.1.8**). Os elementos Si, Ca e Fe, relacionados a poeira de solo na fração fina do aerossol (*Artaxo et al., 1994*), sofreram, em média, decréscimos de até 40% do dia para a noite, tanto no nível Topo quanto no nível Dossel. Os elementos BC, S e K são associados a emissões de queimadas na fração fina do aerossol (*Artaxo et al., 1998*), e suas concentrações médias diminuíram durante a noite no nível Topo com taxas de cerca de 15%. O fósforo (P) foi o elemento que sofreu o maior decréscimo no nível Topo durante a noite, com taxa de 70%. Esse elemento na fração fina do aerossol está associado tanto a fontes biogênicas quanto a emissões de queimadas (*Mahowald et al., 2005*).

Figura 5.1.8: Comparação entre a média da composição elementar medida nos níveis Topo e Dossel nos períodos diurno e noturno. As médias foram calculadas a partir de análises realizadas sobre 12 filtros da fração fina de aerossóis, que foram amostrados por dois períodos não-consecutivos de 12 horas. Nesta figura estão representados somente os elementos que apresentaram significativa diferença de concentração entre os períodos diurno e noturno. Note que a escala de concentração é logarítmica.

Outra hipótese seria a emissão de partículas biogênicas primárias e/ou secundárias no interior do dossel durante a noite. Em concordância com esta última hipótese, medidas

de distribuição de tamanho no nível Topo apontam eventos de súbito aumento de concentração de partículas finas à noite, como mostra a seção 5.1.2. Sabe-se que os principais compostos orgânicos voláteis (COV) precursores de partículas secundárias são emitidos pela vegetação ao nível do dossel da floresta (Rinne *et al.*, 2002, Kesselmeier *et al.*, 2002). Tanto as emissões de COV quanto a conversão gás-partícula resultam principalmente de processos fotoquímicos, que obviamente não ocorrem durante a noite. Sendo assim, se a hipótese de emissão noturna de partículas biogênicas ao nível do dossel for verdadeira, é mais provável que essa emissão seja de partículas primárias, isto é, emitidas diretamente pelo metabolismo da floresta.

Por outro lado, durante o período limpo (18/set a 02/out), a diferença entre os coeficientes de espalhamento médios nos níveis Topo e Dossel diminui (Figura 5.1.6). O espalhamento medido no Solo é em média 23% menor em relação aos níveis superiores, refletindo a deposição de partículas no dossel da floresta e a emissão de gases precursores de aerossóis ao nível do dossel da floresta. Os ciclos diurnos médios calculados para o período limpo mostram um súbito crescimento no coeficiente de espalhamento no nível Solo com o nascer do Sol (Figura 5.1.9). O início da atividade turbulenta promove a mistura entre camadas atmosféricas acima e abaixo do topo do dossel, de modo que a diferença entre os coeficientes de espalhamento observados nos três níveis diminui no período diurno.

Figura 5.1.9: Ciclo diurno médio de espalhamento (550nm) medido nos níveis Solo, Dossel e Topo durante o período limpo. As barras de erro representam a variação estatística dos pontos.

Já o material particulado grosso (MPG, diâmetro $> 2,0 \mu\text{m}$) amostrado nos filtros apresenta um comportamento diferente: a concentração média no nível Solo foi cerca de 15% maior do que as medidas nos níveis Dossel e Topo. A concentração de BC na moda grossa, geralmente associada a fontes biogênicas em regiões de floresta primária (Guyon *et al.*, 2003), também apresenta um gradiente na direção de baixo para cima, sendo que a concentração medida no Solo é em torno de 17% maior do que a medida no Topo (Figura 5.1.10). O acúmulo de MPG no nível Solo pode ser explicado pela combinação de dois fatores: deposição seca e emissão biogênica no interior do dossel da floresta. Por apresentarem uma inércia maior, a concentração de partículas da moda grossa tende a ser maior próximo à superfície. Desse modo, as partículas grossas de origem biogênica emitidas ao nível do Solo permanecem no interior do dossel, com possíveis implicações para a ciclagem de nutrientes da floresta (Artaxo *et al.*, 2001).

Figura 5.1.10: Valores médios de concentração de material particulado grosso (a) e *black carbon* grosso (b) obtidos a partir de análises gravimétricas de filtros amostrados simultaneamente nos níveis Solo (2 m), Dossel (28 m) e Topo (40 m). Os filtros foram amostrados durante o período de influência de queimadas regionais. As barras de erro representam o desvio-padrão da média.

A Figura 5.1.11 mostra o ciclo diurno médio de concentração numérica de partículas com diâmetro de $5 \mu\text{m}$ (parte da fração grossa), medido pelo OPC (*Optical Particle Counter*) simultaneamente nos níveis Solo e Topo com resolução temporal de 1 minuto. Note que a concentração medida no Topo é 10 vezes menor do que as medidas no Solo. A evolução diurna é claramente influenciada pelo desenvolvimento da camada limite planetária. Com o nascer do Sol, em torno das 6:00, inicia-se o processo de mistura turbulenta, transportando as partículas grossas que ficaram armazenadas durante a noite no nível Solo para o nível Topo. Este transporte é evidenciado pelo pico de concentração no nível Topo às 7:30. Com o desenvolvimento da camada de mistura durante o dia, ocorre uma diluição na concentração das partículas da moda grossa, atingindo valores

mínimos entre 10:00 e 13:00. No final da tarde, com a diminuição dos movimentos turbulentos, as partículas acumulam-se gradualmente, tanto no Solo quanto no Topo. Entretanto, a concentração de partículas grossas continua a crescer, mesmo após o estabelecimento da camada limite noturna. Este crescimento fato noturno já não pode ser explicado somente por fatores micrometeorológicos. O aumento de concentração entre 21:00 e 0:00 pode ser causado pela emissão de partículas biogênicas primárias da moda grossa. A análise da composição elementar dos aerossóis, discutida em detalhe na seção 5.1.3, também indica o acúmulo de partículas biogênicas durante a noite, com enriquecimento de fósforo e potássio. É interessante observar também que a proporção entre a massa da moda grossa e a massa total de partículas aumenta de 40% para 60% durante a noite no nível Solo (Figura 5.1.12), de acordo com as análises gravimétricas de filtros do amostrador AFG. Nos demais níveis esta proporção não se altera entre os períodos diurno e noturno.

Figura 5.1.11: Ciclos diurnos médios de concentração de partículas com 5 µm de diâmetro, medidos pelo OPC simultaneamente nos níveis Solo e Topo. As barras de erro representam a variação estatística dos pontos. Note que a escala de concentração relativa ao nível Topo é 10 vezes menor.

Figura 5.1.12: Fração entre a massa do material particulado grosso (MPG) e a massa total de partículas (PM_{10}) nos períodos diurno e noturno. Os valores foram calculados a partir da análise gravimétrica dos filtros de AFG amostrados nos níveis Solo, Dossel e Topo.

5.1.2 – Distribuição de tamanho de partículas submicrométricas

Com o auxílio de um espectrômetro de tamanho de partículas por mobilidade elétrica (*SMPS – Scanning Mobility Particle Sizer*), foram realizadas medidas de distribuição de tamanho de partículas com diâmetro entre 10 e 350nm, com resolução temporal de 1 minuto. A concentração integrada de partículas com diâmetro entre 30 e 350 nm (isto é, excluindo-se a moda ultrafina) manteve-se entre 300 e 10000 partículas por cm^3 , com média de $1150 \pm 650 cm^{-3}$. Valores semelhantes foram medidos em Balbina (região de floresta primária situada 125 km a nordeste de Manaus) durante a transição entre as estações chuvosa e seca: concentração média de $1080 cm^{-3}$ (Experimento LBA/CLAIRE-2001, *Rissler et al., 2004*); e em Rondônia (Fazenda Nossa Senhora, região de pastagem) durante a estação chuvosa: concentração média de $1280 cm^{-3}$ (Experimento LBA/SMOCC-2002, *Rissler et al., 2006*). A concentração de partículas ultrafinas ($D_p < 30nm$) equivale a aproximadamente 3% da concentração total de partículas medidas a partir das distribuições de tamanho. Porém, este valor está subestimado, já que o limite de detecção do instrumento utilizado coincide, de forma geral, com o diâmetro médio da moda de nucleação (10nm). Sendo assim, não foi possível medir por completo a concentração de partículas na moda de nucleação.

A **Figura 5.1.13** mostra exemplos das distribuições de tamanho medidas ao longo do experimento. As distribuições são bimodais em 87% dos casos, apresentando a moda de Aitken e a moda de acumulação. A moda ultrafina esteve presente em 13% dos casos, se adotarmos o critério estabelecido por *Rissler et al. 2004*: concentrações superiores a 60 cm^{-3} para partículas com diâmetros menores que 30 nm. Fração semelhante (18%) foi observada por *Zhou et al. 2001* em Balbina (AM) durante o experimento LBA/CLAIRE-1998. Em Rondônia, área afetada por queima de biomassa, essa porcentagem atinge até 93% na época seca, segundo *Rissler et al. 2006* (experimento LBA/SMOCC-2002).

Figura 5.1.13: Exemplos de distribuição de tamanho de partículas durante o Experimento LBA/ZF2-2004. a) distribuição bimodal, com as modas de Aitken e de acumulação claramente separadas; b) distribuição com as modas de Aitken e de acumulação sobrepostas; c) distribuição com a moda de nucleação presente. Devido ao limite de detecção do instrumento utilizado (10 nm), não foi possível medir a moda de nucleação por completo.

As modas de Aitken e de acumulação foram parametrizadas por meio do ajuste de curvas lognormais à distribuição média referente a todo o período do experimento. Foram obtidos três parâmetros para cada moda: concentração integrada (N), diâmetro

geométrico médio (D_{pg}) e desvio-padrão geométrico (σ_g), apresentados na **Tabela 5.1.1**. Nota-se que durante o dia predominaram as partículas da moda de acumulação, sendo que a moda de Aitken apresentou um diâmetro geométrico médio 40% inferior àquele ajustado à moda de acumulação. Por outro lado, durante a noite as modas de Aitken e de acumulação tendem a sobrepor-se. A moda de nucleação não pôde ser parametrizada devido ao limite de detecção do instrumento utilizado (10 nm).

Moda	Média			Média Dia (6:00-18:00)			Média Noite (18:00-6:00)		
	N	D_{pg}	σ_g	N	D_{pg}	σ_g	N	D_{pg}	σ_g
Acumulação	500	126	1,82	850	121	2,62	540	127	1,73
Aitken	60	111	1,66	260	74	1,00	710	107	1,65
Nucleação (10< D_p <30nm)	35	-	-	30	-	-	40	-	-

Tabela 5.1.1: Estatística das distribuições de tamanho de partículas submicrométricas. Foram ajustadas duas curvas lognormais às distribuições médias, obtendo os seguintes parâmetros para as modas de acumulação e de Aitken: concentração integrada em cm^{-3} (N), diâmetro geométrico médio em nm (D_{pg}) e desvio-padrão geométrico (σ_g). A moda de nucleação não pode ser parametrizada devido ao limite de detecção do instrumento (10nm).

A **Figura 5.1.14** mostra o ciclo diurno médio da concentração integrada de partículas. A concentração de partículas com $30 < D_p < 350$ nm (excluindo a moda ultrafina) é, em média, 13% mais baixa durante o dia. Evolução semelhante foi observada por *Rissler et al. 2004* em Balbina durante o experimento LBA/CLAIRE-2001. O aumento na concentração de partículas finas durante a noite é coerente com as medidas de espalhamento discutidas na seção anterior. As partículas da moda ultrafina ($10 < D_p < 30$ nm) não apresentaram ciclo diurno definido. Dessa maneira, pode-se afirmar que os fatores micrometeorológicos e de emissão de gases biogênicos precursores de partículas, isto é, processos com ciclos diurnos claramente definidos, não afetaram a população de partículas da moda de nucleação. Entretanto, é importante salientar que a moda de nucleação não foi medida por completo, devido a limitações experimentais.

Figura 5.1.14: Ciclo diurno médio de concentração de partículas finas com diâmetro entre 30 e 350 nm (modas de Aitken e de acumulação) e com diâmetro entre 10 e 30 nm (parte da moda de nucleação). As concentrações foram calculadas a partir da integração de distribuições de tamanho medidas no nível Topo. As barras de erro representam a variação estatística dos pontos.

Dois fenômenos foram observados de forma recorrente nas distribuições de tamanho medidas: a) aumento súbito da concentração de partículas com diâmetro entre 60 e 150 nm no período noturno (observado em 15 dos 34 dias); b) eventos de curta duração (< 1 hora) de acúmulo de partículas com diâmetro da ordem de 30 nm (moda de Aitken) (observados em 12 dos 34 dias). Como exemplo do primeiro fenômeno, a **Figura 5.1.15** mostra a evolução das distribuições de tamanho entre os dias 27 e 28 de agosto de 2004. Este evento particular teve aproximadamente 3 horas de duração, com início às 23:30. Nota-se que o diâmetro geométrico médio das distribuições manteve-se praticamente constante (95-104 nm), afastando a hipótese de crescimento de partículas por condensação. Por outro lado, a concentração total integrada aumentou 60% (2500 - 4000 cm^{-3}) durante o período. Cálculos de trajetória de massas de ar foram analisados em conjunto com observações de focos de queimada na região para identificar possíveis influências de emissões de queimadas. Foi observado que o tipo de evento representado na **Figura 5.1.15** ocorreu tanto em condições de atmosfera limpa quanto em condições de

influência de emissões de queimadas regionais. Nos casos em que as trajetórias das massas de ar apontam influência de emissões antropogênicas, pode-se afirmar que o súbito aumento de concentração de partículas da moda de acumulação foi causado pelo transporte descendente de aerossóis de queimada da troposfera livre para o interior da camada noturna. Entretanto, ainda não são conhecidos os mecanismos que provocariam uma relativa quebra de estabilidade noturna, permitindo a entrada de poluentes na camada noturna estável.

Figura 5.1.15: Evolução das distribuições de tamanho de partículas finas entre os dias 27 e 28 de agosto de 2004, no nível Topo. A escala de cores representa a concentração normalizada pelo intervalo de diâmetro ($df/d\log D_p$), em unidades de $\text{cm}^{-3} \cdot \text{nm}^{-1}$.

O segundo fenômeno está exemplificado na **Figura 5.1.16**, que mostra a evolução das distribuições de tamanho medidas no dia 26 de setembro de 2004. Este evento teve uma duração aproximada de 1 hora, com início em torno das 21:15, e esteve associado a concentrações de *black carbon* relativamente baixas ($<1000 \text{ ng/m}^3$). Enquanto a concentração da moda de acumulação manteve-se praticamente constante em cerca 600 cm^{-3} , a concentração da moda de Aitken sofreu um aumento súbito de 451 para 2090 cm^{-3} . Análises de trajetória de massas de ar indicam que não houve influência de emissões de

queimada durante esse tipo de evento, o que sugere que o aumento de concentração na moda de Aitken seja consequência de emissões naturais da floresta.

Estes dois tipos de fenômenos observados de forma recorrente são responsáveis pela diferença da concentração de partículas com $30 < D_p < 350$ nm entre o dia e noite. Não foi observada nenhuma relação sistemática entre o acúmulo noturno de partículas finas e os fluxos verticais de partículas, COV, CO₂ e fluxos de calor. Ainda não são conhecidos os mecanismos físicos que poderiam explicar as alterações nas distribuições de tamanho observadas durante a noite. Os processos de emissão de partículas primárias e secundárias pela floresta são complexos, e dependem de inúmeros fatores físicos, químicos e biológicos.

Figura 5.1.16: Evolução das distribuições de tamanho de partículas finas no dia 26 de setembro de 2004, no nível Topo. A escala de cores representa a concentração normalizada pelo intervalo de diâmetro ($df/d\log D_p$), em unidades de $\text{cm}^{-3} \cdot \text{nm}^{-1}$.

Não foram observados eventos claros de formação de novas partículas (nucleação) durante o período de amostragem, se for considerado o critério estabelecido por *Buzorius et al. 2001*: mais de 50% do número de partículas concentradas em diâmetros inferiores a 20 nm. Deve-se levar em conta que as partículas produzidas por meio da nucleação homogênea de gases precursores apresentam diâmetros da ordem de 1

a 3 nm (Kulmala *et al.*, 2001), portanto abaixo do limite de detecção do instrumento utilizado. Porém, a ausência de eventos de nucleação é consistente com as observações realizadas em outro sítio remoto próximo a Manaus durante os experimentos LBA/CLAIRE-1998 e LBA/CLAIRE-2001.

5.1.3 – Caracterização química de aerossóis em ambiente de floresta primária: composição elementar

Aerossóis da moda fina (MPF, $D_p < 2,0 \mu\text{m}$) e da moda grossa (MPG, $2,0 < D_p < 10 \mu\text{m}$) foram coletados em filtros *Nuclepore* nos níveis Solo, Dossel e Topo simultaneamente, entre os dias 25 de agosto e 8 de setembro (período de influência de queimadas regionais). Para avaliar a influência do ciclo diurno na composição dos aerossóis, foram realizadas medidas distintas para períodos diurnos (7:00 às 17:00) e noturnos (17:00 às 7:00), de modo que cada conjunto de filtros ficou exposto por dois períodos de 10 a 14 horas. A análise gravimétrica dos filtros forneceu a massa de MPF e MPG. A concentração de BC nas modas fina e grossa foi obtida através do método da refletância (Castanho, 1999), que considera a quantidade de luz absorvida pela amostra de partículas. A análise PIXE possibilitou a caracterização química dos aerossóis, identificando 22 elementos de Mg a Pb. A **Figura 5.1.17** mostra a composição elementar média nos três níveis da torre. Observa-se que os elementos S, K, Zn, Br, Rb e BC apresentam-se majoritariamente na fração fina dos aerossóis, enquanto que Fe, Al, Si, P, Cl, Ca, Ti, Ni, e Pb apresentam maiores concentrações na fração grossa do aerossol. Os elementos P, Cl, Ca, S, K, e Zn estão associados à componente biogênica, enquanto o Al, Si, Ti, Fe, estão associados a partículas do solo (Artaxo *et al.*, 1994, 1998).

Figura 5.1.17: Composição elementar média de material particulado fino (MPF) e de material particulado grosso (MPG), medida nos níveis Solo, Dossel e Topo. Todas as concentrações estão representadas em ng/m^3 , com exceção dos valores de massa total da moda fina e da moda grossa, representados em $\mu\text{g/m}^3$.

A composição química do material particulado pode ser caracterizada por compostos orgânicos, inorgânicos, *black carbon* e água, entre outros. O material inorgânico pode ser estimado a partir de elementos traçadores deste tipo de partícula. As partículas de solo podem ser caracterizadas pela presença dos compostos: Al_2O_3 , SiO_2 , K_2O , CaCO_3 , TiO , Fe_2O_3 e VO (Castanho, 1999, Maenhaut et al., 2002). O sulfato (SO_4^{2-}) está em geral neutralizado pela amônia (NH_4^+) (Seinfeld e Pandis, 1998, Andrade, 1993), sendo que sulfato de amônia é um composto que aparece em grandes quantidades

no aerossol. A partir da massa molar dos compostos, e das concentrações elementares medidas, foram determinadas as porcentagens relativas das partículas de solo e de sulfato. Dessa maneira, a soma das concentrações de partículas de solo, sulfato e *black carbon* explicaram cerca de 30% da massa da fração fina do aerossol, e cerca de 15% da fração grossa. O restante da massa é atribuído principalmente a compostos orgânicos solúveis e insolúveis e a água. Diversos estudos realizados na Amazônia não-perturbada por emissões antropogênicas reportam que as partículas orgânicas solúveis e insolúveis correspondem a cerca de 60-70% da massa da fração fina, e cerca de 70-85% da massa da fração grossa do aerossol (Artaxo *et al.*, 1994, 2002, Decesari *et al.*, 2005, Fuzzi *et al.*, 2006).

A Figura 5.1.18 mostra as porcentagens relativas de *black carbon*, poeira de solo e sulfato, calculadas para os aerossóis da fração fina e da fração grossa amostrados no nível Solo. A massa de BC representa 10% da massa da moda fina, e apenas 1% da massa da moda grossa. Os compostos relacionados a poeira de solo representam 6% da moda fina e 9% da moda grossa. O sulfato na moda fina está associado a aerossóis biogênicos (Artaxo *et al.*, 1994, 2005, Artaxo *et al.*, 1994), e representa uma fração significativa de 16% da massa do MPF. O fósforo e o potássio na moda grossa, importantes nutrientes para o ecossistema (Mahowald *et al.*, 2005), representam 1,4% da massa do MPG. Em relação às fontes de partículas, não foram observadas diferenças significativas entre os níveis Solo, Dossel e Topo.

Figura 5.1.18: Composição química média dos aerossóis da moda fina (a) e da moda grossa (b), medida no nível Solo.

Não foram observadas diferenças significativas entre os níveis Solo, Dossel e Topo no que se refere à composição elementar média de partículas da moda grossa. Na moda grossa, porém, observou-se que a soma da concentração média dos elementos Al, Si, Ca, Ti e Fe, geralmente associados a poeira de solo, é 62% maior nos níveis Topo e Dossel em relação ao nível Solo (**Figura 5.1.19**). Isto ocorre porque a velocidade do vento dentro do dossel da floresta é muito baixa (*Kaimal e Finnigan, 1994*), além do fato de que o solo da floresta é coberto por folhas, de modo que há pouca suspensão de partículas de solo ao nível da superfície. Sendo assim, as partículas de poeira de solo provêm majoritariamente de transporte regional, sendo transportadas verticalmente por deposição desde os níveis Dossel e Topo até a superfície.

Figura 5.1.19: Soma da concentração média dos elementos Al, Si, Ca, Ti e Fe, geralmente associados à poeira de solo, nos níveis Solo, Dossel e Topo.

Observou-se também um gradiente vertical de concentração de fósforo e potássio da moda grossa. O fósforo é o nutriente mais crítico para o desenvolvimento da vegetação na Amazônia, podendo constituir um fator limitante para a produtividade primária da floresta (*Mahowald et al., 2005*). A concentração de fósforo na água de chuva amazônica é baixa (< 2 ppb) (*Lacaux e Artaxo, 2003*). Na fase de aerossol, o fósforo concentra-se majoritariamente na moda grossa, sendo emitido principalmente por processos biogênicos. As **Figuras 5.1.20a e 5.1.20b** mostram, respectivamente, as concentrações médias de fósforo e potássio da moda grossa nos períodos diurno e

noturno, medidas nos níveis Solo (2 m), Dossel (28 m) e Topo (40 m) da torre da ZF2. Observa-se que as concentrações noturnas superam as diurnas, especialmente no nível Solo. No período noturno nota-se um forte gradiente vertical, sendo que as concentrações médias de fósforo e potássio obtidas no nível Solo são, respectivamente, 137% e 67% superiores às obtidas no nível Topo. A **Figura 5.1.21** mostra resultados de medidas realizadas entre abril e maio de 1999 na torre da Reserva Biológica do Jaru (Rondônia). Neste sítio foram observadas concentrações mais elevadas para o fósforo e o potássio na fração grossa do aerossol, também com um forte gradiente vertical ascendente no período noturno (Artaxo *et al.*, 2002). Estas observações sugerem que este é um fenômeno recorrente em áreas de floresta primária na Amazônia.

Figura 5.1.20: Concentrações médias de fósforo (a) e potássio (b) da moda grossa nos períodos diurno e noturno, medidas nos níveis Solo (2 m), Dossel (28 m) e Topo (40 m) na Torre da ZF2 (AM).

Figura 5.1.21: Concentrações médias de fósforo (a) e potássio (b) da moda grossa nos períodos diurno e noturno, medidas nos níveis Solo (2 m), Dossel (28 m) e Topo (52 m) na Torre da Rebio Jaru (RO) em abril e maio de 1999 (Artaxo *et al.*, 2002).

O gradiente de concentração observado sugere que partículas biogênicas contendo fósforo e potássio são emitidas ao nível do solo, sendo então transportadas para os níveis superiores de maneira pouco eficiente, já que as partículas da moda grossa apresentam

maior inércia e a atividade turbulenta durante a noite é baixa. Este comportamento faz com que esses nutrientes sejam reciclados apenas localmente, minimizando a possibilidade de perda (Artaxo *et al.*, 2001). O ciclo do fósforo influencia diversos processos do ecossistema, tais como produtividade primária, fertilidade do solo e decomposição. Sendo assim, a disponibilidade de fósforo pode influenciar as trocas de carbono entre a floresta e a atmosfera (Mahowald *et al.*, 2005).

5.1.4 – Concentração e fluxo de compostos orgânicos voláteis (COV)

A importância da quantificação e especificação de compostos orgânicos voláteis, emitidos em decorrência do metabolismo da floresta, reside na sua influência sobre as concentrações de oxidantes importantes tais como o ozônio (O_3) e o radical hidroxila (OH), e sobre a formação de aerossóis secundários. Foram medidas concentrações de isopreno (C_5H_8), monoterpenos ($C_{10}H_x$), acetona (CH_3COCH_3), acetaldeído (CH_3CHO), metanol (CH_3OH) e acetonitrilo (CH_3CN). Os dois primeiros compostos são emitidos diretamente pela vegetação. Os compostos oxigenados acetona, acetaldeído e metanol são produtos da oxidação de outros COV, e também podem ser decorrentes de emissões antropogênicas (Salisbury *et al.*, 2003). Já o acetonitrilo é emitido por fontes antrópicas, sendo um importante traçador de queima de biomassa (Holzinger *et al.*, 1999).

As espécies mais abundantes emitidas pela vegetação no ecossistema amazônico são o isopreno e os monoterpenos (Kesselmeier *et al.*, 2002). Os processos bioquímicos e biofísicos que governam a emissão desses compostos ainda são compreendidos de forma incompleta, já que variam com a espécie vegetal. As emissões de isopreno e de monoterpenos são conseqüências de processos fotossintéticos e, portanto, dependem da temperatura e da radiação solar (Fan e Zhang, 2004, Rinne *et al.*, 2002). A emissão de monoterpenos também depende de processos biofísicos associados com a quantidade de terpenóides presente nas resinas das folhas, e com a pressão de vapor dos compostos terpenóides.

A Figura 5.1.22 mostra os ciclos diurnos médios de concentração de COV. Tanto o isopreno quanto os monoterpenos apresentam um pico de concentração no início da tarde, atingindo respectivamente 7,8 e 0,29 ppb. Durante a noite cessa a emissão desses compostos pela vegetação, de modo que são observadas concentrações de fundo de 2 ppb

de isopreno e 0,1 ppb de monoterpenos. As concentrações de acetaldeído mantiveram-se abaixo de 1,5 ppb, e não apresentaram um ciclo diurno claramente definido. A concentração de metanol variou entre 1 e 7 ppb. Níveis semelhantes de acetaldeído e metanol foram medidos por *Kesselmeier et al. 2002* na reserva biológica Rebio Jaru (Rondônia) em maio de 1999 (estação chuvosa). A concentração de acetona variou entre 0,6 e 3 ppb, não apresentando um ciclo diurno definido. Níveis semelhantes de acetona foram medidos na estação biológica *La Selva*, na Costa Rica (*Karl et al., 2004*).

Figura 5.1.22: Ciclo diurno médio de concentração de isopreno, monoterpenos, acetaldeído, acetona, metanol e acetoneitrilo. As concentrações foram medidas no nível Topo entre os dias 20 e 27 de setembro de 2004, com exceção do acetoneitrilo, medido entre 23 e 27 de setembro. As barras de erro representam a variação estatística dos pontos.

A **Tabela 5.1.2** mostra uma compilação dos valores de máxima concentração diurna de isopreno e monoterpenos medidos em diversos sítios florestais na Amazônia.

De maneira geral, a máxima concentração diurna de monoterpenos corresponde a cerca de 10% do valor observado para o isopreno. Os valores médios observados durante a estação chuvosa são similares nos sítios estudados, com exceção das medidas realizadas em Tapajós (PA), onde foram observadas concentrações mais baixas. Este fato pode ser atribuído à grande heterogeneidade da Amazônia e à diversidade de espécies vegetais. As medidas realizadas durante a estação seca em Jaru (RO) apresentaram um significativo aumento na concentração de isopreno e monoterpenos, em parte devido às emissões desses compostos pela queima de biomassa (Kesselmeier *et al.*, 2002).

	Máxima concentração diurna de isopreno [ppb]	Máxima concentração diurna de monoterpenos [ppb]
Balbina (AM), abril 1998, estação chuvosa ¹	8,0	0,85
Rebio Jaru (RO), fevereiro 1999, estação chuvosa ²	6,9	1,1
Rebio Jaru (RO), maio 1999, transição chuvosa-seca ³	8,7	0,95
Rebio Jaru (RO), outubro 1999, estação seca ³	29	2,4
FLONA Tapajós (PA), fevereiro 2000, estação chuvosa ²	0,74	0,12
FLONA Tapajós (PA), julho 2000, transição chuvosa-seca ⁴	4,0	0,24
Torre ZF2 (AM), setembro 2004, transição seca-chuvosa	7,8	0,29

Tabela 5.1.2: Compilação dos valores de concentração diurna máxima de isopreno e monoterpenos em diversos sítios florestais na Amazônia. (¹Kesselmeier *et al.*, 2000; ²Greenberg *et al.*, 2004; ³Kesselmeier *et al.*, 2002; ⁴Rinne *et al.*, 2002).

A concentração de acetonitrilo (CH_3CN), traçador de queima de biomassa, foi medida entre os dias 23 e 27 de setembro de 2004, variando entre 0,08 e 1,6 ppb (**Figura 5.1.23a**). A concentração de fundo medida sobre o oceano é de 0,15 ppb (Scheeren *et al.*, 2003). Apesar de apresentar concentrações relativamente altas entre os dias 23 e 25 de setembro, observou-se que nestes dias a série temporal de concentração de acetonitrilo é fracamente correlacionada com a série temporal de *black carbon*, traçador de aerossóis de queimada (**Figura 5.1.23b**). O coeficiente de correlação normalizado supera a taxa de 0,5 ($p=0,01$) somente durante os dias 26 e 27 de setembro. No dia 26, tanto a concentração de acetonitrilo quanto a de *black carbon* manteve-se próxima aos valores de fundo. Já no dia 27, ocorreu um pico em torno das 8:00, indicando que houve influência de queimadas regionais neste horário.

Figura 5.1.23: a) Séries temporais de concentração de dois traçadores de queimada: o acetonitrilo (fase gasosa) e o *black carbon* (fase de aerossol); b) Coeficientes de correlação entre as concentrações dos traçadores de queimada. As correlações são significativas em $p=0,01$.

Uma característica importante de alguns COV é a capacidade de atuar como precursores gasosos no processo de formação de material particulado orgânico. Sabe-se que entre os hidrocarbonetos biogênicos tanto o isopreno quanto os monoterpenos são efetivas fontes de aerossóis secundários (Claeys *et al.*, 2004, Griffin *et al.*, 2003). Entretanto, durante o experimento LBA/ZF2-2004 não foi observado nenhum evento claro de formação de partículas secundárias (nucleação), conforme discutido na seção 5.1.2. Tampouco foram observadas correlações significativas entre a concentração de COV e a concentração de aerossóis da moda fina. Deve-se levar em conta que as novas partículas eventualmente produzidas pela condensação de precursores orgânicos voláteis apresentam um diâmetro da ordem de 1 nm. Essas novas partículas levam de 1 a 5 horas

para atingir o diâmetro de 10 nm (*Kulmala et al., 2001*), limite de detecção dos contadores óticos utilizados.

Para avaliar a importância do tempo de atraso entre a nucleação de uma partícula e sua posterior detecção pelos contadores óticos, foram calculadas funções de correlação entre as séries temporais (com 1134 pontos cada) de concentração de isopreno, monoterpenos, partículas ultrafinas ($10 < D_p < 30 \text{ nm}$) e partículas finas ($30 < D_p < 350 \text{ nm}$). A correlação entre a concentração de COV e a concentração de partículas ultrafinas é fraca, com baixa significância estatística. É importante salientar que apenas parte da moda de nucleação pôde ser medida, conforme discutido na seção 5.1.2. As funções de correlação entre a concentração de partículas finas e a concentração de COV são apresentadas na **Figura 5.1.24**. As correlações são medianas, atingindo coeficientes de 0,40 ($p=0,05$). Interpretando a função de correlação exibida na **Figura 5.1.24a**, pode-se dizer que as partículas eventualmente produzidas pela condensação de isopreno levariam aproximadamente 8 horas para atingir a faixa de tamanho de $30 < D_p < 350 \text{ nm}$. Já a função de correlação entre a concentração de partículas finas e de monoterpenos (**Figura 5.1.24b**) apresenta um máximo correspondente a um tempo de atraso nulo, sugerindo que variações na concentração de monoterpenos refletir-se-iam imediatamente na concentração de partículas finas. Porém, os baixos coeficientes de correlação obtidos indicam que a relação entre as séries temporais de concentração de COV e de partículas não é linear.

De fato, tanto o processo de formação de aerossóis secundários a partir de precursores gasosos quanto o subsequente processo de crescimento de partículas até atingirem diâmetros detectáveis não são lineares, e dependem de inúmeros parâmetros físicos, químicos, biológicos e climáticos. Os padrões de emissão de COV pela vegetação variam conforme a espécie, e, como se sabe, a floresta Amazônica apresenta grande biodiversidade (*Harley et al., 2004*). Além disso, fatores como: temperatura, umidade, disponibilidade de água no solo, disponibilidade de radiação solar, estágio de desenvolvimento e *stress* causado por poluição, por lesões ou por parasitas também afetam as emissões naturais de COV (*Kesselmeier e Staudt, 1999; Carvalho et al., 2005*). Uma vez formada a nova partícula (com diâmetro entre 1 e 3 nm), o seu crescimento, e,

portanto a sua estabilização na fase de partícula, depende da concentração de vapores condensáveis e de partículas pré-existent, entre outros fatores (Kulmala *et al.*, 2001).

A fraca correlação linear entre a concentração de COV precursores de partículas e os eventos de nucleação também foi observada por Buzorius *et al.* 2001 em área de floresta boreal. Até o momento não foi esclarecido o papel dos precursores orgânicos na produção de novas partículas em regiões remotas. Há evidências de que a nucleação ternária de H_2O , NH_3 e H_2SO_4 seja um processo importante em regiões remotas (Korhonen *et al.*, 1999; Kulmala *et al.*, 2000). Na Amazônia, porém, as baixas concentrações de enxofre na atmosfera possivelmente restringem a ocorrência de nucleação ternária.

Figura 5.1.24: Funções de correlação entre as séries temporais de concentração de isopreno, monoterpenos, e partículas finas ($30 < D_p < 350 \text{ nm}$). Os valores de correlação são significativos em $p=0,05$.

Foram calculados fluxos de isopreno e monoterpenos pelo método de covariância dos vórtices turbulentos (*eddy-covariance*). Os fluxos noturnos (0:00-6:00 e 18:00-0:00) são nulos para ambos os compostos. Após o nascer do Sol e início da atividade biogênica associadas com a emissão destes compostos, inicia-se a produção, de modo que os fluxos sofrem um aumento imediato a partir das 7:00, atingindo valores máximos em torno do meio-dia: em média $7,4 \text{ mgC/m}^2/\text{h}$ para o isopreno e $0,82 \text{ mgC/m}^2/\text{h}$ para os monoterpenos (Figura 5.1.25). A título de comparação, a Tabela 5.1.3 mostra valores médios para a máxima emissão diurna de COV em diversos sítios florestais na Amazônia. As taxas de emissão de isopreno variam de $2,2 \text{ mgC/m}^2/\text{h}$ em Tapajós (PA) até $9,8 \text{ mgC/m}^2/\text{h}$ em Jaru (RO). As taxas de emissão de monoterpenos correspondem tipicamente a 10% das emissões de isopreno.

	Máxima emissão diurna de isopreno [$\text{mgC}/\text{m}^2/\text{h}$]	Máxima emissão diurna de monoterpenos [$\text{mgC}/\text{m}^2/\text{h}$]
Balbina (AM), abril 1998, estação chuvosa ¹	5,3	0,35
Rebio Jaru (RO), fevereiro 1999, estação chuvosa ¹	9,8	0,79
FLONA Tapajós (PA), fevereiro 2000, estação chuvosa ¹	2,2	0,27
FLONA Tapajós (PA), julho 2000, transição chuvosa-seca ²	2,4	0,26
Torre ZF2 (AM), setembro 2004, transição seca-chuvosa	7,4	0,82

Tabela 5.1.3: Compilação dos valores de máximos de emissão de isopreno e monoterpenos em diversos sítios florestais na Amazônia (¹Greenberg et al., 2004; ²Rinne et al., 2002).

Figura 5.1.25: Séries temporais de fluxo de isopreno e monoterpenos durante o experimento LBA/ZF2-2004.

Não foram observadas correlações significativas entre os fluxos de isopreno e monoterpenos e a concentração de partículas da moda ultrafina ($10 < D_p < 30 \text{ nm}$) e da moda fina ($30 < D_p < 350 \text{ nm}$). Os coeficientes de correlação normalizados mantiveram-se abaixo de 0,5.

5.1.5 – Fluxo de aerossóis

Nesta seção são apresentadas as medidas de fluxos de partículas com diâmetro entre 10 e 1000 nm calculados para o período entre 19 de setembro e 2 de outubro de 2004. Foram utilizados os seguintes parâmetros e procedimentos, descritos com maior detalhe no capítulo 3.6: tempo de integração de 30 minutos, aplicação de filtro digital recursivo com constante de tempo de 50 segundos, e rotação das coordenadas de referência da direção do vento. Por convenção, fluxos direcionados para cima, caracterizando emissão da floresta para a atmosfera, são definidos como positivos. A velocidade de deposição de aerossóis é definida positiva quando há movimento vertical descendente.

O fluxo médio de número de partículas durante o experimento foi de $0,05 \cdot 10^6 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Este valor foi calculado considerando somente períodos ótimos, caracterizados por: 1) condições instáveis de estratificação (parâmetro de estabilidade $Z/L < 0$); velocidade de atrito (u^*) superior a 0,2 m/s; e direção do vento não-coincidente com aquela que traz a pluma da região urbana de Manaus ($135^\circ - 195^\circ$). É importante salientar que esse valor médio não inclui medidas realizadas durante a noite, já que estas não satisfizeram os critérios de estabilidade requeridos. De acordo com o critério escolhido, 193 pontos foram utilizados para o cálculo da média. A **Figura 5.1.26** mostra o histograma das 193 observações de fluxo de partículas, assim como sua função cumulativa. Os fluxos de menor magnitude foram observados com maior frequência, sendo que 69% dos fluxos foram negativos, caracterizando deposição de partículas finas. Em 5% dos casos os fluxos de emissão (positivos) foram maiores que $1,15 \cdot 10^6 \cdot \text{m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, e em 5 % dos casos os fluxos de deposição (negativos) apresentaram magnitudes maiores que $1,50 \cdot 10^6 \cdot \text{m}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Figura 5.1.26: Função cumulativa (a) e histograma (b) de fluxos de partículas medidos durante o experimento LBA/ZF2-2004. Foram selecionadas 193 observações de fluxo realizadas em condições ótimas, caracterizadas por: 1) condições instáveis de estratificação (parâmetro de estabilidade $Z/L < 0$); velocidade de atrito (u^*) superior a 0,2 m/s; e direção do vento não-coincidente com aquela que traz a pluma da região urbana de Manaus ($135^\circ - 195^\circ$).

Apesar de terem sido observados fluxos positivos e negativos com grande variabilidade, a média aritmética encontra-se próxima de zero, indicando a ausência de fluxo líquido de partículas finas entre a floresta e a atmosfera. A interpretação deste resultado deve levar em conta o fato de que os fluxos foram medidos a partir da concentração integral de partículas com diâmetro entre 10 e 1000 nm. Desse modo, estão excluídas parte das partículas ultrafinas ($3 < D_p < 20 \text{ nm}$) e também as partículas da moda grossa ($D_p > 2,0 \mu\text{m}$). Além disso, podem ocorrer variações de concentração na moda de Aitken e na moda de acumulação que se compensam entre si, mantendo inalterada a concentração integral e, conseqüentemente, o fluxo. Este trabalho é pioneiro no que se refere à quantificação de fluxos de partículas sobre a floresta Amazônica. Assim como quando foram realizadas as primeiras medidas de fluxo de CO_2 por *eddy covariance*, que atualmente possuem procedimentos bem estabelecidos, ainda não foi possível identificar os mecanismos biofísicos que governam a emissão e a deposição de partículas pela floresta. Para melhorar a compreensão acerca desses mecanismos, seria necessária a realização de medidas intensivas de fluxos de partículas na Amazônia.

A título de comparação, o valor médio do fluxo de partículas com $7 < D_p < 1000$ nm, calculado sob considerações semelhantes em área de floresta boreal, foi de $-1,05$, com desvio padrão de $13,88 \cdot 10^6 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ (Buzorius *et al.*, 2001). Esta magnitude de fluxo mais elevada pode ser atribuída aos freqüentes eventos de nucleação de partículas naquele local, decorrentes da grande emissão de terpenos pelas florestas de coníferas e das altas concentrações de enxofre na atmosfera (Kulmala *et al.*, 2001, Buzorius *et al.*, 1998). Em florestas tropicais como a Amazônia, o COV mais emitido pela vegetação é o isopreno, que possui uma baixa eficiência de conversão gás-partícula se comparado aos terpenos. Além disso, as concentrações de enxofre são baixas (cerca de 300 ng/m^3). A combinação desses fatores possivelmente limita os eventos de nucleação na Amazônia, com implicações para o fluxo de partículas.

A **Figura 5.1.27** mostra a série temporal de velocidade de atrito (u^*) e de velocidade de deposição de partículas. A velocidade de atrito, indicativo da atividade turbulenta da atmosfera, atingiu $0,4 \text{ m/s}$ em média no início da tarde. A velocidade de deposição variou entre $-3,0 \text{ mm/s}$ (movimento ascendente) e $4,4 \text{ mm/s}$ (movimento descendente), com média de $-0,03 \pm 0,65 \text{ mm/s}$, aplicando os mesmos critérios utilizados para o cálculo do fluxo médio de partículas.

Figura 5.1.27: Séries temporais de: a) velocidade de atrito (u^*) e b) velocidade de deposição de partículas com diâmetro entre 10 e 1000 nm.

A **Figura 5.1.28** mostra a série temporal de concentração e de fluxo de aerossóis durante o experimento LBA/ZF2-2004. Não há um ciclo diurno definido para o fluxo e a velocidade de deposição de partículas, ao contrário do que ocorre com os fluxos de isopreno e monoterpenos (**Figura 5.1.25**), cuja emissão está diretamente relacionada à radiação solar. Entretanto, predominaram os fluxos positivos (movimento ascendente) durante o dia, e os negativos (movimento descendente) durante a noite.

Figura 5.1.28: Série temporal de concentração e fluxo de partículas com diâmetro entre 10 e 1000 nm. Os fluxos foram calculados utilizando o modelo descrito no capítulo 3.6.

A série de observações experimentais de fluxo é pouco extensa (14 dias), o que dificulta a determinação de comportamentos médios. Dessa maneira, a análise e discussão dessas medidas são realizadas na forma de estudos de caso, ou de comportamentos recorrentes. Serão analisados os seguintes casos: a) aumento de concentração de partículas no início da manhã acompanhado por um fluxo positivo de aerossóis; b) acúmulo de partículas nos níveis Topo e Dossel durante a noite, acompanhado por um fluxo negativo de aerossóis; c) transporte descendente de aerossóis de plumas regionais para a camada de mistura no início da manhã.

5.1.5a) Aumento de concentração de partículas no início da manhã acompanhado por um fluxo positivo de aerossóis

Um fenômeno observado de forma recorrente (11 dos 14 dias) foi o aumento da concentração de partículas no início da manhã (em torno das 7:00, hora local), acompanhado por um fluxo positivo de aerossóis. O pico de concentração de aerossóis neste horário pode ser explicado em parte pelo desenvolvimento da camada de mistura. O início da atividade turbulenta com o nascer do sol causa o rompimento da camada limite

noturna, promovendo a mistura gradual desta camada com a camada residual, remanescente da camada de mistura do dia anterior. Na ausência de transporte de plumas regionais, a camada residual apresenta concentrações de partículas muito mais baixas do que a camada noturna. Medidas realizadas por Nilsson *et al.* 2001b numa floresta de coníferas indicam que a concentração de partículas na camada noturna é de 3 a 5 vezes maior do que a concentração na camada residual. Sendo assim, a mistura dessas duas camadas promove uma diluição, fazendo com que a concentração de partículas diminua após as 8:00. A entrada de ar limpo da camada residual gera um gradiente de concentração de aerossóis, e pode ocorrer de maneira suficientemente rápida para que sejam observados fluxos positivos de partículas no início da manhã.

Figura 5.1.29: Concentração e fluxo de partículas com diâmetro entre 10 e 1000 nm, observados no nível Anemômetro (54 m) no dia 22 de setembro de 2004 (hora local).

Outra explicação possível é a existência de uma fonte de partículas durante a noite. Como a camada noturna é bastante estratificada, não há mistura, e pode ocorrer o acúmulo de partículas próximo ao local de emissão. Com o início da atividade turbulenta na atmosfera nas primeiras horas da manhã, ocorre a movimentação de partículas anteriormente em repouso no interior do dossel. Dessa maneira, as partículas atingem os sensores de medida, provocando o aumento nas concentrações observadas. Para verificar

esta hipótese, seria interessante a realização de medidas de perfil vertical de concentração de partículas em 5 ou 6 níveis da torre. Dessa maneira, poderia ser avaliado em qual nível da floresta ocorrem as emissões de partículas durante a noite.

Figura 5.1.30: Medidas realizadas no dia 22 de setembro de 2004 (hora local). **a)** Coeficiente de espalhamento; **b)** Concentração de *black carbon*; **c)** Concentração de partículas com diâmetro entre 0,3 e 0,7 μm (nível Topo); **d)** Concentração de partículas com diâmetro entre 1 e 5 μm (nível Topo); **e)** Fluxo de CO_2 e velocidade de atrito u^* .

As observações realizadas no dia 22 de setembro de 2004 constituem um exemplo da dinâmica de concentração e fluxo de aerossóis no início da manhã. A **Figura 5.1.29** mostra o aumento de concentração de partículas no início da manhã, acompanhado por um pico de fluxo positivo. Neste dia, os instrumentos localizados no nível Topo apontaram um máximo relativo de concentração de partículas em torno das 7:00, e subsequente decréscimo por diluição após as 15:00 (**Figuras 5.1.30a-b**). Observações de fluxo de CO_2 realizadas pela equipe do Dr. Manzi (INPA – Instituto Nacional de

Pesquisas da Amazônia) indicam um pico de fluxo positivo às 7:00 (**Figura 5.1.30e**). Analogamente ao fluxo de partículas, este não é um indicativo de emissão de CO₂ pela floresta neste horário. Este resultado sugere a existência de uma fonte durante a noite, que provoca um acúmulo de CO₂, que é verticalmente distribuído no início da manhã como consequência do desenvolvimento da camada de mistura turbulenta.

O pico de concentração observado às 2:00 na **Figura 5.1.29** está relacionado a outro tipo de fenômeno, sendo acompanhado por um fluxo negativo e um súbito aumento na concentração de partículas com diâmetro superior a 0,5 μm (**Figura 5.1.30c-d**). Este tipo de evento será discutido na subseção a seguir.

5.1.5b) Aumento da concentração de partículas nos níveis Topo e Dossel durante a noite, acompanhado por um fluxo negativo de aerossóis

Outro fenômeno recorrente no conjunto de observações do experimento LBA/ZF2-2004 foi o súbito aumento de concentração de partículas com diâmetro superior a 0,5 μm nos níveis Topo e Dossel durante a noite, associado a fluxos negativos de partículas finas (observado em 8 dos 14 dias). A **Figura 5.1.31** ilustra um evento desse tipo, mostrando a concentração de partículas medida no dia 23 de setembro nos níveis Dossel e Topo. O contador óptico utilizado (OPC - *Optical Particle Counter*) mede em cinco canais de diâmetro, desde a moda fina até a moda grossa (0,3 – 0,5 – 0,7 – 1,0 – 5,0 μm). Observou-se um pico de concentração de material particulado em torno das 4:00, somente nas faixas de tamanho com diâmetro maior que 0,5 μm . Neste evento em particular, a concentração de partículas com diâmetro da ordem de 0,3 μm sofreu um súbito decréscimo. Nos demais eventos observados a concentração de partículas com $D_p \sim 0,3 \mu\text{m}$ manteve-se constante.

Figura 5.1.31: Concentração numérica de partículas medida em 5 canais com diâmetros médios de $0.3 \mu\text{m}$ (a), $0.5 \mu\text{m}$ (b), $0.7 \mu\text{m}$ (c), $1 \mu\text{m}$ (d) e $5 \mu\text{m}$ (e). A medida foi realizada nos níveis Topo e Dossel ao longo do dia 23 de setembro de 2004 fazendo uso de um contador óptico (OPC) com resolução temporal de 1 minuto.

Esse tipo de evento foi acompanhado por fluxos negativos de partículas com diâmetro entre 10 e 1000nm , como mostra a **Figura 5.1.32**. Outro traço característico é a baixa concentração de *black carbon* (abaixo de 600 ng/m^3) (**Figura 5.1.33b**), afastando a possibilidade de contaminação por plumas regionais.

Figura 5.1.32: Concentração e fluxo de partículas com diâmetro entre 10 e 1000 nm, observados no nível Anemômetro (54 m) no dia 23 de setembro de 2004.

Outros instrumentos de medida registraram alterações significativas na madrugada do dia 23 de setembro nos níveis Topo e Dossel. O coeficiente de espalhamento no nível Dossel, indicativo da concentração de aerossóis com diâmetro em torno de $0,5 \mu\text{m}$, sofre um aumento de fator 3 às 4:00 (**Figura 5.1.33a**), coerente com o pico de concentração registrado pelo OPC no mesmo horário (**Figura 5.1.31b**). O aumento no coeficiente de espalhamento observado no nível Topo é de 30%. No nível Solo as propriedades de aerossóis medidas mantiveram-se constantes em torno das 4:00, o que exclui a existência de uma fonte de partículas próxima à superfície. Um instrumento que mede massa de partículas com diâmetro da ordem de $0,2 \mu\text{m}$ registrou um súbito decréscimo de concentração às 4:00 (**Figura 5.1.33d**), coerente com o observado na **Figura 5.1.31a**. Devido a problemas técnicos, não há medidas de distribuição de tamanho de partículas durante esse evento.

Figura 5.1.33: Medidas realizadas no dia 23 de setembro de 2004: **a)** Coeficiente de espalhamento; **b)** Concentração de *black carbon*; **c)** Fluxo de CO₂ e velocidade de atrito u^* ; **d)** Massa de partículas da moda fina (DATARAM).

Analisando cuidadosamente a **Figura 5.1.31**, nota-se que as concentrações medidas às 4:00 nos níveis Dossel e Topo, separadas por uma distância vertical de 12 m, apresentam diferenças de até 60%. As partículas com diâmetros de 0,7 e 1,0 μm são mais abundantes no Topo, o que sugere a existência de uma fonte acima da copa das árvores. Este resultado é confirmado pelo fluxo negativo medido às 4:00 (**Figura 5.1.32**). É importante salientar que este valor corresponde ao fluxo líquido de partículas com diâmetro entre 10 e 1000 nm, desconsiderando, portanto, o fluxo de partículas da moda grossa e as eventuais compensações entre faixas de tamanho.

Por outro lado, as partículas com diâmetros de 0,5 e 5,0 μm são mais abundantes no nível Dossel em torno das 4:00 (**Figura 5.1.31b** e **5.1.31e**). Este pode ser um indício da produção noturna de partículas biogênicas da moda grossa no interior do dossel. Existem evidências de atividade biológica da floresta neste horário: fluxo positivo de CO₂, indicando emissão pela floresta, e pico na velocidade de atrito u^* , indicando um súbito aumento na atividade turbulenta (**Figura 5.1.33c**).

Duas hipóteses são propostas para explicar esse tipo de evento, observado de forma recorrente em 8 dos 14 dias analisados: 1) Emissão noturna de partículas

biogênicas da moda grossa: a atividade biológica da floresta (evidenciada pelo pico de emissão de CO₂ na **Figura 5.1.33c**) seria responsável pelo estabelecimento de turbulência na atmosfera no período noturno e pelo aumento de concentração de partículas da moda grossa no interior do dossel, com possíveis implicações para a ciclagem de nutrientes no ecossistema; 2) Ativação de núcleos de condensação de nuvens dentro do dossel da floresta: durante a noite, a umidade relativa do ar no interior do dossel atingiria valores próximos ou superiores a 100%, possibilitando a ativação de partículas por condensação, e provocando o pico de concentração observado na moda grossa.

5.1.5c) Transporte descendente de partículas de plumas regionais para a camada de mistura no início da manhã

No dia 27 de setembro foi observado um aumento de fator 2,3 na concentração de partículas da moda fina entre 7:00 e 7:40 da manhã (**Figura 5.1.34**), típico horário de rompimento da camada noturna. Porém, ao contrário do evento discutido na seção 5.1.5a, o fluxo de partículas observado é negativo, indicando o transporte descendente de partículas para a camada de mistura. Cálculos de trajetória mostram que massas de ar influenciadas por queimadas no Estado do Maranhão foram transportadas na altitude de 3000 m (atmosfera livre), atingindo a região da torre da ZF-2 na noite anterior (**Figura 5.1.35**). Ao nascer do Sol, o início da atividade turbulenta promove a mistura entre a camada convectiva em formação e a atmosfera livre, permitindo o transporte descendente de partículas e gases de queimada. De fato, a concentração de *black carbon* subiu rapidamente de 176 para 1626 ng/m³ (**Figura 5.1.36c**), ao mesmo tempo em que a concentração de acetonitrilo, COV traçador de queimadas, aumentou de 200 para 880 ppt (**Figura 5.1.23**). Também foram registrados o aumento de massa de partículas PM₁₀ e o aumento do coeficiente de espalhamento, tanto no nível Topo quanto no nível Solo (**Figuras 5.1.36a-b**). As distribuições de tamanho medidas durante o período (**Figura 5.1.36d**) mostram o acúmulo de partículas com diâmetro médio de 80 nm. Nota-se que as modas de Aitken e de acumulação permanecem sobrepostas.

Figura 5.1.34: Concentração e fluxo de partículas com diâmetro entre 10 e 1000 nm, observados no nível Anemômetro (54 m) no dia 27 de setembro de 2004.

Figura 5.1.35: Focos de queimada detectados pelo sensor MODIS a bordo dos satélites AQUA e TERRA nos dias 25 (a) e 26 (b) de setembro de 2004 (CPTEC – www.cptec.inpe.br); c) Trajetórias de 48 horas calculadas pelo modelo Hysplit (NOAA – www.arl.noaa.gov) para o dia 26 de setembro às 22:00 (2:00 UTC);

Figura 5.1.36: Medidas realizadas no nível Solo e no nível Topo (40 m) no dia 27 de setembro de 2004. **a)** Concentração de massa de partículas PM_{10} , **b)** Coeficiente de espalhamento, **c)** Concentração de *black carbon*, **d)** Distribuição de tamanho de aerossóis submicrométricos entre 6:30 e 8:00 (hora local).

5.2 – Caracterização de aerossóis da baixa troposfera durante a componente aérea do experimento LBA/SMOCC-2002.

A componente aérea do experimento LBA/SMOCC (Large Scale Biosphere-Atmosphere Experiment in Amazonia - SMOke, aerosols, Clouds, rainfall and Climate) foi realizada entre 25 de setembro e 19 de outubro de 2002, cobrindo parte da estação seca e totalizando 31 vôos. Foram realizadas medidas de concentração numérica de aerossóis, distribuição de tamanho, coeficientes de espalhamento, e concentração de núcleos de condensação de nuvens (NCN). Os vôos foram realizados a bordo do avião Bandeirante do INPE, atingindo uma altitude máxima de aproximadamente 4000 m, cobrindo parte da camada de mistura e parte da baixa troposfera. Por vezes, a camada convectiva de nuvens esteve presente. Foram sobrevoadas áreas fortemente impactadas por emissões de queimadas no estado de Rondônia, e também áreas relativamente limpas na Amazônia Ocidental. Todas as observações experimentais apresentadas neste trabalho foram normalizadas para condições de referência de pressão (1013,25 hPa) e temperatura

(293,15 K). As medidas de distribuição de tamanho foram corrigidas de acordo com o procedimento descrito na seção 4.4.8.

5.2.1 – Perfis verticais sobre a Fazenda Nossa Senhora, em Rondônia

Os vôos realizados incluem 20 perfis verticais diurnos (entre 9:00 e 18:00 hora local) sobre a Fazenda Nossa Senhora (FNS, 10°45'S, 62°22'W), sítio de medida em solo do experimento LBA/SMOCC. Foram contabilizados os vôos de trajetória vertical espiral cuja distância média às coordenadas da Fazenda é inferior a 100 km. A comparação entre as medidas realizadas durante vôos de baixa altitude e as medidas realizadas em solo apresentou boa concordância, dentro de 15%.

Na análise dos perfis verticais, foram separadas as observações realizadas no interior da camada de mistura e acima dela. Por vezes a camada convectiva de nuvens esteve presente, mas, por simplicidade, denominaremos “troposfera livre” a camada atmosférica situada acima da camada de mistura. Como referência para a altura média do topo da camada de mistura, foram utilizadas medidas de radio sondagem realizadas na Fazenda pelo grupo do Dr. Gilberto Fisch (IAG/USP). A altura do topo da camada de mistura diurna foi estimada como sendo a altitude em que o aumento da temperatura potencial apresenta um gradiente maior que 2 K/km (*Fisch et al., 2004*). A **Figura 5.2.1** mostra as altitudes médias da camada limite sobre a FNS durante o período de intensa queima de biomassa (18 a 30 de setembro de 2002) e durante o período de transição com menos queima de biomassa (15 a 29 de outubro de 2002). O pico de emissões de queimadas ocorreu geralmente à tarde. Sendo assim, pode-se dizer que os vôos realizados no período da tarde registram, em geral, observações de aerossóis recém-emitidos por queimadas.

Figura 5.2.1: Altitude média do topo da camada de mistura sobre a Fazenda Nossa Senhora durante dois períodos do Experimento LBA/SMOCC-2002: estação seca, com intensa atividade de queima de biomassa (18-30 de setembro) e período de transição, com redução das queimadas (15-29 de outubro) (*Fisch, comunicação pessoal*).

As medidas de coeficiente de espalhamento (σ), concentração numérica de aerossóis com diâmetro entre 10 e 1000 nm (N) e concentração de *black carbon* (BC), registradas durante os perfis verticais sobre a Fazenda, foram compiladas em conjunto, fornecendo uma visão geral da distribuição vertical média de aerossóis sobre uma área fortemente influenciada por queimadas na Amazônia. Mais de 20.000 observações foram distribuídas em intervalos de pressão de 10 hPa, produzindo os perfis verticais médios apresentados nas **Figuras 5.2.2, 5.2.3 e 5.2.4**. Como os perfis foram realizados sob diferentes condições meteorológicas e graus de concentração de partículas, foi observada uma grande variabilidade nas quantidades medidas: as concentrações numéricas variaram entre 450 e 9000 cm^{-3} ; os coeficientes de espalhamento variaram entre 1 e 1300 Mm^{-1} ; a concentração de *black carbon* variou entre 50 e 6350 ng/m^3 .

Figura 5.2.2: Perfil vertical médio da concentração numérica de partículas com diâmetro entre 10 e 1000 nm (N), contabilizando 22137 observações ao longo de 20 vãos realizados sobre a Fazenda Nossa Senhora, em Rondônia. A linha tracejada corresponde à altura média do topo da camada de mistura.

Figura 5.2.3: Perfil vertical médio do coeficiente de espalhamento (σ) a 550 nm, contabilizando 21593 observações ao longo de 20 vãos realizados sobre a Fazenda Nossa Senhora, em Rondônia. A linha tracejada corresponde à altura média do topo da camada de mistura.

Em termos médios, a concentração numérica de aerossóis (N) oscila em torno de um valor constante de 3500 cm^{-3} no interior da camada de mistura (desde a superfície até aproximadamente a altitude de 1200 m). Acima disso, pode-se dizer que N decai linearmente com a altitude na taxa aproximada de 400 partículas por cm^3 a cada 500 m, apesar da grande variação estatística (**Figura 5.2.2**). Por outro lado, o coeficiente de espalhamento (σ) apresenta um comportamento diferente: foi observado um aumento de fator 1,4 desde a superfície até aproximadamente a altura do topo da camada de mistura, seguido por um decréscimo acima do nível de pressão de 2000 m (troposfera livre) (**Figura 5.2.3**).

O perfil vertical médio observado para a concentração de *black carbon* (**Figura 5.2.4**) mostra que os aerossóis de queimada tendem a acumular-se no topo da camada de mistura, com importantes implicações climáticas e ópticas. Essas partículas interagem com a radiação solar, podendo causar a redução da quantidade de luz que atinge a superfície (*Martins et al., 1998*) e o aumento da radiação difusa causado pelo espalhamento de luz (*Procópio et al., 2004*). Essas alterações podem afetar os fluxos turbulentos de calor sensível, calor latente, e emissão de CO_2 pela vegetação. *Yamasoe et al. 2005* reportaram uma redução de até 50% na irradiância média de PAR (radiação fotossinteticamente ativa) no topo do dossel devido à presença de aerossóis de queimada na ReBio Jaru durante o Experimento LBA/SMOCC-2002. O trabalho de *Oliveira et al. (2006)* mostra um aumento de cerca de 20% na assimilação de carbono devido ao aumento da radiação difusa pela presença de aerossóis de queimadas.

Figura 5.2.4: Perfil vertical médio e concentração de *black carbon* (BC), contabilizando 321 observações ao longo de 20 voos realizados sobre a Fazenda Nossa Senhora, em Rondônia. A linha tracejada corresponde à altura média do topo da camada de mistura.

A estrutura vertical e a variabilidade das propriedades físicas dos aerossóis de queimada podem ser analisadas através do cálculo de correlações entre a concentração (N) e o coeficiente de espalhamento de partículas (σ) em diferentes altitudes. Para cada um dos voos realizados, foram calculados ajustes lineares para os conjuntos de medidas de N e σ registrados no interior da camada de mistura, na troposfera livre, e no solo (sítio da Fazenda Nossa Senhora), como mostra o exemplo da **Figura 5.2.5**. A inclinação dos ajustes lineares ($d\sigma/dN$) é um indicativo da eficiência de espalhamento dos aerossóis amostrados (*Chand et al., 2005*).

Figura 5.2.5: Correlação entre o coeficiente de espalhamento a 550 nm (σ) e a concentração numérica de partículas (N) observada no interior da camada de mistura e na troposfera livre. A inclinação do ajuste linear ($d\sigma/dN$) é um indicativo da eficiência de espalhamento. Os valores de R^2 são significativos em $p = 0,01$. As medidas foram realizadas sobre a Fazenda Nossa Senhora durante o voo 6, na manhã do dia 30 de setembro de 2002.

A **Tabela 5.2.1** mostra os coeficientes de correlação (R^2) e as eficiências de espalhamento ($d\sigma/dN$) calculadas para cada perfil vertical realizado sobre a FNS. Todos os coeficientes de correlação calculados foram estatisticamente significativos para $p=0,01$. Analisando a tabela, nota-se que as eficiências de espalhamento calculadas no interior da camada limite (variando entre 0,002 e 0,030 $\text{Mm}^{-1}\text{cm}^{-3}$) são sistematicamente mais baixas do que as calculadas na troposfera livre (variando entre 0,008 e 0,096 $\text{Mm}^{-1}\text{cm}^{-3}$). Esta eficiência de espalhamento relativamente baixa na camada de mistura pode ser explicada pela grande variabilidade na concentração de partículas ultrafinas ($D_p < 30$ nm) nesta camada, cuja contribuição para o espalhamento de luz é desprezível, mas que constituem uma fração considerável do número total de partículas. Durante o transporte da camada de mistura para a troposfera livre, a população de aerossóis possivelmente sofre alterações nas suas propriedades físicas, como por exemplo, o aumento do diâmetro médio das partículas, que será discutido a seguir. O aumento de tamanho faz com que as

partículas se tornem mais opticamente ativas, o que explicaria o aumento da eficiência de espalhamento na troposfera livre em relação à camada de mistura.

Por definição, o coeficiente de correlação linear (R^2) varia entre 0 e 1, e indica o grau de linearidade entre duas variáveis. A **Tabela 5.2.1** mostra que os coeficientes de correlação linear entre N e σ , estatisticamente significativos com $p=0,01$, foram quase sempre maiores na troposfera livre, se comparados aos valores de R^2 calculados na camada de mistura. Assim, na troposfera livre, a relação entre as duas variáveis é mais linear, isto é, uma variação na concentração N reflete-se proporcionalmente no coeficiente de espalhamento medido. Em outras palavras, pode-se dizer que as partículas com diâmetro entre 10 e 1000 nm observadas na troposfera livre foram, em geral, opticamente mais ativas do que as observadas na camada de mistura.

Data		Troposfera livre		Camada de mistura	
(hora local)		$d\sigma/dN$ [$Mm^{-1}cm^{-3}$]	R^2	$d\sigma/dN$ [$Mm^{-1}cm^{-3}$]	R^2
Vôo 5	29/09/02 17:00	0.096	0.94	-	-
Vôo 5	29/09/02 17:10	0.028	0.97	-0.012	0.32
Vôo 6	30/09/02 10:10	0.036	0.77	0.003	0.43
Vôo 7	30/09/02 16:30	0.027	0.95	0.017	0.80
Vôo 8	01/10/02 10:00	0.040	0.92	0.003	0.23
Vôo 10	03/10/02 17:20	0.018	0.19	-	-
Vôo 10	03/10/02 17:43	0.044	0.96	-	-
Vôo 11	04/10/02 10:50	0.034	0.21	-	-
Vôo 16	06/10/02 17:00	0.008	0.69	-	-
Vôo 17	07/10/02 14:50	0.013	0.82	0.006	0.06
Vôo 20	11/10/02 10:12	0.034	0.92	0.002	0.20
Vôo 21	13/10/02 10:00	0.045	0.94	0.006	0.53
Vôo 21	13/10/02 10:35	0.094	0.96	0.022	0.67
Vôo 22	13/10/02 16:50	0.038	0.93	0.027	0.80
Vôo 24	15/10/02 14:50	0.049	0.86	0.014	0.76
Vôo 25	16/10/02 12:14	0.050	0.91	0.010	0.60
Vôo 26	16/10/02 17:12	0.022	0.95	0.007	0.63
Vôo 26	16/10/02 17:28	0.038	0.67	0.008	0.83
Vôo 27	17/10/02 17:00	0.030	0.83	0.016	0.92
Vôo 29	18/10/02 14:00	0.036	0.98	0.020	0.92
Vôo 30	19/10/02 11:35	0.028	0.96	-	-
Solo (FNS)	17/09 a 10/10/02	-	-	0.030	0.30

Tabela 5.2.1: Correlação entre o coeficiente de espalhamento (σ) e a concentração numérica de partículas (N) observados no solo, na camada de mistura e na troposfera livre sobre a Fazenda Nossa Senhora. A inclinação dos ajustes lineares ($d\sigma/dN$) representa a eficiência de espalhamento dos aerossóis amostrados. Os valores de R^2 são significativos para $p = 0.01$.

Os principais processos que alteram as propriedades físicas dos aerossóis no interior de uma nuvem são: coagulação e crescimento higroscópico. Coagulação é o processo pelo qual duas ou mais partículas unem-se para formar uma partícula de diâmetro maior. Esse processo gera um contínuo decréscimo na concentração numérica

de partículas associado a um aumento no diâmetro médio das distribuições. Por outro lado, o crescimento higroscópico, que depende da disponibilidade de vapor de água e da higroscopicidade das partículas, provoca um aumento no tamanho das partículas, mas, em princípio, não altera a concentração numérica. As distribuições de tamanho de aerossóis submicrométricos medidas durante o voo 6 sobre a FNS reforçam a hipótese de coagulação e/ou crescimento ao longo do transporte da camada de mistura para a troposfera livre. A trajetória desse voo foi realizada de forma que o avião permanecesse por aproximadamente 10 minutos em níveis constantes de pressão a 920 hPa (~ 450 m, no interior da camada de mistura) e a 830 hPa (~ 2000 m, na troposfera livre). Assim, foi possível calcular médias das distribuições de tamanho amostradas a cada 2 minutos nas duas altitudes. Observou-se que os aerossóis na troposfera livre são menos abundantes e apresentam maiores diâmetros geométricos médios (D_{pg}), quando comparados aos aerossóis da camada de mistura (**Figura 5.2.6**). Como houve uma redução importante (fator 3,6) na concentração numérica de aerossóis na troposfera livre, pode-se dizer que o processo dominante neste caso foi a coagulação. A umidade relativa manteve-se baixa (< 60%) em quase todos os voos, sinalizando uma baixa disponibilidade de vapor de água para o crescimento de partículas por condensação. Medidas realizadas em solo durante o período de queimadas intensivas (11/set a 8/out/02) mostram que a população de aerossóis é majoritariamente formada por partículas quase hidrofóbicas, com fator de crescimento entre 1,060 e 1,102 (Rissler *et al.*, 2006). Esses fatores podem explicar a predominância da coagulação sobre o crescimento higroscópico no processamento de aerossóis transportados da camada limite para a troposfera livre.

Figura 5.2.6: Distribuições médias de tamanho de partículas submicrométricas amostradas na camada de mistura e na troposfera livre sobre a Fazenda Nossa Senhora durante o vôo 6. Os aerossóis na camada de mistura são menores e mais abundantes em comparação aos aerossóis da troposfera livre.

A **Figura 5.2.7** mostra a curva de eficiência de ativação de núcleos de condensação de nuvens (*NCN*) registrada durante o vôo 6. O eixo y representa a porcentagem de partículas ativadas (*NCN*) em relação ao número total de partículas (*N*); o eixo x corresponde à saturação de vapor de água no ambiente com umidade relativa acima de 100%. Este tipo de medida apresenta baixa resolução temporal: o instrumento leva cerca de 7 minutos para fazer a varredura completa de supersaturação, desde 0,1% até 1,73%. Além disso, a cada nível de supersaturação uma nova amostra de aerossóis foi coletada, de modo que cada curva de eficiência de ativação de *NCN* não corresponde a uma única população de aerossóis. Apesar dessas ressalvas, as medidas de concentração de *NCN* realizadas durante o vôo 6 indicam que as partículas da troposfera livre apresentam maior eficiência de ativação em comparação às partículas da camada de mistura. À supersaturação de 0,1%, taxa de umidade relativa comumente observada na atmosfera em condições naturais, 14% das partículas da troposfera livre foi ativada. Já na camada de mistura, apenas cerca de 5% das partículas foram ativadas à mesma supersaturação. Pode-se dizer que a ativação de *NCN* foi favorecida pela presença de partículas maiores na troposfera livre. Estudos recentes indicam que a habilidade de uma partícula atuar como *NCN* é determinada mais pelo seu tamanho do que pela sua

composição química, sendo que variações na distribuição de tamanho explicam de 84 a 96% das variações na concentração de *NCN* (Pauliquevis, 2005; Dusek et al., 2006).

Figura 5.2.7: Medidas de eficiência de ativação de núcleos de condensação de nuvens (*NCN*) observadas na camada de mistura e na troposfera livre sobre a Fazenda Nossa Senhora durante o vôo 6. O eixo y indica a razão entre a concentração de *NCN* e a concentração total de partículas (*N*); o eixo x corresponde à saturação de vapor de água acima da umidade relativa de 100%.

De maneira geral, pode-se dizer que o processo de envelhecimento de partículas de queimada desempenha um papel fundamental na definição das propriedades físicas de uma população de aerossóis. O aumento da eficiência de espalhamento e de ativação de *NCN* decorrente do processamento por coagulação e/ou condensação influencia o balanço radiativo e os mecanismos de formação de nuvens, afetando o clima através dos efeitos direto e indireto dos aerossóis.

5.3 – Variabilidade de propriedades físicas de aerossóis na Amazônia

Nesta seção será analisada a variabilidade espacial das seguintes propriedades físicas de aerossóis: coeficiente de espalhamento a 550 nm (σ); concentração numérica de partículas com diâmetro entre 10 e 1000 nm ($N_{10-1000}$); distribuição de tamanho de

partículas com diâmetro entre 10 e 350 nm (N_{10-350} e D_{pg}); e, quando disponível, concentração de núcleos de condensação de nuvens (NCN). Para isso, serão utilizadas observações coletadas em solo durante o experimento LBA/ZF2-2004 (Reserva Biológica do Cuieiras – ZF2); observações coletadas durante um perfil vertical realizado sobre a torre da ZF2 durante o Experimento CAPOS-2004; e observações coletadas durante a componente aérea do experimento LBA/SMOCC-2002 (sobre regiões de pastagem e de floresta em Rondônia, Amazonas e Mato Grosso) (**Figura 5.3.1**). A **Tabela 5.3.1** mostra a relação das localidades analisadas e respectivas condições de amostragem.

Figura 5.3.1: Localização dos sítios de amostragem analisados na Amazônia.

Local	Período	Superfície	Condições de amostragem
Reserva do Cuieiras - Torre ZF2 (AM)	27-ago-04 a 01-out-04	Floresta pouco impactada	Torre, nível Topo (40m); Perfil vertical com níveis de altitude constante a 300, 500, 1000, 1200 e 2000m.
Reserva Biológica do Jaru (RO)	04-out-02, das 10:27 às 11:08 hora local.	Floresta impactada	Voo 11, perfil vertical com níveis de altitude constante a 400m, 1380m e 3020m.
Área Indígena do Vale do Javari (AM)	05-out-02, das 16:00 às 16:20 hora local.	Floresta pouco impactada	Voo 14, perfil vertical ascendente desde 470 até 4000m.
SO de Alta Floresta (MT)	01-out-02, das 12:20 às 12:40 hora local.	Pastagem impactada (queimada recente)	Voo 8, perfil vertical ascendente e descendente desde 640 até 3020m.
Cacoal (RO)	30-set-02, das 11:05 às 11:30 hora local.	Pastagem impactada	Voo 6, perfil vertical descendente desde 500 até 4200m.

Tabela 5.3.1: Relação das localidades analisadas na Amazônia e condições de amostragem de propriedades físicas de aerossóis.

Local	Condição de amostragem	σ [1/Mm]	N_{10-350} [cm ⁻³]	D_{pg} [nm]	$d\sigma/dN$ [Mm ⁻¹ cm ³]	R^2
Reserva do Cuieiras – Torre ZF2	Camada limite – Período limpo	29	1180	106	0,013	0,45
	Camada limite – Transporte de fumaça em larga escala	115	2460	113	0,069	0,93
Vale do Javari	Camada limite	26	1460	142	0,007	0,22
	Troposfera livre	17	1400	98	0,120	0,55
ReBio Jarú	Camada limite	51	4700	126	-	-
	Troposfera livre	50	3380	146	0,052	0,50
Alta Floresta	Camada limite	120	31100	109	0,017	0,62
	Troposfera livre	13	3680	107	0,016	0,72
Cacoal	Camada limite	67	2030	74	0,006	0,65
	Troposfera livre	17	560	111	0,037	0,75

Tabela 5.3.2: Valores médios de propriedades físicas de aerossóis amostradas em cinco sítios na Amazônia: coeficiente de espalhamento a 550 nm (σ); concentração numérica de partículas com diâmetro entre 10 e 350 nm (N_{10-350}) a partir da integração de distribuições de tamanho; diâmetro geométrico médio da distribuição de tamanho (D_{pg}); eficiência de espalhamento por número de partículas ($d\sigma/dN$); índice de qualidade do ajuste linear entre $N_{10-1000}$ e σ (R^2), significativo em $p=0,01$.

Foram calculados valores médios de propriedades de aerossóis em todas as localidades, separando, no caso de medidas aéreas, observações realizadas no interior da camada limite e na troposfera livre. A concentração numérica de partículas variou desde valores de fundo (500 – 1500 cm⁻³) até valores característicos de poluição intensa (~35000 cm⁻³), como mostra a **Tabela 5.3.2**. Os valores médios dos coeficientes de espalhamento variaram entre 13 e 120 Mm⁻¹. Nos sítios impactados por queimadas, observou-se um forte gradiente no número de partículas e no coeficiente de espalhamento na camada limite em relação à troposfera livre. Na região de Alta Floresta, onde foram amostrados aerossóis recém-emitted por queimadas locais, a média da concentração de partículas observada na camada limite foi 9 vezes maior do que a observada na troposfera livre. Por outro lado, o perfil realizado sobre o Vale do Javari (região de floresta pouco impactada por queimadas) mostra que houve pouca diferença entre as concentrações e os coeficientes de espalhamento medidos na camada limite e na troposfera livre. Num ambiente natural livre de emissões antropogênicas, é de se esperar que as emissões naturais de partículas pela biosfera ocorram de maneira equilibrada e gradual, sem a presença de fortes gradientes de concentração. Assim, em regiões preservadas, as emissões naturais de partículas biogênicas não provocam alterações profundas na composição da atmosfera em um curto período de tempo, ao contrário do que ocorre em

regiões impactadas por emissões de queimadas. As observações experimentais coletadas nas cinco localidades estudadas serão apresentadas detalhadamente a seguir.

Em ordem de importância, as características da população de aerossóis que influenciam diretamente a medida do coeficiente de espalhamento são: concentração, tamanho, composição química e estado de mistura (interno ou externo) das partículas (Liou, 2002). A concentração de partículas é positivamente correlacionada com o coeficiente de espalhamento, isto é, quanto mais partículas, maior a quantidade de luz espalhada. O espalhamento de radiação por aerossóis é mais eficiente quando o tamanho da partícula e o comprimento de onda incidente são da mesma ordem. As propriedades de espalhamento das partículas também dependem da sua composição química, isto é, da concentração de materiais não absorventes de luz, e do seu estado de mistura. Os aerossóis da queima de biomassa possuem altas concentrações de *black carbon*, material absorvedor de luz. Apesar disso, o espalhamento da radiação solar é predominante nestas partículas, como mostrou o trabalho de Procópio (2004).

Figura 5.3.2: Perfis verticais de coeficiente de espalhamento óptico observados em diversas localidades na Amazônia.

A **Figura 5.3.2** mostra os perfis verticais de espalhamento medidos nas cinco localidades estudadas. Os maiores coeficientes de espalhamento foram observados durante o voo realizado sobre um sítio de pastagem próximo a Alta Floresta, onde foram coletados aerossóis de queimada recém emitidos. Neste local, a concentração média de partículas atingiu 31.100 cm^{-3} na camada de mistura, caindo exponencialmente na

troposfera livre para o valor médio de 3.680 cm^{-3} . Conforme o esperado, o coeficiente de espalhamento médio também diminuiu drasticamente na troposfera livre, de 120 para 13 Mm^{-1} . A **Figura 5.3.3** mostra os ajustes lineares calculados para os conjuntos de medidas de N e σ sobre a região de Alta Floresta, assim como a eficiência de espalhamento $d\sigma/dN$. Apesar de que os coeficientes de espalhamento medidos na camada limite superaram em até 9 vezes os observados na troposfera livre, observou-se que a eficiência de espalhamento permaneceu constante nas duas camadas: $0,016 \text{ cm}^3 \text{ Mm}^{-1}$ na troposfera livre e $0,017 \text{ cm}^3 \text{ Mm}^{-1}$ na camada de mistura. Medidas de distribuição de tamanho (**Figura 5.3.4**) mostraram que também não houve variação no diâmetro geométrico médio das partículas (D_{pg}). Entretanto, houve uma forte diminuição na concentração de partículas na troposfera livre, sem que a forma da distribuição fosse significativamente alterada. A constância dessas duas importantes propriedades físicas de uma população de aerossóis (eficiência de espalhamento e diâmetro geométrico médio) entre as duas camadas atmosféricas pode ser explicada pelo fato de que as partículas amostradas durante o voo sobre Alta Floresta haviam sido recém emitidas por queimadas. Sendo assim, não houve tempo hábil para o processamento dessas partículas durante o transporte da camada limite para a troposfera livre, ficando, assim, inalteradas algumas de suas propriedades físicas.

Figura 5.3.3: Correlação entre as séries temporais de espalhamento a 550 nm (σ) e concentração de partículas (N) registradas na camada limite e na troposfera livre sobre a região de Alta Floresta. Os valores de R^2 são significativos em $p = 0,01$.

Figura 5.3.4: Média das distribuições de tamanho observadas em área de pastagem próxima a Alta Floresta (MT), no interior da camada limite e na troposfera livre.

A região de Cacoal (RO) é dominada por pastagens, sendo influenciada por emissões de queimadas locais e regionais. Durante o perfil vertical realizado sobre a região não houve ocorrência de queimadas locais. Dessa maneira, pode-se dizer que os aerossóis amostrados nesse voo são em parte constituídos por partículas de fumaça “envelhecidas”. Em Cacoal também foi observado um gradiente vertical de concentração e de espalhamento entre a camada de mistura e a troposfera livre (**Figura 5.3.2 e Tabela 5.3.2**), porém de menor intensidade, se comparado ao gradiente observado em Alta Floresta. Este fato pode ser explicado pela ausência de fontes emissoras de partículas de queimadas no horário em que foi realizado o voo. A **Figura 5.3.5** mostra as eficiências de espalhamento ($d\sigma/dN$) calculadas para as observações realizadas sobre Cacoal. Nota-se que houve um aumento de fator 6 na eficiência de espalhamento das partículas da troposfera livre em comparação com as partículas da camada de mistura. A eficiência $d\sigma/dN$ é função do tamanho e da concentração de materiais não-absorventes da partícula. Sendo assim, o aumento da eficiência de espalhamento na troposfera livre pode ter sido causado pelo processamento dos aerossóis durante o transporte vertical desde a superfície.

Figura 5.3.5: Correlação entre as séries temporais de espalhamento (σ) e concentração de partículas (N) registradas na camada de mistura e na troposfera livre sobre Cacoal (RO). Os valores de R^2 são significativos em $p = 0,01$.

Analisando as medidas de distribuição de tamanho de partículas amostradas sobre a região de Cacoal (**Figura 5.3.6**), nota-se a concentração de partículas diminuiu de um fator 4 da camada de mistura para a troposfera livre. Além disso, houve alteração na forma da distribuição de tamanho, sendo que o diâmetro geométrico médio (D_{pg}) deslocou-se de 74 nm para 111 nm na troposfera livre, representando um aumento de 33%. O crescimento no diâmetro das partículas pode ter sido causado por absorção de vapor de água ou por coagulação, processos comumente observados no interior de nuvens. O aumento do tamanho das partículas refletiu-se no aumento da eficiência de espalhamento observado na figura anterior, isto é, tornou-as mais opticamente ativas. Além disso, medidas de concentração de NCN mostraram que o aumento no tamanho das partículas também favoreceu a ativação de gotículas de nuvens. A eficiência de ativação de NCN é determinada principalmente pelo tamanho da partícula (*Dusek et al., 2006*). Como mostra a **Figura 5.3.7**, no nível de supersaturação de 0,6%, 25% das partículas da troposfera livre foram ativadas, enquanto que na camada de mistura essa razão caiu para 3%. Dessa maneira, pode-se dizer que o processo de envelhecimento de aerossóis de queimadas, possivelmente ocorrido no interior de nuvens, provocou um aumento no

tamanho das partículas, influenciando eficiências de espalhamento de radiação de ativação de gotículas de nuvens.

Figura 5.3.6: Média das distribuições de tamanho observadas em área de pastagem em Cacoal (RO) no interior da camada limite e na troposfera livre.

Figura 5.3.7: Medidas de eficiência de ativação de núcleos de condensação de nuvens (NCN) em função da supersaturação na camada de mistura e na troposfera livre sobre Cacoal (RO).

Os perfis verticais realizados sobre sítios de floresta apresentaram valores de espalhamento mais baixos em comparação aos sítios de pastagem. Entretanto, na **Figura 5.3.2** pode-se observar que o sítio de Jarú apresentou um comportamento diferente em relação aos outros sítios florestais. Apesar de ser um sítio de floresta, a ReBio Jarú situa-

se numa região dominada em seu entorno por pastagens, sofrendo forte influência de queimadas regionais durante a estação seca. Por esse motivo, a concentração média observada na camada de mistura atingiu valores relativamente altos, cerca de 4700 cm^{-3} . O coeficiente de espalhamento assumiu valores medianos (51 Mm^{-1}), se comparados aos valores observados durante um evento de queimada próximo a Alta Floresta (120 Mm^{-1}). Por um lado, o sítio de Jaru assemelha-se aos sítios de pastagem no que diz respeito à concentração e ao espalhamento de partículas. Por outro lado, o perfil vertical de espalhamento medido sobre Jaru (**Figura 5.3.2**) mostra que o gradiente entre a camada de mistura e a troposfera livre não é tão intenso quanto o gradiente observado nos sítios de pastagem. Sendo assim, o sítio de Jaru pode ser considerado uma espécie de transição entre os sítios de pastagem e os sítios de floresta preservada.

Medidas de distribuição de tamanho sobre Jaru mostraram que os aerossóis da troposfera livre são, em média, 28% menos abundantes e 14% maiores em diâmetro do que os observados na camada limite (**Figura 5.3.8**). Entretanto, o aumento do diâmetro geométrico médio, de 126 nm na camada de mistura para 146 nm na troposfera livre, não se refletiu nas medidas de concentração de *NCN*. A **Figura 5.3.9** mostra que não houve alteração significativa na eficiência de ativação de *NCN* observada na camada de mistura e na troposfera livre. Como já foi discutido anteriormente, o processo de ativação de gotículas de nuvens depende principalmente do diâmetro da partícula seca, mas depende também da sua composição química. Como não houve aumento na eficiência de ativação de *NCN* apesar do aumento do diâmetro das partículas, é provável que os aerossóis amostrados na troposfera livre sobre Jaru apresentem uma composição química diferente daqueles amostrados na camada de mistura. No atual estado-da-arte, ainda não existem técnicas de medida que permitam determinar a composição química de aerossóis com a alta resolução temporal requerida por experimentos a bordo de aeronaves. Essa hipótese sugere que os aerossóis amostrados na troposfera livre sobre Jaru não resultaram do transporte vertical desde a superfície. Essa hipótese pode ser reforçada pelo fato de que perfil vertical sobre Jaru foi realizado no período na manhã (10:30 hora local), quando a atividade turbulenta da atmosfera ainda não estava totalmente estabelecida, diminuindo possivelmente o transporte de massas de ar entre a camada de mistura e a troposfera livre.

Figura 5.3.8: Média das distribuições de tamanho observadas sobre a Reserva Biológica do Jarú (RO) no interior da camada limite e na troposfera livre.

Figura 5.3.9: Medidas de eficiência de ativação de NCN em função da supersaturação observadas na camada de mistura e na troposfera livre sobre a Reserva Biológica do Jarú (RO).

Nos dois outros sítios de floresta, Vale do Javari e Reserva do Cuieiras (ZF2), foram observados valores médios compatíveis de concentração e de espalhamento de partículas, como mostrou a **Tabela 5.3.2**. A concentração média na camada de mistura sobre Javari foi de 1460 cm^{-3} , enquanto que na torre da ZF2 a concentração média no período entre 27/08/2004 e 01/10/2004 foi de 1180 cm^{-3} . Como ambos são sítios de floresta primária com pouca influência de queimadas regionais, pode-se dizer que estes são valores de fundo de concentração de partículas. A **Figura 5.3.10** mostra as médias das distribuições de tamanho observadas sobre o Vale do Javari. Nota-se que não houve variação significativa da concentração de partículas com diâmetro entre 10 e 350 nm (N_{10-350}) entre a camada de mistura e a troposfera livre, ao contrário do que foi observado sobre sítios com influências de queimadas. Isto ocorre porque, no caso do voo sobre o Vale do Javari, não há fontes na superfície intensas o suficiente para que fossem observados fortes gradientes verticais de concentração de partículas. O diâmetro geométrico médio (D_{pg}) das distribuições de tamanho medidas na troposfera livre é cerca de 30% menor do que o observado na camada de mistura, ao contrário do que foi observado nos demais sítios estudados. Esta é uma evidência de que os aerossóis amostrados nas duas camadas correspondem a populações de aerossóis diferentes, com distintas propriedades físicas. Em outras palavras, pode-se dizer que durante o voo sobre Javari houve pouca mistura entre as massas de ar da camada limite e da troposfera livre. Devido a problemas técnicos com o instrumento, não houve medida de concentração de NCN durante o voo sobre Javari, de modo que não pode ser avaliada a influência da variação do tamanho das partículas sobre a eficiência de ativação de gotículas de nuvens.

Figura 5.3.10: Média das distribuições de tamanho observadas sobre a área indígena do Vale do Javari, no interior da camada limite e na troposfera livre.

Apesar de ser um sítio de floresta pouco impactado por emissões antropogênicas, entre os dias 12 e 15 de setembro de 2004 a Reserva do Cuieiras sofreu forte influência de aerossóis de queimada transportados em larga escala. Conforme discutido na seção 5.1, os focos de queimada detectados nesse período localizam-se a leste da torre da ZF2, principalmente nos Estados do Pará, Mato Grosso e Tocantins (**Figura 5.1.3**). A média da concentração de partículas na superfície subiu de 1180 cm^{-3} no período limpo para 2460 cm^{-3} , correspondendo a um aumento de fator 2. O coeficiente de espalhamento subiu de 29 para 115 Mm^{-1} (**Tabela 5.3.2**). Os valores de concentração observados na torre da ZF2 durante o período em que ocorreu transporte de fumaça em larga escala foram comparáveis aos observados na camada de mistura sobre Cacoal. A **Figura 5.3.11** mostra as médias das distribuições de tamanho observadas durante o período limpo e durante o período de transporte de fumaça em larga escala na torre da ZF2. Nota-se que a distribuição de tamanho da população de aerossóis influenciada por emissões de queimadas é bimodal, isto é, apresenta as modas de Aitken e de acumulação separadas. Entretanto, isto não causou uma alteração significativa no diâmetro geométrico médio das distribuições.

Figura 5.3.11: Média das distribuições de tamanho observadas na Torre da ZF2, nível Topo (40m). O período limpo compreende as observações realizadas entre 18 de setembro e 02 de outubro de 2004. O período de transporte de fumaça em larga escala ocorreu entre os dias 12 e 15 de setembro de 2004.

Apesar de não haver alterações significativas no tamanho das partículas, foi observado um aumento de fator 5 na eficiência de espalhamento durante o período de transporte de fumaça em larga escala na torre da ZF2 (**Figura 5.3.12**). Os aerossóis amostrados durante esse período correspondem a partículas de fumaça processadas (ou “envelhecidas”), já que estas levaram dias para atingir os sensores de medida da torre. Ao longo deste transporte, as partículas de fumaça emitidas a centenas de quilômetros de distância foram possivelmente processadas por condensação e coagulação, de modo que a composição química e o estado de mistura iniciais foram alterados. Essas alterações nas propriedades físicas dos aerossóis de fumaça podem ter sido responsáveis pelo favorecimento do espalhamento de radiação observado.

Figura 5.3.12: Eficiência de espalhamento por número de partícula ($d\sigma/dN$) observada na Torre da ZF2, nível Topo (40m). O período limpo corresponde aos dias compreendidos entre 18 de setembro e 01 de outubro de 2004, quando não houve influência de emissões de queimadas regionais. O período de transporte de fumaça em larga escala ocorreu entre 12 e 15 de setembro de 2004. Os valores calculados para R^2 são significativos em $p = 0,01$.

Os resultados apresentados neste trabalho mostraram que as partículas de aerossol sofrem importantes transformações nas suas características físicas desde a sua emissão na superfície, por fontes naturais ou antropogênicas, até atingirem a troposfera livre. Os principais processos de transformação que ocorrem na atmosfera e no interior de nuvens são: a condensação (ou crescimento higroscópico) e a coagulação. Os resultados apresentados mostraram que esses processos atmosféricos podem alterar o diâmetro geométrico médio, a eficiência de espalhamento e a eficiência de ativação de gotículas de nuvens. Por sua vez, essas alterações podem influenciar as propriedades radiativas da atmosfera.

Este trabalho mostrou que as partículas de queimada “envelhecidas” apresentam uma eficiência de espalhamento relativamente alta, quando comparadas às partículas recém-emitidas. Em alguns casos, estas partículas de fumaça processadas foram mais eficientes no espalhamento de luz do que as partículas finas naturais da floresta. Os resultados mostraram que o processamento das partículas de fumaça também favorece a ativação de núcleos de condensação de nuvens, que depende fortemente do tamanho das partículas. Quanto às fontes naturais de partículas, ainda não foi possível compreender os

mecanismos físicos químicos e biológicos que governam a emissão e deposição de partículas. Foram medidos fluxos intensos tanto de emissão quanto de deposição de partículas, sendo que a troca líquida de partículas entre a floresta e a atmosfera em condições ótimas de estabilidade atmosférica foi próxima de zero. Os eventos de emissão noturna de partículas foram associados a outras observações de propriedades físicas de partículas que poderiam caracterizar emissão biogênica pela floresta. Entretanto, mais estudos experimentais são necessários para identificar os principais processos envolvidos.

6 - CONCLUSÕES

Neste trabalho foram estudados o transporte turbulento e a distribuição vertical de partículas de aerossóis desde a superfície até a baixa troposfera, tanto em regiões de floresta preservada quanto em regiões sujeitas a emissão de queimadas na Amazônia. Pela primeira vez numa região de floresta tropical, foram realizadas medidas de fluxo de partículas paralelamente a medidas de fluxo de compostos orgânicos voláteis (COV). As medidas diretas de fluxo entre o dossel da floresta e a camada limite foram realizadas através do método da covariância dos vórtices turbulentos (*eddy covariance*), sendo desenvolvido um modelo numérico específico para o cálculo de fluxo de partículas finas na Amazônia, contendo as adaptações e correções necessárias. Medidas de propriedades físicas de partículas a bordo de uma aeronave permitiram analisar a distribuição vertical dos aerossóis na baixa troposfera sobre regiões de floresta e de pastagem.

Os fluxos de partículas observados apresentaram grande variabilidade, com valores desde -6,5 (deposição) até +6,3 (emissão) 10^6 partículas $m^{-2} s^{-1}$. Apesar de não apresentarem um ciclo diurno bem definido, predominaram os fluxos positivos durante o dia e os negativos durante a noite. Fatores micrometeorológicos e biológicos foram associados aos padrões de variação de fluxo de partículas observados, mas os mecanismos que controlam esta variação permanecem desconhecidos. O fluxo médio, considerando apenas as observações realizadas em condições ótimas de estabilidade atmosférica, foi próximo de zero, indicando a ausência de fluxo líquido de partículas finas entre a floresta e a atmosfera.

Os mecanismos biofísicos que governam a emissão e a deposição de partículas pelo dossel da floresta ainda não são compreendidos. Entretanto, foram observados alguns eventos que devem ser estudados com maior detalhe em experimentos futuros. Um desses eventos consiste no forte gradiente de fósforo e potássio na fração grossa do aerossol observado durante a noite, com concentrações decrescentes desde o solo até o topo do dossel. O ciclo do fósforo influencia diversos processos do ecossistema, tais como produtividade primária, fertilidade do solo, decomposição e trocas de carbono entre a floresta e a atmosfera (*Mahowald et al., 2005*). Foram observados também eventos de súbito aumento de concentração de partículas com diâmetro entre 60 e 150 nm durante a

noite, associados a fluxos negativos de partículas e baixas concentrações de *black carbon*. Esses eventos podem estar relacionados a emissões noturnas de partículas biogênicas.

Os fluxos dos COV isopreno e monoterpenos apresentaram máximos diurnos de emissão em torno do meio-dia, respectivamente 7,4 e 0,82 mgC/m²/h, valores compatíveis com outras observações realizadas em regiões de floresta preservada na Amazônia. Sabe-se que estes compostos podem atuar como precursores gasosos no processo de formação de novas partículas (nucleação) (Claeys *et al.*, 2004, Griffin *et al.*, 2003). Entretanto, não foram observadas correlações lineares significativas entre as séries temporais de concentração de partículas e de precursores orgânicos na fase gasosa (COV). O processo de formação de aerossóis secundários a partir de COV depende de inúmeros parâmetros físicos, químicos, biológicos e climáticos, dificultando a observação de uma relação direta entre a concentração de partículas e de COV. Apesar das taxas de emissão de COV em florestas serem relativamente altas, até o momento não foi esclarecido o papel dos precursores orgânicos na produção de novas partículas, nem em regiões de floresta boreal (Buzorius *et al.*, 2001), nem na região de floresta tropical estudada neste trabalho. Outro processo de nucleação importante em regiões remotas seria a nucleação ternária de H₂O, NH₃ e H₂SO₄. Entretanto, as baixas concentrações de enxofre na atmosfera da Amazônia possivelmente restringem a ocorrência de nucleação ternária na região.

Medidas de distribuição de tamanho de aerossóis também não apontaram evidências claras de nucleação de novas partículas. A ausência de eventos de nucleação é consistente com as observações realizadas em outro sítio remoto próximo a Manaus durante os experimentos LBA/CLAIRE-1998 e 2001. Estes resultados sugerem que a formação de novas partículas a partir de precursores gasosos não é um processo comum na região de floresta tropical estudada, ao contrário do que ocorre em regiões de floresta boreal (Kulmala *et al.*, 2000). Esses dois tipos de floresta, tropical e boreal, apresentam características fisiológicas e climáticas totalmente distintas, sendo que em florestas boreais são observadas concentrações de monoterpenos e de enxofre cerca de dez vezes maiores do que as observadas na Amazônia. Estas diferenças podem explicar a menor ocorrência de eventos de nucleação na Amazônia. Sendo assim, permanecem desconhecidas as fontes de partículas que poderiam atuar como núcleos de condensação

de nuvens (*NCN*) na Amazônia, além das partículas primárias da moda grossa. Esperava-se que as novas partículas formadas por nucleação pudessem crescer e atuar como *NCN*, fato que não se confirmou.

Análises de perfis verticais na baixa troposfera mostraram que os aerossóis provenientes de emissões de queimadas acumularam-se no topo da camada limite. Essas partículas absorvem radiação solar, podendo causar a redução da quantidade de luz que atinge a superfície (*Martins et al., 1998*) e o aumento da radiação difusa causado pelo espalhamento de luz (*Procópio et al., 2004*), com possíveis implicações para os fluxos turbulentos de calor e de CO_2 (*Yamasoe et al. 2005*). Sobre regiões afetadas pela queima de biomassa, observou-se que a eficiência de espalhamento de luz na troposfera livre é até 10 vezes maior do que a eficiência observada no interior da camada de mistura. Também foi observado que o diâmetro geométrico médio das distribuições de tamanho de partículas é maior na troposfera livre. O aumento no tamanho das partículas pode ser explicado pelo processamento dos aerossóis de queimada durante o transporte da superfície para a troposfera livre. Os processos de coagulação e condensação podem causar um aumento no diâmetro das partículas, e são comumente observados no interior de nuvens. Sendo assim, pode-se dizer que o aumento no tamanho das partículas, decorrente do processamento dos aerossóis de queimada no interior de nuvens, tornou-as mais opticamente ativas, causando um aumento na eficiência de espalhamento na troposfera livre. Além disso, medidas de concentração de núcleos de condensação de nuvens (*NCN*) mostraram que o aumento no tamanho das partículas também favoreceu a ativação de gotículas de nuvens. Estes resultados indicam que o processo de envelhecimento de partículas de queimada influencia significativamente as propriedades físicas de uma população de aerossóis. O aumento da eficiência de espalhamento e da ativação de *NCN* decorrente deste processo pode influenciar o balanço radiativo e os mecanismos de formação de nuvens.

Os perfis verticais obtidos sobre regiões de floresta preservada não apontaram diferenças significativas entre as propriedades de partículas observadas na camada limite e na troposfera livre. Este resultado pode ser um indício de um processo de mistura eficiente, possivelmente envolvendo movimentos convectivos. Além disso, num ambiente livre de emissões antropogênicas, espera-se que as emissões naturais de

partículas pela floresta ocorram de maneira equilibrada e gradual. Isto explicaria a ausência de fortes gradientes verticais de concentração de partículas sobre regiões de floresta preservada.

Os objetivos propostos inicialmente foram atingidos de forma satisfatória. Foram caracterizados os dois tipos de partículas presentes na região amazônica: as partículas de queimada e as partículas naturais biogênicas. Também foram estudados os efeitos de alguns processos atmosféricos que influenciam significativamente propriedades físicas de aerossóis, tais como: concentração, tamanho, eficiência de espalhamento e eficiência de ativação de *NCN*. Pela primeira vez numa região de floresta tropical, foram quantificados os fluxos de partículas entre a biosfera e atmosfera, em paralelo com fluxos de COV. Entretanto, é importante salientar que alguns dos resultados obtidos não podem ser extrapolados para outras localidades da Amazônia, já que a floresta é bastante heterogênea no que se refere à distribuição de espécies vegetais. Sendo assim, os processos biofísicos que governam a emissão e deposição de partículas e de COV, assim como os processos de conversão gás-partícula podem variar significativamente de uma região para outra. São necessárias medidas de fluxo em diferentes regiões da Amazônia, assim como em outras florestas tropicais, para que se possa avaliar a consistência de alguns dos resultados obtidos neste trabalho. As técnicas de medida de fluxo de partículas devem ser aprimoradas para permitir a realização de medidas a longo prazo, essenciais para a observação de comportamentos sazonais. Além disso, fluxos com especificação química (utilizando espectrometria de massa) e por faixa de diâmetro (utilizando diferenciação por tamanho) podem ser realizados para uma melhor compreensão dos processos físico-químicos associados à emissão e à deposição de partículas naturais pela floresta.

7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alheit, R.R., Flossmann, A.I., Pruppacher, H.R., A Theoretical Study of the Wet Removal of Atmospheric Pollutants. Part IV: The Uptake and Redistribution of Aerosol Particles through Nucleation and Impaction Scavenging by Growing Cloud Drops and Ice Particles, *Journal of Atmospheric Sciences*, **47**(7), 870-887, 1990.
- Alves, D.S., O processo de desmatamento na Amazônia, *Revista Parcerias Estratégicas*, **12**, publicação do Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (CGEE), Ministério da Ciência e Tecnologia, 2001.
- Andrade, M.F., Identificação de Fontes de Matéria particulada do aerossol atmosférico de São Paulo, *Dissertação de Doutorado pelo Instituto de Física da Universidade de São Paulo*, 1993.
- Andreae, M. O., and P. J. Crutzen, Atmospheric aerosols: biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry, *Science*, **276**, 1052-1058, 1997.
- 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 Letter*, **28**(6), 951-954, 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), 8066, 2002.
- Andreae, M. O., Rosenfeld, D., Artaxo, P., Costa, A. A., Frank, G. P., Longo, K. M., and Silva-Dias, M. A. F.: Smoking rain clouds over the Amazon, *Science*, **303**, 1337-1342, 2004.
- Artaxo, P., Orsini C. PIXE and receptor models applied to remote aerosol source apportionment in Brazil, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **22**, 259-263, 1987.
- Artaxo, P., F. Gerab, M. A. Yamasoe, J. V. Martins, Fine Mode Aerosol Composition in Three Long Term Atmospheric Monitoring Sampling Stations in the Amazon Basin. *Journal of Geophysical Research*, **99**(D11), 22857-22868, 1994.
- Artaxo, P., E. T. Fernandes, J. V. Martins, M. A. Yamasoe, P. V. Hobbs, W. Maenhaut, K. M. Longo, A. Castanho. Large Scale Aerosol Source Apportionment in Amazonia. *Journal of Geophysical Research*, **103**(D24), 31837-31848, 1998.

- Artaxo, P., Andreae, M.O., Guenther, A., Rosenfeld, D., LBA Atmospheric Chemistry: Unveiling the lively atmosphere-biosphere interactions in the Amazon, *IGBP Global Change Newsletter*, LBA Special Issue, **45**, 12-15, 2001.
- 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, *Journal of Geophysical Research*, **107**(D20), 8081, doi:10.1029/2001JD000666, 2002.
- Artaxo, P., Aerosol sampling and analysis, in: *Environmental Monitoring Handbook*, Edited by Alex Guenther, McGraw-Hill, New York, USA, ISBN: 0-07-135176-0, 2002.
- Artaxo, A., Gatti, L.V., Cordova, A.M.L., Longo, K.M., Freitas, S.R., Lara, L.L., Pauliquevis, T.M., Procópio, A.S., Rizzo, L.V., Química atmosférica na Amazônia: A floresta e as emissões de queimadas controlando a composição da atmosfera amazônica, *Acta Amazônica*, Edição especial projeto LBA, **35**(2), 185-196, 2005.
- Artaxo, P., Oliveira, P.H., Lara, L.L., Pauliquevis, T.M., Rizzo, L.V., Pires, C., Paixão, M.A., Longo, K.M., Freitas, S., Correia, A.L., Efeitos climáticos de partículas de aerossóis biogênicos e emitidos em queimadas na Amazônia, *Revista Brasileira de Meteorologia*, em impressão, 2006.
- Atkinson, R., Atmospheric Chemistry of VOCs and NOx, *Atmospheric Environment*, **34**, 2063-2101, 2000.
- 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.
- Betts, A. K., L. V. Gatti, A. M. Cordova, M. A. F. Silva Dias, and J. D. Fuentes, Transport of ozone to the surface by convective downdrafts at night, *Journal of Geophysical Research*, **107**(D20), 8046, doi:10.1029/2000JD000158, 2002.
- Blackman, R.B. e Tukey, J.W., *The measurement of power spectra*, Dover Publications Inc., New York, 1958.
- Boy, M., T. Petäjä, M. Dal Maso, Ü. Rannik, J. Rinne, P. Aalto, A. Laaksonen, P. Vaattovaara, J. Joutsensaari, T. Hoffmann, J. Warnke, M. Apostolaki, E. G. Stephanou, M. Tsapakis, A. Kouvarakis, C. Pio, A. Carvalho, A. Römpp, G. Moortgat, C. Spirig, A. Guenther, J. Greenberg, P. Ciccioli, M. Kulmala, Overview of the field measurement campaign in Hyytiälä, August 2001 in the framework of the EU project OSOA, *Atmospheric Chemistry and Physics*, **4**, 657–678, 2004.
- Brasseur, G.P., Prinn, R.G., Pszenny A.A.P. (Eds.), *Atmospheric Chemistry in a Changing World*, Springer Verlag, Heidelberg, Alemanha, 2003.

- Butkov, E., *Física Matemática*, Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1978.
- Buzorius, G., Rannik, U., Makela, J.M., Vesala, T., Kulmala, M., Vertical aerosol particle fluxes measured by eddy covariance technique using condensational particle counter, *Journal of Aerosol Science*, **29**(1), 157-171, 1998.
- Buzorius, G., Rannik, Ü, Nilsson, D., Kulmala, M., Vertical fluxes and micrometeorology during aerosol particle formation events, *Tellus*, **53B**, 934-405, 2001.
- Carvalho, L.R.F., Vasconcellos, P.C., Mantovani, W.Q., Poola, C.S., Pisania, S.O., Measurements of biogenic hydrocarbons and carbonyl compounds emitted by trees from temperate warm Atlantic rainforest, Brazil, *J. Environ. Monit.*, **7**, 1–8, 2005.
- Castanho, A.D.A., A determinação quantitativa de fontes de material particulado na atmosfera da cidade de São Paulo, *Dissertação de Mestrado pelo Instituto de Física da Universidade de São Paulo*, 1999.
- Chand, D., P. Guyon, P. Artaxo, O. Schmid, G. P. Frank, L.V. Rizzo, O.L. Mayol-Bracero, L.V. Gatti, M.O. Andreae, Optical and physical properties of aerosols in the boundary layer and free troposphere over the Amazon Basin during the biomass burning season, publicado em *Atmospheric Chemistry and Physics Discussion*, **5**, 4373–4406, 2005. www.atmos-chem-phys.org/acpd/5/4373/
- Clays, M., Graham, B., Vas, G., Wang, W., Vermeylen, R., Pashynska, V., Cafmeyer, J., Guyon, P., Andreae, M.O., Artaxo, P., Maenhaut, W., Formation of Secondary Organic Aerosols Through Photooxidation of Isoprene, *Science reports*, **303**, 1173-1176, 2004.
- Climanálise, *Boletim de Monitoramento e Análise Climática*, **17**, 07-11, 2002.
- Cordova, A.M., Gatti, L.V., Longo, K., Freitas, S., Artaxo, P., Procópio, A.S., Silva Dias, M.A.F., Freitas, E.D., Nitrogen oxide measurements in an Amazon site and enhancements associated with a cold front, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussion*, **4**, 2301-2331, 2004.
- Decesari, S., Facchini, M.C., Fuzzi, S., Tagliavini, E., Characterization of water-soluble organic compounds in atmospheric aerosol: A new approach, *Journal of Geophysical Research*, **105**(D1), 1481-1490, 2000.
- Decesari, S., Fuzzi, S., Facchini, M. C., Mircea I, M., Emblico, L., Cavalli, F., W. Maenhaut, X. Chi, G. Schkolnik, A. Falkovich, Y. Rudich, M. Claeys, V. Pashynska, G. Vas, I. Kourtchev, R. Vermeylen, A. Hoffer, Andreae, M. O., E. Tagliavini, F. Moretti, and Artaxo, P., Characterization of the organic composition of aerosols from Rondônia, Brazil, during the LBA-SMOCC 2002 experiment and its representation through model compounds, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussion*, **5**, 5687–5749, 2005.

Dusek U., Frank G.P., Hildebrandt L., Curtius J., Schneider J., Walter S., Chand D., Drewnick F., Hings S., Jung D., Borrmann S., Andreae M.O., Size matters more than chemistry for cloud-nucleating ability of aerosol particles, *Science*, **312**(5778), 1323-4, 2006.

Eck, T., B. N. Holben, I. Slutsker, A. Setzer, Measurements of irradiance attenuation and estimation of aerosol single scattering albedo for biomass burning aerosols in Amazônia, *Journal of Geophysical Research*, **103**, 31865, 1998.

Edwards, D.P., Emmons, L. K., Hauglustaine, D.A., Chu, D.A., Gille, J.C., Kaufman, Y.J., Pétron, G., Yurganov, L.N., Giglio, L., Deeter, M. N., Yudin, V., Ziskin, D. C., Warner, J., Lamarque, J.-F. , Francis, G. L., Ho, S. P., Mao, D., Chen, J., Grechko, E. I. e Drummond, J. R., Observations of carbon monoxide and aerosols from the Terra satellite: Northern Hemisphere variability, *Journal of Geophysical Research*, **109**(D24202), doi:10.1029/2004JD004727, 2004.

Fan, J. Zhang, R., Atmospheric Oxidation Mechanism of Isoprene, *Environment Chemistry*, **1**, 140-149, 2004.

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

Fearnside, P.M.; Leal, N.; Fernandes, F.M., Rainforest burning and the global carbon budget: Biomass, combustion efficiency, and charcoal formation in the Brazilian Amazon, *Journal of Geophysical Research*, **98**(D9), 16733-16744, 1993.

Finnigan, J.J., Clement, R., Malhi, Y., Leuning, R., Cleugh, H.A., A re-evaluation of long-term flux measurement techniques. Part I: averaging and coordinate rotation, *Boundary-Layer Meteorology*, **107**, 1-48, 2003.

Fisch, G., Marengo, J. A. e Nobre, C.A.: Clima da Amazônia. Climanálise, edição comemorativa de 10 anos, seção 3, 1996.

Fisch, G., Tota, J., Machado, L. A. T., Dias, M. A. F. S., Lyra, R. F. D., Nobre, C. A., Dolman, A. J., and Gash, J. H. C.: The convective boundary layer over pasture and forest in Amazonia, *Theoretical and Applied Climatology*, **78**, 1-3, 47-59, 2004.

Flossmann, A.I., Hall. W.D., Pruppacher, H.R., A theoretical study of the wet removal of atmospheric pollutants. Part I: The redistribution of aerosol particles captured through nucleation and impaction scavenging by growing cloud drops, *Journal of the Atmospheric Sciences*, **42**(6), 583, 1985.

Freitas, S.R., Dias, M.A.F., Silva Dias, P.L., Modeling the convective transport of trace gases by deep and moist convection, *Hybrid Methods in Engineering*, **3**, 317-330, 2000.

Freitas, S.R., Longo, K.M., Silva Dias, M.A.F., Silva Dias, P.L., Chatfield, R., Prins, E., Artaxo, P., Recuero, F., Monitoring the transport of biomass burning emissions in South America, *Environmental Fluid Mechanics*, **5**(1), 135-167, 2005.

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., Tagliavini, 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, Aceito para publicação em *Journal of Geophysical Research*, 2006.

Gallagher, M.W., Nemitz, E., Dorsey, J. R., Fowler, D., Sutton, M. A., Flynn, M., Duyzer, J., Measurements and parameterizations of small aerosol deposition velocities to grassland, arable crops, and forest: Influence of surface roughness length on deposition, *Journal of Geophysical Research*, **107**(D12), 2002.

Ganzeveld, L., Lelieveld, J., Dentener, F., Krol, M., Bouwman, L., Roelofs, G.-J., Global soil-biogenic NO_x emissions and the role of canopy processes, *Journal of Geophysical Research*, **107**(D16), 10.1029/2001JD001289, 2002.

Grace, J., J. Lloyd, J. McIntyre, A. Miranda, P. Meir, H. Miranda, J. Moncrieff, J. Massheder, I. Wright, and J. Gash, Fluxes of carbon dioxide and water vapor over an undisturbed tropical forest in south-west Amazonia, *Global Change Biology*, **1**, 1–12, 1995.

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

Greenberg, J.P., Guenther, A.B., Pétron, G., Wiedinmyer, C., Vega, O., Gatti, L.V., Tota, J., Fisch, G., Biogenic VOC emissions from forested Amazonian landscapes, *Global Change Biology*, **10**, 651–662, 2004.

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

Griffin, R.J., Nguyen, K., Daddub, D., Seinfeld, J.H., A coupled hydrophobic – hydrophilic model for predicting secondary organic aerosol formation, *Journal of Atmospheric Chemistry* **44**: 171–190, 2003.

Guenther, A.; Hewitt, C.N., Erickson, D., Fall, R., Geron, C., Graedel, T., Harley, P., Klinger, L., Lerdau, M., McKay, W.A., Pierce, T., Scholes, B., Steinbrecher, R.,

Tallamraju, R., Taylor, J. E Zimmerman, P., A global model of natural volatile organic compound emissions, *Journal of Geophysical Research*, **100**(D5), 8873-8892, 1995.

Guyon, P., G. Frank, M. Welling, D. Chand, P. Artaxo, L. Rizzo, G. Nishioka, O. Kolle, H. Fritsch, M. A. F. Silva Dias, L. V. Gatti, M. Cordova, and M. O. Andreae, Airborne measurements of trace gas and aerosol particle emissions from biomass burning in Amazonia, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussion*, **5**, 2791–2831, 2005.
www.atmos-chem-phys.org/acpd/5/2791/

Harley, P., Vasconcellos, P., Vierling, L., Pinheiro, C.C., Greenberg, J., Guenther, A., Klinger, L., Almeida, S.S., Neill, D., Baker, T., Phillips, O., Malhi, Y.R., Variation in potential for isoprene emissions among Neotropical forest sites, *Global Change Biology*, **10**, 630–650, 2004.

Hinds, W.C., *Aerosol Technology – Properties, behavior and measurement of airborne particles*, John Wiley & Sons, New York, 1999.

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

Holzinger, R; Warneke, C; Hansel, A; Jordan, A; Lindinger, W; Scharffe, DH; Schade, G; Crutzen, PJ, Biomass Burning as a Source of Formaldehyde, Acetaldehyde, Methanol, Acetone, Acetonitrile, and Hydrogen Cyanide, *Geophysical Research Letters*, **26**(8), 1161-1164, 1999.

Hopke, P., K., Xie, Y., Raunema, T., Biegalski, S., Landsberger, S., Maenhaut, W., Artaxo, P., and Cohen, D., Characterization of the Gent Stacked Filter Unit PM10 Sampler, *Aerosol Science and Technology*, **27**, 726-735, 1997.

Hoppel, W.A., Frick, G.M., Fitzgerald, J.W., A cloud chamber study of the effect that non precipitating water clouds have on aerosol size distribution, *Aerosol Science and Technology*, **20**, 1-30, 1994.

Houghton , R. A., D. L. Skole, C. A. Nobre, J. L. Hackler, K. T. Lawrence, and W. H. Chomentowski, Annual fluxes of carbon from deforestation and regrowth in the Brazilian Amazon, *Nature*, **403**, 301–304, 2000.

INMET (Instituto Nacional de Meteorologia), <http://www.inmet.gov.br/produtos/>.
Acessado em maio de 2006.

INPE (Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais), Monitoramento da Floresta Amazônica Brasileira por satélite - Projeto PRODES, <http://www.obt.inpe.br/prodes/> (acessado em outubro de 2005), 2005.

INPE (Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais), Monitoramento de Queimadas, <http://www.dpi.inpe.br/proarco/bdqueimadas/> (acessado em agosto de 2006), 2006.

IPAM (Instituto de Pesquisa Ambiental da Amazônia), Alencar, A., Nepstad, D., Mc Grath, D., Moutinho, P., Pacheco, P., Diaz, M.C.V., Soares-Filho, B., Desflorestamento na Amazônia: indo além da emergência crônica, 2004.

Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC): Climate change, Third Assessment Report, Scientific Basis, 2001.

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

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

Juárez, R.I.N., Variabilidade climática regional e controle da vegetação no sudeste: um estudo de observações sobre cerrado e cana-de-açúcar e modelagem numérica da atmosfera, Instituto Astronômico e Geofísico, Departamento de Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, Dissertação de Doutorado, 2004.

Kaimal, J.C., Wyngaard, J.C., Izumi, Y., Cote, O.R., Spectral characteristics of surface-layer turbulence, *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, **98**(417), 563-589, 1972.

Kaimal, J.C., e Finnigan, J.J., *Atmospheric Boundary Layer Flows – their structure and measurement*, Oxford University Press, New York, 1994.

Karl, T. Guenther, A., Lindinger, C., Jordan, A., Fall, R., Lindinger, W., Eddy covariance measurements of oxygenated volatile organic compound fluxes from crop harvesting using a redesigned proton-transfer-reaction mass spectrometer, *Journal of Geophysical Research*, **106**(D20), 24157-24167, 2001.

Karl, T., Potosnak, M., Guenther, A., Clark, D., Walker, J., Herrick, J.D., Geron, C., Exchange processes of volatile organic compounds above a tropical rain forest: Implications for modeling tropospheric chemistry above dense vegetation, *Journal of Geophysical Research*, **109**(D18306), doi:10.1029/2004JD004738, 2004.

Kaufman, Y. J., Hobbs, P. V., Kirchhof, V., Artaxo, P., Remer, L. A., Holben, B. N., King, M. D., Ward, D. E., Prins, E. M., Longo, K. M., Mattos, L. F., Nobre, C. A., Spinhirne, J. D., Ji, Q., Thompson, A. M., Gleason, J. F., Christopher, S. A., and Tsay, S. C.: Smoke, Clouds, and Radiation – Brazil (SCAR-B) experiment, *Journal of Geophysical Research -A*, **103**, 31783–31808, 1998.

Keil, A., Wendisch, M., Bursts of Aitken mode and ultrafine particles observed at the top of continental boundary layer clouds, *Aerosol Science*, **32**, 649-660, 2001.

- Kerminen, V.M., Relative roles of secondary sulfate and organics in atmospheric cloud condensation nuclei production, *Journal of Geophysical Research*, **106**(D15), 17321-17333, 2001.
- Kesselmeier, J., Staudt, M., Biogenic Volatile Organic Compounds (VOC): An Overview on Emission, Physiology and Ecology, *Journal of Atmospheric Chemistry*, **33**, 23–88, 1999.
- Kesselmeier, J., U. Kuhn, A. Wolf, M. O. Andreae, P. Ciccioli, E. Brancaleoni, M. Frattoni, A. Guenther, J. Greenberg, P. De Castro Vasconcellos, Telles de Oliva, T. Tavares, P. Artaxo, Atmospheric volatile organic compounds (VOC) at a remote tropical forest site in central Amazonia, *Atmospheric Environment*, **34**, 4063-4072, 2000
- Kesselmeier, J., U. Kuhn, S. Rottenberger, T. Biesenthal, A. Wolf, G. Schebeske, M. O. Andreae, P. Ciccioli, E. Brancaleoni, M. Frattoni, S. T. Oliva, M. L. Botelho, C. M. A. Silva, and T. M. Tavares, Concentrations and species composition of atmospheric volatile organic compounds (VOCs) as observed during the wet and dry season in Rondônia (Amazonia), *Journal of Geophysical Research*, **107**(D20), 8053, doi:10.1029/2000JD000267, 2002.
- Kirkman, G.A., Gut, A., Ammann, C., Gatti, L.V., Cordova, A.M., Moura, M.A.L., Andreae, M.O., Meixner, F.X., Surface exchange of nitric oxide, nitrogen dioxide and ozone at a cattle pasture in Rondonia, Brazil, *Journal of Geophysical Research*, **107**(D20), 8083, 10.1029/2001JD000523, 2002.
- Koren, I., Kaufman, Y.J., Remer, L.A., Martins, J.V., Measurement of the effect of Amazon smoke on inhibition of cloud formation, *Science*, **303**, 1342-1345, 2004.
- Korhonen, P., Kulmala, M., Laaksonen, A., Viisanen, Y., McGraw, R. e Seinfeld, J.H., Ternary nucleation of H₂SO₄, NH₃ and H₂ in the atmosphere, *Journal of Geophysical Research*, **104**, 26,349-26,354, 1999.
- Krejci, R., Ström, J., de Reus, M., Hoor, P., Williams, J., Fischer, H., Hansson, H.-C., Evolution of aerosol properties over the rain forest in Surinam South America, observed from aircraft during the LBA-CLAIRE 98 experiment, *Journal of Geophysical Research*, **108**(D18), 4561, 2003.
- Kulmala, M., Hämeri, K., Aalto, P.P., Mäkelä, J.M., Pirjola, L., Nilsson, E.D., Buzorius, G., Rannik, Ü, Dal Maso, M., Seidl, W., Hoffman, T., Janson, R., Hansson, H.-C., Viisanen, Y., Laaksonen, A., O'Dowd, D., Overview of the international project on biogenic aerosol formation in the boreal forest (BIOFOR), *Tellus*, **53B**, 324-343, 2001.
- Kulmala, M., Korhonen, P., Laakso, L. e Pirjola, L., Nucleation in boreal forest boundary layer, *Environmental and Chemical Physics*, **22**, 46-53, 2000.

- Lacaux, J.P., Artaxo, P., DEBITS: Past, present and future, International Global Atmospheric Chemistry Project – *IGAC Newsletter*, **27**, 2-5, 2003.
- Lala, G.G. e Jiusto, J.E., An automatic light scattering CCN counter, *Journal of Applied Meteorology*, **16**, 413-418, 1977.
- Lettau, H., Lettau, K., Molion, L.C.B., Amazonia's hydrological cycle and the role of atmospheric recycling in assessing deforestation effects, *Monthly Weather Review*, **107**(3), 1979.
- Limbeck, A., Kulmala, M., Puxbaum, H., Secondary organic aerosol formation in the atmosphere via heterogeneous reaction of gaseous isoprene on acidic particles, *Geophysical Research Letters*, **30**(19), 1996, doi:10.1029/2003GL017738, 2003.
- Liou, K.N., *An Introduction to Atmospheric Radiation*. Second Edition, Academic Press, EUA, 2002.
- Longo, K. M., A. M. Thompson, V. W. J. H. Kirchhoff, L. Remer, S. R. Freitas, M. A. F. Silva Dias, P. Artaxo, W. Hart, J. D. Spinhirne, M. A. Yamasoe, Correlation between smoke and tropospheric ozone concentrations in Cuiabá during Smoke Clouds and radiation – Brazil (SCARB), *Journal of Geophysical Research*, **104**(D10), 12113-12129, 1999.
- Maenhaut, W., Maria-Teresa Fernández-Jiménez, Istvan Rajta, Paulo Artaxo, Two-year study of atmospheric aerosols in Alta Floresta, Brazil: Multielemental composition and source apportionment. *Nuclear Instruments and Methods B*. **189**, 243-249, 2002.
- 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, *Global Biogeochemical Cycles*, **19**, GB4030, doi:10.1029/2005GB002541, 2005.
- Malhi, Y., A. D. Nobre, J. Grace, B. Kruijt, M. G. P. Pereira, A. Culf, and S. Scott, Carbon dioxide transfer over a Central Amazonian rain forest, *Journal of Geophysical Research*, **103**, 31,593– 31,612, 1998.
- Martins, J.V., Artaxo, P., Lioussé, C., Reid, J.S., Hobbs, P.V., and Kaufman, Y.J. Effects of black carbon content, particle size, and mixing on light absorption by aerosols from biomass burning in Brazil, *Journal of Geophysical Research*, **103**, 32 041–32 050, 1998.
- Massman, W.J., A simple method for estimating frequency response corrections for eddy covariance systems, *Agricultural and Forest Meteorology*, **104**, 185-198, 2000.
- Mc Millen, R., An eddy correlation technique with extended applicability to non-simple terrain, *Boundary-Layer Meteorology*, **43**, 231-245, 1988.

- Moncrieff, J. B., Massheder, J. M., De Bruin, H., Elbers, J., Friborg, T., Huesunkveld, B., Kabat, P., Scott, S., Soegaard, H., and Verhoef, A., A System to Measure Surface Fluxes of Momentum, Sensible Heat, Water Vapour and Carbon Dioxide, *Journal of Hydrology*, **189**, 589–611, 1997.
- Monin, A. S. e Obukhov, A. M., Basic Laws of Turbulent Mixing in the Ground Layer of the Atmosphere, *Trans. Geophys. Inst. Akad. Nauk. USSR*, **151**, 163–187, 1954.
- Moore, C.J., Frequency response corrections for eddy correlation systems, *Boundary Layer Meteorology*, **37**, 17-35, 1986.
- Nepstad, D. C. *et al.*, Large scale impoverishment of the Amazonian forest by logging and fire, *Nature*, **398**, 505-508, 1999.
- Nilsson, E.D., Rannik, Ü., Swietlicki, E., Leck, C. Aalto, P.P., Zhou, J., Norman, M., Turbulent aerosol fluxes over the Arctic Ocean 2. Wind-driven sources from the sea, *Journal of Geophysical Research*, **106**(D23), 32,139-32,154, 2001a.
- Nilsson, E.D., Rannik, Ü., Kulmala, M., Buzorius, G., O'Dowd, C.D., Effects of continental boundary layer evolution, convection, turbulence and entrainment, on aerosol formation, *Tellus*, **53B**, 441-461, 2001b.
- Nobre, C., *et al.*, The Large Scale Biosphere-Atmosphere Experiment in Amazonia (LBA). Concise Experimental Plan. INPE, C. Paulista, SP, Brasil, 1996a.
- Nobre, C.A., Gash, J.H.C., Roberts, J.M., Victoria, R.L., Conclusões do projeto ABRACOS. Em: *Amazonian deforestation and climate*, John Wiley & Sons, Manchester, Inglaterra, 1996b.
- Nobre, C.A., Wickland, D. e Kabat, P.I., The Large Scale Biosphere Atmosphere experiment in Amazonia, *Global Change Newsletter*, **45**, 2-4, 2001.
- 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.
- Paulo H. F. Oliveira, P.H.F., Artaxo, P., Pires, C.A. Lucca, S., Procópio, A.S., Holben, B., Schafer, J., Cardoso, J.F., Wofsy, S.C., Rocha, H.R., The effects of biomass burning aerosols and clouds on the CO₂ flux in Amazônia. Em impressão em *Tellus*, 2006.
- Ometto, J.P.H.B., Nobre, A.D., Rocha, H.R., Artaxo, P., Martinelli, L.A., Amazonia and the modern carbon cycle: lessons learned, *Oecologia*, **143**, 483–500, 2005.
- Oppenheim, A.V. e Schafer, R.W., *Digital signal processing*, Prentice-Hall, New Jersey, 1975.

- Pandis, S.N., Paulson, S.E., Seinfeld, J.H. e Flagan, R.C., Aerosol formation in the photooxidation of isoprene and b-pinene, *Atmospheric Environment*, **25**, 997-1008, 1991.
- Pandis, S.N., Harley, R.A., Cass, G.R. e Seinfeld, J.H., Secondary Organic Aerosol Formation and Transport, *Atmospheric Environment*, **26A**(13), pp. 2269-2282, 1992.
- Panofsky, H.A., Dutton, J.A., *Atmospheric Turbulence*, John Wiley & Sons, Inc., EUA, 1984.
- Pauliquevis, T.M., *Os efeitos de aerossóis emitidos por queimadas na formação de gotas de nuvens e na composição da precipitação na Amazônia*. Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Física da USP, Universidade de São Paulo, 2005.
- Pereira, M.C., Setzer, A.W., Spectral characteristics of fire scars in Landsat-5 TM images of Amazonia, *International Journal of Remote Sensing*, **14**(11), 2061-2078, 1993.
- Priante-Filho, N., Vourlitis, G.L., Hayashi, M.M.S., Nogueira, J.S., Campelo J.H., Nunes, P.C., Souza, L.S.E., Couto, E.G., Hoeger, W., Raiter, F., Trienweiler, J.L., Miranda, E.J., Priante, P.C., Fritzen, C.L., Lacerda, M., Pereira, L.C., Biudes, M.S., Suli, G.S., Shiraiwa, S., Paulo, S.R., Silveira, M., Comparison of the mass and energy exchange of a pasture and a mature transitional tropical forest of the southern Amazon Basin during a seasonal transition, *Global Change Biology*, **10**, 863-876, 2004.
- Procópio, A.S., Artaxo, P., Kaufman, Y.J., Remer, L.A., Schafer, J.S., and Holben, B.N., Multiyear analysis of amazonian biomass burning smoke radiative forcing of climate, *Geophys. Res. Lett.*, **31**, L03108, doi:03110.01029/02003GL018646, 2004.
- Quadro, M.F.L., Machado, L.H.R., Calbete, S., Batista, N.N.M., Oliveira, G.S., Climatologia de precipitação e temperatura. *Climanálise*, Edição especial comemorativa de 10 anos, seção 9, 1996.
- Raes, F., Dingenen R.V., Vignati E., Wilson J., Putaud J.-P., Seinfeld J.H., Adams P., Formation and cycling of aerosols in the global troposphere, *Atmospheric Environment*, **34**(25), 4215-4240, 2000.
- Rannik, Ü, On the surface layer similarity at a complex forest site, *Journal of Geophysical Research*, **103**(D8), 8685-8697, 1998.
- Rannik, Ü, Vesala, T. Autoregressive filtering versus linear detrending in estimation of fluxes by the eddy covariance method, *Boundary Layer Meteorology*, **91**, 259-280, 1999.
- Rinne, H.J.I., A.B.Guenther, J.P.Greenberg e P.C. Harley, Isoprene and monoterpene fluxes measured above Amazonian rainforest and their dependence on light and temperature, *Atmospheric Environment*, **36**, 2421-2426, 2002.

Rissler, J., Swietlicki, E., Zhou, J., Roberts, G., Andreae, M.O., Gatti, L.V., Artaxo, P., Physical properties of the sub-micrometer aerosol over the Amazon rain forest during the wet-to-dry season transition – comparison of modeled and measured CCN concentrations, *Atmospheric Chemistry and Physics*, **4**, 2119-2143, 2004.

Rissler, J., Vestin, Swietlicki, E., Fisch, G., Zhou, J., Artaxo, P., Andreae, M.O., Size distribution and hygroscopic properties of aerosol particles from dry season biomass burning in Amazonia, *Atmospheric Chemistry and Physics*, **6**, 471-491, 2006.

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

Roberts, G. C., P. Artaxo, J. Zhou, E. Swietlicki, and M. O. Andreae, Sensitivity of CCN spectra on chemical and physical properties of aerosol: A case study from the Amazon Basin, *Journal of Geophysical Research*, **107**(D20), 8070, doi:10.1029/2001JD000583, 2002.

Roberts, G., Nenes, A.: A Continuous-Flow Streamwise Thermal-Gradient CCN Chamber for Atmospheric Measurements, *Aerosol Science and Technology*, **39**, 206-221, 2005.

Rosenfeld D.: TRMM observed first direct evidence of smoke from forest fires inhibiting rainfall, *Geophysical Research Letters*, **26**(20), 3101, 1999.

Salati, E., Dall'Olio, A., Matsui, E., Gat, J.R., Recycling of water in the Amazon Basin: an isotopic study, *Water Resource Research*, **15**(5), 1250-1258, 1979.

E. Salati, em *The Forest and the Hydrological Cycle: Geophysiology of Amazonia*, R. E. Dickinson, Ed. Wiley, New York, 1987.

Salisbury, G., Williams, J., Holzinger, R., Gros, V., Mihalopoulos, N., Vrekoussis, M., Sarda-Estève, R., Berresheim, H., von Kuhlmann, R., Lawrence, M., Lelieveld, J., Ground-based PTR-MS measurements of reactive organic compounds during the MINOS campaign in Crete, July-August 2001, *Atmospheric Chemistry and Physics*, **3**, 925–940, 2003.

Satyamurty, P., Nobre, C.A., Silva Dias, P.L., South America. Em: Karoly, D.J., Vicent, D.G. (eds.), *Meteorology of the Southern Hemisphere*, cap. 3C, American Meteorological Society, 1998.

Scheeren, H.A., Lelieveld, J., Williams, J., Fischer, H., Warneke, C., Measurements of reactive chlorocarbons over the Surinam tropical rain forest: indications for strong biogenic emissions, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussion.*, **3**, 5469–5512, 2003.

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

Silva Dias, M.A.F., Cohen, J.C.P., Gandu, A.W., Clouds, rain and biosphere interactions in Amazon. *Acta Amazonica*, Manaus, **35** (2), 2005. Disponível em formato eletrônico em: <http://www.scielo.br>.

Simon, E., Meixner, F.X., Rummel, U., Ganzeveld, L., Ammann, C., Kesselmeier, J., Coupled carbon-water exchange of the Amazon rain forest, II. Comparison of predicted and observed seasonal exchange of energy, CO₂, isoprene and ozone at a remote site in Rondônia, *Biogeosciences Discussions*, **2**, 399–449, 2005.

Soares-Filho, B.S., Alencar, A., Nepstad, D., Cerqueira, G., Diaz, M.C.V., Rivero, S., Solórzano, L., Voll, E., Simulating the response of land-cover changes to road paving and governance along a major Amazon highway: the Santarém–Cuiabá corridor, *Global Change Biology*, **10**(5), 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.

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

Suni, T., Rinne, J., Reissell, A., Altimir, N., Keronen, P., Rannik, Ü., Dal Maso, M., Kulmala, M., Vesala, T., Long-term measurements of surface fluxes above a Scots pine forest in Hyytiälä, southern Finland, 1996-2001, *Boreal Environment Research*, **8**, 287-301, 2003.

Von Randow, C., Manzi, A.O., Kruijt, B., Oliveira, P.J., Zanchi, F.B., Silva, R.L., Hodnett, M.G., Gash, J.H.C., Elbers, J.A., Waterloo, M.J., Cardolo, F.L., Kabat, P., Comparative measurements and seasonal variations in energy and carbon exchange over forest and pasture in South West Amazonia, *Theoretical and Applied Climatology*, **78**(1-3), 5-26, 2004.

Wesely, M.L., Hicks, B.B., A review of the current status of knowledge on dry deposition, *Atmospheric Environment*, **34**, 2261-2282, 2000.

Wexler, A.S., Lurmann, F.W., Seinfeld, J.H., Modeling urban and regional aerosols I – model development, *Atmospheric Environment*, **28**(3), 531-546, 1994.

Williams, M.R., Fisher, T.R., Chemical composition and deposition of rain in the central Amazon, Brazil, *Atmospheric Environment*, **31**(2), 207-217, 1997.

Wilczak, J.M., Oncley, S.P., Stage, S.A., Sonic Anemometer Tilt Correction Algorithms, *Boundary Layer Meteorology*, **99**(1), 127-150, 2001.

Yamasoe, M., von Randow, C., Manzi, A., Schafer, J., Eck, T. and Holben, B., Effect of smoke on transmission of PAR, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussion*, 5, 5909–5934, 2005. www.atmos-chem-phys.org/acpd/5/5909/

Zhou, J., Swietlicki, E., Hansson, H.C., Artaxo, P., Submicrometer aerosol particle size distribution and hygroscopic growth measured in the Amazon rain forest during the wet season, *Journal of Geophysical Research*, Vol. **107** (D20) doi:10.1029/2000JD000203, 2002.