

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

ESTUDO DE PROPRIEDADES ÓPTICAS DE PARTÍCULAS DE AEROSSÓIS A PARTIR DE UMA REDE DE RADIÔMETROS

Márcia Akemi Yamasoe

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

Banca examinadora:

Prof. Dr. Paulo Eduardo Artaxo Netto (IFUSP)

Prof. Dr. Mikiya Muramatsu (IFUSP)

Prof. Dr. Artêmio Plana Fattori (IAG-USP)

Prof. Dr. Alberto Waingort Setzer (INPE)

Prof. Dr. Juan Carlos Ceballos (INPE)



Orientador:

Prof. Dr. Paulo Eduardo Artaxo Netto

Apoio: **CNPq**

São Paulo

Novembro de 1999

Armando Corbani Ferraz
Presidente da Comissão de Pós Graduação

Defesa 16/11

289/6

554.5113

Y19 e

D

ex. 2

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Yamasoe, Márcia Akemi

Estudo de Propriedades Ópticas de Partículas de
Aerossóis a partir de uma Rede de Radiômetros.
São Paulo. 1999

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

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

Unitermos: 1. Partículas de Aerossóis;
2. Queima de Biomassa na Amazônia; 3. Albedo Simples;
4. Índice de Refração; 5. Forçante Radiativa Direta.

USP/IF/SBI-069/99

Aos meus pais que souberam compreender minha ausência

Agradecimentos

Ao Paulo, pela orientação e apoio ao longo desses onze anos de GEPA.

Ao Yoram Kaufman, pela orientação e valiosas discussões durante e após o estágio realizado na NASA GSFC, sempre incentivando o meu trabalho.

Ao Vanderlei, amigo de todo sempre e “orientador honorário”, sempre com ótimas sugestões e pela revisão de parte deste texto.

À Karla, companheira de “exílio”, pelas discussões e sugestões ao longo deste trabalho, pelos cálculos de trajetória no Brasil e concessão de figuras inseridas neste trabalho e sobretudo pela amizade.

À Ana, Alcides, Társis e Iracema pelo braço direito e amizade de sempre!

Ao Alexandre, por estar sempre presente, ajudando em todas as ocasiões, incluindo a revisão de parte deste texto e de tantos outros.

À Andréa e demais membros do GEPA pela disposição em ajudar nas horas difíceis.

Ao Artêmio pelas discussões valiosas e por esclarecer várias dúvidas.

À Lorraine Remer pelo incentivo e carinho, sempre disposta a tirar dúvidas (e quantas!) e ao Oleg Dubovik pelas discussões valiosas.

Ao Ilya Slutsker pelo apoio técnico e auxílio na familiarização ao Demonstrat e ao código “do Nakajima” e ao Brent Holben por todo apoio e discussões.

À Debbie Belvedere, pelo carinho e apoio logístico durante o meu estágio em Goddard.

Ao Alberto Setzer, ao Alfredo Pereira e a todos os operadores dos radiômetros instalados na região amazônica, que possibilitaram a realização e a qualidade das medidas experimentais utilizadas neste trabalho.

Ao Manfredo, amigo que sempre acreditou em meu trabalho, por todo incentivo e palavras de carinho nas horas difíceis.

Ao Sr. George Anderson, pelos ensinamentos de vida, carinho e bom humor!

Ao Saulo e ao Pedrinho pelo carinho e amizade.

Ao CNPq pela concessão das bolsas de Doutorado (processo n°. 142017/95-7) e de Doutorado Sanduíche no Exterior (processo n°. 201450/95-0).

À FAPESP pelo financiamento do projeto 96/2672-9 e dos projetos temáticos 90/2950-2 e 97/11358-9 essenciais para a execução deste trabalho.

A todas as pessoas que auxiliaram direta ou indiretamente para que este trabalho se concretizasse.

Abstract

Aerosol particles interact with solar radiation both directly and indirectly. The knowledge of their optical properties is essential to the assessment of the impact of these interactions with solar radiation to the Earth climate. A methodology to retrieve the real part of the refractive index of aerosol particles was developed in the present work, using downward diffuse radiation measured with a sun/sky radiometer. Simultaneous retrieval of intrinsic parameters of aerosol particles was achieved, such as the asymmetry parameter and single scattering albedo. The developed method was applied to measurements performed in different geographic regions, influenced by distinct aerosol types in Brazil, United States and Suriname.

The refractive index of aerosol particles of urban origin presented a negative correlation with columnar precipitable water vapor, indicating their hygroscopic nature. The major chemical constituents of urban aerosol particles include sulfate, organic carbon and black carbon. Aerosol particles measured in the Amazon Basin during the dry season, on the other hand, are less hygroscopic and no significant decrease of the real part of the refractive index was observed with the increase of precipitable water vapor.

Long term monitoring of the optical properties of smoke particles showed that smoke particles do not present significant variations from year to year. The presence of a high-pressure system over the Amazon Basin during the dry season associated with regional biomass burning activities caused in the increase of the aerosol optical thickness over the regions of Rondônia and northern portion of Mato Grosso state. During the wet season, significant contributions of Saharan dust were observed in Suriname.

Average direct radiative forcing estimates showed that smoke particles can cause a reduction of solar radiation of about 20 Wm^{-2} in Cuiabá and 45 Wm^{-2} in Alta Floresta over a period of approximately 60 days during the burning season. The implications of such a reduction in solar radiation to the Amazon ecosystem are still unknown and must be investigated in the near future, as well as the consequences of this reduction of available energy on the local and regional meteorology.

Resumo

As partículas de aerossol desempenham um papel fundamental no sistema Terra-atmosfera por interagir direta e indiretamente com a radiação solar que atinge o planeta. Nesse contexto, a caracterização de suas propriedades radiativas é importante no estudo dessas interações com a radiação solar. Neste trabalho foi desenvolvida uma metodologia para obter a parte real do índice de refração das partículas de aerossol a partir de medidas de radiância solar difusa, realizadas com o auxílio de radiômetros solares/celestes. Foi possível determinar simultaneamente outros parâmetros ópticos intrínsecos das partículas de aerossol importantes no cálculo da sua forçante radiativa: o albedo simples e o parâmetro de assimetria de espalhamento de radiação. A metodologia foi aplicada em localidades diversas, influenciadas por diferentes tipos de partículas de aerossol no Brasil, Estados Unidos e Suriname.

Foi possível avaliar a natureza higroscópica das partículas de aerossol de origem urbana, ricas em sulfatos e compostos de carbono, a partir de medidas realizadas na costa leste dos Estados Unidos. A parte real do índice de refração apresentou um decréscimo com o aumento da quantidade de vapor de água precipitável integrada na coluna atmosférica. Na região do Brasil Central, onde a maior parte das partículas de aerossol é proveniente da queima de biomassa, a parte real do índice de refração obtida a partir de medidas realizadas durante a estação seca apresentou pouca correlação com a quantidade de vapor de água precipitável, evidenciando sua baixa propriedade higroscópica.

O estudo de longo prazo mostrou que as propriedades ópticas das partículas de aerossol provenientes da queima de biomassa não são alteradas significativamente de ano para ano. A presença de um sistema de alta pressão atmosférica na região sudoeste da Bacia Amazônica, estendendo-se entre os estados de Rondônia e o norte do Mato Grosso, associada à localização geográfica dificultam a dispersão dos poluentes na região. Tal fato implica no aumento significativo da espessura óptica das partículas de aerossol na região, atingindo frequentemente valores superiores à unidade no canal de 670 nm durante a estação de queimadas. O auge da estação seca no qual são observados elevados valores de espessura óptica das partículas de aerossol (valores da ordem ou maiores que a unidade em 438 nm) apresenta duração de aproximadamente 50 dias. No Suriname, durante a estação úmida, as partículas de aerossol concentram-se na moda grossa, com contribuições significativas de partículas de poeira transportadas do deserto do Saara, como evidenciado pelo estudo das séries temporais das propriedades ópticas das partículas de aerossol na região.

Estimativas da forçante radiativa direta média indicaram que as partículas de aerossol provenientes da queima de biomassa causam uma redução do fluxo de radiação solar no sistema Terra-atmosfera no auge da estação de queimadas de aproximadamente 20 Wm^{-2} em Cuiabá e 45 Wm^{-2} em Alta Floresta. As implicações causadas por esse déficit de radiação no ecossistema amazônico por um período da ordem de dois meses anualmente ainda são desconhecidas, assim como o seu impacto na meteorologia e padrão de circulação locais e possivelmente regionais.

Índice de Tabelas

Tabela 1.1 – Forçante radiativa (ΔF) resultante do aumento da concentração do gás na atmosfera por unidade de massa e por unidade de molécula. Os valores foram normalizados para a forçante radiativa do CO_2 . É também incluída uma estimativa média global absoluta da forçante radiativa causada pelo aumento da concentração do gás na atmosfera desde o período pré-industrial aos dias de hoje. Adaptada de Shine <i>et al.</i> , [1995] e Houghton <i>et al.</i> [1996]	14
Tabela 1.2 – Localização dos radiômetros pertencentes à AERONET instalados na região amazônica e período de operação.	24
Tabela 3.1 – Valores espectrais para o albedo de espalhamento simples das partículas de aerossol de queimada obtidos durante o experimento SCAR-B:.....	59
Tabela 3.2– Resumo dos valores das partes real e imaginária do índice de refração para alguns compostos encontrados na literatura em função do comprimento de onda. Resultados para espécies orgânicas e <i>black carbon</i> . Não foi especificada na referência consultada quais foram as espécies orgânica analisadas. Os números entre parênteses indicam potências de 10:.....	60
Tabela 3.3 - Resumo dos valores das partes real e imaginária do índice de refração para alguns compostos encontrados na literatura em função do comprimento de onda. Resultados para água líquida e sulfato de amônio. Os números entre parênteses indicam potências de 10:	62
Tabela 3.4 - Resumo dos valores do índice de refração complexo para alguns compostos encontrados na literatura em função do comprimento de onda. Resultados para sal marinho. Os números entre parênteses indicam potências de 10:.....	68
Tabela 3.5 - Resumo dos valores da parte real do índice de refração para alguns compostos encontrados na literatura em função do comprimento de onda. Resultados para poeira de solo em geral e poeira de regiões desérticas. Os números entre parênteses indicam potências de 10:.....	68
Tabela 4.1 – Ângulos de observação para as medidas de almucântar e plano principal [Holben <i>et al.</i> , 1998]:.....	74
Tabela 4.2 – Resultados obtidos a partir da intercomparação dos valores de espessura óptica das partículas de aerossol obtidos pelos radiômetros CIMEL e AATS-6 durante campanha intensiva realizada em 1997 nos EUA. Foram comparadas 461 medidas experimentais.	78
Tabela 4.3 – Índice de refração e parâmetros das distribuições lognormais utilizados nas simulações para o estudo de sensibilidade do método para a obtenção da parte real do índice de refração das partículas de aerossol espalhadoras de radiação. Foi considerada uma distribuição de tamanho composta por duas modas: acumulação (ac) e grossa (gr) e um modelo de mistura externa entre as partículas absorvedoras e não absorvedoras de radiação.	87
Tabela 4.4 – Parâmetros espectrais correspondentes às espessuras ópticas de extinção das partículas de aerossol, espalhamento Rayleigh, de absorção por ozônio e do albedo simples devido à presença de <i>black carbon</i> . São apresentados também os valores espectrais da refletância de superfície utilizados nas simulações do estudo de sensibilidade.	87
Tabela 4.5 – Resultado da aplicação do método desenvolvido neste trabalho para a obtenção da parte real do índice de refração das partículas de aerossol. O valor originalmente utilizado foi igual a 1,50 para todos os comprimentos de onda. São apresentados também os valores mínimos do EQMEL que resultaram nos índices de refração apresentados.	90
Tabela 4.6 – Valores da parte real do índice de refração obtidos pelo método proposto a partir da simulação da presença de incertezas no ângulo zenital solar, para	

derivar a distribuição de tamanho e posterior cálculo da radiância difusa. Valor original $\theta_0 = 60^\circ$.	92
Tabela 4.7 – Valores da parte real do índice de refração obtidos a partir da simulação da presença de incertezas na refletância de superfície na obtenção da distribuição de tamanho e posterior cálculo de radiância difusa.	94
Tabela 4.8 – Valores obtidos para a parte real do índice de refração a partir da simulação da presença de erros estatísticos e sistemáticos nos dados de radiância espalhada.	96
Tabela 4.9 – Valores espectrais de espessura óptica das partículas de aerossol τ_e utilizados para ilustrar a limitação da utilização do código de Nakajima na inversão da distribuição de tamanho para valores de $\tau_e > 1$. Para contornar o problema, foram excluídos os dados para o comprimento de onda de 438nm, canal para o qual $\tau_e > 1$, e foi aplicado o método para a obtenção da parte real do índice de refração. Também são apresentados os resultados obtidos a partir desta exclusão para n_r , g e ω_0 .	102
Tabela 4.10 – Valores espectrais médios da refletância de superfície utilizados neste trabalho para cada localidade.	103
Tabela 5.1 – Data, horário (universal - UTC) e valores de espessura óptica em 438 e 670 nm, quantidade de vapor de água precipitável (QAP) e os valores obtidos para a parte real do índice de refração em medidas realizadas em Cuiabá.	108
Tabela 5.2 – Data, horário (universal) e valores de espessura óptica em 438 e 670 nm, quantidade de vapor de água precipitável (QAP) e os valores obtidos para a parte real do índice de refração em medidas realizadas em Porto Nacional.	110
Tabela 5.3 – Data, horário (universal) e valores de espessura óptica em 438 e 670 nm, quantidade de vapor de água precipitável (QAP) e os valores obtidos para a parte real do índice de refração em medidas realizadas em Alta Floresta.	112
Tabela 5.4 – Data, horário (universal) e valores de espessura óptica em 438 e 670 nm, quantidade de vapor de água precipitável (QAP) e os valores obtidos para a parte real do índice de refração em medidas realizadas no Suriname durante o experimento LBA-CLAIRE.	116
Tabela 5.5 – Data, horário (universal) e valores de espessura óptica em 438 e 670 nm, quantidade de vapor de água precipitável (QAP) e os valores obtidos para a parte real do índice de refração em medidas realizadas em Wallops, costa leste dos Estados Unidos, durante o experimento TARFOX.	120
Tabela 5.6 – Valores para o raio efetivo considerando-se somente a moda fina (r_{ef} fino), o raio efetivo total (r_{ef}), parâmetro de assimetria (g) e albedo simples (ω_0) obtidos a partir da análise de medidas de radiância celeste coletadas em Alta Floresta.	128
Tabela 5.7 – Valores para o raio efetivo da moda fina (r_{ef} fino), raio efetivo total (r_{ef}), parâmetro de assimetria (g) e albedo simples (ω_0) espectrais obtidos a partir da análise de medidas de radiância celeste realizadas em Cuiabá.	133
Tabela 5.8 – Valores para o raio efetivo considerando-se somente a moda fina (r_{ef} fino), raio efetivo total (r_{ef}), parâmetro de assimetria (g) e albedo simples (ω_0) obtidos a partir da análise de dados de radiância celeste medidos em Porto Nacional.	135
Tabela 5.9 – Valores para o raio efetivo considerando-se somente a moda fina (r_{ef} fino), raio efetivo total (r_{ef}), parâmetro de assimetria (g) e albedo simples (ω_0) obtidos a partir da análise de medidas de radiância celeste realizadas no Suriname:	137
Tabela 5.10 – Valores para o raio efetivo considerando-se somente a moda fina (r_{ef} fino), raio efetivo total (r_{ef}), parâmetro de assimetria (g) e albedo simples (ω_0) obtidos a partir da análise de medidas de radiância celeste realizadas em Wallops durante o experimento TARFOX:	139

Tabela 5.11 – Valores médios e respectivos desvios padrão das propriedades ópticas das partículas de aerossol de acordo com as diferentes fases da estação seca observados em Alta Floresta nos anos de 1993, 1994 e 1995.....	160
Tabela 5.12– Valores médios e respectivos desvios padrão das propriedades ópticas das partículas de aerossol de acordo com as diferentes fases da estação seca observados em Cuiabá nos anos de 1993 e 1994.	161
Tabela 5.13 - Valores médios e respectivos desvios padrão das propriedades ópticas das partículas de aerossol de acordo com os diferentes períodos da estação seca observados em Cuiabá em 1995.....	162
Tabela 5.14 – Valores médios para os raios efetivos da moda fina calculados a partir dos parâmetros de distribuições lognormais resultantes de ajustes das distribuições de tamanho de partículas de aerossol obtidas por outros autores durante o experimento SCAR-B.....	164
Tabela 5.15 – Valores médios de espessura óptica, coeficientes de Ångström e raio efetivo total observados durante o experimento LBA-CLAIRE no Suriname de acordo com os três padrões distintos identificados nas séries temporais.....	167
Tabela 5.16 – Forçante radiativa direta média das partículas de aerossol atmosférico provenientes da queima de biomassa estimada em Cuiabá e Alta Floresta e de partículas de poeira do deserto do Saara no Suriname. Os cálculos para a estação seca foram efetuados considerando-se os valores de espessura óptica para o auge da estação, no qual elevados valores de espessura óptica foram observados. Os desvios padrão representam a variabilidade apresentada pela espessura óptica nos períodos analisados.	171

Índice de Figuras

- Figura 1.1 – Representação esquemática do sistema climático da Terra. Os principais processos e interações são indicados pelas setas finas, enquanto as setas grossas identificam alguns aspectos que podem ser alterados. Adaptado de Henderson-Sellers, [1995]. 1
- Figura 1.2 - (a) Curvas normalizadas de radiância de corpo negro para temperaturas da ordem das temperaturas médias do Sol e da Terra. A linha tracejada representa o coeficiente linear de extinção para partículas de aerossol com distribuição de tamanho típicas de queimadas em Cuiabá. (b) As principais bandas de absorção gasosa e a absorvância atmosférica para comprimentos de onda entre 0,1 e 100 μm são indicadas para a região entre o topo da atmosfera e uma altitude de 11 km; e (c) entre o topo da atmosfera e o nível do solo. Adaptado de Wallace e Hobbs [1977] e Martins [1999]. 3
- Figura 1.3 – Estimativas médias globais da forçante radiativa antropogênica devido a mudanças de concentração dos gases do efeito estufa e das partículas de aerossol do período pré-industrial aos dias de hoje. É apresentada também uma estimativa considerando-se variações naturais na irradiância solar desde 1850 aos dias de hoje. Adaptado de Schimel *et al.* [1996]. 6
- Figura 1.4 – Representação esquemática da distribuição de tamanho das partículas de aerossol atmosférico, ilustrando as três modas principais de tamanho, as maiores fontes, os principais processos envolvidos no crescimento da partícula em cada moda e as principais formas de remoção. [Adaptado de Pueschel, 1995]. 9
- Figura 1.5 – Ilustração esquemática do balanço radiativo terrestre. A radiação solar média incidente no topo da atmosfera é parcialmente refletida pelas nuvens, atmosfera e superfície terrestre. Cerca de 49% é absorvida pela superfície. Parte dessa radiação retorna à atmosfera na forma de calor sensível, embora a fração majoritária retorne na forma de evapotranspiração, que é liberada como calor latente durante a precipitação. A Terra emite radiação térmica que é absorvida principalmente pela atmosfera. Esta, por sua vez, reemite para a superfície e para o espaço, produzindo um efeito estufa, visto que a radiação emitida ao espaço provém de topo de nuvens e partes da atmosfera mais frias que a superfície. Adaptado de Trenberth *et al.* [1996]. 12
- Figura 1.6 - Balanço radiativo líquido no topo da atmosfera integrado na faixa dos comprimentos de onda solar em função da variabilidade do albedo de superfície. A escala de cores ressalta o contraste entre as regiões de maior e menor impacto radiativo de partículas emitidas pela queima de biomassa. Estudo de caso realizado sobre Cuiabá durante o experimento SCAR-B por Martins [1999]. 16
- Figura 1.7 – Série temporal da concentração de material particulado inalável medida em Alta Floresta (MT). Notam-se vários episódios em que as concentrações foram superiores ao padrão de qualidade do ar estabelecido pela legislação americana e adotado pela brasileira, indicado pela linha horizontal em vermelho. 18
- Figura 1.8 – Imagem do satélite GOES-8 no visível obtida em 28 de agosto de 1995 às 11:45 (TMG). Observa-se a camada de partículas de aerossol cobrindo uma vasta área do continente sul-americano. Para essa imagem, foi estimada uma camada cobrindo aproximadamente 6 milhões de quilômetros quadrados. Adaptada de Prins *et al.* [1998]. 19
- Figura 1.9 - Distribuição dos focos de queimada ao longo do ano de 1997 observada a partir do sensor AVHRR (*Advanced Very High Resolution Radiometer*) a bordo do satélite NOAA [figura extraída e adaptada dos produtos para análise de queimadas produzidos pelo “Terra Visualization Team” da NASA]. 20
- Figura 1.10 – Localização geográfica das estações de monitoramento onde estão instalados os radiômetros solares/celestes da AERONET. 23

Figura 2.1 – Representação esquemática da atenuação de um feixe de radiação incidente atravessando um meio homogêneo.....	28
Figura 2.2 – Representação gráfica da eficiência de espalhamento em função do raio da partícula e comprimento de onda da radiação incidente. Foi utilizado um índice de refração real $n = 1,55$	37
Figura 2.3 – Geometria de espalhamento com a definição da fração de espalhamento superior. A linha grossa que se estende do canto esquerdo da figura denota a direção da radiação incidente, com ângulo zenital θ_0 . A radiação é espalhada a partir dessa direção com ângulo θ e ângulo azimutal ϕ . Foram desenhados vetores de espalhamento para vários valores indicados por ϕ , para um único valor de θ . Para cada vetor de espalhamento é indicado o ângulo zenital da radiação espalhada α . Note que para ϕ entre ϕ' e ϕ'' (por exemplo, ϕ'') a radiação é espalhada para o hemisfério superior (exemplo α''). Dessa forma, a radiação espalhada para a área hachurada contribui para a fração de espalhamento superior. Adaptada de Schwartz [1996].	40
Figura 2.4 – Transferência de radiação solar em camadas plano-paralelas, ilustrando a atenuação por a) extinção, b) espalhamento múltiplo e c) espalhamento simples do fluxo solar não espalhado. Adaptado de Liou [1980].	45
Figura 3.1 – Mapa de vegetação da região amazônica ilustrando as regiões de transição entre a vegetação de cerrado e a floresta tropical úmida. [Adaptado do USGS – United States Geological Survey – http://edcwww.cr.usgs.gov/landdaac/glcc/sa_int.html , 1999].....	55
Figura 3.2 – Distribuição do número de <i>pixels</i> de fogo detectados pelo sistema GOES-8 ABBA durante a) a estação de queimadas às 17:45 (UTC); b) durante o período do experimento SCAR-B. Adaptado de Prins <i>et al.</i> [1998].	56
Figura 3.3 – Ilustração esquemática dos instrumentos e plataformas utilizados durante o experimento TARFOX. Figura adaptada da página do experimento TARFOX na Internet: http://geo.arc.nasa.gov/sgg/tarfox/	61
Figura 3.4 – Imagens do satélite GOES-8: a) na região do infravermelho do espectro eletromagnético ilustrando os focos de queimadas em Roraima, no Brasil, na Guiana, Venezuela e Suriname. Os focos são identificados pelos pontos escuros na imagem. b) na região do visível ilustrando a pluma de fumaça sobre a Guiana e Roraima. As imagens foram adquiridas no dia 16 de março de 1998. Imagens disponíveis na Internet em http://cimss.ssec.wisc.edu/goes/burn/interesting.html da Universidade de Madison, programa de monitoramento de queimadas <i>CIMSS GOES Biomass Burning Monitoring</i> , coordenado por Dra. Elaine Prins.	64
Figura 3.5 – Ilustração esquemática da posição da ITCZ (linhas contínuas) quando ela se encontra totalmente deslocada para o Norte (agosto) ou para o Sul (fevereiro). São ilustrados também os corredores de transporte de poeira do deserto do Saara por sobre o Atlântico de acordo com a posição da ITCZ (linhas pontilhadas) As setas indicam as principais trajetórias percorridas pelas massas de ar a partir de duas áreas fontes localizadas no continente africano. [Adaptada de Romero <i>et al.</i> , 1999].	65
Figura 3.6 – Ilustração das condições meteorológicas ao redor do globo em eventos de El Niño, durante o inverno no hemisfério norte. Disponível via Internet em http://www.pmel.noaa.gov/toga-ato/home.html pela NOAA, projeto TAO (<i>Tropical Atmosphere-Ocean</i>), dirigido por Dr. M. McPhaden.	67
Figura 4.1 – O radiômetro espectral solar/celeste.	70
Figura 4.2 – Ilustração esquemática do método utilizado para a obtenção da parte real do índice de refração das partículas de aerossol (n_r). Para tanto, utilizam-se medidas de radiância difusa em unidades de refletância ($\pi I/F_0$) realizadas na região do almucântar com um radiômetro espectral solar/celeste. EQMEL significa “erro quadrático médio no espaço dos logaritmos” (vide texto para a definição matemática).	84

Figura 4.3– Distribuições de tamanho original e obtidas numericamente utilizando-se o algoritmo de inversão de Nakajima <i>et al.</i> [1983] para diversos valores da parte real do índice de refração e valores de radiância difusa calculados numericamente. .	89
Figura 4.4 – Diferenças relativas entre as radiâncias calculadas (L_c) a partir das distribuições de tamanho das partículas de aerossol derivadas pelo algoritmo de inversão e as radiâncias originais (L_o) simuladas com uma distribuição de tamanho lognormal, $(L_c - L_o)/L_o$, em função do ângulo de espalhamento. Resultados para os comprimentos de onda de a) 438 nm; b) 670 nm.	90
Figura 4.5 – Diferenças relativas entre as radiâncias calculadas para diferentes valores de índice de refração e as radiâncias originais $[(L_c - L_o)/L_o]$, em função do ângulo de espalhamento. Gráficos para o comprimento de onda de 1020 nm obtidos considerando-se incertezas na refletância de superfície: a) refletância de superfície nula; b) refletância de superfície 30% acima do valor original.	93
Figura 4.6 – Diferenças relativas entre as radiâncias originais e as obtidas considerando-se diferentes valores da parte real do índice de refração das partículas. Foram introduzidos erros de calibração nas radiâncias de +2, -2, +5 e -8% para os comprimentos de onda de 438 nm, 670 nm, 870 nm e 1020 nm, respectivamente. São apresentados os resultados para o comprimento de onda de 1020 nm, por apresentar o resultado menos consistente.	97
Figura 4.7 – Distribuições de tamanho obtidas para espessura óptica das partículas de aerossol maior que 1. a) com a inclusão das medidas de radiância do canal de 438 nm, para o qual a espessura óptica foi maior que 1 e b) sem a inclusão das medidas de 438 nm.	100
Figura 5.1 – Distribuições de tamanho médias obtidas em cada uma das localidades estudadas neste trabalho derivadas com a utilização dos dados de radiância no almucântar medidos com os radiômetros e o algoritmo de inversão de Nakajima <i>et al.</i> [1983]. a) Região da Amazônia durante a estação seca; b) Suriname e Wallops, EUA.	106
Figura 5.2 – Histograma cumulativo ilustrando os valores obtidos da parte real do índice de refração das partículas de aerossol para os quatro comprimento de onda. Resultados para Cuiabá.	109
Figura 5.3 – Histograma cumulativo ilustrando os valores obtidos da parte real do índice de refração das partículas de aerossol para os quatro comprimento de onda. Resultados para Porto Nacional.	111
Figura 5.4 – Histograma cumulativo ilustrando os valores obtidos da parte real do índice de refração das partículas de aerossol para os quatro comprimento de onda. Resultados para Alta Floresta.	112
Figura 5.5 – Comparação dos valores da parte real do índice de refração de partículas de aerossol obtidos a partir da metodologia desenvolvida neste trabalho na região da Amazônia durante a estação seca com valores reportados na literatura para alguns constituintes químicos. Esses constituintes representam em média a fração majoritária da massa do material particulado medido na Amazônia durante a estação seca. Os valores para espécies orgânicas e água líquida foram obtidos de Krekov [1993]. Para partículas de solo utilizaram-se os valores de Fenn <i>et al.</i> [1985] e para o <i>black carbon</i> , os valores foram obtidos de Ackerman e Toon, [1981].	114
Figura 5.6 – Histograma cumulativo ilustrando os valores obtidos da parte real do índice de refração das partículas de aerossol para os quatro comprimento de onda. Resultados para o Suriname obtidos durante o experimento LBA-CLAIRE.	117
Figura 5.7 – Comparação dos valores da parte real do índice de refração obtidos a partir da metodologia desenvolvida neste trabalho aplicada a medidas realizadas no Suriname durante o experimento LBA-CLAIRE com valores reportados na literatura para sal marinho [Fenn <i>et al.</i> , 1985], partículas de poeira de regiões desérticas [Jaenicke, 1988] e água líquida [Krekov, 1993].	118

Figura 5.8 – Histograma cumulativo ilustrando os valores obtidos da parte real do índice de refração das partículas de aerossol para os quatro comprimentos de onda. Resultados obtidos em Wallops durante o experimento TARFOX.	121
Figura 5.9 – Comparação dos valores da parte real do índice de refração obtidos neste trabalho para partículas de aerossol de origem urbana com valores publicados na literatura para espécies orgânicas, sulfato de amônio a seco e água líquida por Krekov, [1993] e para um modelo urbano a 70% de umidade relativa proposto por Hänel [1976].	121
Figura 5.10 - Comparação entre a quantidade de vapor de água precipitável (QAP) obtida com o auxílio do radiômetro solar e a partir de integração de dados de umidade relativa obtidos a partir de radiossondagens. Uma comparação com o valor médio de umidade relativa (UR) obtido na camada de mistura também é apresentada. a) Resultados para Cuiabá, MT; b) Alta Floresta, MT; c) Wallops, VA, EUA.	123
Figura 5.11 – Exemplo de um perfil vertical de umidade relativa e razão de mistura obtidos em Cuiabá em 27 de agosto de 1995, durante o experimento SCAR-B.	124
Figura 5.12 – Parte real do índice de refração determinado em 670 nm em função da quantidade vapor de água precipitável. Resultados obtidos para Cuiabá, MT, Porto Nacional (TO) e Alta Floresta (MT) durante a estação seca.	125
Figura 5.13 - Parte real do índice de refração espectral em função da quantidade de vapor de água precipitável para os quatro comprimentos de onda analisados. Resultados obtidos em Wallops, EUA durante o experimento TARFOX.	126
Figura 5.14 – Ilustração gráfica da diminuição do raio efetivo em função do aumento da espessura óptica das partículas de aerossol no canal de 438 nm. Resultados obtidos para Alta Floresta.	128
Figura 5.15 – Dependência espectral para o albedo simples médio observado em Alta Floresta. Foram incluídos também os resultados obtidos por Hobbs <i>et al.</i> [1997], obtidos na região de Marabá e Porto Velho em medidas <i>in situ</i> a bordo de aeronave.	130
Figura 5.16 – Representação gráfica dos parâmetros intensivos das partículas de aerossol de queima de biomassa derivados para a região de Alta Floresta em função dos coeficientes de Ångström. a) raio efetivo total; b) raio efetivo para a moda fina. Os pontos representados por círculos vazios não foram considerados no ajuste; c) parâmetro de assimetria no comprimento de onda de 670 nm.	131
Figura 5.17 – Albedo simples em função do comprimento de onda. São apresentados graficamente os resultados obtidos neste trabalho, obtidos por Dubovik <i>et al.</i> [1998], Hobbs <i>et al.</i> [1997] e Martins [1999].	134
Figura 5.18 – Raio efetivo total (r_{ef}) e raio efetivo da moda fina (r_{ef} fina) em função da espessura óptica das partículas de aerossol em 438 nm. Resultados obtidos para Porto Nacional.	136
Figura 5.19 – Albedo simples em função do comprimento de onda derivados a partir de análise de medidas de radiância difusa a partir de radiômetros solares e celestes em Porto Nacional.	136
Figura 5.20 – Dependência entre o raio efetivo total e a espessura óptica das partículas de aerossol em 1020 nm.	138
Figura 5.21 – Raio efetivo total e raio efetivo para a moda fina em função da quantidade de vapor de água precipitável.	140
Figura 5.22 – Valores médios do albedo simples em função do comprimento de onda. É possível observar um decréscimo do albedo simples com o aumento do comprimento de onda. Foram incluídos também resultados de Hignett <i>et al.</i> [1999] obtidos a partir de um modelo de mistura interna homogênea.	141
Figura 5.23 – Ilustração das trajetórias de massas de ar provenientes de distintas direções: a) SO, b) SO-NO, c) O, d) S, e) NO, f) N, g) NE, h) L (maiores informações ao longo do texto e no Apêndice G).	143

- Figura 5.24 – Variação de parâmetros extensivos e intensivos das partículas de aerossol em função da quantidade de vapor de água precipitável e de acordo com a origem das massas de ar. a) espessura óptica em 438 nm; b) raio efetivo total; c) albedo simples em 670 nm ; d) raio efetivo da moda fina; e) parte real do índice de refração em 670 nm. SO – identifica as massas de ar oriundas de sudoeste, SO-NO – indica que as massas de ar eram oriundas de sudoeste nas proximidades de Wallops e anteriormente foram originárias de noroeste, O – massas de ar provenientes de oeste, S – massas de ar oriundas de regiões ao sul de Wallops, NO – de noroeste, N – de norte, NE – de nordeste e L – de leste..... 145
- Figura 5.25 – Séries temporais de a) espessura óptica de aerossol em 670 nm, b) quantidade de vapor de água precipitável integrada na coluna e c) coeficiente de Ångström calculado para os comprimentos de onda de 438 e 670 nm obtidas durante a estação seca de 1995, ano de realização do experimento SCAR-B. São apresentados resultados para Rondônia, Alta Floresta, MT, Cuiabá, MT e Porto Nacional, TO..... 148
- Figura 5.26 – Distribuição das posições das parcelas de ar calculadas ao longo de trajetórias retroativas com seis dias de integração. Os cálculos das trajetórias foram iniciados considerando parcelas de ar no nível de 700 hPa, sobre cada uma das regiões identificadas. A partir da estatística de trajetórias é possível identificar as principais regiões de origem das massas de ar que atingem as localidades consideradas. Cedida por Karla Maria Longo. 150
- Figura 5.27 – Séries temporais das médias diárias para a espessura óptica das partículas de aerossol em 670 nm, raio efetivo da moda fina, raio efetivo total e quantidade de vapor de água precipitável obtidas em Cuiabá durante o experimento SCAR-B..... 151
- Figura 5.28 – Trajetórias retroativas calculadas considerando-se seis dias de integração a partir de Cuiabá. As datas e horários para os quais os cálculos foram iniciados são apresentados em cada quadro. O horário corresponde ao horário universal ou do Meridiano de Greenwich (GMT). O conjunto de três quadros na horizontal caracteriza um período de acordo com os padrões de circulação atmosférica. Os períodos foram identificados como G1: massas de ar provenientes de leste, G2: de nordeste apresentando estagnação, G3: de leste e G4: de norte com recirculação sobre o continente e forte estagnação. A legenda de cores indica a altitude média de transporte das parcelas de ar. 153
- Figura 5.29 – Séries temporais para a espessura óptica de aerossol em 670 nm, quantidade de vapor de água precipitável e raios efetivo total e da moda fina para os anos de 1993, 1994 e 1995 obtidos em Alta Floresta, MT. 155
- Figura 5.30 – Séries temporais para a espessura óptica de aerossol em 670 nm, quantidade de vapor de água precipitável e raios efetivo total e da moda fina para os anos de 1993, 1994 e 1995 obtidos em Cuiabá, MT. 156
- Figura 5.31 – Médias diárias para as espessuras ópticas das partículas de aerossol em a) 1020 nm e b) 438 nm, c) dos coeficientes de Ångström calculados entre os canais de 438 e 670 nm e d) quantidade de vapor de água precipitável (QAP) para o período de 06 de março a 29 de abril de 1998, englobando o período de realização do experimento LBA-CLAIRE..... 166
- Figura 5.32 – Diagramas esquemáticos apresentando os valores médios diários do índice de aerossol nas respectivas posições geográficas ilustrando o transporte de massas de ar contendo partículas de aerossol que absorvem radiação na região ultravioleta do espectro solar: poeira do deserto do Saara e partículas de aerossol oriundas da queima de biomassa. Adaptados de <http://toms.gsfc.nasa.gov> projeto coordenado por Dr. Jay Herman da NASA *Goddard Space Flight Center*..... 169
- Figura 5.33 – Forçante radiativa espectral direta média de partículas de aerossol atmosférico presentes a) na região Amazônica durante a estação seca em função do comprimento de onda para Cuiabá (predominância de partículas de aerossol

oriundas da queima de vegetação de cerrado, Alta Floresta (partículas de aerossol provenientes da queima de vegetação de floresta tropical úmida) e b) durante a estação úmida no Suriname (com contribuições de poeira do deserto do Saara) e em julho de 1996 em Wallops, EUA (partículas de aerossol de origem urbana contendo compostos orgânicos de carbono, sulfatos, *black carbon* e água). O gráfico foi construído considerando-se uma espessura óptica para as partículas de aerossol igual à unidade em 670 nm. As barras de erro se referem à propagação somente das incertezas nos parâmetros intrínsecos. 172

Lista dos símbolos e abreviações utilizados no trabalho

a é o albedo de superfície

AERONET = *Aerosol Robot Network*

AVHRR = *Advanced Very High Resolution Radiometer*

AVIRIS = *Airborne Visible and Infrared Imaging Spectrometer*

CLAIRE = *Cooperative LBA Airborne Regional Experiment*

EQMEL é o erro quadrático médio no espaço dos logaritmos [equação (4.16)]

g é o parâmetro de assimetria [equação (2.23)]

GEPA = Grupo de Estudos de Poluição do Ar

GSFC = *Goddard Space Flight Center*

INPE = Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

L é a radiância em unidade de refletância [equação (4.13)]

LBA = *Large-scale Biosphere-Atmosphere Experiment in Amazon*

$n = n_r - in_i$ = índice de refração complexo

NASA = *National Aeronautics and Space Administration*

NOAA = *National Oceanic and Atmospheric Administration*

nv é a fração da atmosfera coberta por nuvens

QAP é a quantidade de vapor de água precipitável (cm)

r_{ef} é o raio efetivo das partículas de aerossol atmosférico [equação (2.62)]

r_{ef} fino é o raio efetivo das partículas de aerossol considerando-se somente a distribuição de tamanho da moda fina.

SCAR-B = *Smoke, Cloud and Radiation - Brazil*

TARFOX = *Tropospheric Aerosol Radiative Forcing Observational Experiment*

USP = Universidade de São Paulo

$\alpha(\lambda_1, \lambda_2)$ é o coeficiente de Ångström para os comprimentos de onda λ_1 e λ_2 [equação (2.61)]

β_h é a fração de espalhamento superior [equação (2.25)]

$\bar{\beta}_h$ é a fração de espalhamento superior média [equação (2.32)]

ΔF_R é a forçante radiativa direta média causada pelas partículas de aerossol [equação (2.57)]

τ_e é a espessura óptica de extinção das partículas de aerossol (adimensional). Por simplicidade omite-se o termo “de extinção”, sendo denominada simplesmente espessura óptica das partículas de aerossol [equação (2.19)]

τ_{O_3} é a espessura óptica de absorção por ozônio

τ_R é a espessura óptica de espalhamento Rayleigh [equação (2.14)]

τ_s é a espessura óptica de espalhamento das partículas de aerossol (adimensional) [equação (2.19)]

θ é o ângulo zenital de observação

θ_0 é o ângulo zenital solar

Θ é o ângulo de espalhamento

ω_0 é albedo simples [equação (2.6)].

ÍNDICE

1. Introdução.....	1
1.1. Mudanças climáticas globais	1
1.2. As partículas de aerossol atmosférico e a forçante radiativa	7
1.3. Os principais gases do efeito estufa	11
1.4. O papel das nuvens no balanço radiativo terrestre	14
1.5. O efeito do albedo da superfície no balanço radiativo	15
1.6. O ecossistema amazônico	16
1.6.1. As emissões de partículas de aerossol na Amazônia	17
1.6.2. A queima de biomassa na Amazônia.....	17
1.7. Radiometria de partículas de aerossóis	21
1.8. Objetivos.....	25
2. Fundamentação teórica	27
2.1. Lei de Beer-Lambert-Bouguer	27
2.2. O espalhamento Rayleigh	30
2.3. Teoria Mie para o espalhamento e absorção de radiação por partículas.....	33
2.4. Definição do parâmetro de assimetria.....	39
2.5. Definição da fração de espalhamento superior	39
2.6. Relação entre o parâmetro de assimetria e a fração de espalhamento superior média	42
2.7. Transferência radiativa numa atmosfera plano paralela	44
2.8. Cálculo da forçante radiativa das partículas de aerossol.....	47
2.9. Os modelos microfísicos para descrever as partículas de aerossol atmosférico	49
2.10. Coeficientes de Ångström e raio efetivo	50
3. Os experimentos realizados para coleta dos dados utilizados	54
3.1. SCAR-B	54
3.1.1. As condições atmosféricas.....	55
3.1.2. Os principais resultados obtidos para as propriedades ópticas das partículas de aerossol de queimada	57
3.2. TARFOX.....	60
3.3. O experimento LBA-CLAIRE.....	63
3.3.1. O transporte de poeira do deserto do Saara	64
3.3.2. O fenômeno El Niño	66
3.3.3. Medidas experimentais analisadas.....	67
4. Materiais e métodos.....	69
4.1. Os radiômetros solares e celestes	69
4.1.1. Descrição do radiômetro.....	69
4.1.2. Calibração do instrumento	71
4.1.3. As seqüências de medidas	72
4.1.4. Precisão do instrumento.....	74
4.2. Correções atmosféricas para a obtenção da espessura óptica das partículas de aerossol	75
4.3. Obtenção da quantidade de vapor de água precipitável.....	78
4.4. Método para obtenção da distribuição de tamanho	80
4.5. Método para obtenção da parte real do índice de refração de partículas de aerossol	83
4.6. Estudo de sensibilidade para validação do método para a obtenção da parte real do índice de refração.....	86
4.6.1. Simulação da radiância difusa espectral que atinge a superfície.....	86
4.6.2. Estudo da influência de incertezas nos parâmetros de entrada ao método	91
4.6.2.1. Incertezas no ângulo zenital solar.....	92

4.6.2.2. Incertezas nas refletâncias espectrais de superfície	92
4.6.2.3. Sensibilidade do método para a obtenção da parte real do índice de refração à presença de erros estatísticos e sistemáticos nas medidas de radiação	95
4.6.3. Determinação do parâmetro de assimetria e do albedo simples	98
4.6.4. Sensibilidade do método a valores de espessura óptica superiores à unidade no canal de 438 nm	99
4.7. Cálculo da forçante radiativa direta regional das partículas de aerossol atmosférico	102
5. Resultados	104
5.1. Aplicação do método para a obtenção da parte real do índice de refração de partículas de aerossol a medidas experimentais	104
5.1.1. Partículas de aerossol durante a estação seca na Amazônia	107
5.1.2. Partículas de aerossol durante a estação úmida no Suriname - experimento LBA-CLAIRE	115
5.1.3. Aerossóis urbanos, continentais e marinhos da costa leste dos Estados Unidos	119
5.1.4. A influência da umidade relativa na parte real do índice de refração	122
5.2. Parâmetros intrínsecos das partículas de aerossol atmosférico	126
5.2.1. Parâmetros intrínsecos das partículas de aerossol durante a estação seca na Amazônia	127
5.2.2. Parâmetros intrínsecos das partículas de aerossol durante a estação úmida no Suriname	137
5.2.3. Parâmetros intrínsecos de partículas de aerossol de origem urbana	138
5.2.3.1. Análise conjunta das propriedades ópticas das partículas de aerossol urbano com trajetórias de massas de ar	142
5.3. Estudo das propriedades ópticas e físicas das partículas de aerossol na Amazônia em diferentes escalas temporais	146
5.3.1. Propriedades ópticas das partículas de aerossol durante a estação seca	146
5.3.1.1. Variabilidade das propriedades ópticas das partículas de aerossol em função da origem das massas de ar – Um estudo de caso aplicado a medidas realizadas em Cuiabá	150
5.3.2. Análise temporal das propriedades ópticas das partículas de aerossol na estação úmida durante o experimento LBA-CLAIRE	165
5.4. Estimativa da forçante radiativa direta média das partículas de aerossol atmosférico	170
6. Conclusões	174
6.1. Sugestões para trabalhos futuros	179
Referências bibliográficas	181
Apêndice A - Artigo publicado: “Retrieval of the real parte of the refractive index of smoke particles from Sun/sky measurements during SCAR-B”, por <u>Yamasoe, M.A.</u> , Kaufman, Y.J., Dubovick, O., Remer, L.A., Holben, B.N. e Artaxo, P. <i>Journal of Geophysical Research</i> 103 D24, 31893-31902, 1998	195
Apêndice B - Artigo publicado: “Single-scattering albedo of smoke retrieved from the sky radiance and solar transmittance measured from the ground”, por: Dubovik, O., Holben, B.N., Kaufman, Y.J., <u>Yamasoe, M.</u> , Smirnov, A., Tanré, D. e Slutsker, I. <i>Journal of Geophysical Research</i> 103 D24, 31903-31923, 1998	207
Apêndice C - Artigo publicado: “Long-term monitoring of atmospheric aerosols in the Amazon Basin: Source identification and apportionment”, por: Echalar, F. Artaxo, P., Martins, J.V., <u>Yamasoe, M.</u> , Gerab, F., Maenhaut, W. e Holben, B. <i>Journal of Geophysical Research</i> 103 D24, 31849-31864, 1998	230

Apêndice D - Artigo publicado: "Large-scale source apportionment in Amazonia", por Artaxo, P., Fernandes, E., Martins, J.V., <u>Yamasoe, M.</u> , Hobbs, P.V., Maenhaut, W., Longo, K. e Castanho, A., <i>Journal of Geophysical Research</i> 103 D24, 31837-31847, 1998.....	247
Apêndice E: As distribuições de tamanho obtidas a partir da determinação da parte real do índice de refração para cada caso analisado	258
a) Cuiabá	259
b) Porto Nacional.....	262
c) Alta Floresta	263
d) Suriname	266
e) Wallops	267
Apêndice F - Curvas resultantes de parametrizações entre as propriedades intrínsecas das partículas de aerossol e os coeficientes de Ångström	270
a) Alta Floresta – estação seca:	270
b) Cuiabá – estação seca:	270
c) Porto Nacional – estação seca:	271
d) Suriname – estação úmida – experimento LBA-CLAIRE:.....	271
e) Partículas de aerossol de origem urbana medidas em Wallops durante o experimento TARFOX:.....	271
Apêndice G – Descrição do modelo utilizado para o cálculo de trajetórias de parcelas de massas de ar em Wallops	273

1. Introdução

1.1. Mudanças climáticas globais

A radiação solar, que abrange o espectro visível e infravermelho próximo, é a principal fonte de energia externa que governa os processos biológicos, geofísicos e geoquímicos na Terra [Graedel e Crutzen, 1993, Wang *et al.*, 1995]. A Figura 1.1 ilustra esquematicamente a ocorrência de tais processos no sistema climático, compreendido pela atmosfera, superfície, oceano, gelo e biosfera [Henderson-Sellers, 1995]. Em termos quantitativos, o fluxo de radiação instantâneo incidente em uma área de 1 m^2 no topo da atmosfera com face para o Sol é da ordem de 1368 Wm^{-2} . A irradiância média num ciclo de 24 horas incidente no topo da atmosfera é de aproximadamente 342 Wm^{-2} (isto é, um quarto do fluxo instantâneo incidente). Desse total, 107 Wm^{-2} são refletidos de volta ao espaço, principalmente por nuvens e pela superfície terrestre. Aproximadamente 67 Wm^{-2} são absorvidos pela atmosfera e 168 Wm^{-2} são absorvidos pela superfície [Trenberth *et al.*, 1996].

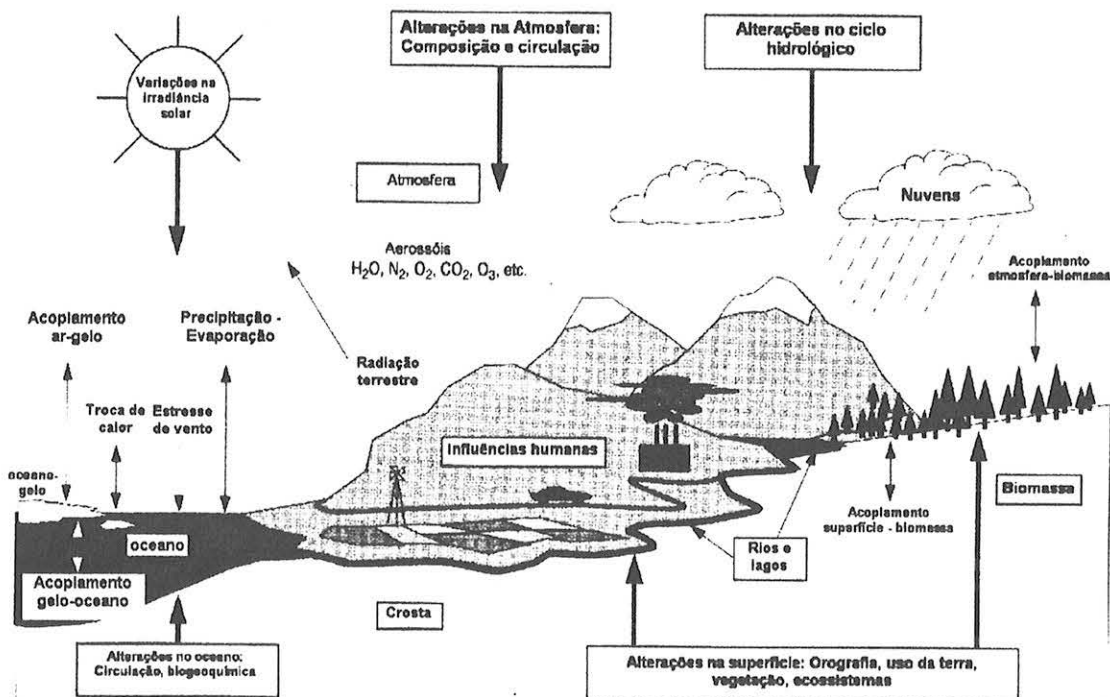


Figura 1.1 – Representação esquemática do sistema climático da Terra. Os principais processos e interações são indicados pelas setas finas, enquanto as setas grossas identificam alguns aspectos que podem ser alterados. Adaptado de Henderson-Sellers, [1995].

Por se encontrar em equilíbrio radiativo a Terra irradia em média, de volta para o espaço, a mesma energia recebida do Sol. A Figura 1.2a apresenta curvas normalizadas de radiância de corpo negro para temperaturas equivalentes às temperaturas médias do Sol (5780 K) e da Terra (255 K). São apresentadas nas Figuras 1.2b e 1.2c as regiões espectrais que sofrem absorção gasosa (com indicação dos respectivos gases) e a absorvância da atmosfera em dois níveis de altitude diferentes: a 11 km e ao nível do solo. É ilustrado também o coeficiente linear de extinção de radiação solar¹ causado por partículas de aerossol com distribuição de tamanho tipicamente observada em Cuiabá resultante da emissão de queimadas durante a estação seca, ilustrando a região espectral afetada pelas partículas, conforme discussão a ser realizada posteriormente. Ainda sobre a Figura 1.2, nota-se que a energia irradiada pela Terra ocorre em comprimentos de onda (λ) maiores ($4 \mu\text{m} < \lambda < 100 \mu\text{m}$, $1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$), na forma de radiação infravermelha ou radiação térmica. Em média, para a Terra como um todo, a energia solar que atinge o planeta é balanceada pela radiação terrestre emitida. Variações no fluxo de radiação disponível no sistema climático podem modificar o balanço de energia e o equilíbrio entre os processos físicos e biogeoquímicos, podendo causar alterações no sistema como um todo.

Para avaliar as alterações do balanço energético da Terra que poderiam resultar em mudanças climáticas globais, foi definida a grandeza denominada “forçante radiativa”, que em termos gerais significa uma mudança imposta sobre o balanço de radiação planetário. A forçante radiativa é medida pela variação do fluxo de radiação líquido (em unidades de Wm^{-2}), em determinado nível da atmosfera, causada pela introdução de uma perturbação. Mudanças na quantidade de radiação solar incidente, na composição da atmosfera, ou em propriedades da superfície são exemplos de perturbações [Hansen *et al.*, 1997].

¹ Basicamente, o coeficiente de extinção é uma medida da atenuação do feixe de radiação ao atravessar um meio material. Esse meio pode absorver ou espalhar a radiação da direção incidente. A definição matemática é apresentada no capítulo 2.

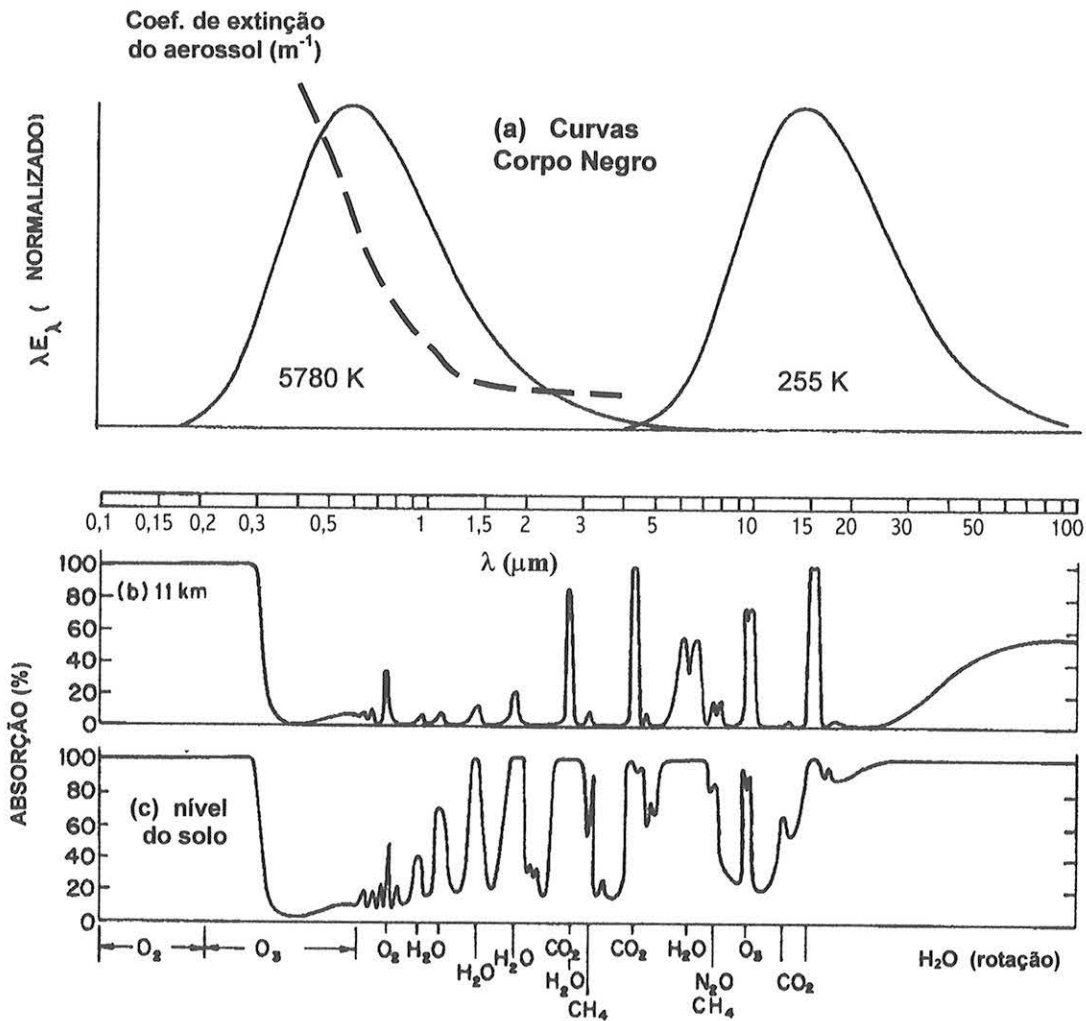


Figura 1.2 - (a) Curvas normalizadas de radiância de corpo negro para temperaturas da ordem das temperaturas médias do Sol e da Terra. A linha tracejada representa o coeficiente linear de extinção para partículas de aerossol com distribuição de tamanho típicas de queimadas em Cuiabá. (b) As principais bandas de absorção gasosa e a absorptância atmosférica para comprimentos de onda entre 0,1 e 100 μm são indicadas para a região entre o topo da atmosfera e uma altitude de 11 km; e (c) entre o topo da atmosfera e o nível do solo. Adaptado de Wallace e Hobbs [1977] e Martins [1999].

Há várias definições quantitativas de forçante radiativa. As diferenças entre elas dependem do nível da atmosfera em consideração e das restrições impostas ao perfil de temperatura estratosférico. A definição quantitativa mais simples é a mudança instantânea do fluxo radiativo na tropopausa. Esta definição é considerada simples por não envolver processos iterativos em seu cálculo [Hansen *et al.*, 1997]. Uma estimativa mais complexa é obtida ao se permitir o ajuste da temperatura estratosférica a um perfil de equilíbrio radiativo na presença do agente perturbador, com a temperatura da troposfera mantida constante. De acordo com Shine *et al.* [1995], essa foi a definição específica adotada nos relatórios do IPCC de 1990 e 1992

(*Intergovernmental Panel on Climate Change* – Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas). Uma forçante radiativa positiva em determinado nível da atmosfera indica que o fluxo de radiação que chega ao nível é maior que o que sai, resultando em acúmulo de energia e o posterior aquecimento do nível. Uma forçante radiativa negativa significa que a diferença entre o fluxo de radiação absorvido e o refletido (ou emitido) neste nível é negativo, o que causa um efeito de resfriamento. Forçantes radiativas são mudanças impostas no balanço de calor planetário com alterações na temperatura média global [Seinfeld *et al.*, 1996].

As mudanças climáticas globais são detectadas por alterações em estatísticas de longo prazo (décadas, séculos, milênios) de variáveis meteorológicas diversas (temperatura, precipitação, ventos, etc.), enquanto que médias de cerca de trinta anos dessas variáveis meteorológicas são utilizadas para caracterizar o clima terrestre [Graedel e Crutzen, 1993]. Essas mudanças podem ocorrer naturalmente, devido a variações na irradiância solar, modificações na órbita da Terra, alterações nas concentrações de gases do efeito estufa e de partículas de aerossol. Variações na superfície da Terra, incluindo diferentes posições dos continentes, mudanças na área continental total causadas por variações do nível do mar e diferenças na topografia continental devido à formação de montanhas também afetam o clima global [Barron, 1995]. O impacto de cometas e asteróides também pode levar a mudanças climáticas globais em curto prazo de tempo. Uma injeção de poeira com massa $\geq 10^{16}$ g (equivalente a 1% da massa de um objeto de 10 km de diâmetro) distribuída uniformemente sobre a superfície da Terra poderia reduzir a fotossíntese por um fator 10^5 , o que causaria um colapso das cadeias alimentares marinha e terrestre. À exceção de uma erupção vulcânica ou do impacto de cometas ou asteróides, os processos naturais que podem levar a mudanças climáticas globais são consideravelmente mais lentos [Rampino, 1995].

As rápidas alterações do meio ambiente causadas pelo homem nos séculos XIX e XX têm recebido grande atenção nos últimos anos devido ao risco de possíveis mudanças climáticas globais. Os registros de temperatura desde 1850 mostram um aquecimento total de aproximadamente $0,6^{\circ}\text{C}$. A década de 1980 foi considerada a mais quente do período analisado [Graedel e Crutzen, 1993]. Esse padrão é consistente com o início do uso maciço de combustíveis fósseis e conseqüente injeção

de gases na atmosfera capazes de absorver radiação infravermelha e, portanto, de produzir uma forçante radiativa positiva, causando aquecimento e intensificando o chamado efeito estufa natural. Desde o século passado já era conhecido o fato de que mudanças na composição química da atmosfera, em particular, o aumento na concentração de dióxido de carbono (CO₂), poderiam alterar o balanço de calor na Terra e causar um aquecimento da atmosfera [Arrhenius, 1896, Rhode e Charlson, 1998]. Com base nessa observação, modelos climáticos globais foram construídos para estudar os efeitos do aumento da concentração dos gases do efeito estufa na temperatura média global. Considerando-se apenas o efeito dos gases, a temperatura final modelada era sempre maior que a temperatura observada [Jones, 1995, Kiehl e Rodhe, 1995]. Somente nos últimos anos o papel das partículas de aerossol atmosférico começou a ser considerado quantitativamente nos modelos com o intuito de aproximar os resultados dos modelos dos valores observados [Seinfeld *et al.*, 1996, Jonas *et al.*, 1995].

As partículas de aerossol na troposfera influenciam o clima direta e indiretamente. O efeito direto ocorre a partir do espalhamento ou de absorção de radiação solar pelas partículas. Com o espalhamento, parte da radiação é refletida de volta ao espaço, o que significa uma redução na quantidade de radiação disponível no sistema, que pode se traduzir em uma redução da temperatura da atmosfera. A absorção de radiação, por outro lado, pode causar o aquecimento da atmosfera. O efeito indireto ocorre devido ao fato das partículas de aerossol atuarem como núcleos de condensação de nuvens (NCN), podendo dessa forma alterar as propriedades físicas e ópticas das nuvens, tais como distribuição do tamanho das gotas e albedo [Twomey, 1977, Kaufman e Nakajima, 1993, Kaufman e Fraser, 1997]. Existe a possibilidade do aumento da nebulosidade, o que pode modificar também a fração de radiação refletida de volta ao espaço e o padrão de precipitação, alterando o ciclo hidrológico da Terra [Hinds, 1982, Crutzen e Andreae, 1990].

A Figura 1.3 apresenta um resumo das estimativas médias globais da forçante radiativa antropogênica devido a mudanças nas concentrações dos gases do efeito estufa e de partículas de aerossol desde o período pré-industrial até o presente, com uma estimativa de suas incertezas. Uma estimativa média para a forçante radiativa causada por mudanças naturais na radiação solar de 1850 até a presente data é

também apresentada (adaptado de Schimel *et al.*, [1996]). Observa-se pela figura o quão imprecisas são ainda as estimativas de forçante radiativa, em particular na avaliação do efeito causado pelas partículas de aerossol, tanto direta quanto indiretamente no balanço radiativo da Terra.

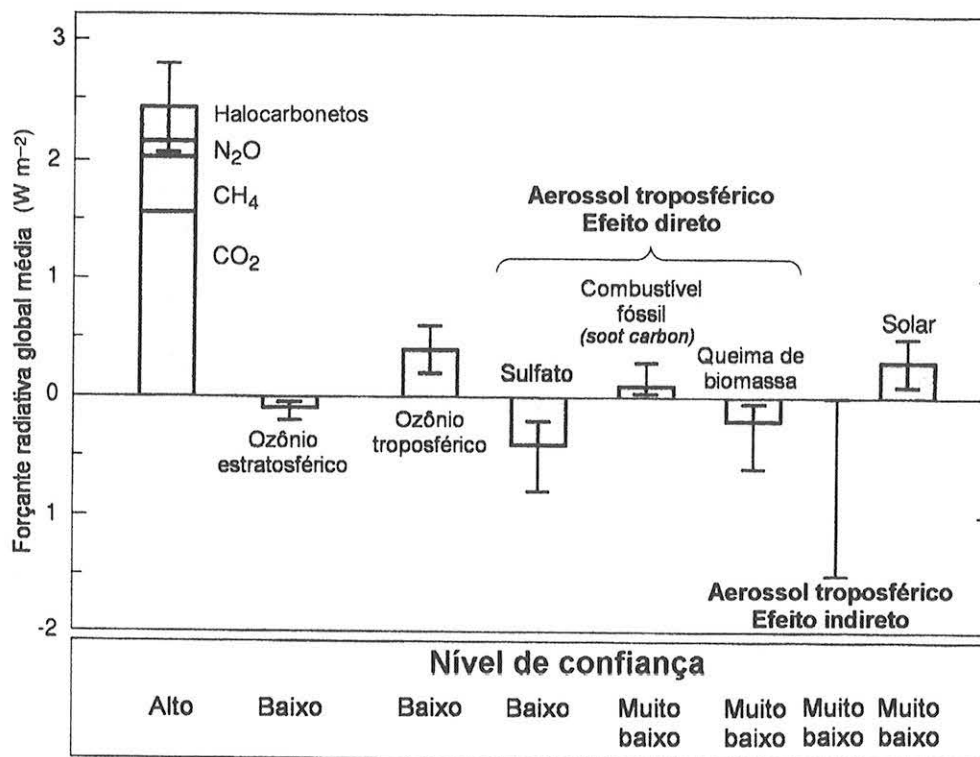


Figura 1.3 – Estimativas médias globais da forçante radiativa antropogênica devido a mudanças de concentração dos gases do efeito estufa e das partículas de aerossol do período pré-industrial aos dias de hoje. É apresentada também uma estimativa considerando-se variações naturais na irradiância solar desde 1850 aos dias de hoje. Adaptado de Schimel *et al.* [1996].

Até o presente momento, existem muitas incertezas na compreensão dos efeitos da alteração da composição química da atmosfera sobre o clima. Devido aos potenciais impactos ambientais e sócio-econômicos, modelos climáticos globais são construídos para auxiliar na previsão de possíveis cenários futuros consequentes da emissão de poluentes (partículas e gases) para a atmosfera e seus possíveis efeitos no clima da Terra. Outros fatores devem ser considerados na determinação do balanço radiativo da Terra e posterior elaboração de modelos climáticos globais, tais como o efeito da cobertura de nuvens e do albedo da superfície terrestre.

1.2. As partículas de aerossol atmosférico e a forçante radiativa

De acordo com Hinds [1982], o aerossol é definido como o conjunto de partículas sólidas ou líquidas em suspensão num meio gasoso. O termo aerossol inclui tanto as partículas quanto o gás no qual elas estão imersas, o ar no caso da atmosfera. As partículas de aerossol também são comumente referidas como material particulado em suspensão na atmosfera. O aerossol pode ter origem natural (por exemplo, poeira do solo suspensa pela ação do vento) ou antrópica (por exemplo, produtos de combustão de veículos, emissões industriais). Sua remoção da atmosfera ocorre principalmente por nuvens e por processos de deposição seca ou úmida [Charlson e Heintzenberg, 1995]. A deposição seca pode ocorrer por difusão e sedimentação. A difusão pode ocorrer pela agitação térmica das partículas (movimento Browniano) ou por processos turbulentos da atmosfera. O coeficiente de difusão Browniana é significativamente menor ($10^{-8} < D < 10^{-4} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$) que o coeficiente de difusão turbulenta ($10^2 < D_T < 10^5 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$) e esses processos atuam sobre partículas com diferentes faixas de tamanho [Pueschel, 1995]. A magnitude da difusão depende da proximidade da superfície, das condições de estabilidade local da atmosfera e do tamanho das partículas de aerossol. Em geral, o efeito da difusão turbulenta é maior que o da difusão Browniana, exceto em camadas muito próximas às superfícies, como folhas ou rochas, onde o movimento do ar é lento e laminar.

As partículas são removidas por deposição úmida a partir de dois processos distintos: remoção dentro e fora das nuvens (do inglês *washout* e *rainout*, respectivamente). Seinfeld e Pandis [1998] definem *washout* como o processo de remoção das partículas dentro da nuvem. A remoção ocorre pelo fato das partículas atuarem como núcleos de condensação de hidrometeoros (gotas de nuvem ou cristais de gelo) ou por sua migração para as gotas das nuvens devido a impactação inercial, forças termofóreticas, interações eletrostáticas ou agitação térmica. O processo de remoção abaixo da nuvem é denominado *rainout*, onde os hidrometeoros interceptam as partículas de aerossol durante eventos de precipitação, removendo-as da atmosfera.

Além dos processos de formação e remoção, as partículas de aerossol participam ainda de uma série de processos físicos e químicos [Martins *et al.*, 1996, Reid *et al.*, 1998]. Durante o seu “envelhecimento”, a distribuição de tamanho é

alterada. As partículas podem crescer por coagulação e coalescência ou por condensação de vapores ou diminuir de tamanho por evaporação de material volátil. A coagulação ocorre devido ao movimento das partículas que se difundem pela atmosfera e ocasionalmente colidem umas com as outras, devido ao resultado do movimento produzido por forças hidrodinâmicas, eletrostáticas, gravitacional, entre outras. Por este processo, reduz-se o número de partículas menores aumentando a concentração das maiores, sem se alterar a massa total das partículas em suspensão num determinado volume de ar.

A interação do vapor de água com uma fração do aerossol resulta no desenvolvimento de nuvens e nevoeiro, e é provavelmente o processo mais importante de transformação das partículas por aglomeração. O vapor de água condensa-se preferencialmente sobre partículas e moléculas higroscópicas. Conforme a aglomeração se processa, as partículas crescem e cristais não esféricos tornam-se mais esféricos, pela condensação de vapor d'água. Com exceção de uma pequena classe de partículas hidrofóbicas, há um aumento contínuo do diâmetro médio das partículas com o aumento da umidade relativa [Pueschel, 1995]. Assim como o vapor de água condensa sobre as partículas de aerossol, a água condensada sobre elas pode sofrer evaporação, se por exemplo a umidade relativa do ar diminuir. Outros compostos voláteis sólidos e líquidos presentes nas partículas podem sofrer evaporação na atmosfera, tais como certos compostos orgânicos, sulfatos, ácido nítrico, etc. [Seinfeld e Pandis, 1998].

A caracterização das partículas de aerossol com relação ao seu tamanho pode ser feita a partir do seu raio ou diâmetro geométrico. Entretanto, como as partículas possuem formas não necessariamente esféricas, é comum caracterizar seu tamanho a partir do diâmetro aerodinâmico. Define-se diâmetro aerodinâmico como o diâmetro de uma esfera de densidade unitária ($\rho_p = 1 \text{ g cm}^{-3}$) que tem a mesma velocidade de sedimentação que a partícula em questão [Hinds, 1982].

As partículas de aerossol apresentam distribuição de tamanho que varia de 0,001 a 100 μm e podem ser classificadas em duas modas principais de acordo com o seu tamanho [Warneck, 1988, Seinfeld e Pandis, 1998] (Figura 1.4): partículas da moda fina, que possuem diâmetro menor que 2 μm , e partículas da moda grossa, com diâmetros acima de 2 μm . As partículas da moda fina são geralmente formadas por

processos químicos (combustão, conversão heterogênea gás-partícula). As partículas da moda grossa são geradas majoritariamente por processos mecânicos: ressuspensão de poeira do solo pela ação do vento (turbulência), aerossol marinho gerado pela interação do vento com a superfície do mar [Wallace e Hobbs, 1977, Correia, 1998]. Alguns autores ainda dividem as partículas da moda fina em duas categorias: núcleos de Aitken ou moda de nucleação e moda de acumulação, divisão também indicada na Figura 1.4. O material particulado cujo diâmetro é inferior a 10 µm é também classificado como material particulado inalável, em razão de penetrarem no sistema respiratório humano. As partículas grossas são retidas nas vias respiratórias superiores, ao passo que as partículas da moda fina podem alcançar os alvéolos pulmonares.

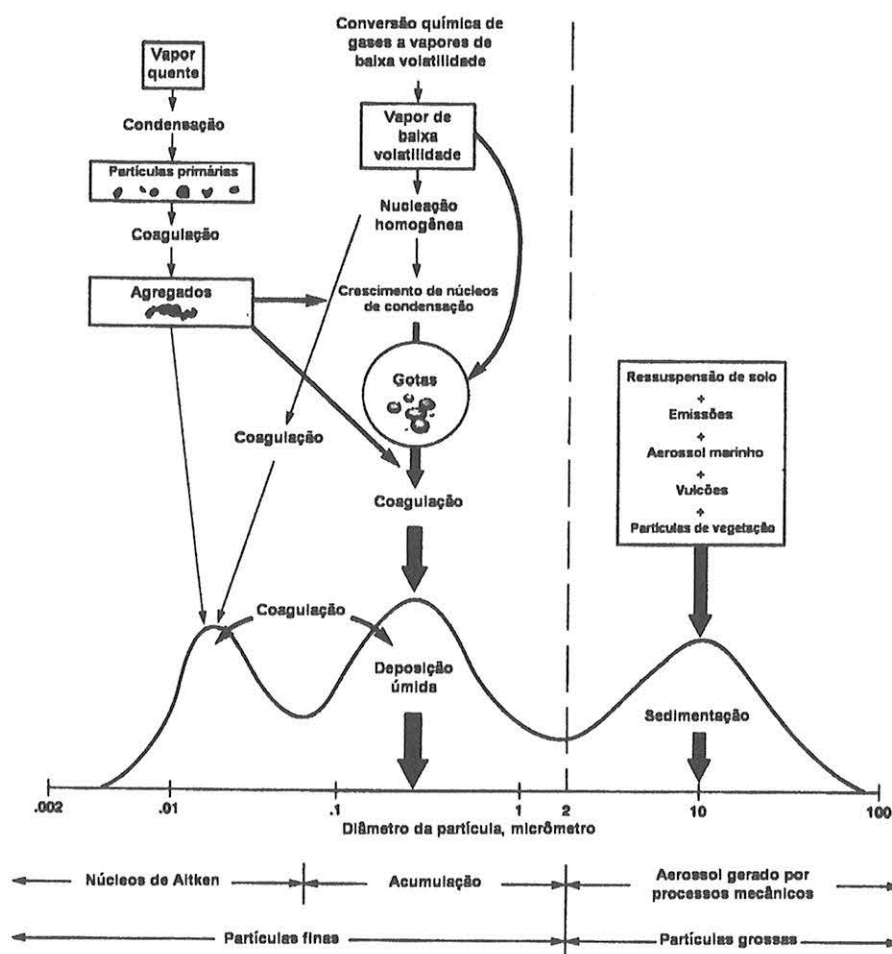


Figura 1.4 – Representação esquemática da distribuição de tamanho das partículas de aerossol atmosférico, ilustrando as três modas principais de tamanho, as maiores fontes, os principais processos envolvidos no crescimento da partícula em cada moda e as principais formas de remoção. Adaptado de Pueschel, [1995].

No que diz respeito ao papel das partículas de aerossóis no balanço radiativo da Terra, esse é ainda bastante incerto devido à complexidade em caracterizar suas propriedades globalmente. Vários fatores contribuem para dificultar a quantificação do efeito das partículas de aerossol no balanço radiativo:

- O efeito radiativo direto e o indireto das partículas de aerossol sobre o balanço radiativo dependem fortemente do tamanho da partícula e de sua composição química. As propriedades de espalhamento e absorção de radiação dependem também da morfologia da partícula e do tipo de mistura entre os materiais absorvedores (*black carbon*²) e os não absorvedores de radiação (sulfatos, compostos orgânicos) [Toon, 1995, Martins *et al.*, 1998a].

- As partículas de aerossol na troposfera apresentam vida média curta (da ordem de dias a semanas) e portanto sua distribuição espacial é altamente não homogênea e é correlacionada com suas fontes de emissão [Jonas *et al.*, 1995, Holben *et al.*, 1996a].

- O efeito radiativo indireto depende de processos complexos envolvendo as partículas de aerossol e a nucleação e crescimento de gotas de nuvens [Jonas *et al.*, 1995].

As partículas de aerossol da moda fina (em especial, as presentes na moda de acumulação) interagem principalmente com a radiação solar na região espectral do visível e infravermelho próximo. Nessa moda, o tamanho das partículas é da mesma ordem que o comprimento de onda da radiação incidente. A seção de choque eficaz de interação com a radiação solar diminui à medida que o tamanho da partícula aumenta. Note-se que, após o máximo de intensidade da radiação solar (ao redor de 470 nm), há um decréscimo rápido à medida que se aumenta o comprimento de onda, conforme mostra a Figura 1.2. Nessa mesma figura foi apresentado o coeficiente de extinção calculado para uma distribuição de tamanho típica de material particulado proveniente de queimadas, ilustrando o quanto a eficiência de extinção diminui à medida que o comprimento de onda da radiação incidente aumenta. O tempo de residência das partículas grossas na atmosfera é pequeno, o que faz com que as partículas muito

² Em português, uma das possíveis traduções para o termo *black carbon* seria “negro de fumo”. Neste trabalho optou-se por manter a terminologia do inglês em referência às partículas altamente absorventes de radiação solar na região do visível, emitidas por processos de combustão incompleta, por exemplo, durante a queima de biomassa. Alguns autores também utilizam o termo *soot carbon*.

grandes ($d > 15 \mu\text{m}$) apresentem baixas concentrações na atmosfera, sendo removidas principalmente por deposição seca [Hinds, 1982]. Por esses motivos, a interação de partículas muito grandes com a radiação solar é menor quando comparada com a moda fina. Somente em casos especiais os efeitos radiativos da fração grossa podem ser relevantes no balanço de radiação. Um exemplo ocorre durante as tempestades de poeira. Chiapello *et al.* [1999] detectaram, em medidas realizadas na África, valores de espessura óptica no canal de 450 nm superiores a 2,0 devido a eventos de tempestades de poeira do deserto do Saara.

No que se refere à composição química, sua influência nas propriedades radiativas das partículas de aerossol é refletida no índice de refração³ e na higroscopicidade das partículas. Partículas mais higroscópicas favorecem o acúmulo de água em sua superfície, causando o seu crescimento e reduzindo o seu índice de refração em função da umidade relativa do ambiente. A atuação das partículas de aerossol como núcleos de condensação de nuvens (NCN) também é altamente dependente de sua composição química e tamanho [Wallace e Hobbs, 1977]. Por exemplo, para que uma partícula atue como núcleo de condensação de nuvens a 1% de supersaturação (*i.e.*, a uma umidade relativa de 101%), é necessário que seu raio seja no mínimo da ordem de $0,1 \mu\text{m}$ se a partícula for insolúvel em água. No entanto, partículas solúveis em água podem possuir raio menor que cerca de $0,01 \mu\text{m}$ para atuarem como NCN. Essa característica das partículas de aerossol atuarem como NCN é que pode afetar a formação e propriedades ópticas das nuvens e conseqüentemente alterar o balanço de radiação terrestre.

1.3. Os principais gases do efeito estufa

O efeito estufa é uma característica natural do sistema terrestre [Wuebbles, 1995]. É importante observar que a presença da atmosfera é de vital importância para manter a temperatura média global da superfície da Terra em 15°C (288 K), caso contrário, sua temperatura seria de -18°C (o que equivale a 255 K, como representado na Figura 1.2) [Wang *et al.*, 1995]. A diferença em temperatura causada pela atmosfera é devida à presença de um conjunto de gases chamados gases do efeito estufa. O sistema Terra-atmosfera equilibra a absorção de radiação solar a partir da

³ o conceito de índice de refração é desenvolvido no capítulo 2.

emissão de radiação infravermelha ao espaço. A radiação infravermelha absorvida pela atmosfera é reemitida para a superfície e para o espaço, resultando num aquecimento líquido do sistema Terra-atmosfera, visto que a radiação emitida ao espaço é oriunda de topos de nuvens e partes da atmosfera mais frias que a superfície como mostrado esquematicamente na Figura 1.5.

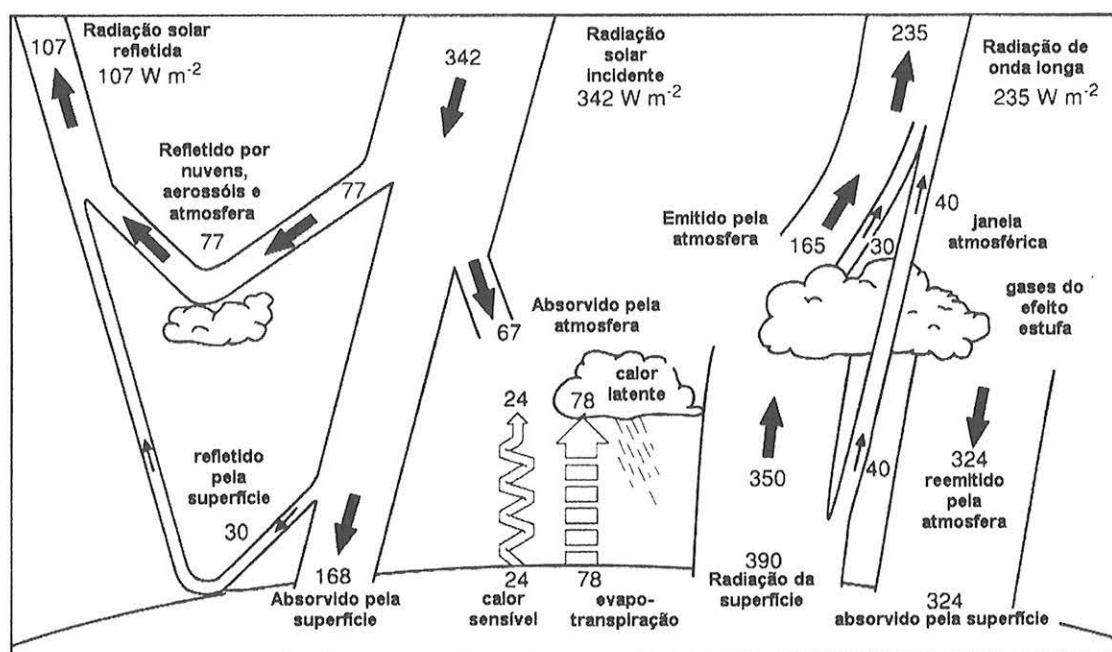


Figura 1.5 – Ilustração esquemática do balanço radiativo terrestre. A radiação solar média incidente no topo da atmosfera é parcialmente refletida pelas nuvens, atmosfera e superfície terrestre. Cerca de 49% é absorvida pela superfície. Parte dessa radiação retorna à atmosfera na forma de calor sensível, embora a fração majoritária retorne na forma de evapotranspiração, que é liberada como calor latente durante a precipitação. A Terra emite radiação térmica que é absorvida principalmente pela atmosfera. Esta, por sua vez, reemite para a superfície e para o espaço, produzindo um efeito estufa, visto que a radiação emitida ao espaço provém de topo de nuvens e partes da atmosfera mais frias que a superfície. Adaptado de Trenberth *et al.* [1996].

As concentrações dos gases na atmosfera estão sujeitas a alterações químicas e fotoquímicas [Goody e Yung, 1989]. O vapor d'água é o gás mais importante na atmosfera do ponto de vista de sua interação com a radiação solar e terrestre [Stephens, 1994]. Na troposfera, o vapor de água é especialmente importante devido ao seu papel na formação das nuvens e precipitação e por transportar quantidades significativas de energia na forma de calor latente. O vapor de água absorve primariamente na região espectral do infravermelho próximo. Nessa região, o vapor de água bloqueia a emissão térmica da superfície, com exceção da "janela

atmosférica”, região compreendida entre 7 e 12 μm . O segundo gás em importância para o efeito estufa (ou forçante radiativa dos gases) é o dióxido de carbono devido à sua elevada concentração na atmosfera, seguido por ozônio troposférico (O_3), metano (CH_4), halocarbonetos (cloro-fluor-carbonos, CFC's) e óxido nitroso (N_2O) [Wang *et al.*, 1995].

O dióxido de carbono não é quimicamente reativo e sua concentração é praticamente constante, da ordem de 365 ppmv⁴ até os 100 km de altitude. Suas principais fontes e sumidouros são processos industriais e biológicos na superfície da Terra [Goody e Yung, 1989]. O metano e o óxido nitroso têm origem na biosfera. Ambos sofrem reações fotoquímicas na atmosfera. A distribuição vertical do ozônio difere dos outros gases atmosféricos, apresentando uma concentração máxima aproximadamente aos 20-25 km de altitude, na estratosfera. O ozônio é formado fotoquimicamente a partir do oxigênio e, na estratosfera, o ozônio absorve fortemente a radiação ultravioleta.

Com exceção do ozônio, o efeito líquido do aumento da concentração dos gases citados é de uma forçante radiativa positiva, ou aquecimento do sistema superfície-atmosfera. No caso do ozônio, embora o aumento de sua concentração na troposfera cause uma forçante radiativa positiva, a redução do ozônio estratosférico gera uma forçante radiativa negativa, sendo o efeito líquido resultante dessas alterações ainda não quantificado precisamente [Shine *et al.*, 1995].

Uma idéia quantitativa do potencial de forçante radiativa de alguns gases com relação ao CO_2 devido ao aumento de sua concentração atmosférica por unidade de massa e por unidade de molécula é apresentada na Tabela 1.1 (adaptada de Shine *et al.*, [1995], Houghton *et al.* [1996]). É importante ressaltar que embora a forçante radiativa devido a mudanças na concentração de CO_2 por unidade de molécula ou de massa seja pequena, esse efeito é mais que compensado pelo grande aumento na sua concentração atmosférica desde o período pré-industrial, relativamente aos outros gases. As estimativas das forçantes radiativas absolutas devido a variações na concentração desses gases na atmosfera, desde o período pré-industrial aos dias de hoje, demonstram essa compensação. Dessa forma, o CO_2 é o maior contribuinte

⁴ (parte por milhão por volume, 1 ppmv \equiv 1 cm³ do gás em 1 m³ de ar)

individual para a forçante radiativa dos gases do efeito estufa no período em questão. Embora o vapor de água desempenhe um papel fundamental no efeito estufa, sua contribuição não é apresentada na Tabela 1.1. Segundo Schwartz [1996], convencionalmente, o sistema hidrológico é considerado parte do sistema climático e, portanto, qualquer mudança na quantidade e distribuição da água na atmosfera é vista como parte da resposta do sistema climático à forçante resultante de mudanças na concentração de vários gases do efeito estufa na atmosfera.

Tabela 1.1 – Forçante radiativa (ΔF) resultante do aumento da concentração do gás na atmosfera por unidade de massa e por unidade de molécula. Os valores foram normalizados para a forçante radiativa do CO_2 . É também incluída uma estimativa média global absoluta da forçante radiativa causada pelo aumento da concentração do gás na atmosfera desde o período pré-industrial aos dias de hoje. Adaptada de Shine *et al.*, [1995] e Houghton *et al.* [1996]

Gás	ΔF por unidade de massa relativa ao CO_2	ΔF por unidade de molécula relativa ao CO_2	ΔF Wm^{-2}
CO_2	1	1	+ 1,60
CH_4	58	21	+ 0,47
N_2O	206	206	+ 0,14
CFC-11	3970	12400	*
CFC-12	5750	15800	*
CFC + HCFC ^(a)	*	*	+ 0,25
O_3 troposférico	*	*	+ 0,40
O_3 estratosférico ^(b)	*	*	- 0,10

* Não foram encontradas estimativas

^(a) Os HCFC's (= hidro-cloro-flúor-carbonos) são compostos substitutos dos CFC's.

^(b) A forçante radiativa calculada se refere à perda de ozônio na baixa estratosfera nos últimos 15 a 20 anos.

1.4. O papel das nuvens no balanço radiativo terrestre

As nuvens cobrem aproximadamente 60% da superfície da Terra e variam consideravelmente em extensão vertical e horizontal. Essa variabilidade espacial é em parte devida ao padrão de circulação da atmosfera com movimentos ascendentes e descendentes e em parte devida à distribuição de oceanos e continentes e à extensão e diversidade de núcleos de condensação de nuvens [King, 1993]. As nuvens influenciam fortemente o balanço global de energia da Terra por refletir, absorver e transmitir radiação solar. As propriedades radiativas de uma nuvem dependem

primariamente de suas dimensões físicas, sua altura na atmosfera e de suas características microfísicas, tais como distribuição de tamanho das gotas e dos cristais de gelo, morfologia dos cristais de gelo, quantidade de água líquida, índice de refração da água pura e do gelo [Liou, 1992, Heymsfield, 1993]. As nuvens também refletem e transmitem a radiação térmica no infravermelho emitida pela superfície e pela atmosfera e, ao mesmo tempo, emitem radiação infravermelha de acordo com a estrutura de temperatura dentro delas [Liou, 1992].

1.5. O efeito do albedo da superfície no balanço radiativo

O albedo de superfície indica a fração entre a radiação total refletida pela superfície e a radiação solar incidente. É um parâmetro importante no estudo da interação da radiação solar com a Terra. Mudanças antrópicas na cobertura da superfície e seu albedo afetam a fração de radiação solar refletida de volta ao espaço e portanto constituem uma importante forçante radiativa do clima [Kaufman *et al.*, 1998]. O efeito direto das partículas de aerossol no balanço de radiação depende da relação entre as propriedades radiativas espectrais da superfície e das partículas. Uma das grandezas físicas que descreve a variação espectral da superfície é a sua refletância, definida como a razão entre a radiação refletida pela superfície em determinado comprimento de onda, direção e ângulo sólido pela radiação incidente. O albedo de superfície é o resultado da integral da refletância da superfície em um hemisfério e em todos os comprimentos de onda.

A Figura 1.6 [Martins, 1999] ilustra um exemplo de como o albedo de superfície é essencial na determinação da forçante radiativa das partículas de aerossol. As áreas em azul representam o efeito da camada de aerossol proveniente de queimadas sobre superfícies com baixa refletância, correspondendo a um significativo efeito de resfriamento. As áreas em verde, amarelo e vermelho identificam as regiões urbanizadas de Cuiabá, das quais a vegetação nativa foi removida, resultando em superfícies com maior refletância. O estudo foi realizado por Martins [1999] analisando imagens do sensor AVIRIS (*Airborne Visible and Infrared Imaging Spectrometer*) instalado a bordo da aeronave ER-2 da NASA (*National Aeronautics and Space Administration*) que sobrevoou a região amazônica durante o experimento SCAR-B (detalhes sobre o experimento são discutidos no capítulo 3). Para a realização dos cálculos é necessário que as partículas de aerossol estejam distribuídas

de forma homogênea ao longo de toda a área analisada, o que significa que a variabilidade apresentada é de fato causada por variações do albedo da superfície. A cobertura vegetal, por ser mais escura, resulta em forçante radiativa negativa, podendo atingir -95 W m^{-2} em escala regional. A área urbanizada possui albedo de superfície maior, o que pode resultar inclusive em uma forçante radiativa positiva para as partículas de aerossol oriundas da queima de biomassa.

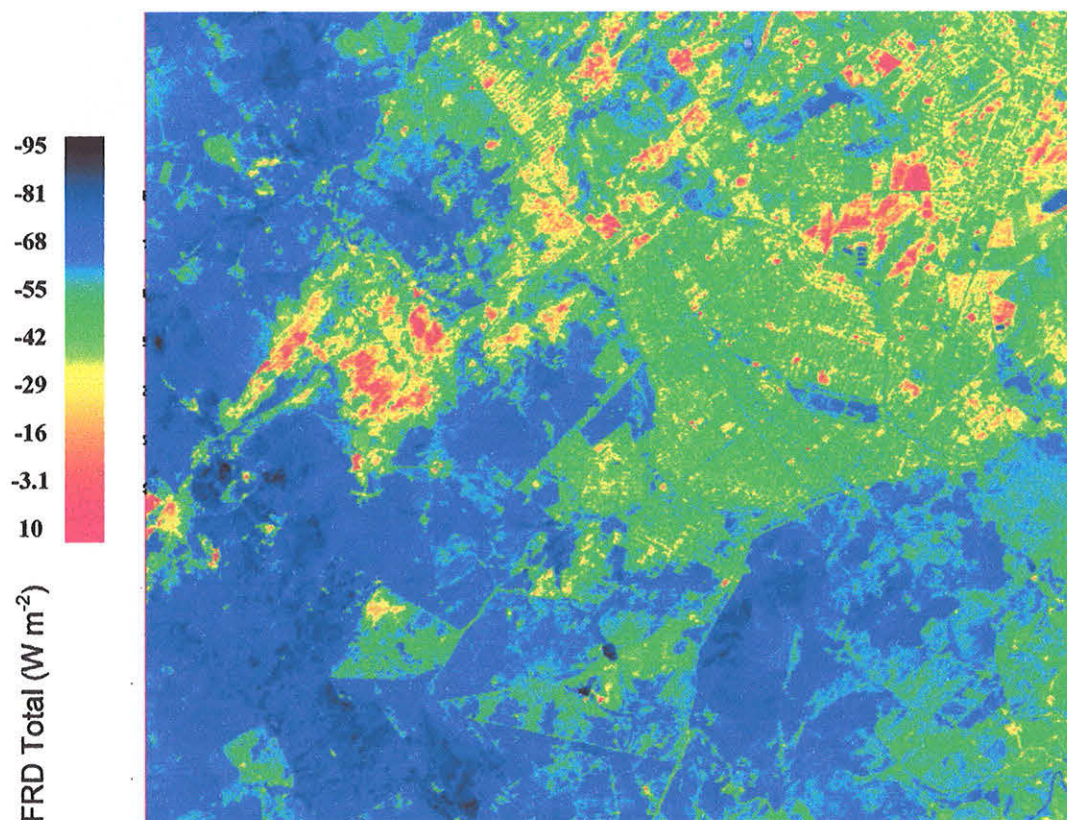


Figura 1.6 - Balanço radiativo líquido no topo da atmosfera integrado na faixa dos comprimentos de onda solar em função da variabilidade do albedo de superfície. A escala de cores ressalta o contraste entre as regiões de maior e menor impacto radiativo de partículas emitidas pela queima de biomassa. Estudo de caso realizado sobre Cuiabá durante o experimento SCAR-B por Martins [1999].

1.6. O ecossistema amazônico

As regiões tropicais desempenham um papel central no balanço de gases traços e de partículas de aerossol na atmosfera da Terra, assim como na absorção de energia solar e sua transferência dentro do sistema climático. Nesse contexto, a região tropical da América do Sul, onde está localizada a Bacia Amazônica, contendo a maior área de ecossistemas tropicais úmidos do planeta, tem uma importância primordial sobre o

clima da Terra. Nas últimas décadas essa região vem sofrendo profundas alterações devido às atividades antropogênicas a partir da queima de biomassa e de processos de ocupação e alteração no uso da terra.

1.6.1. As emissões de partículas de aerossol na Amazônia

Na Amazônia existem basicamente três fontes majoritárias de material particulado: a cobertura vegetal com emissão natural de aerossol biogênico, partículas provenientes da queima de biomassa e partículas oriundas de ressuspensão de poeira do solo pela ação do vento ou da turbulência gerada pelas próprias queimadas [Artaxo *et al.*, 1998]. Partículas de aerossol provenientes de fontes externas à região também podem ser encontradas, tais como aerossol marinho e poeira do deserto do Saara [Artaxo, 1990, Longo, 1999]. O material particulado de origem biogênica é emitido diretamente pela vegetação devido ao atrito do vento nas folhas com emissão de fragmentos de vegetação, sementes, esporos, resinas, grãos de pólen entre outros [Warneck, 1988, Artaxo *et al.*, 1990]. Indiretamente, as partículas de aerossol na Amazônia são produzidas a partir da emissão de gases (por exemplo os compostos orgânicos voláteis) e conseqüente formação de partículas por conversão gás-partícula na atmosfera [Andreae e Crutzen, 1997, Echalar *et al.*, 1998].

Os efeitos radiativos das partículas biogênicas ainda não foram bem estabelecidos. Durante a estação úmida, a quantidade de vapor de água presente na atmosfera é bastante alta quando comparada com a estação seca. Dessa forma, as partículas de origem biogênica, componente majoritário do material particulado durante a estação chuvosa [Artaxo *et al.*, 1990, 1998], desempenham um importante papel no processo de formação de nuvens na região amazônica, acoplado aos processos convectivos que são importantes durante essa época do ano [Longo, 1999].

1.6.2. A queima de biomassa na Amazônia

A contribuição antrópica não ocorre apenas nas regiões urbanas e industrializadas do planeta. Uma fração global significativa das emissões de gases do efeito estufa e de partículas de aerossol ocorre devido à queima de biomassa. Na Amazônia, as queimadas são utilizadas como ferramentas por pequenos e grandes proprietários de terra para limpeza de áreas para fins agrícolas ou criação de gado. As

queimadas ocorrem em regiões de cerrado, florestas primárias e secundárias e áreas de pastagens.

Durante as queimadas, são emitidas grandes quantidades de gases e partículas para a atmosfera, afetando a população local diretamente com o aumento do índice de doenças respiratórias e cardíacas e indiretamente por dificultar a visibilidade em estradas, o que causa o aumento do índice de acidentes e o fechamento temporário de aeroportos. Em Alta Floresta, município localizado ao norte do estado do Mato Grosso, foram observados episódios em que a concentração de material particulado inalável (MPI ou PM_{10}) foi superior a $400 \mu\text{g m}^{-3}$ durante a estação seca (Figura 1.7) [Echalar *et al.*, 1998, Artaxo, 1999]. O padrão de qualidade do ar estabelecido pela EPA (*Environmental Protection Agency* – Agência de Proteção Ambiental americana) e aceito pela legislação brasileira é de $150 \mu\text{g m}^{-3}$ para o MPI em médias de 24 horas. Comparativamente, em São Paulo durante o inverno de 1997, a concentração máxima de MPI observada foi cerca de $160 \mu\text{g m}^{-3}$ [Castanho, 1999].

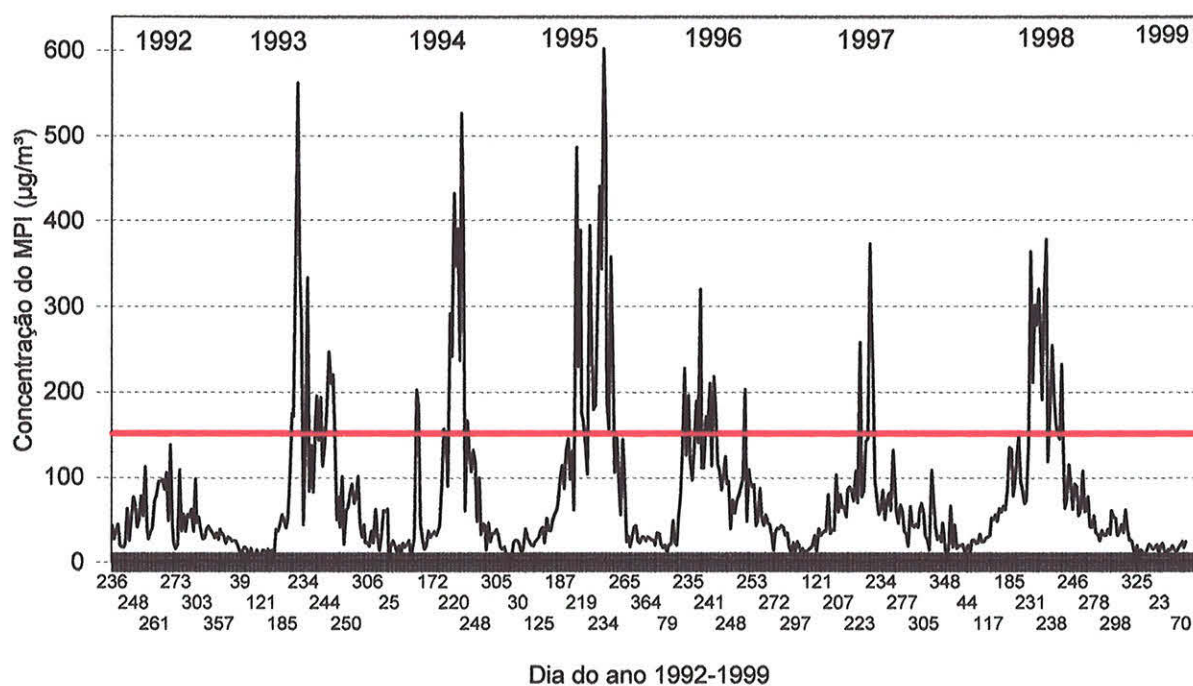


Figura 1.7 – Série temporal da concentração de material particulado inalável medida em Alta Floresta (MT). Notam-se vários episódios em que as concentrações foram superiores ao padrão de qualidade do ar estabelecido pela legislação americana e adotado pela brasileira, indicado pela linha horizontal em vermelho.

Outro efeito local importante das queimadas é o de alterar o albedo da superfície. Em geral, logo após a queimada, a superfície torna-se mais absorvedora de radiação solar devido ao material residual das queimadas (cinzas). No decorrer do tempo, se a cobertura vegetal não for recuperada, o albedo da superfície tende a aumentar, por exemplo devido à formação de áreas de pastagem ou devido à urbanização.

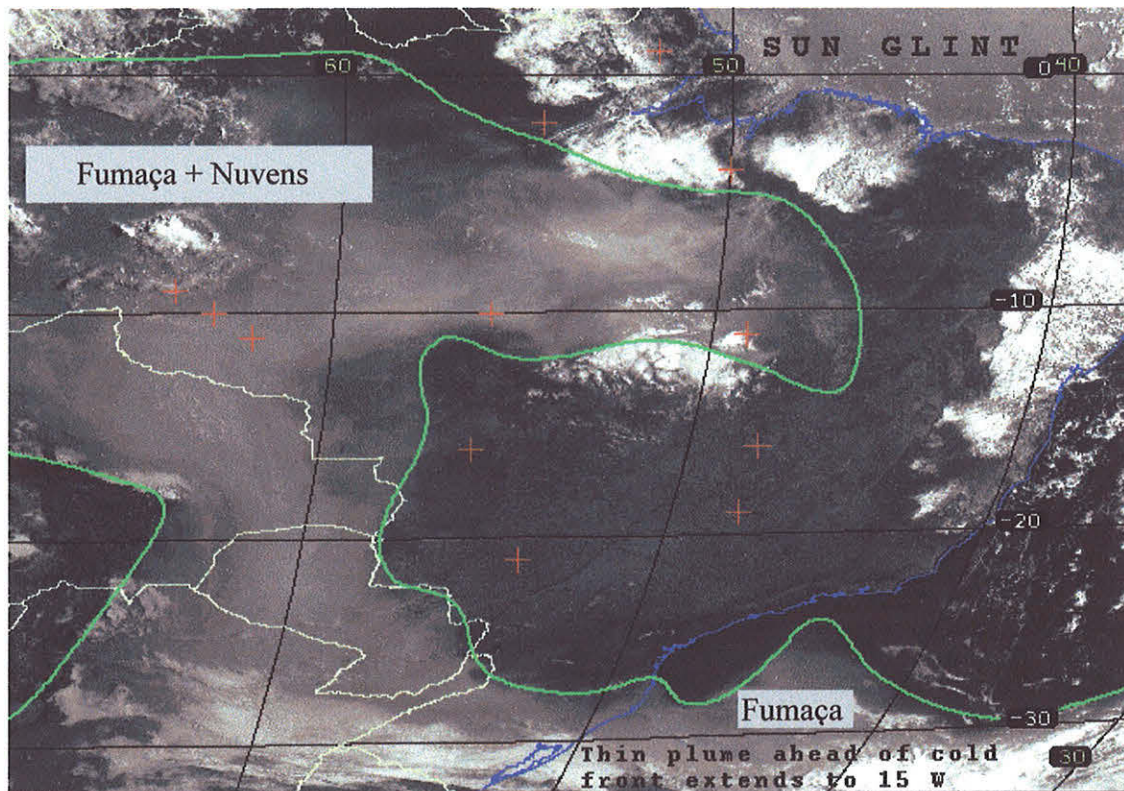


Figura 1.8 – Imagem do satélite GOES-8 no visível obtida em 28 de agosto de 1995 às 11:45 (TMG). Observa-se a camada de partículas de aerossol cobrindo uma vasta área do continente sul-americano. Para essa imagem, foi estimada uma camada cobrindo aproximadamente 6 milhões de quilômetros quadrados. Adaptada de Prins *et al.* [1998].

Durante a estação de queimadas, é possível observar uma camada de aerossol proveniente das queimadas cobrindo grande parte do continente sul-americano. A Figura 1.8 ilustra uma imagem do satélite GOES-8 onde se observa a extensão dessa camada, sendo transportada ao Oceano Atlântico na porção sul do continente. A área estimada via satélite foi de aproximadamente 6 milhões de quilômetros quadrados [Prins *et al.*, 1998]. As altas temperaturas e turbulência geradas durante a queimada lançam as partículas e gases em altitudes que facilitam o transporte a longas distâncias, por atingirem correntes de ar do padrão de circulação global. Este

resultado ilustra o potencial das partículas de aerossol de serem transportadas a longas distâncias e de causar um efeito regional por sobre toda a América do Sul e possivelmente em escalas ainda maiores, com possíveis exportações para os oceanos Pacífico e Atlântico [Freitas, 1999].

É importante ressaltar que a problemática das queimadas não afeta apenas o Brasil. Atualmente as queimadas são reconhecidas como um problema global e, embora estejam concentradas nas áreas tropicais, onde está localizada aproximadamente 80% da biomassa queimada anualmente [Hao e Liu, 1994, Kaufman *et al.*, 1998], são detectados focos de queimadas também em regiões temperadas, como na Sibéria e América do Norte, como ilustrado na Figura 1.9. Por representarem um fenômeno global, as emissões de gases e partículas por queima de biomassa desempenham um papel importante no balanço global de radiação terrestre.

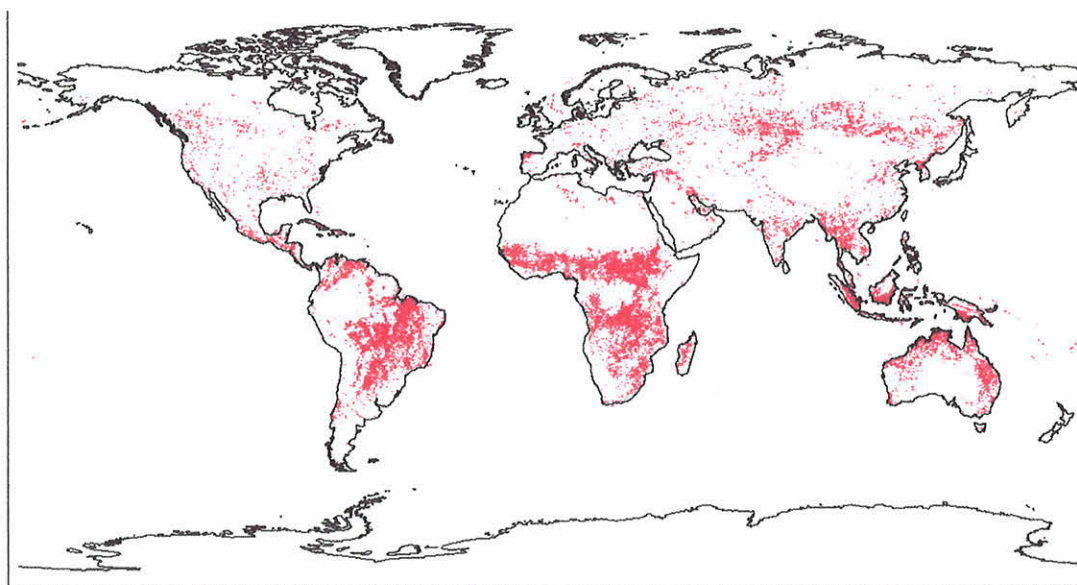


Figura 1.9 - Distribuição dos focos de queimada ao longo do ano de 1997 observada a partir do sensor AVHRR (*Advanced Very High Resolution Radiometer*) a bordo do satélite NOAA [figura extraída e adaptada dos produtos para análise de queimadas produzidos pelo “Terra Visualization Team” da NASA].

As queimadas são responsáveis por 10 a 30% da emissão global de monóxido de carbono (CO). O CO, a partir de interações com o radical hidroxila OH, pode reduzir substancialmente a eficiência oxidativa (ou de “limpeza”) da atmosfera. Dessa forma, a queima de biomassa pode aumentar a vida média e as concentrações de vários gases traço [Crutzen e Andreae, 1990, Kaufman *et al.*, 1998]. A queima de

biomassa é também uma das principais fontes globais de partículas de aerossol atmosférico. São emitidas partículas submicrométricas compostas principalmente por material orgânico parcialmente oxidado. Essas partículas são eficientes tanto no espalhamento (devido à presença de compostos orgânicos condensados, genericamente referidos como carbono orgânico) quanto na absorção de radiação solar (devido ao conteúdo de *black carbon*). A absorção de radiação solar aquece localmente a atmosfera, enquanto que o espalhamento reduz a irradiância solar na superfície, alterando o perfil vertical de temperatura [Penner, 1995].

1.7. Radiometria de partículas de aerossóis

Conforme discutido no início deste capítulo, as partículas de aerossol são distribuídas de forma não homogênea na atmosfera. Devido ao seu potencial de interação com a radiação solar e terrestre, é importante a realização de medidas para caracterizar suas propriedades ópticas regionalmente. Existem atualmente várias metodologias para a realização dessa caracterização: monitoramento *in situ* na superfície ou a bordo de aeronaves, sensoriamento remoto por satélites e a radiometria.

No monitoramento *in situ* é comum a utilização de nefelômetros para medir o espalhamento total e traseiro das partículas de aerossol em um a três comprimentos de onda distintos. As medidas realizadas em aeronaves permitem o levantamento de perfis verticais das características das partículas com boa resolução espacial. Por outro lado, é preciso impor certas aproximações sobre a população de aerossóis presente acima ou abaixo do perfil vertical [Remer *et al.*, 1998, Ross *et al.*, 1998]. O monitoramento por satélite, embora apresente uma área de cobertura mais extensa, exige a elaboração de modelos físicos para as partículas de aerossol. Os parâmetros que caracterizam as partículas de aerossol obtidos por sensoriamento remoto ainda são bastante limitados. No caso do monitoramento a partir de medidas realizadas na superfície, obtêm-se resultados localizados e representativos somente dos níveis da atmosfera mais próximos à superfície, visto que várias características das partículas de aerossol podem apresentar variações na vertical. Em geral, as medidas realizadas em aeronaves e na superfície alteram as propriedades das partículas, seja por secá-las ou por causar a volatilização de certos compostos. Devido ao fato da secagem, são necessárias correções posteriores para obter os parâmetros das partículas de aerossol

em condições ambientes. A vantagem da radiometria reside no fato de permitir a determinação de parâmetros microfísicos das partículas de aerossol presentes em toda a coluna vertical da atmosfera (por exemplo, espessura óptica espectral, distribuição de tamanho, função de fase, índice de refração), em condições ambientes. É possível também realizar estudos das propriedades ópticas das partículas de aerossol em longo prazo. As informações obtidas a partir da radiometria podem ser posterior ou concomitantemente utilizadas para realizar correções atmosféricas no sensoriamento remoto das propriedades da superfície, vegetação, assim como das próprias partículas de aerossol, o que permite uma cobertura espacial mais ampla. Uma das desvantagens da radiometria realizada na superfície é a necessidade de uma atmosfera homogênea (isto é, supõe-se as partículas de aerossol são distribuídas de forma uniforme na horizontal) e limpa (isto é, na ausência de nuvens). Não é possível obter informações sobre a distribuição vertical das partículas de aerossol.

A NASA *Goddard Space Flight Center* em colaboração com outras instituições internacionais implantou uma rede de radiômetros solares e terrestres em todo globo, a AERONET (*Aerosol Robot Network*). O objetivo dessa rede é o de monitorar e caracterizar as propriedades ópticas das partículas de aerossol provenientes de diferentes fontes. O Grupo de Estudos de Poluição do Ar do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (GEPA-IFUSP) e o Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) são colaboradores brasileiros integrantes deste projeto. São utilizados os radiômetros manufaturados pela CIMEL. A descrição dos radiômetros e sua calibração são apresentadas no capítulo 4.

Atualmente existem cerca de 50 radiômetros instalados em várias localidades do mundo como mostra o mapa da Figura 1.10. Na figura estão indicadas todas as localizações geográficas onde há informações sobre as propriedades ópticas das partículas de aerossol coletadas pela AERONET. Durante os anos de 1992 a 1995, a rede brasileira possuía radiômetros instalados em diversas localidades da região amazônica com o objetivo principal de caracterizar as partículas provenientes da queima de biomassa. As localizações exatas das instalações e período de operação de cada instrumento são apresentados na Tabela 1.2. No início deste ano, dois radiômetros foram instalados na região amazônica, um em Alta Floresta (MT) e outro em Ouro Preto d'Oeste (RO) para monitorar as partículas de origem biogênica natural

e as oriundas de queima de biomassa. Posteriormente, em setembro deste ano, também foram instalados radiômetros em Balbina (AM) e Belterra (PA).

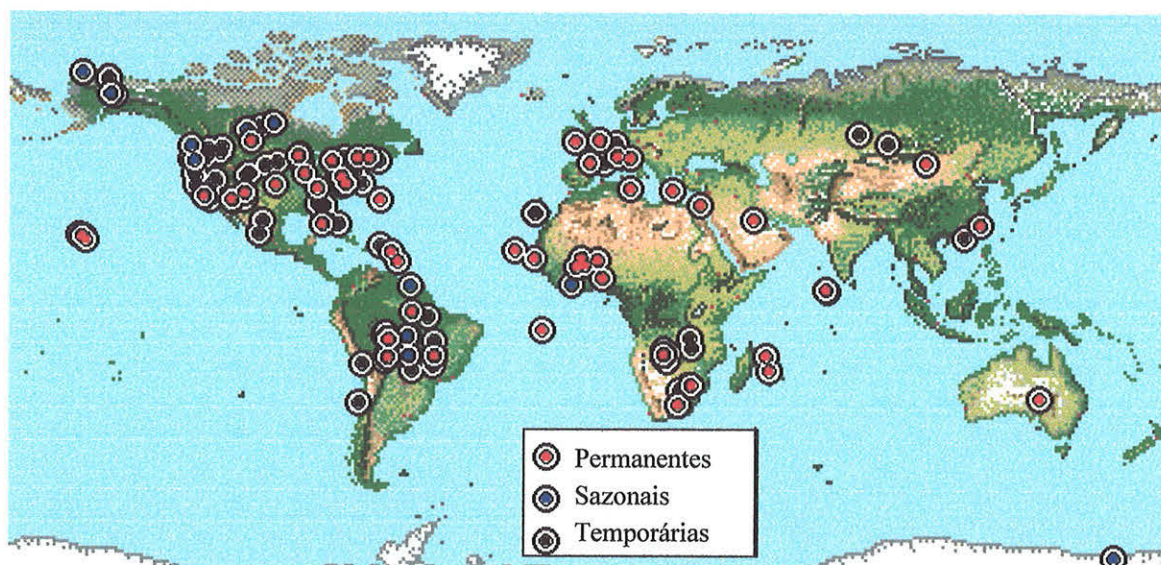


Figura 1.10 – Localização geográfica das estações de monitoramento onde estão instalados os radiômetros solares/celestes da AERONET.

Nesse contexto, este trabalho apresentou como um dos objetivos principais o estudo das propriedades ópticas das partículas de aerossol atmosférico, em particular as propriedades das partículas emitidas durante a queima de biomassa na Amazônia. Foram utilizadas medidas experimentais obtidas a partir da rede de radiômetros solares e celestes, AERONET, conforme a seção a seguir, onde são detalhados os objetivos específicos do trabalho.

Tabela 1.2 – Localização dos radiômetros pertencentes à AERONET instalados na região amazônica e período de operação.

Localidade	Latitude	Longitude	Início	Fim
Abracos Hill	10° 45'S	62° 21'O	22/Jan/1999	em operação
Ouro Preto d'Oeste, RO			20/Jun/1993	09/Out/1994
Alta Floresta, MT	09° 55'S	56° 00'O	05/Ago/1995	28/Out/1995
			27/Jan/1999	em operação
Ariquemes, RO	09° 54'S	63° 01'O	01/Set/1993	08/Set/1993
			03/Set/1995	06/Set/1995
Balbina, AM	01° 55'S	59° 29'O	25/Set/1999	em operação
Belterra, PA	02° 38'S	54° 57'O	21/Set/1999	em operação
Brasília, DF	15° 55'S	47° 54'O	10/Jun//1993	21/Nov/1995
Campo Grande, MS	20° 26'S	54° 37'O	05/Ago/1995	13/Nov/1995
Cuiabá, MT	15° 30'S	56° 00'O	16/Jun/1993	20/Nov/1995
Jamari, RO	08° 37'S	62° 45'O	08/Set/1992	20/Set/1992
			04/Ago/1993	29/Out/1993
			02/Set/1995	11/Set/1995
Jaru, RO	10° 26'S	62° 28'O	16/Ago/1994	16/Ago/1994
			04/Set/1995	04/Set/1995
Ji Paraná, RO	10° 51'S	61° 47'O	02/Ago/1994	06/Nov/1995
Mina Potosi, RO	09° 16'S	62° 52'O	02/Set/1995	11/Set/1995
Pantanal, MT	16° 23'S	56° 37'O	28/Ago/1995	01/Set/1995
Porto Nacional,	11° 00'S	48° 00'O	10/Set/1992	20/Set/1992
TO			24/Jul/1993	09/Nov/1995
Represa Samuel, RO	08° 45'S	63° 27'O	05/Set/1995	11/Set/1995
Santarém, PA	02° 25'S	54° 45'O	31/Jul/1993	21/Nov/1995
Tucuruí, PA	03° 42'S	49° 40'O	28/Jul/1993	25/Out/1994
			09/Set/1995	11/Out/1995
Uberlândia, MG	18° 53'S	48° 16'O	12/Set/1995	20/Out/1995

1.8. Objetivos

Este trabalho possuiu como objetivo principal o estudo das propriedades ópticas das partículas de aerossol, seja do ponto de vista microfísico quanto do estudo de longo prazo dessas propriedades, a partir de medidas experimentais realizadas por radiômetros da rede AERONET instalados na região amazônica. Também é proposta uma metodologia para obter a parte real do índice de refração das partículas de aerossol. Neste contexto, os objetivos específicos do trabalho são:

- **Desenvolver metodologia que permita a obtenção da parte real do índice de refração das partículas de aerossol atmosférico a partir da utilização da radiometria em medidas de radiação direta e difusa.**

O índice de refração é um dos parâmetros fundamentais que caracterizam as propriedades ópticas das partículas de aerossol. A obtenção da distribuição de tamanho das partículas de aerossol é obtida rotineiramente pela NASA GSFC invertendo-se medidas de radiância difusa em vários ângulos utilizando-se um algoritmo de inversão. Com a distribuição de tamanho e o conhecimento do índice de refração das partículas de aerossol, é possível, segundo a teoria de espalhamento Mie, obter todos os outros parâmetros intrínsecos das partículas relevantes no estudo de sua participação direta no balanço de radiação terrestre. Dessa forma, os dois objetivos a seguir são conseqüências deste primeiro:

- **A partir da determinação do índice de refração, obter parâmetros intrínsecos das partículas relevantes ao cálculo da sua forçante radiativa direta tais como o parâmetro de assimetria e o albedo simples.**

- **Obter parametrizações que permitam inferir as propriedades intrínsecas das partículas de aerossol a partir de grandezas obtidas com medidas diretas da atenuação da radiação solar incidente.**

As observações diretas do sol, devido à sua maior simplicidade, são realizadas com uma frequência maior que as medidas da radiação celeste. Assim, é objetivo deste trabalho:

- **Realizar um estudo de longo prazo das propriedades ópticas das partículas de aerossol da região amazônica obtidas a partir de observações diretas do sol, como espessura óptica e quantidade de vapor de água precipitável e do raio efetivo obtido a partir de parametrizações.**

O estudo de longo prazo foi realizado para avaliar possíveis variações dos parâmetros ópticos das partículas de aerossol em séries temporais de longo termo (variações anuais), sazonalidades e variações de curto prazo: semanas e dias, em particular durante a estação de queimadas. Estudar a influência de entradas de massas de ar na variabilidade dos dados, em termos de circulação de ar regional e de escala global.

- **Determinar a forçante radiativa direta média das partículas de aerossol utilizando as propriedades intrínsecas obtidas neste trabalho.**

Uma primeira estimativa da forçante radiativa direta utilizando-se cálculos aproximados sugeridos na literatura é realizada a partir dos parâmetros intrínsecos das partículas de aerossol obtidos neste trabalho. Um dos objetivos é estimar e comparar o efeito radiativo local causado pelos diferentes tipos de partículas de aerossol cujas propriedades ópticas foram determinadas neste trabalho.

2. Fundamentação teórica

Neste capítulo, são apresentados e discutidos os conceitos básicos necessários para o estudo da radiação atmosférica, assim como os modelos, equações e hipóteses utilizados ao longo do desenvolvimento do trabalho. Inicialmente discute-se a lei de Beer-Lambert-Bouguer, na qual se baseia a análise das medidas experimentais obtidas com os radiômetros solares. É apresentada a teoria para o espalhamento Rayleigh utilizada para estudar o espalhamento provocado pelas moléculas dos gases majoritários presentes na atmosfera. Discute-se a teoria Mie para o espalhamento por partículas juntamente com os parâmetros que caracterizam as partículas de aerossol do ponto de vista óptico. Discute-se a transferência radiativa numa atmosfera plano-paralela e o cálculo da forçante radiativa direta das partículas de aerossol. Define-se o conceito de modelo de mistura entre os materiais absorvedores e não absorvedores de radiação solar e discutem-se os principais modelos de mistura frequentemente utilizados em simulações numéricas. Finalmente, definem-se os conceitos de coeficientes de Ångström e raio efetivo, parâmetros comumente utilizados para caracterizar a distribuição de tamanho das partículas de aerossol.

2.1. Lei de Beer-Lambert-Bouguer

A lei de Beer-Lambert-Bouguer descreve a lei de atenuação da radiação eletromagnética ao atravessar um meio homogêneo. O princípio de operação do radiômetro solar é baseado nesta lei. A lei de Beer-Lambert-Bouguer expressa a variação na intensidade de radiação I_λ (energia por unidade de tempo, por unidade de área, por unidade de ângulo sólido, por unidade de comprimento de onda, $\text{Wm}^{-2}\text{sr}^{-1}\mu\text{m}^{-1}$) devido à atenuação ou extinção da radiação incidente no comprimento de onda λ . A extinção pode ser causada por absorção ou por espalhamento de radiação em outras direções ao longo do caminho óptico. A intensidade de radiação após atravessar uma camada de espessura ds na direção de propagação é $I_\lambda + dI_\lambda$, e

$$dI_\lambda = -\rho k_{\lambda e} I_\lambda ds \quad (2.1)$$

onde $k_{\lambda e} = k_{\lambda a} + k_{\lambda s}$ é a eficiência de extinção em massa (seção de choque de extinção por unidade de massa, no SI, Sistema Internacional, m^2kg^{-1}), $k_{\lambda a}$ é a eficiência de

absorção em massa e $k_{\lambda s}$ é a eficiência de espalhamento em massa para a radiação de comprimento de onda λ , ρ é a densidade do meio (em unidade de massa por unidade de volume). Integrando-se (2.1) entre $s = 0$ e $s = s_1$ (caminho óptico total), obtém-se a intensidade emergente $I_\lambda(s_1)$ (vide Figura 2.1):

$$I_\lambda(s_1) = I_\lambda(0) \exp\left(-\int_0^{s_1} k_{\lambda e} \rho ds\right) \quad (2.2)$$

onde $I_\lambda(0)$ é a intensidade para $s = 0$. A transmissividade (ou transmitância) em um dado comprimento de onda é dada por:

$$t_\lambda = I_\lambda / I_\lambda(0) = \exp\left(-\int_0^\infty k_{\lambda e} \rho ds\right) \quad (2.3a)$$

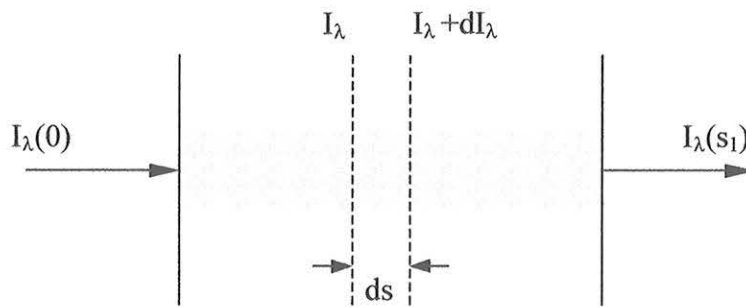


Figura 2.1 – Representação esquemática da atenuação de um feixe de radiação incidente atravessando um meio homogêneo.

Considerando, por exemplo, uma medida direta da radiação solar, se o ângulo formado entre o sol e a vertical for θ_0 (ângulo solar zenital), tem-se $ds = dz \sec \theta_0$ e a equação (2.3a) pode ser reescrita como:

$$t_\lambda = I_\lambda / I_\lambda(0) = \exp\left(-\sec \theta_0 \int_0^\infty \rho k_{\lambda e} dz\right) = \exp(-\sec \theta_0 \tau_{\lambda e}) \quad (2.3b)$$

onde a quantidade

$$\tau_{\lambda e} = \int_0^{\infty} k_{\lambda e} \rho dz \quad (2.4)$$

é chamada de espessura óptica de extinção. Se a integral de (2.4) não for efetuada, define-se outro parâmetro comumente utilizado no estudo da transferência radiativa na atmosfera, o coeficiente linear de extinção $\beta_{\lambda e}$ (no SI sua unidade é dada em m^{-1}):

$$\beta_{\lambda e} = k_{\lambda e} \rho \quad (2.5a)$$

Analogamente, pode-se definir os coeficientes lineares de espalhamento, $\beta_{\lambda s}$, e de absorção, $\beta_{\lambda a}$:

$$\beta_{\lambda s} = k_{\lambda s} \rho \quad (2.5b)$$

$$\beta_{\lambda a} = k_{\lambda a} \rho \quad (2.5c)$$

Basicamente, um fóton ao atravessar a atmosfera pode sofrer várias interações até atingir a superfície ou ser absorvido por algum componente atmosférico (gás ou partícula de aerossol). Se, durante o seu percurso na atmosfera, um fóton interage apenas com uma única partícula ou molécula de gás, por espalhamento, o processo é denominado espalhamento simples. Se mais interações são envolvidas, o processo é denominado espalhamento múltiplo.

O albedo simples espectral

$$\omega_{0\lambda} = \frac{k_{\lambda s}}{k_{\lambda e}} \quad (2.6a)$$

representa a fração espalhada de um feixe de radiação que sofreu uma única interação. De forma análoga,

$$1 - \omega_{0\lambda} = \frac{k_{\lambda a}}{k_{\lambda e}} \quad (2.6b)$$

representa a fração absorvida do feixe de radiação.

Antes de analisar a transferência radiativa na atmosfera, é importante ressaltar que, no caso da atmosfera real, a equação (2.3b) é apenas uma aproximação. $I_{\lambda 0}$ é a intensidade de radiação solar medida no topo da atmosfera a uma distância Terra-Sol média. Como ao longo do ano, a distância Terra-Sol não é constante, é necessário introduzir correções que considerem essa variação. O termo envolvendo θ_0 é válido somente para $\theta_0 < 80^\circ$, quando a atmosfera pode ser considerada plano-paralela. Para $\theta_0 > 80^\circ$ correções devidas à refração da atmosfera e à curvatura da Terra devem ser consideradas. Uma expressão mais geral pode ser escrita como [Schmid e Wehrli, 1995]:

$$I_\lambda / I_\lambda(0) = R^{-2} \exp[-m(\theta_0)\tau(\lambda)] \quad (2.7)$$

onde R é a distância Terra-Sol em unidades astronômicas ($1 \text{ UA} = 1,496 \times 10^{11} \text{ m}$, distância média Terra-Sol) no momento da observação e m é definido como massa óptica relativa (do inglês *relative optical air mass*), que depende do ângulo zenital solar θ_0 . A massa óptica depende da distribuição vertical dos atenuadores, da altitude em que é realizada a medida e do perfil vertical de temperatura (Thomason *et al.*, 1983; Schmid e Wehrli, 1995). Quando as diferentes substâncias que contribuem para a atenuação óptica (gases, partículas de aerossol, vapor de água) apresentam distintas distribuições verticais, cada uma possui massa óptica com diferente dependência com relação ao ângulo solar zenital. Dessa forma:

$$I_\lambda / I_\lambda(0) = R^{-2} \exp\left[-\sum_i m_i(\theta_0)\tau_i(\lambda)\right] \quad (2.8)$$

onde τ_i e $m_i(\theta_0)$ são a espessura óptica e a massa óptica relativa da substância i , respectivamente.

2.2. O espalhamento Rayleigh

Uma aplicação da teoria de espalhamento Rayleigh é a sua utilização para descrever o espalhamento causado pelas moléculas de gases presentes na atmosfera. É importante observar que embora exista uma solução formal completa (a teoria de espalhamento Mie) para estudar o espalhamento de esferas homogêneas, existem soluções aproximadas aplicadas em certos casos especiais. Alguns exemplos de casos

especiais são a óptica geométrica, o princípio de Huygens, a teoria de difração de Fresnel e a teoria do espalhamento molecular de Rayleigh [Goody e Yung, 1989]. Neste tópico é abordado o limite para partículas muito menores que o comprimento de onda da radiação incidente, para o qual vale a aproximação do espalhamento Rayleigh. Para luz visível esta teoria é limitada a partículas com raio menor que $0,03 \mu\text{m}$ [Brimblecombe, 1996]. A partir desta seção, omitiu-se o índice λ que indica grandezas monocromáticas, por simplicidade.

Para radiação não polarizada, a intensidade de espalhamento Rayleigh $I(\Theta, r)$ pode ser escrita em função da intensidade de radiação incidente I_0 como [Liou, 1980]:

$$I(\Theta, r) = I_0 \frac{\alpha^2}{r^2} \frac{32\pi^4}{3\lambda^4} P(\Theta) \quad (2.9a)$$

onde

$$P(\Theta) = \frac{3}{4} (1 + \cos^2 \Theta) \quad (2.9b)$$

é a função de fase ou função que descreve a distribuição angular do espalhamento, Θ é o ângulo de espalhamento (formado entre a direção incidente e a direção para a qual a radiação é espalhada), α é a polarizabilidade do espalhador e r é a distância com relação ao espalhador.

Integrando-se a densidade de fluxo ($I\Delta\Omega$) sobre uma esfera de raio R onde $\Delta\Omega$ é o ângulo sólido para o qual a radiação foi espalhada, obtém-se a potência espalhada:

$$\text{Pot} = \int_{\Omega} I(\Delta\Omega) R^2 d\Omega = F_0 \alpha^2 \frac{128\pi^5}{3\lambda^4} \quad (2.10)$$

cuja dimensão é energia por tempo, onde F_0 é igual a $I_0\Delta\Omega$, que é a densidade de fluxo incidente, e $d\Omega$ é um elemento de ângulo sólido. Dessa forma, a seção de choque de espalhamento para uma molécula individual é (com unidade de m^2 , no SI):

$$\sigma_s = \frac{\text{Pot}}{F_0} = \alpha^2 \frac{128\pi^5}{3\lambda^4} \quad (2.11)$$

Finalmente, substituindo-se (2.11) em (2.9a), obtém-se a intensidade espalhada a uma distância r expressa como [Liou, 1980]:

$$I(\Theta, r) = I_0 \frac{\sigma_s}{4\pi r^2} P(\Theta) \quad (2.12)$$

Pode-se também definir o fator de eficiência para espalhamento que é uma grandeza adimensional como:

$$Q_s = \frac{\sigma_s}{\pi a^2} \quad (2.13)$$

onde a é o raio da partícula em consideração.

A espessura óptica para a atmosfera resultante do espalhamento Rayleigh é o resultado da integral:

$$\tau_R = \sigma_s \int_0^{\infty} N(z) dz \quad (2.14)$$

onde o índice R denota espalhamento Rayleigh e $N(z)$ é o número de partículas por unidade de volume (m^{-3} , no SI).

A equação (2.11) ilustra a forma usual da lei do inverso à quarta potência do espalhamento Rayleigh com o comprimento de onda. Essa dependência de σ_s implica que o espalhamento de radiação em comprimentos de onda curtos por moléculas de ar é mais eficiente que em comprimentos de onda longos. O espalhamento Rayleigh explica porque o céu é azul. A luz azul ($\lambda \sim 0,42 \mu\text{m}$) é espalhada cinco vezes mais eficientemente que a luz vermelha ($\lambda \sim 0,65 \mu\text{m}$), dessa forma, a luz azul atinge a superfície da Terra como radiação difusa emanada de todas as direções. O espalhamento Rayleigh também influencia a fotoquímica do ozônio e o aquecimento estratosférico, por exemplo, por aumentar o fluxo de onda curta disponível nas bandas de absorção do O_3 (por exemplo na banda de Chappuis, região espectral compreendida entre 400 a 850 nm) [Salby, 1996].

No que diz respeito às moléculas de gases atmosféricos, este trabalho enfoca apenas correções devidas ao seu efeito de espalhamento para a obtenção das

propriedades ópticas das partículas de aerossol. Como será discutido no capítulo 4, os comprimentos de onda para estudar as propriedades ópticas das partículas de aerossol foram selecionados para evitar bandas espectrais nas quais a absorção gasosa é significativa. Por esse motivo, somente uma breve discussão sobre os processos físicos que descrevem a propriedade de absorção de radiação por moléculas é apresentada a seguir. Vale lembrar que é a partir desses processos físicos que as moléculas de gases contribuem para o chamado efeito estufa.

A absorção de radiação pelas moléculas de gás presentes na atmosfera ocorre por vários processos. Na região do visível e ultravioleta, a excitação dos elétrons de valência gera o movimento de cargas elétricas na molécula. Mudanças no dipolo elétrico originam um espectro devido à sua interação com o campo de radiação elétrico oscilante. Essas transições ocorrem em cada átomo individual das moléculas e dominam as porções visível e ultravioleta do espectro eletromagnético. Na região do infravermelho médio e próximo, a absorção por moléculas ocorre por vibração. A indução de vibração requer mais energia que as de rotação e, dessa forma, a absorção por vibração ocorre em frequências mais altas, que correspondem aos comprimentos de onda no infravermelho entre aproximadamente $0,7 \mu\text{m}$ e $20 \mu\text{m}$. Por fim, na região de microondas e infravermelho longínquo, as moléculas sofrem rotações e o componente do dipolo em uma dada direção flutua de forma regular. Essas flutuações são mais lentas do que as associadas com as vibrações ou transições eletrônicas. Dessa forma, as linhas rotacionais ocorrem geralmente em bandas localizadas em comprimentos de onda do infravermelho longínquo a partir de $20 \mu\text{m}$, estendendo-se até a região espectral das microondas [Stephens, 1994].

2.3. Teoria Mie para o espalhamento e absorção de radiação por partículas

A atmosfera da Terra contém gotas de nuvens e partículas de aerossol cujos tamanhos são maiores ou da mesma ordem dos comprimentos de onda da radiação solar incidente. Dessa forma, o modelo de dipolo para o campo elétrico, base para o desenvolvimento da teoria de espalhamento Rayleigh não se aplica nesses casos. As partículas grandes apresentam padrões de espalhamento ligeiramente diferentes das partículas pequenas. Esta seção apresenta a teoria para o espalhamento de radiação

eletromagnética por esferas homogêneas, a teoria de espalhamento Mie. Os raios de luz que atingem e atravessam a partícula geram fenômenos distintos [van de Hulst, 1981]:

- Reflexão e refração – Os raios que atingem a superfície da partícula são parcialmente refletidos e parcialmente refratados. A luz refratada emerge após outra refração, possivelmente após várias reflexões internas. Tanto a luz emergente quanto a luz diretamente refletida pela superfície externa contribuem ao espalhamento total causado pela partícula. A energia que não emerge é perdida por absorção dentro da partícula. Neste caso, a quantidade de energia absorvida ou espalhada, e a distribuição angular e a polarização da luz espalhada dependem fortemente da forma e da composição da partícula e das condições de sua superfície.

- Difração – Os raios que passam ao longo da partícula formam uma frente de onda plana da qual uma parte, na forma e tamanho da sombra geométrica da partícula, está faltando. Esta frente de onda incompleta gera o padrão de difração de Fraunhofer, para uma certa distribuição angular de intensidade (a distâncias muito grandes). Embora o termo difração seja comumente utilizado para todo o processo de espalhamento, o termo será reservado especificamente à difração de Fraunhofer. A distribuição de intensidade neste padrão de difração depende apenas da forma e tamanho da partícula, mas é independente de sua composição ou índice de refração e da natureza de sua superfície. Por exemplo, um corpo negro (totalmente absorvente), um corpo totalmente refletor ou um corpo de vidro (transparente ou não) com a mesma forma, todos apresentam padrões de difração idênticos. A luz difratada (da forma como definida aqui) possui o mesmo estado de polarização que a luz incidente e seu padrão é independente dessa polarização. A difração é responsável pelo espalhamento frontal, conforme discussão a seguir.

Os dois padrões de espalhamento descritos são distintos não somente devido à sua dependência com a natureza da partícula, mas também na distribuição angular da luz espalhada. Considerando-se fixo o tamanho da partícula e diminuindo-se gradualmente o comprimento de onda da radiação incidente, observa-se que o padrão de espalhamento devido à reflexão e refração segue de feixes que são cada vez mais localizados e que eventualmente atingem o padrão regido pela teoria da óptica geométrica. Ao mesmo tempo, o padrão de difração torna-se mais intenso

apresentando um lóbulo limitado à direção frontal, $\Theta = 0^\circ$. De fato, a separação descrita só é estritamente possível se a partícula for muito grande, *i.e.*, se este lóbulo é muito estreito. O padrão completo neste limite consiste de duas partes: um lóbulo central muito estreito e intenso devido à difração e radiação menos intensa em todas as direções dependente das propriedades ópticas da partícula. Se, por outro lado, aumenta-se o comprimento de onda, atinge-se um estágio onde os dois padrões são comparáveis tanto em intensidade quanto na extensão angular.

No caso de uma partícula esférica dielétrica, a teoria para o espalhamento de radiação foi desenvolvida completamente por Gustav Mie em 1908. A derivação da solução é uma aplicação direta da teoria eletromagnética clássica e pode ser obtida a partir das equações de Maxwell [van de Hulst, 1981]. Neste tópico, são apresentadas somente as fórmulas resultantes da aplicação. O desenvolvimento completo da teoria pode ser obtido em Liou [1980]. As soluções são expressas em séries infinitas e as taxas de convergência dessas séries dependem do valor do parâmetro de tamanho $x = \frac{2\pi r}{\lambda}$, onde r é o raio da partícula. São definidas duas funções de espalhamento que, combinadas, descrevem os componentes paralelo e perpendicular do campo elétrico resultante do espalhamento [Goody e Yung, 1989, Stephens, 1994]:

$$S_1(\Theta) = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{2i+1}{i(i+1)} [a_i \pi_i(\cos \Theta) + b_i \tau_i(\cos \Theta)]$$

$$S_2(\Theta) = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{2i+1}{i(i+1)} [a_i \tau_i(\cos \Theta) + b_i \pi_i(\cos \Theta)] \quad (2.15)$$

onde Θ é o ângulo de espalhamento e

$$\pi_i(\cos \Theta) = \frac{1}{\sin \Theta} P_i^1(\cos \Theta)$$

$$\tau_i(\cos \Theta) = \frac{d}{d\Theta} P_i^1(\cos \Theta) \quad (2.16)$$

e onde P_i^1 é o polinômio de Legendre associado. Os coeficientes a_i e b_i são dados por:

$$a_i = \frac{\psi_i'(nx)\psi_i(x) - n\psi_i(nx)\psi_i'(x)}{\psi_i'(nx)\zeta_i(x) - n\psi_i(nx)\zeta_i'(x)}$$

$$b_i = \frac{n\psi_i'(nx)\psi_i(x) - \psi_i(nx)\psi_i'(x)}{n\psi_i'(nx)\zeta_i(x) - \psi_i(nx)\zeta_i'(x)} \quad (2.17)$$

Os coeficientes a_i e b_i são os coeficientes de espalhamento de Mie, e são funções do índice de refração complexo da partícula ($n = n_r - in_i$) e do parâmetro de tamanho x . Com relação ao índice de refração n , suas partes real (n_r) e imaginária (n_i) representam respectivamente as propriedades das partículas de espalhamento e absorção da radiação eletromagnética. O índice de refração é uma propriedade óptica da matéria, resultante de suas características eletromagnéticas. A partir do índice de refração, é possível descrever como uma onda eletromagnética incidente sobre essa matéria se propaga.

$$\psi_i(x) = \left(\frac{1}{2}\pi x\right)^{1/2} J_{i+1/2}(x)$$

$$\zeta_i(x) = \left(\frac{1}{2}\pi x\right)^{1/2} H_{i+1/2}^{(2)}(x)$$

são as funções de Riccati-Bessel, onde $J_{i+1/2}$ e $H_{i+1/2}^{(2)}$ são funções de Bessel esféricas. As funções de Bessel possuem zeros que aumentam em número com o tamanho do argumento, o que resulta que S_1 e S_2 podem oscilar rapidamente para variações muito pequenas de x . As eficiências de extinção e de espalhamento são escritas como:

$$Q_e(x, n) = \frac{2}{x^2} \sum_{i=1}^{\infty} (2i+1) \operatorname{Re}(a_i + b_i)$$

$$Q_s(x, n) = \frac{2}{x^2} \sum_{i=1}^{\infty} (2i+1) (|a_i|^2 + |b_i|^2) \quad (2.18)$$

Na ausência de absorção, *i.e.* se a parte imaginária do índice de refração das partículas for nulo, a eficiência de extinção é igual à eficiência de espalhamento. Esses parâmetros dependem do comprimento de onda da radiação incidente, do tamanho da partícula e de seu índice de refração. Entretanto, quando o tamanho da

partícula é grande, a eficiência de espalhamento apresenta um comportamento assintótico, convergindo para um valor constante igual a dois, não mais apresentando dependência espectral. A Figura 2.2 ilustra a representação gráfica da eficiência de espalhamento em função do tamanho da partícula e do comprimento de onda da radiação incidente. Note-se o comportamento assintótico conforme o tamanho da partícula aumenta. Os valores de eficiência foram calculados utilizando o código Mie do algoritmo de transferência radiativa de Dave e Gazdag [1970], supondo um índice de refração real $n_r = 1,55$. Para o caso em que a parte imaginária do índice de refração é grande ($n_i > 0,01$) a eficiência de espalhamento tende a um no comportamento assintótico.

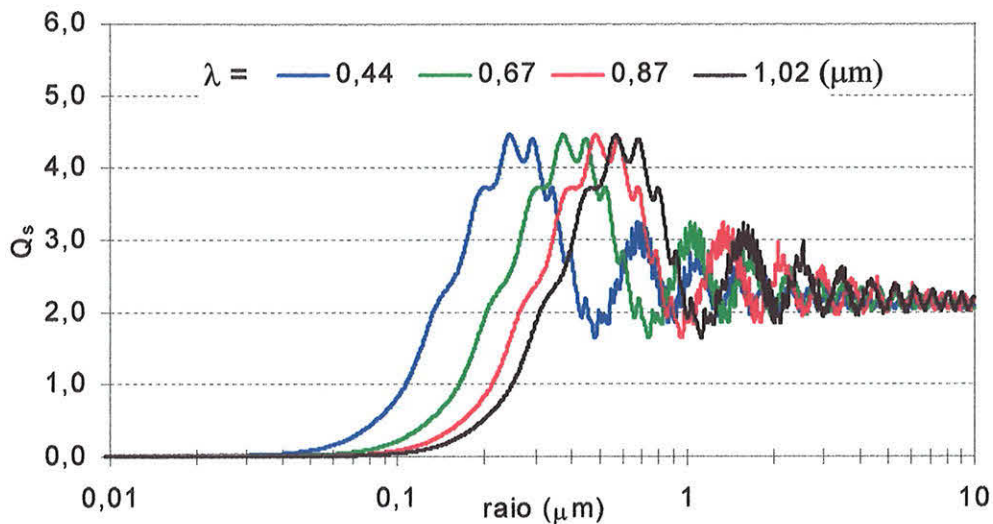


Figura 2.2 – Representação gráfica da eficiência de espalhamento em função do raio da partícula e comprimento de onda da radiação incidente. Foi utilizado um índice de refração real $n = 1,55$.

Dessa forma, as espessuras ópticas de extinção e espalhamento causadas por partículas de aerossol polidispersas presentes na atmosfera são dadas por:

$$\tau_e = \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} \pi r^2 Q_e(x, n) N(r) dr$$

$$\tau_s = \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} \pi r^2 Q_s(x, n) N(r) dr \quad (2.19)$$

onde r é o raio da partícula e $N(r)$ a sua distribuição de tamanho. Pode-se observar que a espessura óptica das partículas de aerossol é uma propriedade extensiva, por

dependem do número (ou concentração) de partículas presentes na atmosfera. Além disso, é uma grandeza que apresenta dependência espectral, *i.e.* depende do comprimento de onda da radiação incidente, de acordo com a distribuição de tamanho das partículas.

O efeito da absorção é descrito matematicamente pela parte imaginária do índice de refração. Dessa forma, partículas altamente absorventes de radiação apresentam um alto índice de refração imaginário. Por outro lado, as partículas pouco absorventes apresentam a parte imaginária do índice de refração nula ou desprezível ($n_i < 10^{-5}$). O balanço entre a contribuição da absorção e do espalhamento no processo de extinção é caracterizado pelo albedo simples, definido na equação (2.6).

A função de fase para cada função de espalhamento $P_{1,2}(\Theta)$ é definida como:

$$\frac{1}{4\pi} P_{1,2}(\Theta) = \frac{|S_{1,2}(\Theta)|^2}{k^2 \sigma_s} \quad (2.20)$$

de forma que, a função de fase total é dada por: $P = \frac{1}{2}(P_1 + P_2)$.

Uma forma conveniente de representar a função de fase em aplicações de transferência radiativa é expressá-la como uma função polinomial do ângulo de espalhamento [Stephens, 1994]. A série polinomial,

$$P(\cos \Theta) = \sum_{j=0}^N \chi_j P_j(\cos \Theta) \quad (2.21)$$

é a mais utilizada. Nessa série, P_j é o polinômio de Legendre de grau j e χ_j são os coeficientes associados da expansão, definidos como:

$$\chi_j = \frac{(2j+1)}{2} \int_{-1}^1 P(\cos \Theta) P_j(\cos \Theta) d \cos \Theta \quad (2.22)$$

Uma referência geral é que quanto maior a partícula e portanto mais intenso o espalhamento frontal, mais termos no polinômio são necessários para representar a função de fase original.

2.4. Definição do parâmetro de assimetria

A partir da expansão (2.21), pode-se definir o parâmetro ou fator de assimetria g que serve como uma medida da distribuição angular do espalhamento:

$$g = \frac{1}{3} \chi_1 = \overline{\cos \Theta} = \frac{1}{2} \int_0^\pi P(\Theta) \cos \Theta \sin \Theta d\Theta \quad (2.23)$$

O parâmetro de assimetria é, portanto, o primeiro momento da função de fase e assume os seguintes valores:

- $g = 1$ para espalhamento completamente frontal.
- $g = -1$ para espalhamento completamente traseiro.
- $g = 0$ para espalhamento isotrópico ou simétrico (por exemplo, espalhamento Rayleigh).

Por se tratar de um parâmetro único com informação sobre a distribuição angular do espalhamento, o parâmetro ou fator de assimetria é importante na avaliação da contribuição das partículas de aerossol na transferência radiativa ao longo da atmosfera. A partir do parâmetro de assimetria, pode-se também escrever uma aproximação para a função de fase em função de g , construindo-se a chamada função de fase de Henyey-Greenstein [Goody e Yung, 1989]:

$$P_{HG}(\cos \Theta, g) = \frac{1 - g^2}{(1 + g^2 - 2g \cos \Theta)^{3/2}} = \sum_{j=0}^{\infty} (2j + 1) g^j P_j(\cos \Theta) \quad (2.24)$$

2.5. Definição da fração de espalhamento superior

Conforme será discutido na seção 2.8, onde é introduzida a equação para o cálculo da forçante radiativa direta causada pelas partículas de aerossol na atmosfera, o parâmetro necessário para avaliar a distribuição angular do espalhamento de radiação pelas partículas é a fração de espalhamento superior (do inglês *upscatter fraction*). Esse parâmetro determina a fração da radiação que é espalhada ao hemisfério superior, com relação à vertical. Schwartz [1996] reforça que é o hemisfério superior que é importante, e não o hemisfério traseiro relativo à direção da

radiação incidente. Em seu trabalho, apresenta um diagrama com a geometria do espalhamento, ilustrando a distinção. Esse diagrama é reproduzido na Figura 2.3. O ângulo zenital solar é θ_0 , e indica a direção da radiação incidente, medido com relação à vertical; o ângulo de espalhamento no caso da figura é representado por θ^5 e é medido com relação à direção incidente; ϕ é o ângulo azimutal com relação à direção incidente e α é o ângulo formado entre a radiação espalhada e a vertical.

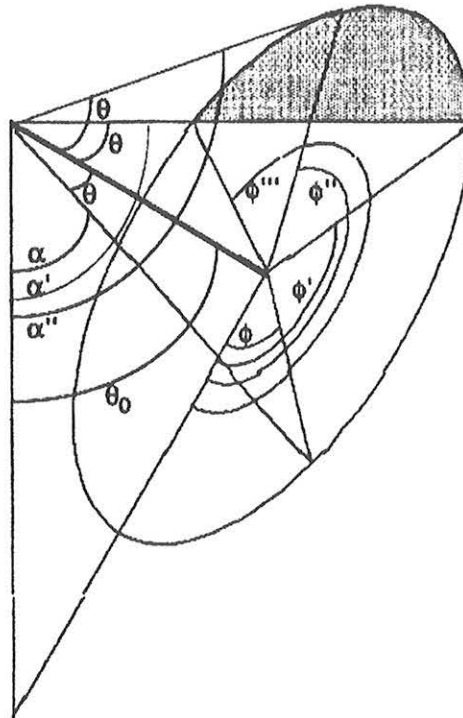


Figura 2.3 – Geometria de espalhamento com a definição da fração de espalhamento superior. A linha grossa que se estende do canto esquerdo da figura denota a direção da radiação incidente, com ângulo zenital θ_0 . A radiação é espalhada a partir dessa direção com ângulo θ e ângulo azimutal ϕ . Foram desenhados vetores de espalhamento para vários valores indicados por ϕ , para um único valor de θ . Para cada vetor de espalhamento é indicado o ângulo zenital da radiação espalhada α . Note que para ϕ entre ϕ' e ϕ''' (por exemplo, ϕ'') a radiação é espalhada para o hemisfério superior (exemplo α''). Dessa forma, a radiação espalhada para a área hachurada contribui para a fração de espalhamento superior. Adaptada de Schwartz [1996].

O espalhamento é isotrópico com relação ao ângulo azimutal ϕ . Entretanto, o ângulo α depende de ϕ , conforme indicado pelos vários ângulos azimutais mostrados na figura: ϕ , ϕ' , ϕ'' e ϕ''' . De acordo com a figura, o espalhamento ocorre no

⁵ somente na discussão da Figura 2.3 o ângulo de espalhamento é θ . Note-se que ao longo do texto, o ângulo de espalhamento é representado por Θ .

hemisfério superior para ϕ entre ϕ' e ϕ'' . A fração de espalhamento superior para um ângulo zenital solar θ_0 é determinada pela integral sobre um ângulo sólido de espalhamento $d\Omega \equiv \sin\theta \, d\theta \, d\phi$:

$$\beta_h(\theta_0) = \frac{\int_{\text{hemisfério superior}} P(\theta, \phi) d\Omega}{\int_{\cos \alpha < 0} P(\theta, \phi) d\Omega} = \int P(\theta, \phi) d\Omega / 4\pi \quad (2.25)$$

De acordo com Schwartz [1996], aplicando-se duas vezes a lei dos cossenos e integrando-se em ϕ , pode-se escrever:

$$\beta_h(\theta_0) = (2\pi)^{-1} \int_{\pi/2-\theta_0}^{\pi/2+\theta_0} P(\theta) \sin \theta \cos^{-1}(\cot g\theta_0 \cot g\theta) d\theta + \frac{1}{2} \int_{\pi/2+\theta_0}^{\pi} P(\theta) \sin \theta d\theta \quad (2.26)$$

Note-se que, com o sol no horizonte, β_h é igual a 0,5, devido à simetria azimutal, independentemente do tamanho da partícula. À medida que o sol se eleva no céu, β_h diminui conforme o tamanho da partícula aumenta, devido ao aumento da importância do espalhamento frontal, o que demonstra a forte dependência de β_h com o tamanho da partícula.

Para avaliar a forçante radiativa média diária das partículas de aerossol, é necessário calcular apropriadamente o valor médio de β_h sobre o ângulo zenital solar. Conseqüentemente, a média diária apropriada sobre o hemisfério iluminado pode ser estimada como:

$$\langle \beta_h \rangle = \frac{1}{T_{\text{dia}}} \int \beta_h dt \quad (2.27)$$

Sabe-se que [Boczko, 1984]:

$$\cos \theta_0 = \sin \varphi \sin \delta_0 + \cos \varphi \cos \delta_0 \cos H \quad (2.28)$$

onde φ é a latitude geográfica ($-90^\circ \leq \varphi \leq +90^\circ$), δ_0 é a declinação solar ($-90^\circ \leq \delta_0 \leq +90^\circ$) e H é o ângulo horário ($0^\circ \leq H \leq 360^\circ$ ou $-180^\circ \leq H \leq +180^\circ$) e

$$H = \frac{15^\circ}{1^h} (t - t_p) \quad (2.29)$$

onde 1^h refere-se à unidade angular hora e t_p é o instante da passagem meridiana ou meio-dia solar. Substituindo-se (2.29) em (2.28) e rearranjando os termos é possível demonstrar que:

$$dt = -\frac{1^h}{15^\circ} \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{\mu_0 - \sin \varphi \sin \delta_0}{\cos \varphi \cos \delta_0} \right)^2}} \frac{1}{\cos \varphi \cos \delta_0} d\mu_0 \quad (2.30)$$

onde $d\mu_0 = d \cos \theta_0$. Substituindo (2.30) em (2.27):

$$\langle \beta_h \rangle = \frac{1}{T} \frac{1^h}{15^\circ} \frac{1}{\cos \varphi \cos \delta_0} \int_{\text{dia}} \frac{\beta_h(\mu_0)}{\sqrt{1 - \left(\frac{\mu_0 - \sin \varphi \sin \delta_0}{\cos \varphi \cos \delta_0} \right)^2}} d\mu_0 \quad (2.31)$$

Por simplicidade, devido à existência de correlações lineares simples entre o parâmetro de assimetria e a fração média superior anual expressa pela equação (2.32), apresentada a seguir, optou-se por estimar a forçante radiativa direta média das partículas de aerossol a partir dessas correlações. Vale ressaltar que a utilização dessas correlações pode estar superestimando o valor médio diário da fração de espalhamento superior em 50 a 100%. A fração de espalhamento superior média anual é definida como:

$$\bar{\beta}_h = \frac{\int_0^1 \beta_h(\mu_0) d\mu_0}{\int_0^1 d\mu_0} = \int_0^1 \beta_h(\mu_0) d\mu_0 \quad (2.32)$$

Os valores dessas médias são distintos entre si por dependerem da latitude da região de interesse e da época do ano em que a média diária é calculada.

2.6. Relação entre o parâmetro de assimetria e a fração de espalhamento superior média

Uma parametrização linear entre $\bar{\beta}_h$ e g introduzida por Sagan e Pollack [1967] e utilizada por alguns autores para o cálculo da forçante radiativa dos aerossóis (por exemplo Chylek e Wong [1995]) é dada por:

$$\bar{\beta}_h = \frac{1-g}{2} \quad (2.33)$$

De acordo com simulações realizadas por Wiscombe e Grams [1976], a parametrização apresentada na equação (2.33) subestima $\bar{\beta}_h$ para $g \geq 0$. Dessa forma, os autores introduziram novas fórmulas relacionando a fração de espalhamento superior média e o parâmetro de assimetria, utilizando a função de fase de Henyey-Greenstein:

$$\bar{\beta}_{HG} = \frac{1-g}{2g} \left[\frac{2}{\pi} (1+g)K(g^2) - 1 \right] \quad (2.34)$$

onde o índice HG foi utilizado no lugar de h, para reforçar a utilização aproximada da função de fase. K é uma integral elíptica completa de primeira ordem:

$$K(g^2) \equiv \int_0^{\pi/2} (1 - g^2 \sin^2 \theta)^{-1/2} d\theta$$

Segundo os autores, uma segunda fórmula linear envolvendo $\bar{\beta}_h$ e g é dada por:

$$\bar{\beta}_h = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{3}{4}g \right) \quad (2.35)$$

tal que a fórmula (2.33) delimita o limite inferior para $\bar{\beta}_h$ e a expressão (2.35) define o limite superior, *i.e.*:

$$\frac{1}{2}(1-g) \leq \bar{\beta}_h \leq \frac{1}{2} \left(1 - \frac{3}{4}g \right) \quad \text{para } g \geq 0 \quad (2.36)$$

Outro parâmetro frequentemente utilizado para descrever a distribuição angular de espalhamento causada pelas partículas de aerossol é a razão de retroespalhamento $\beta(1)$ (do inglês *backscatter ratio* ou *hemispheric backscatter ratio*) definido como:

$$\beta(1) = \frac{\int_{\pi/2}^{\pi} P(\Theta) \sin \Theta d\Theta}{\int_0^{\pi/2} P(\Theta) \sin \Theta d\Theta} = \frac{1}{2} \int_{\pi/2}^{\pi} P(\Theta) \sin \Theta d\Theta \quad (2.37)$$

Esse parâmetro indica a fração da radiação espalhada em ângulos traseiros com relação à radiação total espalhada, *i.e.*, com relação à partícula e a direção da radiação incidente. Note-se que $\beta(1)$ é diferente de β_h . Na atmosfera, onde o sol é a fonte de radiação, $\beta(1)$ e β_h são iguais somente com o sol a pino, isto é, quando $\theta_0 = 0^\circ$.

2.7. Transferência radiativa numa atmosfera plano paralela

Numa atmosfera estratificada, suas propriedades são altamente dependentes da altitude, conforme discutido previamente. É, portanto, conveniente tratar a transferência radiativa no contexto de uma atmosfera plano-paralela, na qual:

- A curvatura associada com a esfericidade da Terra é ignorada.
- O meio é considerado horizontalmente homogêneo e o campo de radiação é horizontalmente isotrópico.

Dessa forma, considere-se uma atmosfera plano-paralela iluminada por um fluxo de radiação πF_0 emitido pelo Sol. Define-se que no topo da atmosfera a espessura óptica é nula. A partir da hipótese de que a intensidade difusa é dirigida de baixo para cima, observa-se uma redução da intensidade diferencial difusa causada por eventos de espalhamento simples e absorção pelas partículas, isto é:

$$dI(z, \vec{\Omega}) = - \frac{\bar{\sigma}_e N I(z, \vec{\Omega}) dz}{\cos \theta} \quad (2.38)$$

onde dz é a espessura diferencial da atmosfera com relação à vertical, $\bar{\sigma}_e$ é a seção de choque de extinção média de uma camada de partículas, N é o número total de partículas por volume e Ω é o elemento de ângulo sólido que representa o feixe de radiação (Figura 2.4).

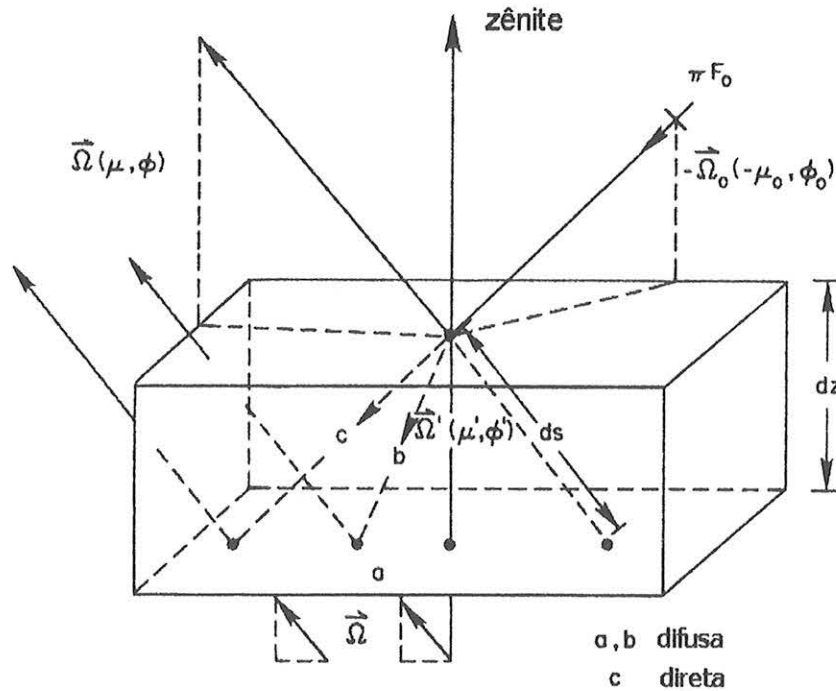


Figura 2.4 – Transferência de radiação solar em camadas plano-paralelas, ilustrando a atenuação por a) extinção, b) espalhamento múltiplo e c) espalhamento simples do fluxo solar não espalhado. Adaptado de Liou [1980].

Ao mesmo tempo, a intensidade diferencial difusa na direção Ω pode ser acrescida por espalhamento múltiplo proveniente do espalhamento de um feixe de radiação de um ângulo sólido $d\Omega'$ na direção Ω' :

$$dI(z, \vec{\Omega}) = \frac{\bar{\sigma}_s N dz}{\cos \theta} \int_{4\pi} I(z, \vec{\Omega}') \frac{P(\vec{\Omega}, \vec{\Omega}')}{4\pi} d\vec{\Omega}' \quad (2.39)$$

onde $\bar{\sigma}_s$ é a seção de choque de espalhamento média, e a função de fase introduz o feixe de radiação apropriado de Ω' para Ω . Portanto, a integração sobre todo o ângulo sólido resulta em todas as contribuições possíveis da energia radiante espalhada múltiplas vezes de Ω' para Ω .

Além disso, a intensidade diferencial difusa na direção Ω também pode ser acrescida devido ao espalhamento simples da radiação solar direta, cuja direção é representada por $-\Omega_0$ (onde o sinal negativo indica que a radiação solar direta é sempre para baixo). Se o fluxo solar direto no nível z é $F(z)$, então

$$dI(z, \vec{\Omega}) = \frac{\bar{\sigma}_s N dz}{\cos \theta} F(z) \frac{P(\vec{\Omega}, -\vec{\Omega}_0)}{4\pi} \quad (2.40)$$

Da lei de Beer-Lambert-Bouguer, $F(z)$ é simplesmente:

$$F(z) = \pi F_0 \exp \left\{ -\frac{1}{\cos \theta_0} \int_z^{\infty} \bar{\sigma}_e(z') N(z') dz' \right\} \quad (2.41)$$

Combinando-se as equações (2.38) a (2.41) e introduzindo a espessura óptica e o albedo simples, equações (2.4) e (2.6), respectivamente, obtém-se a equação básica para o espalhamento de radiação solar numa atmosfera plano-paralela (termo de radiação difusa):

$$\mu \frac{dI(\tau, \mu)}{d\tau} = I(\tau, \mu) - \frac{\omega_0}{2} \int_{-1}^1 I(\tau, \mu') P(\mu, \mu') d\mu' - \frac{\omega_0}{4\pi} \pi F_0 P(\mu, -\mu_0) e^{-\tau/\mu_0} \quad (2.42)$$

É interessante observar que valores positivos de μ denotam radiação para cima, enquanto que μ negativo representa radiação para baixo. Pode-se, dessa forma, definir densidades de fluxo para cima e para baixo, para qualquer τ conhecido, respectivamente por:

$$F_{\text{dif}}^{\uparrow}(\tau) = \int_0^{2\pi} \int_0^1 I(\tau; \mu, \varphi) \mu d\mu d\varphi \quad (2.43)$$

$$F_{\text{dif}}^{\downarrow}(\tau) = \int_0^{2\pi} \int_0^{-1} I(\tau; \mu, \varphi) \mu d\mu d\varphi \quad (2.44)$$

Como a equação de transferência (2.42) descreve apenas o componente difuso da radiação, isto é, a radiação que foi espalhada mais de uma vez, deve-se incluir o componente de radiação direto para quantificar a radiação total para baixo. Este termo provém da lei de extinção de Beer-Lambert-Bouguer:

$$F_{\text{dir}}^{\downarrow}(\tau) = \mu_0 \pi F_0 e^{-\tau/\mu_0} \quad (2.45)$$

Dessa forma, as densidades de fluxo totais para cima e para baixo para uma determinada espessura óptica τ são obtidas por, respectivamente:

$$F^{\uparrow}(\tau) = F_{\text{dif}}^{\uparrow}(\tau) = 2\pi \int_0^1 I(\tau, \mu) \mu d\mu \quad (2.46)$$

$$F^{\downarrow}(\tau) = F_{\text{dif}}^{\downarrow}(\tau) + F_{\text{dir}}^{\downarrow}(\tau) = 2\pi \int_0^{-1} I(\tau, \mu) \mu d\mu + \mu_0 \pi F_0 e^{-\tau/\mu_0} \quad (2.47)$$

A densidade de fluxo líquido para um determinado nível é portanto:

$$F(\tau) = F^{\uparrow}(\tau) - F^{\downarrow}(\tau) \quad (2.48)$$

2.8. Cálculo da forçante radiativa das partículas de aerossol

A determinação da forçante radiativa causada pelas partículas de aerossol depende do conhecimento das propriedades radiativas espectrais das partículas como: espessura óptica de extinção, albedo simples e fração de espalhamento superior média. Essas propriedades são tipicamente determinadas a partir da teoria Mie e dependem da distribuição de tamanho, do índice de refração do material que compõe o aerossol, da forma e da composição interna da partícula [Kaufman, 1995, Kiehl e Rhode, 1995]. Vale ressaltar que no caso de partículas não esféricas, a utilização da teoria Mie para a determinação desses parâmetros pode não ser apropriada.

A média global da forçante radiativa direta devida às partículas de aerossol é calculada a partir da expressão [Charlson et al., 1992, Chylek e Wong, 1995]:

$$\Delta F_R = -\frac{S_0}{4} T_{\text{atm}}^2 (1 - nv)(1 - a)^2 2\bar{\beta}_h \tau_s \quad (2.49)$$

onde S_0 é a constante solar ($\sim 1360 \text{ Wm}^{-2}$), T_{atm} é a transmitância da atmosfera acima da camada de aerossol, nv é a fração do céu coberta por nuvens, a é o albedo da superfície, $\bar{\beta}_h$ é a fração média da radiação espalhada pelas partículas de aerossol no hemisfério superior (fração de espalhamento superior média definida na equação 2.32) e τ_s é a espessura óptica de espalhamento da camada de aerossol. Substituindo τ_s por $\tau_e \omega_0$ (onde τ_e é a espessura óptica de extinção das partículas de aerossol e ω_0 é o albedo simples) [Kaufman e Holben, 1996]:

$$\Delta F_R = -\frac{S_0}{4} T_{\text{atm}}^2 (1 - nv)(1 - a)^2 2\tau_e \omega_0 \bar{\beta}_h \quad (2.50)$$

Note que pela equação (2.49), o efeito das partículas de aerossol seria o de causar sempre uma forçante radiativa negativa, independentemente da maior ou menor importância da propriedade de absorção com relação à de espalhamento. Chylek e Wong [1995] deduziram uma segunda equação na qual uma forçante radiativa positiva pode ser obtida dependendo da combinação das propriedades das partículas de aerossol na atmosfera quanto da superfície abaixo da camada. Os autores partiram do último termo da equação (2.50):

$$\Delta R = (1 - a)^2 2\bar{\beta}_h \tau_s \quad (2.51)$$

que representa o aumento do albedo devido à camada de aerossol não absorvente.

A equação de transferência radiativa para uma atmosfera opticamente fina conduz às seguintes expressões para o albedo local ou planetário $R(\mu_0)$ e transmissão $T(\mu_0)$ para um feixe de radiação unidirecional:

$$R(\mu_0) = \frac{\tau_e \omega_0 \beta_h(\mu_0)}{\mu_0} \quad (2.52)$$

$$T(\mu_0) = 1 - \frac{\tau_e}{\mu_0} [1 - \omega_0 + \omega_0 \beta_h(\mu_0)] \quad (2.53)$$

A refletância total (albedo esférico ou Bond albedo) R e a transmitância total T de uma camada é obtida pela integração das equações (2.52) e (2.53) sobre todos os ângulos da radiação incidente e a absorptância é dada por $A = 1 - R - T$. Dessa forma, obtêm-se [Liou, 1980]:

$$R = 2 \int_0^1 R(\mu_0) \mu_0 d\mu_0 = 2\tau_e \omega_0 \bar{\beta}_h \quad (2.54)$$

Resolvendo analogamente a integral para T , obtém-se

$$A = 2\tau_e (1 - \omega_0) \quad (2.55)$$

Quando a camada de aerossol está sobre uma superfície com albedo de superfície a , o albedo R' do sistema combinado é afetado por reflexões múltiplas entre a superfície e a camada de partículas de aerossol. A variação no albedo ΔR é definida como a diferença entre o albedo R' do sistema combinado superfície-aerossol, e o albedo original a . Calculando-se apropriadamente essa diferença, obtém-se:

$$\Delta R = (1 - a)^2 R - 2aA = (1 - a)^2 2\tau_e \omega_0 \bar{\beta}_h - 4a\tau_e (1 - \omega_o) \quad (2.56)$$

Portanto, a equação (2.48) é modificada para uma forma mais geral válida também para partículas de aerossóis absorventes:

$$\Delta F_R = -\frac{S_0}{4} T_{\text{atm}}^2 (1 - nv) \left[(1 - a)^2 2\tau_e \omega_0 \bar{\beta}_h - 4a\tau_e (1 - \omega_o) \right] \quad (2.57)$$

2.9. Os modelos microfísicos para descrever as partículas de aerossol atmosférico

As partículas de aerossol atmosférico apresentam uma grande variabilidade de composição química, forma, estruturas internas e misturas de diferentes materiais. As propriedades de absorção e espalhamento de radiação de uma partícula composta por materiais com propriedades ópticas diferentes variam de acordo com o tipo de mistura, isto é, de como esses materiais estão arrançados internamente na partícula. De acordo com a discussão apresentada no capítulo anterior, durante a queima de biomassa são emitidas partículas compostas majoritariamente por *black carbon* e carbono orgânico, que apresentam distintas propriedades de absorção e espalhamento de radiação solar.

Quando ocorre mistura de materiais dentro de uma única partícula, denomina-se mistura interna. A mistura interna pode ser homogênea ou heterogênea. No modelo de mistura interna homogênea, os diferentes compostos estão distribuídos de forma uniforme dentro da partícula. Um dos modelos de mistura heterogênea pode ser descrito por uma estrutura de camadas. Por exemplo, uma partícula absorvente no centro e material não absorvente envolvendo a partícula externamente. O modelo de camadas mais simples supõe que os materiais estão concentricamente arrançados. Um modelo mais complexo de mistura heterogênea supõe um aglomerado de partículas

esféricas minúsculas absorventes envoltas por material não absorvente de radiação. De acordo com Martins *et al.* [1998a], algumas partículas emitidas pela queima de biomassa apresentam tal estrutura. Entretanto, devido à complexidade das emissões durante uma queimada e ao processo de envelhecimento das partículas na atmosfera, esse não é, segundo os autores, o único modelo capaz de descrever as propriedades ópticas de todas as partículas emitidas.

Para um conjunto de partículas com propriedades diferentes em suspensão na atmosfera, pode-se modelar o seu comportamento médio a partir de um modelo de mistura externa. Nesse modelo simples, existem partículas que apenas absorvem e outras que apenas espalham a radiação eletromagnética. Além disso, supõe-se que as partículas não interagem entre si. Neste caso, as propriedades da mistura são obtidas pela soma das propriedades das distribuições individuais [Ackerman e Toon, 1981].

Neste trabalho, o modelo utilizado para descrever as propriedades ópticas das partículas de aerossol é o de mistura externa devido à sua simplicidade. Dessa forma, no modelo adotado, as partículas de *black carbon*, responsáveis pela absorção da radiação solar são consideradas submicrométricas de forma a produzirem absorção de radiação e pouco efeito de espalhamento. As partículas responsáveis unicamente pelo espalhamento de radiação são supostas concentradas em faixas de tamanho maiores (moda de acumulação e moda grossa). Em queimadas no Brasil, Martins *et al.* [1998b] observaram partículas de *black carbon* com diâmetro da ordem de 0,05 μm . De acordo com Bohren e Huffman [1983], com esse tamanho, sua seção de choque de espalhamento é muito pequena, podendo ser consideradas partículas puramente absorventes de radiação. Além disso, Ackerman e Toon [1981] mostraram que a função de fase de uma mistura externa entre partículas absorventes e não absorventes é similar à função de fase considerando-se somente as partículas não absorventes. O efeito de absorção causado pelas partículas de *black carbon* é isotrópico no modelo considerado, isto é, não afeta a função de fase das partículas que espalham a radiação solar.

2.10. Coeficientes de Ångström e raio efetivo

Neste tópico, são definidas grandezas que auxiliam na inferência da distribuição de tamanho das partículas de aerossol: os coeficientes de Ångström ou expoentes alfa

(α) e o raio efetivo. Devido à dificuldade em se medir a distribuição de tamanho das partículas, em especial, integrada em toda a coluna vertical atmosférica, vários modelos são adotados para descrevê-la matematicamente, utilizando-se um número limitado de parâmetros determinados empiricamente:

- Lei de potência ou distribuição de Junge:

$$\frac{dN}{dr} = Nr^{-v-1} \quad (2.58)$$

onde N é a concentração total de partículas por unidade de volume e o parâmetro que descreve a distribuição é dado pelo expoente v . Este modelo pressupõe a existência de apenas uma moda de tamanho, onde a concentração diminui à medida que se aumenta o raio da partícula. Entretanto, de acordo com discussão apresentada no capítulo introdutório deste trabalho, é observada experimentalmente a existência de duas a três modas na distribuição de tamanho das partículas de aerossol. Dessa forma, outros modelos foram propostos para descrever esse comportamento, como a:

- Distribuição lognormal:

$$\frac{dN}{d \ln r} = \sum_{i=1}^3 \frac{N_i}{\sqrt{2\pi}\sigma_i} \exp\left\{-\frac{[\ln(r/r_{gi})]^2}{2\sigma_i^2}\right\} \quad (2.59)$$

onde os parâmetros que descrevem a distribuição são r_{gi} que é o raio geométrico médio da i -ésima moda, σ_i o respectivo desvio padrão geométrico, que é uma medida da polidispersão das partículas, N é o número total de partículas por unidade de volume, ponderado por N_i que representa a contribuição de cada moda na distribuição total.

A obtenção da distribuição de tamanho, em especial utilizando-se a radiometria, é dificultada por diversos fatores. No caso da radiometria, a distribuição de tamanho é obtida indiretamente a partir da inversão de medidas de radiância difusa. Durante a realização das medidas é necessária a existência de uma atmosfera horizontalmente homogênea, sem a presença de nuvens, e com o sol numa posição que permita uma varredura do céu em diversos ângulos. Outras técnicas de medida são limitadas por não abrangerem toda a coluna vertical da atmosfera e por interferirem no ambiente no qual as partículas estão imersas, seja alterando a umidade relativa, removendo compostos voláteis por evaporação ou limitando o tamanho das partículas. Além disso, uma vez obtida a distribuição de tamanho, seja diretamente a partir de medidas ou indiretamente após a aplicação de algoritmo de inversão, a determinação dos

parâmetros que descrevem matematicamente a distribuição, de acordo com o modelo adotado, não é simples. Torna-se necessária a realização de ajustes, com variações sucessivas dos parâmetros até obter convergência entre a distribuição real e a modelada.

Por esses motivos, torna-se de interesse determinar parâmetros que possam auxiliar na avaliação da variabilidade da distribuição de tamanho das partículas, sem a necessidade do ajuste de modelos matemáticos. Essa análise da variabilidade é importante, por exemplo, no monitoramento de entradas de massas de ar contendo partículas com tamanhos diferentes das existentes na atmosfera local, quando no estudo do transporte a longas distâncias e no estudo da evolução temporal das partículas presentes na atmosfera da região em avaliação.

A dependência espectral das propriedades ópticas das partículas de aerossol depende da sua distribuição de tamanho. Dessa forma, Ångström, em 1929, apresentou uma fórmula empírica relacionando a espessura óptica e o comprimento de onda da radiação incidente com o objetivo de obter informações a respeito da distribuição de tamanho das partículas [van de Hulst, 1981]:

$$\tau \sim \lambda^{-\alpha} \quad (2.60)$$

onde o expoente α foi denominado coeficiente de Ångström ou expoente alfa. Observe-se que no limite para espalhamento Rayleigh, $\alpha = 4$, de acordo com as equações (2.11) e (2.14) e $\alpha = 0$ para partículas muito grandes, indicando extinção espectralmente neutra. Portanto, é possível a utilização do coeficiente de Ångström para se ter noções a respeito do tamanho das partículas em suspensão na atmosfera, que causaram a atenuação da radiação solar medida. De forma geral, pode-se calcular α entre dois comprimentos de onda distintos quaisquer:

$$\alpha(\lambda_1, \lambda_2) = -\frac{\ln(\tau_1/\tau_2)}{\ln(\lambda_1/\lambda_2)} \quad (2.61)$$

onde τ_1 e τ_2 são as espessuras ópticas das partículas de aerossol medidas nos comprimentos de onda λ_1 e λ_2 , respectivamente.

De acordo com van de Hulst, Volz, em 1954, demonstrou que se a distribuição de tamanho segue uma lei de potência, distribuição dada pela equação (2.58), a integral dada pela equação (2.19) para o cálculo da espessura óptica converge se

$2 < \nu < 6$, para quaisquer limites de integração. Essa fórmula mostra que o expoente α está relacionado com o expoente ν da distribuição de tamanho como:

$$\alpha = \nu - 2$$

Conhecendo-se a distribuição de tamanho *a priori*, pode-se definir um outro parâmetro único que descreve a distribuição e independe de modelos e ajustes matemáticos, o raio efetivo [Hansen e Travis, 1974]:

$$r_{\text{ef}} = \frac{\int_{r_2}^{r_1} r \pi r^2 N(r) dr}{\int_{r_2}^{r_1} \pi r^2 N(r) dr} \quad (2.62)$$

Embora seja necessário o conhecimento da distribuição de tamanho para a obtenção do raio efetivo, a vantagem de sua utilização reside no fato de possuir uma interpretação física direta, por estar relacionada com o tamanho da partícula, possuindo a mesma dimensão que seu raio.

3. Os experimentos realizados para coleta dos dados utilizados

Neste capítulo é apresentada uma breve descrição dos experimentos realizados para a coleta de algumas das medidas utilizadas neste trabalho, caracterizando as regiões onde foram realizados os experimentos, seus principais objetivos e alguns resultados obtidos. Medidas experimentais realizadas em outros períodos também foram analisadas, em particular, no estudo de longo prazo das propriedades ópticas das partículas de aerossóis na Amazônia.

3.1. SCAR-B

O experimento SCAR-B (*Smoke, Cloud and Radiation – Brazil*) foi realizado na região do Brasil Central e sul da Amazônia brasileira durante os meses de agosto e setembro de 1995. O SCAR-B resultou de uma iniciativa conjunta da NASA e da Agência Espacial Brasileira, com a participação de várias instituições brasileiras e americanas (Universidade de São Paulo, INPE, Universidade de Washington entre outras). O seu objetivo foi o de estudar as interações entre as emissões de queimadas (material particulado e gases) com as nuvens e a radiação solar e terrestre e de que forma essas interações podem afetar o clima na Terra.

As espécies de vegetação predominantes na região amazônica são as de cerrado e de floresta tropical úmida primária e secundária. Várias áreas não possuem mais a cobertura vegetal natural sendo cobertas por gramíneas para a criação de gado ou cultivo de produtos agrícolas. A Figura 3.1 ilustra a cobertura vegetal da região amazônica. Basicamente a região de floresta tropical é representada pela região verde. As áreas mais ao sul, caracterizadas por tons marrom e amarelo possuem cobertura vegetal típica de cerrado. A leste, a vegetação principal é a da caatinga, na região nordeste brasileira (caracterizada por tons cinza e marrom claro na figura). Alta Floresta, uma das localidades onde foi instalado um radiômetro solar/celeste encontra-se na região de transição entre a floresta tropical úmida e a vegetação de cerrado. Cuiabá e Porto Nacional localizam-se em regiões onde a vegetação predominante é a de cerrado. Todos os anos, uma extensa área de cobertura vegetal é queimada durante

os meses de inverno. As queimadas consomem a vegetação de cerrado, floresta e áreas de pastagens.

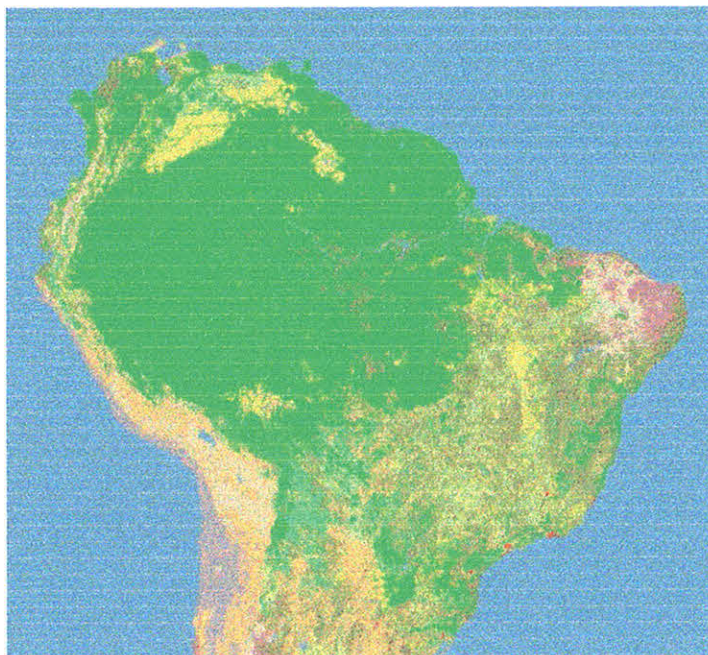


Figura 3.1 – Mapa de vegetação da região amazônica ilustrando as regiões de transição entre a vegetação de cerrado e a floresta tropical úmida. [Adaptado do USGS – *United States Geological Survey* - http://edcwww.cr.usgs.gov/landdaac/glcc/sa_int.html, 1999]

Vários dos resultados obtidos durante o experimento já foram reportados em publicações internacionais. Neste tópico são apresentados resumidamente os principais resultados obtidos, além de uma descrição sucinta do padrão meteorológico predominante na região amazônica durante a realização do experimento.

3.1.1. As condições atmosféricas

Durante a realização do experimento, as condições meteorológicas apresentaram-se em condições climatológicas, isto é, com características típicas de inverno: longos períodos de baixa umidade, seca, com pouca cobertura de nuvens e chuva [Nobre *et al.*, 1998]. O padrão de circulação apresentou-se com ventos fracos a moderados provenientes do leste. Condições estáveis prevaleceram por sobre toda a região, associadas a sistemas de alta pressão, causando subsidência de larga-escala e inibindo a dispersão do material proveniente da queima de biomassa. A situação estável foi interrompida devido à penetração de um sistema frontal em 20 de setembro e outra mais intensa, provocando chuvas em 28 de setembro. Esses dois sistemas frontais em um período aproximado de dez dias encerraram a estação seca.

Foram observados vários focos de queimadas durante os meses de junho a outubro a partir de técnicas de sensoriamento remoto utilizando imagens do sensor VAS (*Visible infrared spin scan radiometer Atmospheric Sounder*) a bordo do satélite GOES-8. O sistema de detecção de focos de queimada é realizado a partir de um algoritmo automático (ABBA, *Automated Biomass Burning Algorithm*). Por meio desse sistema foi possível identificar as principais áreas onde a atividade de queima de biomassa é intensa. A Figura 3.2 apresenta a distribuição do número de *pixels* de fogo detectados pelo sistema GOES-8 ABBA. Observa-se que as regiões mais atingidas pelas queimadas estão compreendidas em um arco que abrange a faixa de transição entre a vegetação de cerrado e a floresta primária. O maior número de focos de queimadas foi observado durante os meses de realização do experimento. Segundo Prins *et al.* [1998] há um evidente ciclo diurno com o pico de ocorrência de focos de queimadas por volta do início da tarde local (17:45 UTC). O número de *pixels* de fogo observados neste horário é tipicamente duas a três vezes maior que o observado 3 horas antes ou depois e aproximadamente sete vezes maior que o observado às 11:45 UTC.

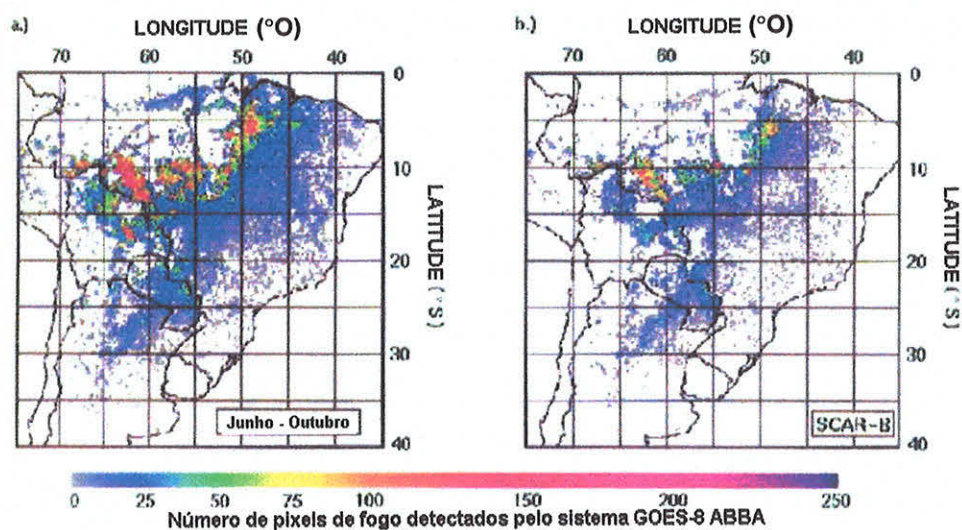


Figura 3.2 – Distribuição do número de *pixels* de fogo detectados pelo sistema GOES-8 ABBA durante a) a estação de queimadas às 17:45 (UTC); b) durante o período do experimento SCAR-B. Adaptado de Prins *et al.* [1998].

3.1.2. Os principais resultados obtidos para as propriedades ópticas das partículas de aerossol de queimada

As propriedades ópticas das partículas de aerossol oriundas da queima de biomassa foram determinadas a partir de medidas *in situ* a bordo de aeronaves ou com a utilização de radiometria e sensoriamento remoto. Kaufman *et al.* [1998] discutem detalhadamente os resultados obtidos. Neste tópico são apresentados somente os mais relevantes do ponto de vista do contexto deste trabalho.

- No que diz respeito à composição química, em plumas de queimadas individuais o *black carbon* e os ions inorgânicos corresponderam juntos em média a 15 a 20% da massa do material particulado com diâmetro menor que 4 μm . Na camada residual em que os componentes atmosféricos encontram-se bem misturados, caracterizando a presença de partículas envelhecidas e mais estáveis, a fração média observada foi de 20 a 25% aproximadamente [Ferek *et al.*, 1998, Reid *et al.*, 1998].

- As partículas de aerossol emitidas pelas queimadas sofrem um processo de envelhecimento na atmosfera extremamente rápido, da ordem de minutos a horas [Martins, 1999]. Segundo Reid *et al.* [1998] durante o seu processo de envelhecimento, as partículas emitidas pela queima de biomassa crescem devido à coagulação de espécies secundárias (amônio, ácidos orgânicos e inorgânicos e sulfatos). Os autores observaram um aumento da massa do material particulado da ordem de 20 a 40% devido à condensação e conversão gás-partícula de vapores orgânicos e inorgânicos.

- Martins *et al.* [1998a] discutiram a presença de aglomerados abertos de *black carbon* com formas não esféricas emitidos durante a fase *flaming* da combustão, fase em que há chamas. Entretanto, a vida média desses aglomerados é relativamente pequena na atmosfera. Após sofrerem transformações esses aglomerados são quebrados e tornam-se mais fechados e com formas mais esféricas. Os autores mostraram que em média as partículas de aerossol provenientes de queima de biomassa podem ser consideradas esféricas, permitindo a aplicação da teoria de espalhamento Mie.

- As partículas de queimada são pouco higroscópicas. Valores de fator de umidificação no intervalo de 1,05 a 1,35 foram observados. O fator de umidificação

foi definido por Kotchenruther e Hobbs [1998] como o coeficiente de espalhamento de luz por partículas a 80% de umidade relativa dividido pelo coeficiente de espalhamento de luz por partículas secas (a 40% de umidade relativa). Em contrapartida, um valor médio para o fator de umidificação de $2,30 \pm 0,24$ foi observado na costa leste dos Estados Unidos.

- Os valores espectrais para o albedo de espalhamento simples são apresentados na Tabela 3.1. Os valores determinados por Dubovik *et al.* [1998] são resultados de aplicação de algoritmos de transferência radiativa, modelando-se a radiância espectral difusa medida na região do almucântar, utilizando-se os radiômetros solares/celestes da AERONET instalados em Cuiabá. Hobbs *et al.* [1997] utilizaram medidas *in situ* a bordo da aeronave C-131A pertencente à Universidade de Washington dos coeficientes de extinção e de espalhamento para determinar o albedo de espalhamento simples. Os coeficientes de espalhamento foram medidos em três comprimentos de onda distintos, ao passo que o coeficiente de extinção foi medido somente em um canal, considerando-o igual para os demais comprimentos de onda. As medidas foram realizadas sobrevoando-se várias localidades da Amazônia brasileira. Martins [1999] utilizou medidas de sensoriamento remoto a partir do sensor AVIRIS instalado a bordo da aeronave ER-2 da NASA em sobrevôos sobre a região de Cuiabá. Os resultados reportados por Dubovik *et al.* [1998] e Martins [1999] apresentam valores de albedo de espalhamento simples que aumentam à medida em que se aumenta o comprimento de onda. Os resultados de Hobbs *et al.* [1997], por outro lado, apresentam valores de albedo de espalhamento simples que decrescem com o aumento do comprimento de onda. Esse comportamento espectral diferenciado pode ser resultante da utilização de valores para os coeficientes de extinção iguais nos três comprimentos de onda. Além disso, o diâmetro das partículas foi limitado a um máximo de 4 μm durante a realização das medidas experimentais.

Tabela 3.1 – Valores espectrais para o albedo de espalhamento simples das partículas de aerossol de queimada obtidos durante o experimento SCAR-B:

Região espectral	440-450 nm	660-670 nm	860-870 nm	1010-1020 nm
Dubovik <i>et al.</i> [1998] ^(a)	0,80 ± 0,09	0,87 ± 0,08	0,88 ± 0,10	0,90 ± 0,10
Hobbs <i>et al.</i> [1997] ^(b1)	0,84 ± 0,05	0,80 ± 0,06	0,69 ± 0,09	
Hobbs <i>et al.</i> [1997] ^(b2)	0,86 ± 0,02	0,81 ± 0,02	0,71 ± 0,03	
Hobbs <i>et al.</i> [1997] ^(b3)	0,87 ± 0,04	0,84 ± 0,05	0,75 ± 0,07	
Martins [1999] ^(c)	0,88	0,90	0,94	0,96

(a) para os comprimentos de onda de 440 nm, 670 nm, 870 nm e 1020 nm, respectivamente.

(b) para os comprimentos de onda de 450 nm, 550 nm e 700 nm, respectivamente; resultados obtidos na região de: ⁽¹⁾Cuiabá; ⁽²⁾Marabá; ⁽³⁾Porto Velho.

(c) para os comprimentos de onda de 450 nm, 660 nm, 860 nm e 1010 nm, respectivamente.

Basicamente, o material particulado emitido durante a queima de biomassa é composto majoritariamente por materiais orgânicos e *black carbon*, o que corresponde a 70 a 95% da massa do material particulado fino [Ferek *et al.*, 1998, Yamasoe *et al.*, 1999]. Não foram reportados na literatura valores medidos experimentalmente para o índice de refração complexo de partículas de aerossol oriundas da queima de biomassa. Por esse motivo, a Tabela 3.2 apresenta alguns valores para o índice de refração em função do comprimento de onda de espécies orgânicas e de *black carbon* extraídos de Krekov [1993], Fenn *et al.* [1985] e Ackerman e Toon [1981]. São apresentados valores da parte real e da parte imaginária, ainda que o presente trabalho se concentre apenas na parte real. Segundo Krekov [1993], os valores reportados na literatura para o índice de refração dos compostos orgânicos de carbono são escassos e contraditórios e a dificuldade ocorre devido à grande variabilidade de compostos existentes. Não foi citado para quais espécies orgânicas em particular os valores se referem. Pela tabela, mesmo para o *black carbon*, os valores apresentam variabilidade dependendo dos autores. Os valores de Fenn e colaboradores para a parte real do índice de refração do *black carbon* não apresentam dependência espectral, enquanto que pelos resultados de Krekov e Ackerman e Toon, o índice de refração do *black carbon* aumenta em função do comprimento de onda. Seinfeld e Pandis [1998] apresentam um valor para o índice de refração complexo para o *black carbon* de $1,96 - 0,66i$ para o comprimento de onda de 550 nm.

Tabela 3.2– Resumo dos valores das partes real e imaginária do índice de refração para alguns compostos encontrados na literatura em função do comprimento de onda. Resultados para espécies orgânicas e *black carbon*. Não foi especificada na referência consultada quais foram as espécies orgânica analisadas. Os números entre parênteses indicam potências de 10:

Comprimento de onda (μm)	Espécies orgânicas ^(a)	<i>Black carbon</i> ^(a)	<i>Black carbon</i> ^(b)	<i>Black carbon</i> ^(c)
0,30	1,45 – 1,0(-3)	1,80 – 7,4(-1)	1,74 – 4,7(-1)	-
0,40	1,45 – 1,0(-3)	1,80 – 7,4(-1)	1,75 – 4,6(-1)	1,88 – 6,9(-1)
0,50	1,45 – 1,0(-3)	1,82 – 7,4(-1)	1,75 – 4,5(-1)	1,94 – 6,6(-1)
0,70	1,45 – 1,0(-3)	1,85 – 7,2(-1)	1,75 – 4,3(-1)	2,03 – 6,3(-1)
0,90	1,46 – 1,0(-3)	1,88 – 6,9(-1)	1,75 – 4,3(-1)*	2,09 – 6,0(-1)
1,06	1,47 – 1,0(-3)	1,91 – 6,8(-1)	1,75 – 4,4(-1)	2,12 – 5,9(-1)**

^(a) Krekov [1993]; ^(b) Fenn *et al.* [1985]; ^(c) Ackerman e Toon [1981], *valor referente ao comprimento de onda de 0,86 μm ; ** valor referente ao comprimento de onda de 1,00 μm .

3.2. TARFOX

O experimento TARFOX (*Tropospheric Aerosol Radiative Forcing Observational Experiment* - Experimento Observacional da Forçante Radiativa do Aerossol Troposférico) foi realizado entre 10 a 31 de julho de 1996, na costa leste dos Estados Unidos. Seu principal objetivo foi o de reduzir as incertezas nos efeitos das partículas de aerossol antropogênico (de origem industrial e urbana) no clima, a partir da determinação do seu impacto radiativo direto [Russell *et al.*, 1999a], assim como das propriedades químicas, físicas e ópticas das partículas transportadas ao oceano Atlântico, oriundas dos Estados Unidos. Vários instrumentos e plataformas foram utilizados durante o experimento, realizando medidas na superfície, a bordo de aeronaves e navios e por técnicas de sensoriamento remoto. A Figura 3.3 apresenta uma ilustração esquemática do experimento e dos vários instrumentos e plataformas envolvidos. As principais fontes de aerossol na região são as emissões industriais e urbanas, além de entradas de massas de ar de origem marinha.

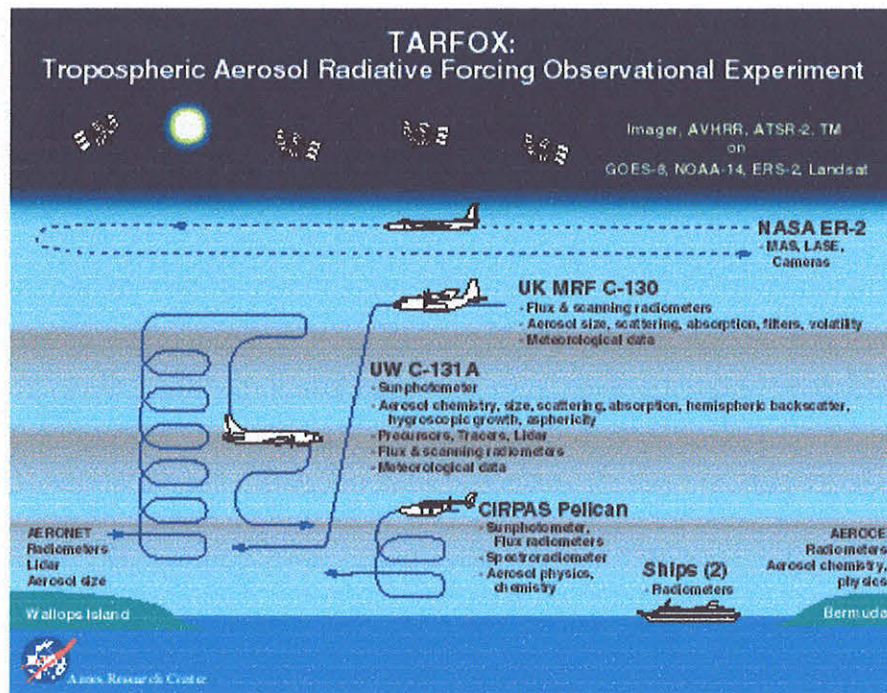


Figura 3.3 – Ilustração esquemática dos instrumentos e plataformas utilizados durante o experimento TARFOX. Figura adaptada da página do experimento TARFOX na Internet: <http://geo.arc.nasa.gov/sgg/tarfox/>.

Os meses de verão na costa leste dos Estados Unidos são caracterizados por condições poluídas, com altas concentrações de material particulado [Remer *et al.*, 1999]. Segundo Hegg *et al.* [1997] e Novakov *et al.* [1997] a composição química média das partículas de aerossol atmosférico durante a campanha era constituída por 50% de sulfato de amônio, 45% de carbono orgânico e 5% de *black carbon*. A Tabela 3.3 apresenta os valores espectrais para o índice de refração complexo para o sulfato de amônio e para a água no estado líquido. Os valores espectrais do índice de refração para as espécies orgânicas de carbono e para o *black carbon* foram apresentados na Tabela 3.2. Os compostos de sulfato são em geral solúveis em água e por esse motivo são higroscópicos, o que significa que o tamanho das partículas aumenta e seu índice de refração diminui à medida que a umidade relativa aumenta. Ferrare *et al.* [1998] utilizaram fórmulas simples envolvendo o raio das partículas de aerossol em diferentes umidades relativas para corrigir o efeito da umidade no índice de refração das partículas, seguindo o desenvolvimento proposto por Hänel [1976] e Hänel [1984]:

$$\frac{r(\text{UR}_1)}{r(\text{UR}_2)} = \left(\frac{1 - \frac{\text{UR}_1}{100}}{1 - \frac{\text{UR}_2}{100}} \right)^{-\gamma} \quad (3.1)$$

onde o expoente γ apresenta valores que variam tipicamente entre 0,1 a 0,3. Na expressão (3.1) o valor de $\text{UR}_2 = 40$ (umidade relativa = 40%) é utilizado como referência. A correção para a parte real do índice de refração n_r é dada por:

$$n_r(\text{UR}) = n_a + (n_0 - n_a) \left[\frac{r(\text{UR}, r_0)}{r_0} \right]^{-3} \quad (3.2)$$

onde n_0 é o valor do índice de refração a seco, n_a é a parte real do índice de refração da água, r_0 é o raio da partícula seca e $r(\text{UR}, r_0)$ é o raio da partícula à umidade relativa ambiente UR.

Os valores para o sulfato de amônio apresentados na Tabela 3.3 correspondem à partícula seca. Foram também acrescentados os valores para o índice de refração espectral da água no estado líquido. Os valores do índice de refração de um modelo para aerossol urbano proposto por Hänel [1976] para a região de Mainz, Alemanha, também foram inclusos. Foi considerada uma umidade relativa de 70% para o modelo urbano.

Tabela 3.3 - Resumo dos valores das partes real e imaginária do índice de refração para alguns compostos encontrados na literatura em função do comprimento de onda. Resultados para água líquida e sulfato de amônio. Os números entre parênteses indicam potências de 10:

Comprimento de onda (μm)	Água ^(a)	Sulfato de amônio ^(a)	Modelo urbano ^(b)
0,30	1,36 – 3,60(-8)	1,52 – 5,0(-4)	1,52 – 2,3(-2)
0,40	1,34 – 2,00(-9)	1,52 – 5,0(-4)	1,48 – 2,6(-2)
0,50	1,33 – 1,00(-9)	1,52 – 5,0(-4)	1,46 – 2,8(-2)
0,70	1,33 – 3,40(-8)	1,52 – 5,0(-4)	1,45 – 3,3(-2)
0,90	1,33 – 5,75(-7)	1,52 – 5,0(-4)	1,45 – 3,7(-2)*
1,06	1,32 – 1,45(-6)	1,51 – 5,0(-4)	1,44 – 4,2(-2)**

^(a)Valores apresentados por Krekov, [1993]; ^(b)Modelo urbano de Hänel, [1976] a 70% de umidade relativa; * valor para 0,8 μm ; ** valor para 1,0 μm .

3.3. O experimento LBA-CLAIRE

O experimento CLAIRE (*Cooperative LBA Airborne Regional Experiment*) foi parte integrante do experimento LBA (*Large-scale Biosphere-Atmosphere Experiment in Amazon*) e foi realizado durante os meses de março e abril de 1998. Foram realizadas medidas de concentrações de gases e de partículas de aerossol e de propriedades físicas e ópticas das partículas de aerossol, além de variáveis meteorológicas na superfície em Balbina, localizada a aproximadamente 240 km ao norte de Manaus, AM. Medidas ópticas com um radiômetro solar/celeste foram realizadas no Suriname. Além disso, uma aeronave Cessna Citation pertencente à *Delft University of Technology and the National Aerospace Laboratory* da Holanda realizou medidas sobrevoando o extremo norte da Amazônia principalmente sobre o Suriname.

Durante o período de realização do experimento, o fenômeno El Niño/Oscilação Sul apresentava-se intensificado, provocando secas temporãs na região, o que culminou em vários focos de queima de biomassa no estado de Roraima e em outras regiões localizadas na porção norte da Amazônia. A Figura 3.4a ilustra a ocorrência de focos de queimada em Roraima, Venezuela, Guiana e Suriname no dia 16 de março de 1998. Essa imagem corresponde a uma imagem no visível (canal de 0,65 μm) adquirida pelo satélite GOES-8. A Figura 3.4b no canal do infravermelho (canal de 3,9 μm) ilustra a pluma de fumaça que se estende da Guiana e cobre praticamente todo o estado de Roraima.

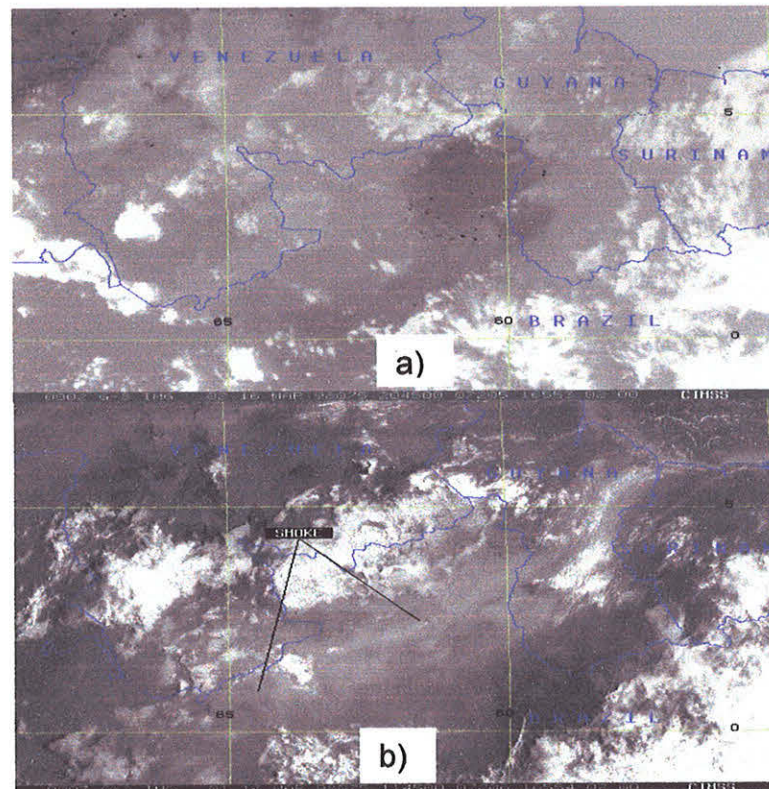


Figura 3.4 – Imagens do satélite GOES-8: a) na região do infravermelho do espectro eletromagnético ilustrando os focos de queimadas em Roraima, no Brasil, na Guiana, Venezuela e Suriname. Os focos são identificados pelos pontos escuros na imagem. b) na região do visível ilustrando a pluma de fumaça sobre a Guiana e Roraima. As imagens foram adquiridas no dia 16 de março de 1998. Imagens disponíveis na Internet em <http://cimss.ssec.wisc.edu/goes/burn/interesting.html> da Universidade de Madison, programa de monitoramento de queimadas *CIMSS GOES Biomass Burning Monitoring*, coordenado por Dra. Elaine Prins.

3.3.1. O transporte de poeira do deserto do Saara

O transporte e deposição do material proveniente do deserto do Saara influencia os ciclos biogeoquímicos e a dinâmica de nutrientes nos ecossistemas oceânicos e terrestres [Swap et al., 1992]. Segundo os autores, as florestas tropicais úmidas são geralmente consideradas como gigantescos ecossistemas com o balanço nutricional relativamente frágil. Na região central da Amazônia, a deposição de partículas de solo é necessária para se alcançar o balanço nutricional. De acordo com Jordan [1985] o influxo de determinados elementos traços é crucial para a saúde da floresta. Um exemplo citado é o fósforo, cuja deficiência poderia limitar a produção primária anual da floresta e por isso é considerado um dos seus nutrientes essenciais. Longo [1999] sugere que na realidade, o fósforo é um elemento reciclado pela própria floresta. A presença de partículas ricas em minerais provenientes do deserto do Saara é

fundamental no processo de reciclagem do fósforo tornando-o novamente disponível às plantas.

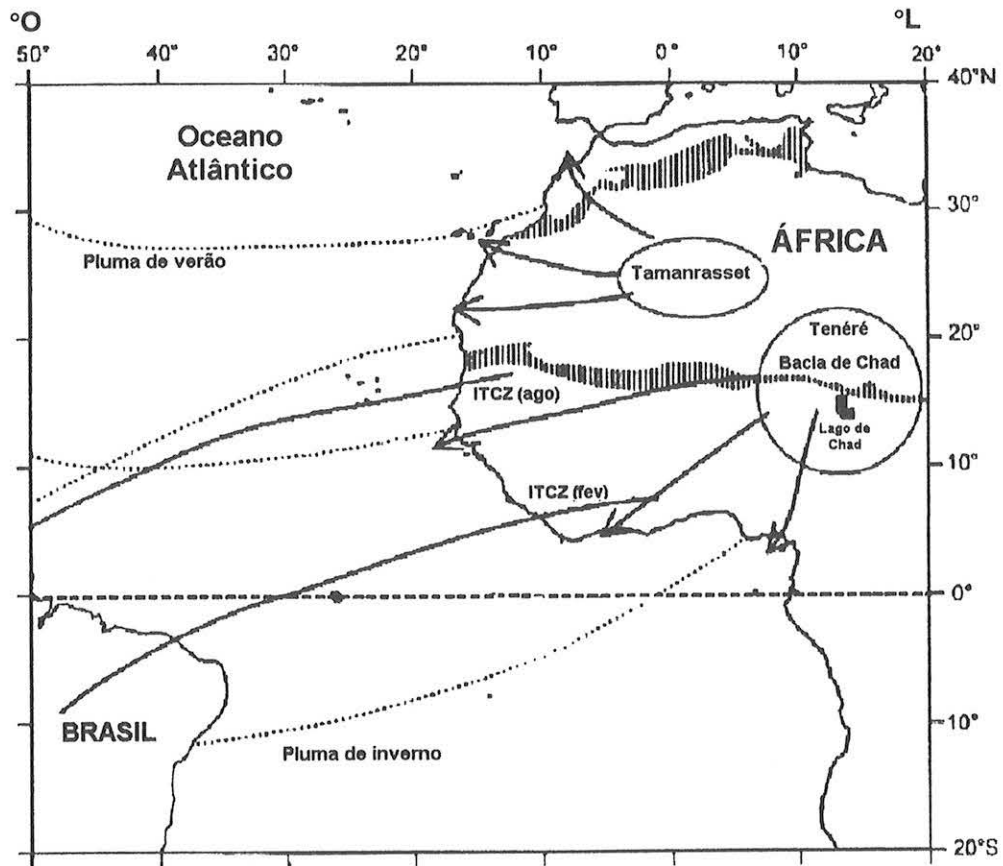


Figura 3.5 – Ilustração esquemática da posição da ITCZ (linhas contínuas) quando ela se encontra totalmente deslocada para o Norte (agosto) ou para o Sul (fevereiro). São ilustrados também os corredores de transporte de poeira do deserto do Saara por sobre o Atlântico de acordo com a posição da ITCZ (linhas pontilhadas). As setas indicam as principais trajetórias percorridas pelas massas de ar a partir de duas áreas fontes localizadas no continente africano. [Adaptada de Romero *et al.*, 1999].

A Zona de Convergência Intertropical (ITCZ) é uma faixa de convecção organizada que é orientada paralelamente ao equador, exceto sobre as regiões continentais tropicais: América do Sul, África e Indonésia, onde a zona de convecção se alarga. Dentro da ITCZ, a convecção profunda é alimentada pela liberação de calor latente quando a umidade se condensa. Define-se convecção profunda aos processos de formação de nuvens de grandes dimensões denominadas *cumulus* que envolvem o movimento vertical das massas de ar. As circulações são movidas termicamente e operam em dimensões horizontais de até 100 km de distância. A transferência de umidade e energia torna a ITCZ importante para a circulação tropical e para as interações entre a atmosfera e os oceanos em escala global [Salby, 1996]. Um dos

processos favorecidos pela ITCZ é o transporte de poeira do deserto do Saara em escalas intercontinentais. Durante o período de verão no Hemisfério Sul, a ITCZ encontra-se em sua fase mais deslocada para o sul. Nesse período, o transporte de poeira do deserto do Saara para o continente sul-americano é favorecido, conforme ilustrado esquematicamente na Figura 3.5 adaptada de Romero *et al.* [1999].

Swap *et al.* [1996] realizaram um estudo para determinar a variabilidade espacial e temporal das propriedades ópticas da poeira do deserto do Saara. A detecção dos episódios de transporte foi realizada a partir do sensor AVHRR. De acordo com Swap *et al.* [1996], o pico anual em que a frequência de episódios de transporte ao continente sul-americano é máxima ocorre durante os meses de fevereiro a abril. Os episódios em que as massas de ar apresentaram-se ricas em poeira foram identificados por valores de espessura óptica maiores que 0,2 no comprimento de onda de 500 nm.

3.3.2. O fenômeno El Niño

O fenômeno El Niño é a denominação de eventos em que a temperatura da superfície do oceano ao longo da costa do Equador e região norte do Peru apresenta-se mais quente que o normal. O fenômeno El Niño está fortemente relacionado com uma oscilação atmosférica global conhecida como Oscilação Sul (OS). Durante episódios de El Niño a pressão atmosférica apresenta-se abaixo do normal na região do Pacífico equatorial leste e acima da média nas proximidades da Indonésia e norte da Austrália. Este padrão de pressão é associado a ventos mais amenos próximos à superfície (de leste para oeste) em regiões próximas à linha do equador. Esses padrões caracterizam a fase quente da OS, que é geralmente denominada El Niño/Oscilação Sul (ENOS).

O aumento da temperatura da atmosfera tropical sobre as regiões central e leste do Pacífico durante os episódios quentes afeta os padrões de circulação atmosférica. Outra consequência é a alteração dos sistemas frontais, resultando em anomalias de temperatura e precipitação em várias regiões. Uma das anomalias observadas é a ocorrência de seca na região norte da Amazônia durante o período de inverno do hemisfério norte, como pode ser visualizado na Figura 3.6 disponível eletronicamente via Internet pela NOAA (*National Oceanic and Atmospheric Administration*). Esse

período de seca propiciou a ocorrência de queimadas na região (Figura 3.4), no mesmo período de realização do experimento LBA-CLAIRE.

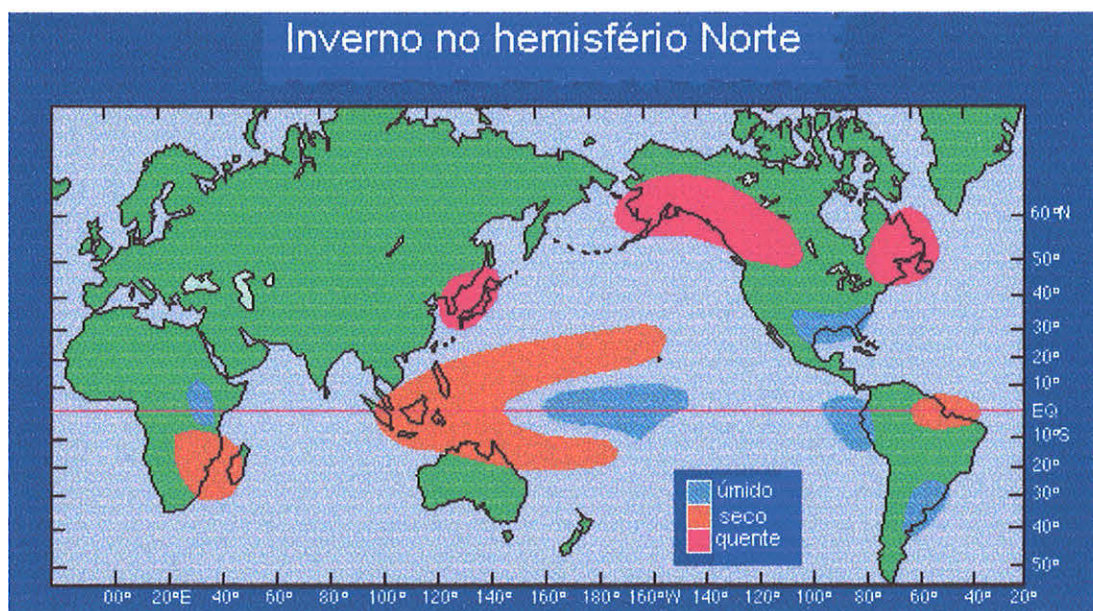


Figura 3.6 – Ilustração das condições meteorológicas ao redor do globo em eventos de El Niño, durante o inverno no hemisfério norte. Disponível via Internet em <http://www.pmel.noaa.gov/toga-ato/home.html> pela NOAA, projeto TAO (*Tropical Atmosphere-Ocean*), dirigido por Dr. M. McPhaden.

3.3.3. Medidas experimentais analisadas

Neste trabalho foram analisados dados coletados por um radiômetro solar/celeste instalado no Suriname durante a realização do experimento. As possíveis fontes de partículas de aerossol atmosférico sobre o Suriname são: ressuspensão de poeira de solo, aerossol de origem marinha devido à proximidade da costa litorânea, partículas de aerossol de origem biogênica, poeira do deserto do Saara e provenientes da queima de biomassa, devido à seca provocada pelo fenômeno ENOS.

A Tabela 3.4 apresenta valores espectrais para o índice de refração de partículas de aerossol constituídas por sal marinho. Os resultados foram adaptados de Krekov [1993], Fenn *et al.*, [1985] e Hänel, [1976]. Não há referência no trabalho de Krekov para qual umidade relativa os valores se referem. Os resultados de Fenn e colaboradores e de Hänel [1976] se referem a partículas de sal marinho a seco. Comparando-se os valores é possível se avaliar a variabilidade envolvida na

determinação do índice de refração das partículas de aerossol. Na Tabela 3.5 são apresentados os valores do índice de refração para partículas de aerossol provenientes de ressuspensão de solo e de poeira de regiões desérticas.

Tabela 3.4 - Resumo dos valores do índice de refração complexo para alguns compostos encontrados na literatura em função do comprimento de onda. Resultados para sal marinho. Os números entre parênteses indicam potências de 10:

Comprimento de onda (μm)	Sal marinho		
	Krekov [1993]	Fenn <i>et al.</i> , [1985]	Hänel, [1976]
0,30	1,45 – 1,80(-3)	1,51 – 2,00(-6)	1,61 – 0
0,40	1,45 – 5,60(-3)	1,50 – 3,00(-8)	1,57 – 0
0,50	1,45 – 1,50(-4)	1,50 – 1,00(-8)	1,56 – 0
0,70	1,45 – 5,00(-5)	1,49 – 1,00(-7)	1,55 – 0
0,80	-	-	1,54 – 0
0,90	1,45 – 6,00(-5)	1,48 – 3,00(-6)*	1,54 – 0
1,06	1,45 – 6,00(-5)	1,47 – 2,00(-4)	1,54 – 0**

* valor para 0,86 μm , ** valor para 1,00 μm . Os resultados de Fenn *et al.*, [1985] e de Hänel [1976] se referem a partículas de sal marinho a seco.

Tabela 3.5 - Resumo dos valores da parte real do índice de refração para alguns compostos encontrados na literatura em função do comprimento de onda. Resultados para poeira de solo em geral e poeira de regiões desérticas. Os números entre parênteses indicam potências de 10:

Comprimento de onda (μm)	Poeira de solo ^(a)	Poeira de solo ^(b)	Deserto ^(c)
0,30	1,52 – 1,00(-2)	1,53 – 8,00(-3)	1,56 – 1,80(-2)
0,40	1,52 – 8,00(-3)	1,53 – 8,00(-3)	1,54 – 8,00(-3)
0,50	1,52 – 8,00(-3)	1,53 – 8,00(-3)	1,54 – 2,90(-2)*
0,70	1,51 – 8,00(-3)	1,53 – 8,00(-3)	1,58 – 2,00(-3)
0,90	1,50 – 8,00(-3)	1,52 – 8,00(-3)**	1,58 – 2,00(-3)**
1,06	1,50 – 8,00(-3)	1,52 – 8,00(-3)	1,58 – 2,00(-3)

^(a) Krekov, [1993]; ^(b) Fenn *et al.*, [1985]; ^(c) Jaenicke, [1988];

* valor para 0,55 μm ; ** valor para 0,86 μm

4. Materiais e métodos

Neste capítulo, são descritos os radiômetros utilizados neste trabalho, incluindo as seqüências de medidas e os processos de calibração. São discutidas as correções atmosféricas realizadas para obter as propriedades ópticas das partículas de aerossol. Posteriormente discute-se o método para a obtenção da quantidade de vapor de água precipitável utilizando-se o canal de 940 nm. São descritos os métodos de inversão para obtenção da distribuição de tamanho das partículas de aerossol e a parte real do seu índice de refração. O último método foi desenvolvido ao longo deste trabalho e resultou em um artigo publicado no *Journal of Geophysical Research* apresentado no Apêndice A. Finalmente são discutidas as aproximações adotadas neste trabalho para estimar a forçante radiativa das partículas de aerossol atmosférico.

4.1. Os radiômetros solares e celestes

A coleta das medidas experimentais analisadas neste trabalho foi realizada com o auxílio de radiômetros espectrais solares/celestes, modelo Electronique 318A, fabricados pela CIMEL. A partir de observações diretas do sol é possível determinar a espessura óptica das partículas de aerossol e a quantidade de vapor de água precipitável presente na coluna, em centímetros. Parâmetros físicos das partículas (tais como distribuição de tamanho, função de fase, parte real do índice de refração) podem ser derivados a partir de medidas de radiação difusa (ou celeste) e com o auxílio de modelos de inversão.

4.1.1. Descrição do radiômetro

O radiômetro possui aproximadamente um campo de visão de $1,2^\circ$ e dois detectores para medidas de radiância direta do sol e de radiância difusa da região da auréola e do céu [Holben *et al.*, 1998]. Os colimadores com 33 cm de comprimento foram desenhados para rejeição de *straylight* de 10^{-5} , *i.e.*, de luz difusa que é refletida pelas paredes do instrumento. O colimador do sol/auréola é protegido por uma janela de quartzo que permite observações com um detector de silício enriquecido, com suficiente relação sinal-ruído para medidas espectrais entre 300 e 1020 nm. O colimador para observações do céu tem o mesmo campo de visão, mas um sistema de abertura de lentes uma ordem de magnitude maior, o que permite um intervalo

dinâmico melhor para as radiancias celestes. O sensor é vedado contra umidade para prevenir danos aos componentes elétricos e filtros de interferência. O radiômetro possui até oito filtros de interferência: 340, 380, 440, 500, 670, 870, 940 e 1020 nm (440, 670, 870, 940 e 1020 nm são padrão) que estão localizados em um suporte que gira com o auxílio de um motor de passo. As larguras das bandas variam de 2,5 nm para os comprimentos de onda na região do ultravioleta (340 e 380 nm) e 10 nm para os demais canais [Eck *et al.*, 1998]. Um termistor (do inglês *thermistor*) mede a temperatura do detector o que permite compensação por qualquer dependência com a temperatura no detector de silício. Os radiômetros são alimentados por painéis solares e possuem sensores de umidade, que bloqueiam o seu funcionamento em caso de chuva. A Figura 4.1 apresenta uma foto do radiômetro instalado em Ouro Preto d'Oeste, RO.



Figura 4.1 – O radiômetro espectral solar/celeste.

A cabeça do sensor gira no sentido dos ângulos zenital e azimutal com o auxílio de motores de passo com uma precisão de $0,05^\circ$. Um microprocessador calcula a posição do sol baseado no horário e informações de latitude e longitude, direcionando a cabeça do sensor a aproximadamente menos de 1° do sol, após o qual, um detector localiza precisamente o sol antes de realizar uma seqüência programada de medidas. Após o término da medida de rotina, o instrumento retorna à posição de repouso. Um sensor de umidade quando exposto à precipitação cancela qualquer seqüência de medidas em progresso.

As medidas realizadas são transmitidas automaticamente em intervalos de uma hora utilizando-se os sistemas de coleta de dados dos satélites geoestacionários GOES e METEOSAT para uma estação central receptora (ilha de Wallops, VA, EUA para o GOES e Darmstadt, Alemanha para o METEOSAT). Os dados são transmitidos diariamente das estações centrais para um servidor localizado na NASA GSFC. Atualmente, os dados são automaticamente transferidos também para a USP e o INPE no dia seguinte ao da coleta.

4.1.2. Calibração do instrumento

Alguns dos radiômetros são utilizados como referência no processo de calibração dos demais radiômetros. Os equipamentos de referência são calibrados mensalmente, enquanto que os radiômetros utilizados em trabalhos de campo são calibrados pelo menos duas vezes por ano. A calibração é realizada para determinar os coeficientes de calibração necessários para converter a tensão medida pelo instrumento a uma grandeza de interesse, neste caso a espessura óptica do aerossol e a radiância ($\text{Wm}^{-2}\text{sr}^{-1}\mu\text{m}^{-1}$). Para a calibração, utiliza-se uma esfera integradora de dois metros de diâmetro e o método gráfico de Langley (do inglês *Langley plot*).

A esfera é utilizada para determinar a curva de calibração dos canais utilizados para medir a radiância do céu. A esfera possui 20 lâmpadas cuja precisão da radiância emitida não é bem determinada, mas cuja exatidão é conhecida com incerteza da ordem de 5% ou menor. Cada sessão de calibração utilizando a esfera, consiste de três medidas seqüenciais com quatro lâmpadas (são acesas inicialmente quatro lâmpadas, realizam-se as três medidas, outras quatro lâmpadas são acesas e outras três seqüências de medidas são realizadas, e assim sucessivamente). As tensões medidas pelo instrumento são representadas graficamente em função da radiância emitida pela esfera integradora e um ganho é computado a partir de regressão linear que passa pela origem. O ganho médio é calculado a partir dos resultados obtidos a partir das três seqüências de medidas. Como a exatidão da esfera é da ordem de 5%, tem-se que a exatidão do coeficiente de calibração não pode ser melhor que 5% propagando-se também a incerteza obtida nas três regressões (precisão do instrumento).

O método gráfico de Langley é utilizado para determinar V_0 , *i.e.*, a tensão medida na ausência de atmosfera, ou a tensão medida no topo da atmosfera, e se

baseia na lei de Beer-Lambert-Bouguer – equação (2.3) apresentada no capítulo 2. O método consiste em realizar medidas diretas do sol considerando-se diferentes massas ópticas, numa atmosfera temporariamente invariante, *i. e.*, estável do ponto de vista dos atenuadores de radiação solar (partículas de aerossol, gases e vapor de água) e horizontalmente homogênea (dentro de aproximadamente 50 km do observador). Posteriormente o logaritmo da tensão medida é representado graficamente em função da massa óptica e realiza-se um ajuste linear pelo método dos mínimos quadrados. O coeficiente linear do ajuste é o logaritmo de V_0 e o coeficiente angular é a espessura óptica dos atenuadores presentes na atmosfera. Daí a importância em se realizar medidas sob condições atmosféricas estáveis.

Shaw [1983] discute um exemplo em que a espessura óptica da atmosfera varia parabolicamente em função do tempo. O gráfico de Langley resultante é aproximadamente uma reta, embora V_0 seja estimado erroneamente. No exemplo apresentado, o valor de V_0 obtido é subestimado com relação ao valor “verdadeiro”. Em geral, as condições atmosféricas necessárias para a calibração pelo método gráfico de Langley são satisfeitas em observatórios localizados em altas altitudes, longe de fontes locais. No caso dos radiômetros utilizados neste trabalho, sua calibração foi realizada no Observatório de Mauna Loa, Havaí, a 3397 m de altitude.

4.1.3. As seqüências de medidas

O radiômetro realiza apenas duas medidas básicas, apontando para o sol ou para o céu, em ambos os casos, a partir de várias seqüências programadas de medida. As medidas diretas do sol são feitas a cada quinze minutos em aproximadamente dez segundos, em todos os canais. Uma seqüência de três de tais medidas é feita em intervalos de 30 segundos, criando uma observação de tripleto por comprimento de onda. As observações de tripleto são feitas durante as seqüências de calibração Langley da manhã e da tarde e em intervalos padrão de 15 minutos. O tempo de variação da cobertura de nuvens é tipicamente maior que o das partículas de aerossol, o que causa uma variação observável nos tripletos que pode ser utilizado para monitorar a contaminação por nuvens em muitos casos. Todos os canais são utilizados para obtenção da espessura óptica e dos coeficientes de Ångström das partículas de aerossol, com exceção do canal de 940 nm que é utilizado para determinar a concentração de vapor de água precipitável presente na coluna.

As medidas de radiação celeste são realizadas utilizando-se as bandas de 440, 670, 870 e 1020 nm. Uma seqüência de medida espectral simples (Langley do céu) é feita imediatamente após a medida Langley direta do sol, a 20° do sol. Essa medida é utilizada para avaliar a estabilidade da análise do *Langley plot*. Duas observações celestes básicas são realizadas: a do almucântar e a do plano principal. Neste trabalho foram utilizadas somente as medidas realizadas no almucântar. A idéia central é a de realizar medidas cobrindo um amplo intervalo de ângulos de espalhamento a partir do sol, em um perfil de aerossol constante para derivar a distribuição de tamanho, função de fase e espessura óptica do aerossol. Um almucântar constitui uma série de medidas realizadas num cone cujo ângulo zenital de observação (θ) é igual ao ângulo zenital solar (θ_0), variando-se o ângulo azimutal (φ) relativo à posição do sol, desde 0° até 360°. O intervalo de ângulos de espalhamento (Θ) decresce à medida que o ângulo zenital solar diminui ($0^\circ < \Theta < 2\theta_0$), dessa forma, as seqüências de almucântar são realizadas com massas ópticas maiores ou iguais a 2, atingindo ângulos de espalhamento maiores ou iguais a 120°. O ângulo de espalhamento é definido em relação aos ângulos zenitais e azimutais como [Wang e Gordon, 1993]:

$$\cos \Theta = \cos \theta_0 \cos \theta + \sin \theta_0 \sin \theta \cos(\varphi - \varphi_0) \quad (4.1)$$

onde φ_0 é o ângulo azimutal solar e φ é o ângulo azimutal de observação. Na geometria do almucântar, a equação (4.1) é simplificada para:

$$\cos \Theta = \cos^2 \theta_0 + \sin^2 \theta_0 \cos \varphi \quad (4.2)$$

definindo-se $\varphi_0 = 0$. Na geometria do plano principal tem-se:

$$\cos \Theta = \cos(\theta_0 \mp \theta) \quad (4.3)$$

onde o sinal negativo ou positivo se refere ao caso $\varphi - \varphi_0 = 0^\circ$ ou $\varphi - \varphi_0 = 180^\circ$, respectivamente.

Durante uma medida no almucântar, as observações em um comprimento de onda são feitas em aproximadamente 40 segundos. Essa medida é repetida para cada canal para completar uma seqüência de almucântar. Mais de quatro seqüências de almucântar são realizadas diariamente em massas ópticas de 4, 3, 2 e 1,7, tanto

pela manhã quanto à tarde e um almucântar é realizado a cada hora entre 9:00h e 15:00h, horário solar local para o instrumento padrão. Uma medida direta do sol é feita a cada seqüência espectral do almucântar. A Tabela 4.1 apresenta os ângulos nos quais são realizadas as medidas do almucântar e do plano principal.

O plano principal é definido como o plano vertical que contém o sol, portanto, o ângulo azimutal de observação é fixo e se varia o ângulo zenital de observação. A seqüência de medidas padrão do plano principal é realizada a partir de uma observação direta do sol, posteriormente, o sensor é direcionado a uma posição 6° abaixo do disco solar e então é realizada uma varredura, passando novamente pelo sol, em aproximadamente 30 segundos para cada um dos quatro comprimentos de onda. As observações no plano principal são realizadas a cada hora quando a massa óptica é menor que 2 para minimizar as variações em radiância devido a mudanças na massa óptica.

Tabela 4.1 – Ângulos de observação para as medidas de almucântar e plano principal [Holben *et al.*, 1998]:

	Sol	Céu
Almucântar ângulo azimutal relativo ao sol (os valores à esquerda do sol são definidos negativos e os à direita, positivos)	0,0°	6,0 , 5,0 , 4,5 , 4,0 , 3,5 , 3,0 , 2,5 , 2,0 , -2,0 , -2,5 , -3,0 , -3,5 , -4,0 , -4,5 , -5,0 , -6,0 , -8,0 , -10,0 , -12,0 , -14,0 , -16,0 , -18,0 , -20,0 , -25,0 , -30,0 , -35,0 , -40,0 , -45,0 , -50,0 , -60,0 , -70,0 , -80,0 , -90,0 , -100,0 , -110,0 , -120,0 , -130,0 , -140,0 , -160,0 , -180,0°. A seqüência completa é obtida duplicando-se a seqüência acima para uma rotação horária completa até -6,0°.
Plano Principal ângulo de espalhamento a partir do sol (negativo indica medida abaixo do sol)	0,0°	-6,0 , -5,0 , -4,5 , -4,0 , -3,5 , -3,0 , -2,5 , -2,0 , 2,0 , 2,5 , 3,0 , 3,5 , 4,0 , 4,5 , 5,0 , 6,0 , 8,0 , 10,0 , 12,0 , 14,0 , 16,0 , 18,0 , 20,0 , 25,0 , 30,0 , 35,0 , 40,0 , 45,0 , 50,0 , 60,0 , 70,0 , 80,0 , 90,0 , 100,0 , 110,0 , 120,0 , 130,0 , 140,0°

4.1.4. Precisão do instrumento

Holben *et al.* [1998] definem como a precisão do radiômetro sua habilidade em reproduzir de forma precisa resultados de múltiplas medidas sob condições constantes utilizando-se técnicas padronizadas. Três métodos são utilizados para verificar a

precisão do radiômetro: 1) A variabilidade dos dígitos ao medir a resposta espectral da esfera integradora; 2) verificação dos valores de corrente de fundo medidos em cada medida de radiância do céu; 3) a variabilidade dos dígitos em uma medida de tripleto em observações Langley realizadas no Observatório de Mauna Loa é utilizada para avaliar os canais de medida do sol. Precisão melhor que 1% é observada pelos três métodos. Os detalhes de como foram realizados os testes para determinar a precisão dos radiômetros podem ser encontrados em Holben *et al.*, [1998].

4.2. Correções atmosféricas para a obtenção da espessura óptica das partículas de aerossol

Uma vez calibrado o equipamento, voltando-se à equação (2.3), uma medida direta do sol, em determinada massa óptica, resulta na espessura óptica causada por todos os atenuadores na determinada banda espectral. Como o interesse é o de monitorar as partículas de aerossóis, os comprimentos de onda utilizados foram cuidadosamente selecionados para evitar fortes absorções gasosas [Dubovik *et al.*, 1998]. Mesmo para esses comprimentos de onda, outras substâncias além das partículas de aerossol contribuem para a atenuação da radiação solar: espalhamento molecular, ou Rayleigh, devido à presença dos gases que constituem a atmosfera (majoritariamente N_2 e O_2) e absorção pelo ozônio na banda de Chappuis. Por conseguinte, para a obtenção da espessura óptica somente das partículas de aerossóis, faz-se necessário subtrair a contribuição das demais substâncias. Reescrevendo-se a equação (2.3), ressaltando a contribuição individual dos atenuadores para a espessura óptica, de maneira similar à equação (2.8), obtém-se:

$$V(\lambda) = V_0(\lambda)R^{-2} \exp[-m_R(\theta_0)\tau_R(\lambda) - m_{O_3}(\theta_0)\tau_{O_3}(\lambda) - m_a(\theta_0)\tau_e(\lambda)] \quad (4.4)$$

onde m_R , m_{O_3} e m_a são as massas ópticas devido ao espalhamento Rayleigh, absorção por ozônio e extinção pelas partículas de aerossol, respectivamente, com o sol formando um ângulo de θ_0 com relação ao zênite; e τ_R , τ_{O_3} e τ_e são as espessuras ópticas devido ao espalhamento Rayleigh, absorção de O_3 e extinção pelas partículas de aerossol, respectivamente.

O valor de R foi obtido a partir de fórmula proposta por Iqbal [1983]. Para as massas ópticas de espalhamento Rayleigh e de aerossóis, utilizou-se a fórmula

aproximada proposta por Kasten e Young [1989], obtida considerando-se um perfil vertical de densidade do ar de uma atmosfera padrão. Para a obtenção da espessura óptica das partículas de aerossol, supôs-se que seu perfil vertical é idêntico ao da atmosfera padrão e, portanto, $m_R(\theta_0) = m_a(\theta_0)$. O cálculo da massa óptica do ozônio foi realizado a partir de fórmula proposta por Komhyr *et al.* [1989]. A espessura óptica de espalhamento Rayleigh foi obtida de Bucholtz [1995], com correções de temperatura e pressão atmosféricas obtidas por climatologia. A espessura óptica do ozônio é obtida a partir da igualdade $\tau_{O_3}(\lambda) = k_0(\lambda)C$, onde $k_0(\lambda)$ é o coeficiente de absorção do O_3 obtido de Vigroux [1953] e C é a concentração de ozônio integrada na coluna vertical, obtida de London *et al.* [1976].

Para finalizar a discussão sobre as características técnicas e operacionais para a obtenção da espessura óptica das partículas de aerossol a partir de medidas diretas, é apresentado um resumo com comparações dos valores de espessura óptica obtidos utilizando-se diferentes instrumentos. Esta comparação foi recomendada pela Organização Mundial de Meteorologia (*World Meteorological Organization*, WMO) e foi realizada no período de 15 de setembro a 5 de outubro de 1997 nas proximidades de Lamont, Oklahoma, EUA, gerenciada pelo programa de Medidas de Radiação Atmosférica (*Atmospheric Radiation Measurement*, ARM). É importante ressaltar que o objetivo não foi a comparação operacional dos equipamentos em si, mas avaliar os procedimentos de calibração e correções atmosféricas aplicados pelas diversas instituições independentes na obtenção da espessura óptica das partículas de aerossol atmosférico [Michalsky *et al.*, 1999]. Foram comparados os resultados obtidos pelos seguintes radiômetros:

- *Ames Airborne Tracking Sunphotometer* (AATS-6) da NASA AMES que contém seis canais. O instrumento é termicamente estabilizado e possui um campo de visão de $4,5^\circ$. É utilizado um sistema ativo para localização do sol. As medidas são adquiridas a cada 12 segundos. A calibração foi realizada a partir da análise de Langley com observações realizadas em Mauna Loa, duas semanas antes do início das medidas de intercomparação. Por esse motivo, esse instrumento foi escolhido como referência.

• Radiômetro da Universidade Estadual da Pensilvânia (PSU) manufaturado por John Reagan na Universidade do Arizona. O radiômetro possui campo de visão de 2° e o sol é localizado a partir de um motor equatorial que funciona à taxa solar. Os filtros são varridos por um período de 40 segundos, com 2 segundos de tempo de amostragem e dois segundos para o posicionamento do filtro. As medidas são realizadas continuamente a essa taxa. A calibração foi baseada no método gráfico de Langley a partir de observações obtidas em duas tardes durante o período da intercomparação.

• CIMEL CE-318A da AERONET, similares aos utilizados neste trabalho.

• *Multi-filter rotating shadowband radiometer* (MFRSR). Possui um campo de visão de 2π sr. Uma faixa bloqueia o feixe direto para uma medida de irradiância horizontal difusa. Posteriormente a banda é deslocada do campo de visão para uma medida da irradiância horizontal total. A diferença é corrigida utilizando-se a resposta angular obtida em laboratório e dividida pelo coseno do ângulo zenital solar para obter a irradiância normal direta. O instrumento é termicamente estabilizado. As amostras são coletadas a cada 20 segundos simultaneamente pelos seis filtros.

• *Rotating shadowband spectroradiometer* (RSS). Este radiômetro possui um receptor quasi-Lambertiano e protocolo de sombreamento (*shadowbanding*) similares ao MFRSR, diferindo no sistema de detecção do sinal. As amostras são adquiridas em intervalos de 1 minuto. A calibração do MFRSR e do RSS foi baseada utilizando-se os vinte eventos Langley mais recentes.

Este trabalho limitou-se à apresentação da intercomparação dos resultados de espessura óptica das partículas de aerossol obtidos pelo CIMEL e pelo AATS-6, visto que o objetivo é discutir a confiabilidade dos procedimentos utilizados neste trabalho. Dessa forma, a Tabela 4.2 apresenta somente os resultados para essa intercomparação. Os demais resultados foram similares e podem ser verificados em Michalsky *et al.* [1999].

Tabela 4.2 – Resultados obtidos a partir da intercomparação dos valores de espessura óptica das partículas de aerossol obtidos pelos radiômetros CIMEL e AATS-6 durante campanha intensiva realizada em 1997 nos EUA. Foram comparadas 461 medidas experimentais.

Comprimento de onda	ES ^(a)	EQM ^(b)
380/380 nm	-0,006 ± 0,011	0,012
864/870 nm	-0,006 ± 0,011	0,012
1019/1020 nm	0,001 ± 0,006	0,006

^(a) ES – erro sistemático

^(b) EQM – erro quadrático médio, que fornece uma estimativa da flutuação estatística.

A Tabela 4.2 ilustra que os procedimentos de calibração e correções atmosféricas realizados para a obtenção da espessura óptica das partículas de aerossol a partir dos radiômetros da rede AERONET foram satisfatórios, apresentando erros da ordem ou menores que 1%. De acordo com Michalsky *et al.* [1999], a WMO sugeriu como meta a obtenção de espessuras ópticas das partículas de aerossol com exatidão da ordem de 0,01. Atualmente, os radiômetros da AERONET são certificados para obter valores de espessura óptica com exatidão da ordem de 0,02.

4.3. Obtenção da quantidade de vapor de água precipitável

O canal de 940 nm é uma região de forte absorção pelo vapor de água, o que provoca saturação, resultando em uma dependência não linear da extinção com relação à quantidade de vapor de água precipitável presente na coluna [Halthore *et al.*, 1997]. Dessa forma, calcula-se a transmitância da atmosfera com relação à concentração de vapor de água, t_w , a partir de uma parametrização [Bruegge *et al.*, 1992; Halthore *et al.*, 1997]:

$$t_w = \exp(-a m_w^b w^b) \quad (4.5)$$

onde w é a quantidade de vapor de água precipitável presente na coluna, m_w é a massa óptica devido ao perfil vertical de vapor de água e as constantes a e b dependem da posição do comprimento de onda, da largura e forma da curva de eficiência do filtro do radiômetro, da taxa de variação da temperatura com a altitude ou pressão atmosféricas (do inglês *lapse rate*), e da distribuição vertical de vapor de água. Reescrevendo-se a equação (4.1) para a banda de 940 nm:

$$V = V_0 R^{-2} \exp(-m\tau) t_w \quad (4.6)$$

onde τ é a espessura óptica de extinção devido ao espalhamento Rayleigh e espalhamento e absorção das partículas de aerossol nesse comprimento de onda. Aplicando-se o logaritmo em ambos os lados da equação (4.6), substituindo a fórmula (4.5) e rearranjando os termos:

$$\ln V + m\tau = \ln\left(\frac{V_0}{R^2}\right) - am^b w^b \quad (4.7)$$

onde neste caso foi considerado $m_w = m$ ($= m_R = m_a$). A fórmula (4.7) é conhecida como método modificado de Langley (do inglês *modified Langley method*), utilizada para a determinação de V_0 no canal de 940 nm, representando-se graficamente os componentes do lado esquerdo da fórmula em função de m^b . Pelo método dos mínimos quadrados e um ajuste linear, obtém-se que o coeficiente linear resulta em $\ln(V_0/R^2)$ e o coeficiente angular é aw^b . A espessura óptica das partículas de aerossol é obtida por interpolação utilizando dados de comprimentos de onda adjacentes, onde o espalhamento molecular e absorção por outros gases são desprezíveis ou não existentes. A determinação dos coeficientes a e b é realizada utilizando-se o código LOWTRAN 7, seguindo a metodologia proposta por Bruegge *et al.* [1992].

A quantidade de água precipitável pode também ser obtida a partir de perfis verticais de pressão, temperatura e umidade relativa medidos, por exemplo, com o auxílio de radiossondagens. A umidade relativa UR é dada por:

$$UR = \frac{e}{e_s} \quad (4.8)$$

onde e_s é a pressão de vapor de saturação do vapor de água e e é a pressão de vapor do vapor de água (ambos em mbar, 1 mbar = 10^2 Pa):

$$e_s = 6,11 \exp\left[\frac{l_v}{R_v} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right] \quad (4.9)$$

$$e = 6,11 \exp\left[\frac{l_v}{R_v} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_d}\right)\right] \quad (4.10)$$

com $T_0 = 273 \text{ K}$; $l_v = 2,50 \times 10^6 \text{ J kg}^{-1}$ (calor latente de vaporização); $R_v = 461,51 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (constante dos gases para o vapor de água) e T_d é a temperatura do ponto de orvalho. Define-se como temperatura do ponto de orvalho a temperatura na qual o sistema deve ser resfriado isobaricamente para atingir a saturação [Salby, 1996]. A partir do perfil vertical de temperatura, determina-se o perfil vertical de e_s , de acordo com a equação (4.9). Substituindo-se a umidade relativa e e_s em (4.8), determina-se o perfil vertical de e . Dessa forma, pode-se determinar o perfil vertical da razão de mistura, definida como [Wallace e Hobbs, 1977]:

$$q = \frac{m_v}{m_d} \approx 0,622 \frac{e}{p} \quad (4.11)$$

onde m_v é a massa de vapor de água, m_d é a massa do ar seco e p é a pressão atmosférica. Multiplicando-se q pela densidade do ar ($\delta_{ar} = 1275 \text{ kg m}^{-3}$ a $T_0 = 273 \text{ K}$ e $p_0 = 1000 \text{ mbar}$) e corrigindo-se pela temperatura e pressão atmosférica, obtém-se o perfil vertical da densidade de vapor de água, δ_{ag} :

$$\delta_{ag} = q \times \delta_{ar} \times \frac{p}{p_0} \frac{T_0}{T} \quad (4.12)$$

Integrando-se a equação (4.12) em z (altitude, em metros), em toda a coluna vertical atmosférica, obtém-se a abundância de vapor de água em kg m^{-2} , que, transformando-se para g cm^{-2} , é equivalente à quantidade de água precipitável em cm [Halthore *et al.*, 1997].

4.4. Método para obtenção da distribuição de tamanho

Para determinar a distribuição de tamanho a partir da radiância monocromática difusa, alguns requisitos são necessários durante a aquisição dos dados. A distribuição horizontal das partículas de aerossol deve ser homogênea e sem contaminação por nuvens. A verificação de não homogeneidade para medidas no almucântar é realizada comparando-se os valores de radiância medidos nos dois lados do cone com relação ao sol (medidas em ângulos azimutais relativos negativos e positivos). Esse procedimento é justificado devido à simetria azimutal existente com relação ao sol, numa atmosfera homogênea.

A inversão da distribuição de tamanho é realizada utilizando-se o algoritmo proposto por Nakajima *et al.* [1983]. Basicamente, os dados de radiância monocromática difusa $I(\lambda)$ são normalizados pela irradiância monocromática direta incidente no topo da atmosfera $F_0(\lambda)$, obtendo-se, dessa forma, radiâncias em unidade de refletância $L(\lambda)$:

$$L(\lambda) = \frac{\pi I(\lambda)}{F_0(\lambda)} \quad (4.13)$$

Além disso, uma segunda normalização com relação ao valor de radiância medido em um ângulo $\theta = 5^\circ$ ou 10° é aplicada aos dados (a relação entre o ângulo de observação θ e o ângulo de espalhamento Θ na geometria do almucântar é dada pela equação (4.2)). Dessa forma, informações sobre a calibração do instrumento são perdidas. Somente a distribuição angular é preservada.

São parâmetros de entrada no código de inversão: as espessuras ópticas de extinção do aerossol, do espalhamento Rayleigh e de absorção por ozônio nos quatro comprimentos de onda (438, 670, 870 e 1020 nm) simultaneamente, o ângulo zenital solar, as refletâncias de superfície espectrais e as radiâncias espectrais normalizadas. As espessuras ópticas de Rayleigh e do ozônio são obtidas de acordo com a seção 4.2 deste capítulo. Para evitar o *straylight*, apenas os dados de radiância com ângulo superior a 3° foram utilizados. Conforme discutido no capítulo 2, o espalhamento frontal é devido principalmente à difração, que independe da composição química das partículas, e conseqüentemente do seu índice de refração. Dessa forma somente os dados de radiância cujos ângulos de espalhamento eram menores ou iguais a 40° foram considerados, para minimizar a dependência com relação ao índice de refração. Além disso, as diferenças entre partículas esféricas e não esféricas com áreas equivalentes são desprezíveis em ângulos de espalhamento frontais [West *et al.*, 1997], e os efeitos de espalhamento múltiplo e da reflexão da superfície são menores nessa região do que em ângulos maiores [Kaufman *et al.*, 1994]. Como será visto no estudo de sensibilidade, em ângulos de espalhamento maiores que 20° , já é possível observar uma dependência com relação ao índice de refração. Neste trabalho optou-se por considerar um intervalo maior (até 40°), mantendo-se um compromisso entre

minimizar a dependência com relação ao índice de refração e maximizar a estatística de pontos utilizados no algoritmo de inversão.

O algoritmo de Nakajima e colaboradores utiliza o método de truncamento da função de fase. Conforme discutido anteriormente, a função de fase para partículas espalhadoras grandes apresenta um pico frontal devido à difração. A presença desse pico requer um grande número de termos na expansão da função de fase [equação (2.21)] e aumenta a dificuldade na resolução da equação de transferência radiativa. Por esse motivo, torna-se conveniente decompor a função de fase em um pico frontal \hat{P} e um resíduo P^* :

$$P(x) = f\hat{P}(x) + (1-f)P^*(x) \quad (4.13)$$

Após a decomposição, foi utilizado o método delta-M proposto por Wiscombe [1977] como um guia na aproximação da função de fase como uma soma de uma função gaussiana e uma série polinomial de Legendre:

$$P(x) \approx fP_G(x) + (1-f)P_L(x, g^*, 2N-1) \quad (4.14)$$

Neste método, o pico frontal é truncado preliminarmente pelo método delta-M com momentos g^* e uma ordem de truncamento M^* da ordem de N antes do ajuste gaussiano:

$$fP_G(x) \approx P_G(x) - (1-f)P_L(x, g^*, N) \quad (4.15)$$

Com a aproximação da equação (4.13), as equações de transferência radiativa para as partes truncada e frontal da função de fase podem ser resolvidas independentemente. A parte truncada é resolvida pelo método de ordenadas discretas e a parte frontal pela aproximação de ângulos pequenos [Nakajima e Tanaka, 1988]. Uma descrição dos métodos pode ser encontrada em Lenoble [1985]. Embora o algoritmo possua flexibilidade de utilização de mais de uma camada atmosférica no cálculo da transferência radiativa, foi considerada apenas uma camada homogênea neste trabalho.

A distribuição angular da radiação é obtida com exatidão da ordem de $\pm 3\%$ para $\tau_e \lesssim 1$ e $\sec\theta_0 \lesssim 5$ (o que equivale a $\theta_0 \lesssim 78^\circ$). A distribuição volumétrica de

tamanho obtida tem exatidão da ordem de 4 a 10% para partículas com raio entre 0,10 a 8 μm , segundo um estudo de sensibilidade realizado por Kaufman *et al.* [1994]. Segundo Remer *et al.* [1998] a inversão diverge para raios menores que 0,10 μm com relação à distribuição de tamanho verdadeira. O algoritmo considera que o volume das partículas é nulo nos limites inferior e superior de tamanho considerados pelo modelo (0,06 e 8,75 μm , respectivamente). Essa limitação numérica gera um efeito de borda para raios pequenos: o algoritmo de inversão aumenta artificialmente a concentração volumétrica das partículas no intervalo entre 0,06 e 0,10 μm de raio.

4.5. Método para obtenção da parte real do índice de refração de partículas de aerossol

A parte real do índice de refração das partículas de aerossol é obtida a partir de modificações dos métodos de Nakajima *et al.* [1983] e de Wendisch e von Hoyningen-Huene [1991, 1992, 1994]. O desenvolvimento deste método deu origem ao artigo publicado no *Journal of Geophysical Research* intitulado: “**Retrieval of the real part of the refractive index of smoke particles from Sun/sky measurements during SCAR-B**”, em anexo no Apêndice A deste trabalho.

Este método se baseia na minimização do erro relativo entre as radiâncias difusas medidas na superfície e radiâncias calculadas utilizando-se um algoritmo de transferência radiativa variando-se a parte real do índice de refração. A parte imaginária é fixa igual a zero, pois utilizou-se a hipótese do modelo de mistura externa no qual as partículas absorventes e as espalhadoras de radiação são independentes entre si. As partículas absorvedoras de radiação (*black carbon*) são submicrométricas e podem ser consideradas como puramente absorventes [Bohren e Huffman, 1983]. Por outro lado, as partículas espalhadoras (compostos orgânicos) não absorvem radiação, possuindo índice de refração imaginário nulo. Como a absorção é isotrópica, a radiância é afetada uniformemente em todos os ângulos, isto é, ocorre apenas uma atenuação da radiação que chega à superfície. Somente o espalhamento afeta a distribuição angular das radiâncias e é determinado pela distribuição de tamanho e pelo índice de refração das partículas. A Figura 4.2 apresenta um diagrama esquemático com os passos seguidos na metodologia adotada.

A distribuição de tamanho foi obtida utilizando-se o algoritmo de Nakajima *et al.* [1983] de acordo com a metodologia discutida na seção anterior, variando-se a parte real do índice de refração. A partir da distribuição de tamanho, o código de inversão também fornece uma estimativa da espessura óptica de espalhamento das partículas de aerossol (τ_s), utilizando-se a equação (2.19). A diferença entre a espessura óptica de extinção do aerossol e sua espessura óptica de espalhamento, é utilizada para se obter uma estimativa da absorção devida às partículas de *black carbon*, calculando-se o albedo simples ($\omega_0 = \tau_s/\tau_e$).

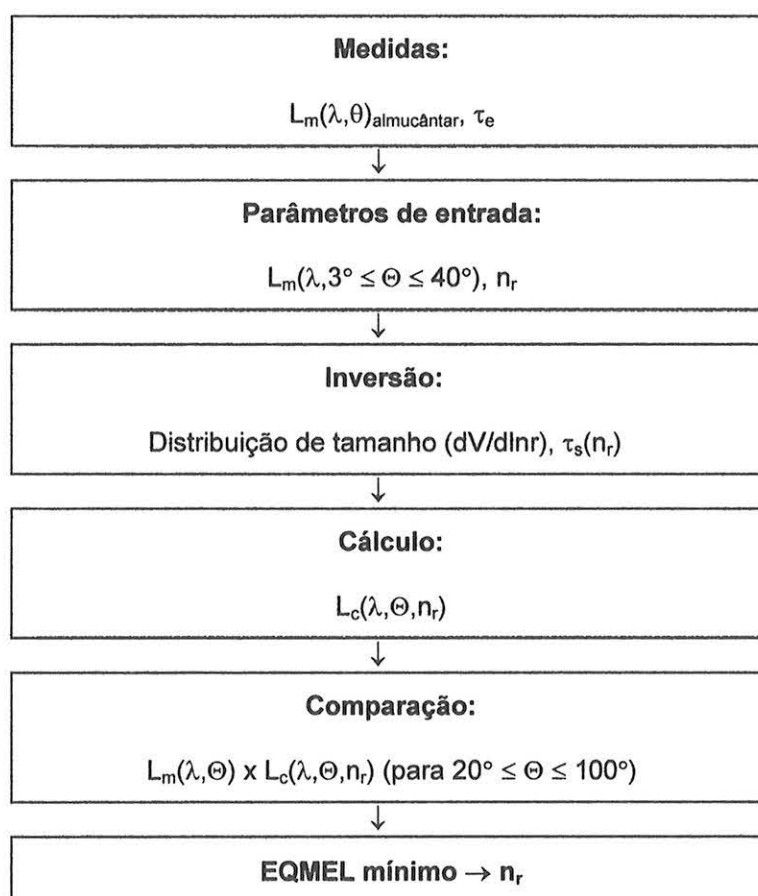


Figura 4.2 – Ilustração esquemática do método utilizado para a obtenção da parte real do índice de refração das partículas de aerossol (n_r). Para tanto, utilizam-se medidas de radiância difusa em unidades de refletância ($\pi I/F_0$) realizadas na região do almucântar com um radiômetro espectral solar/celeste. EQMEL significa “erro quadrático médio no espaço dos logaritmos” (vide texto para a definição matemática).

A distribuição de tamanho determinada, as estimativas da espessura óptica de espalhamento e de albedo simples para um particular valor da parte real do índice de refração são inseridos em um código completo de transferência radiativa de Dave e Gazdag [1970] para calcular a radiância (em unidades de refletância) que atinge a

superfície. Este algoritmo assume uma atmosfera plano-paralela com até 160 camadas homogêneas contendo partículas esféricas. A partir da distribuição de tamanho e do índice de refração, calcula-se a função de fase de acordo com a teoria Mie. Essa função de fase, expandida em série de Fourier, valores espectrais das espessuras ópticas do aerossol, de Rayleigh, de absorção por ozônio, do albedo simples, da refletância de superfície e da geometria utilizada são os parâmetros de entrada na parte do código que resolve a equação de transferência radiativa. O tratamento para o espalhamento múltiplo é efetuado com base no método modificado de transformadas de Fourier.

A comparação entre a radiação solar espalhada medida e calculada variando-se a parte real do índice de refração é realizada no intervalo $20^\circ \leq \Theta \leq 100^\circ$. De acordo com as simulações realizadas, a influência do índice de refração é importante apenas para ângulos maiores que 20° . Além disso, ângulos $\Theta > 100^\circ$ não foram considerados para minimizar os efeitos das incertezas na refletância de superfície [Wendisch e von Hoyningen-Huene, 1992] e possível efeito devido à não esfericidade das partículas. O melhor ajuste entre as radiâncias medidas (L_m) e calculadas (L_c) foi considerado como aquele que apresentasse o valor mínimo do erro quadrático médio no espaço dos logaritmos (EQMEL), definido como:

$$\text{EQMEL} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \{\ln[L_m(\Theta_j)] - \ln[L_c(\Theta_j)]\}^2} \quad (4.16)$$

A interpretação física dessa grandeza está associada ao erro relativo da variável em questão, como pode ser mostrado para o caso de erros pequenos:

$$L_c = L_m + \Delta L \quad (4.17)$$

dessa forma,

$$|\ln(L_m) - \ln(L_c)| \approx \left| \frac{\Delta L}{L} \right|, \quad \text{para } \Delta L \rightarrow 0 \quad (4.18)$$

Em termos da teoria estatística de estimação, o uso de erros logarítmicos é equivalente à hipótese de ruído com distribuição lognormal, que caracteriza o erro aleatório de valores positivamente definidos [Dubovik *et al.*, 1995] (a radiância difusa

é não negativa por sua natureza física). Portanto, supõe-se que os erros nas medidas de radiância são distribuídos lognormalmente e são estatisticamente independentes.

4.6. Estudo de sensibilidade para validação do método para a obtenção da parte real do índice de refração

Um estudo foi realizado para avaliar a sensibilidade do método à presença de erros estatísticos e sistemáticos nos parâmetros de entrada aos códigos utilizados. Os resultados desse estudo foram publicados no artigo citado (Apêndice A), onde também são apresentadas aplicações a alguns casos reais com dados coletados em Cuiabá. Neste tópico os principais resultados referentes ao estudo de sensibilidade são apresentados, discutindo-se as vantagens do método desenvolvido e utilizado neste trabalho com relação aos métodos anteriores de Nakajima *et al.* [1983] e de Wendisch e von Hoyningen-Huene [1991, 1992, 1994].

4.6.1. Simulação da radiância difusa espectral que atinge a superfície

Para executar as simulações do estudo de sensibilidade, utilizou-se uma distribuição de tamanho lognormal com duas modas, representando a moda de acumulação ou fina e a moda grossa (equação (2.59)). Os valores dos parâmetros utilizados no modelo de distribuição de tamanho e o índice de refração das partículas de aerossol são listados na Tabela 4.3. Os valores espectrais de espessura óptica de extinção τ_e e de albedo simples ω_0 para as partículas de aerossol são apresentados na Tabela 4.4.

A dependência espectral da espessura óptica foi obtida a partir da distribuição de tamanho utilizada, aplicando-se a teoria de espalhamento Mie e considerando-se uma concentração de partículas igual a $3850 \text{ partículas cm}^{-3}$. Os valores para o albedo simples foram escolhidos aleatoriamente em um intervalo de valores observados para partículas de queimada. As propriedades da atmosfera e da superfície sobre a qual as partículas de aerossol estão dispersas também são apresentadas na Tabela 4.4 (valores espectrais da espessura óptica de Rayleigh τ_R , de absorção por ozônio τ_{O_3} e da refletância de superfície). Foi considerado um ângulo zenital solar $\theta_0 = 60^\circ$. Os valores considerados tanto para a atmosfera quanto para a superfície simulam condições observadas em Cuiabá. Os parâmetros da distribuição de tamanho são

resultados de parametrização para partículas de queimada tipicamente observadas em Cuiabá realizada por Remer *et al.* [1998].

Tabela 4.3 – Índice de refração e parâmetros das distribuições lognormais utilizados nas simulações para o estudo de sensibilidade do método para a obtenção da parte real do índice de refração das partículas de aerossol espalhadoras de radiação. Foi considerada uma distribuição de tamanho composta por duas modas: acumulação (ac) e grossa (gr) e um modelo de mistura externa entre as partículas absorvedoras e não absorvedoras de radiação.

Índice de refração	Parâmetros da distribuição de tamanho lognormal				
	$R_g(\text{ac})$ (μm)	$\sigma(\text{ac})$	$r_g(\text{gr})$ (μm)	$\sigma(\text{gr})$	N_{ac}/N
1,50-0i	0,0448	0,60	0,0982	1,26	0,9988

onde $N=N_{\text{ac}} + N_{\text{gr}} = 3850 \text{ cm}^{-3}$.

Tabela 4.4 – Parâmetros espectrais correspondentes às espessuras ópticas de extinção das partículas de aerossol, espalhamento Rayleigh, de absorção por ozônio e do albedo simples devido à presença de *black carbon*. São apresentados também os valores espectrais da refletância de superfície utilizados nas simulações do estudo de sensibilidade.

Comprimento de onda (nm)	438	670	870	1020
τ_e	0,8565	0,4337	0,2802	0,2193
τ_R	0,2396	0,0424	0,0146	0,0077
τ_{O_3}	0,00	0,013	0,00	0,00
ω_0	0,9190	0,8951	0,8740	0,8609
Refletância de superfície	0,07	0,15	0,25	0,25

Os parâmetros foram inseridos no algoritmo de Dave e Gazdag [1970] (por simplicidade denominado Dave daqui por diante ao longo do trabalho) para obter uma distribuição angular de radiâncias na geometria do almucântar, em unidades de refletância. Os dados de radiância simulados, por sua vez, foram introduzidos no algoritmo de Nakajima *et al.* [1983] (denominado Nakajima) para obter a distribuição de tamanho variando-se a parte real do índice de refração. Foram considerados os seguintes valores para a parte real do índice de refração: 1,40 , 1,45 , 1,50 , 1,55 e 1,60, que correspondem aos valores tipicamente medidos para vários tipos diferentes de compostos químicos e partículas de aerossóis como pode ser visto nas tabelas 3.2, 3.3, 3.4 e 3.5 apresentadas no capítulo 3. Por exemplo, de acordo com Krekov [1993], algumas espécies orgânicas apresentam índice de refração real da ordem de 1,45 na

região do visível. Para sal marinho, podem ser encontrados valores desde 1,45 a 1,50 em 500 nm, dependendo do autor. Partículas de poeira de regiões desérticas podem apresentar um valor da parte real do índice de refração de 1,58 em 700 nm.

A Figura 4.3 apresenta as distribuições de tamanho original e obtidas numericamente. É possível observar que mesmo utilizando dados de radiância para uma região angular em que a influência do índice de refração é pequena, alguma dependência ainda é observável, principalmente para a moda de acumulação. Para essa faixa de tamanho, os efeitos de refração e reflexão de luz (que dependem do índice de refração das partículas) ainda competem com o efeito de difração (que independe do índice de refração). Observe-se também que foram utilizados dados de radiância espalhada em ângulos de até 40°. Quanto maior o ângulo de espalhamento e menor a partícula, menos intenso é o pico frontal devido ao efeito de difração. As distribuições de tamanho obtidas são consistentes com a distribuição de tamanho original, embora seja possível observar o efeito de borda para raios pequenos, no qual o algoritmo de inversão aumenta artificialmente a concentração volumétrica das partículas no intervalo entre 0,06 e 0,10 µm de raio. As discrepâncias aumentam à medida que a diferença entre o índice de refração utilizado na inversão aumenta com relação ao índice de refração original de 1,50.

A metodologia para derivar a parte real do índice de refração foi aplicada para testar sua robustez e eventuais diferenças existentes entre os distintos algoritmos utilizados. Foram utilizadas as distribuições de tamanho obtidas para cada índice de refração para simular as radiâncias difusas. As distribuições de tamanho invertidas e o respectivo índice de refração foram inseridos no código Dave e novas radiâncias foram obtidas. As comparações entre os valores de radiância calculados L_c com as distribuições de tamanho invertidas e os valores originais gerados numericamente L_o foram realizadas a partir do cálculo de diferenças relativas DR:

$$DR = \frac{L_c - L_o}{L_o}$$

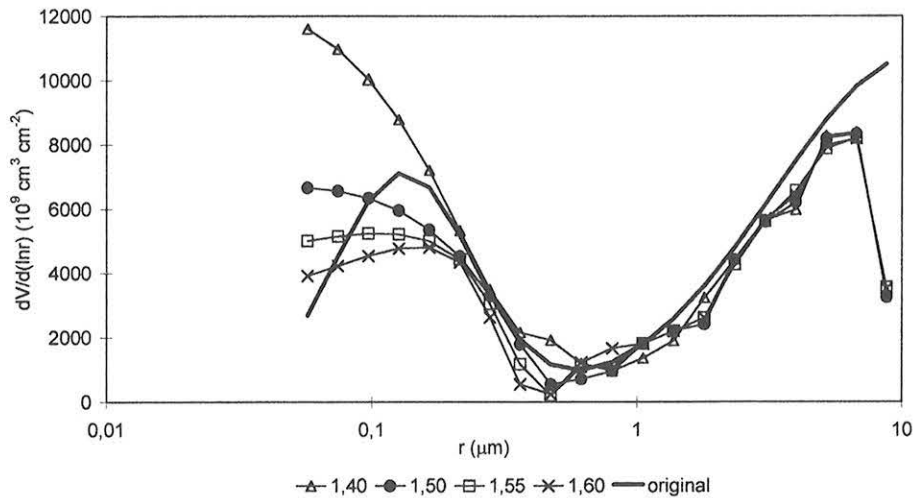


Figura 4.3– Distribuições de tamanho original e obtidas numericamente utilizando-se o algoritmo de inversão de Nakajima *et al.* [1983] para diversos valores da parte real do índice de refração e valores de radiância difusa calculados numericamente.

O resultado das diferenças relativas é apresentado graficamente na Figura 4.4 em função do ângulo de espalhamento. A figura ilustra que utilizando o mesmo valor para a parte real do índice de refração que gerou os valores originais de radiância, o erro relativo é próximo de zero para todos os ângulos de espalhamento (curva para $n_r = 1,50$). Idealmente a curva deveria ser sempre igual a zero, visto que nenhum erro adicional foi introduzido. Para ângulos de espalhamento maiores que aproximadamente 20° , conforme o índice de refração diverge do originalmente utilizado, verifica-se que o erro relativo aumenta à medida que se aumenta o ângulo de espalhamento. Para ângulos menores, a radiância não apresenta dependência com o índice de refração, visto que nessa região, o espalhamento é dominado pela difração. Resultados similares foram observados para os comprimentos de onda maiores. Para testar o método proposto para obter a parte real do índice de refração, aplicou-se o cálculo do erro quadrático médio no espaço dos logaritmos (EQMEL) para cada curva gerada ao se variar o índice de refração. Os valores da parte real do índice de refração que minimizaram o EQMEL são apresentados na Tabela 4.5, para os comprimentos de onda utilizados neste estudo. São apresentados também os valores mínimos do EQMEL.

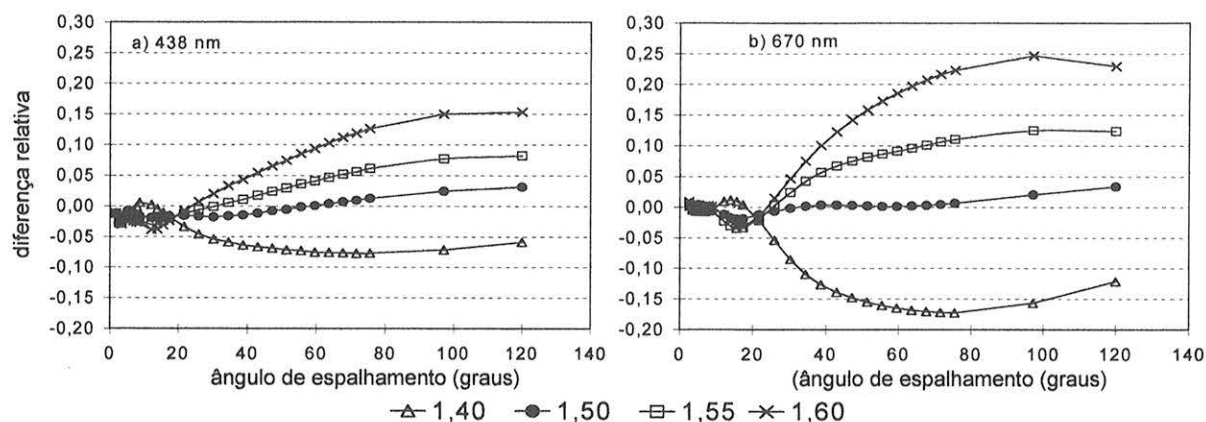


Figura 4.4 – Diferenças relativas entre as radiâncias calculadas (L_c) a partir das distribuições de tamanho das partículas de aerossol derivadas pelo algoritmo de inversão e as radiâncias originais (L_o) simuladas com uma distribuição de tamanho lognormal, $(L_c - L_o)/L_o$, em função do ângulo de espalhamento. Resultados para os comprimentos de onda de a) 438 nm; b) 670 nm.

Para a simulação apresentada, não foram introduzidos erros adicionais. A aplicação do método resultou na obtenção do índice de refração correto de 1,50, como pode ser visualizado na Tabela 4.5. A diferença absoluta máxima com relação ao índice de refração verdadeiro foi de 0,006 e foi observada para o comprimento de onda de 1020 nm, para o qual o valor mínimo do EQMEL também foi o maior observado. As discrepâncias observadas são pouco significativas e são atribuídas a diferenças numéricas entre os códigos independentes de Dave e Nakajima, o que demonstra que os códigos são compatíveis e podem ser utilizados conjuntamente neste estudo. No tópico a seguir, são introduzidos erros em alguns dos parâmetros de entrada aos códigos para avaliar a consistência e as limitações do método proposto.

Tabela 4.5 – Resultado da aplicação do método desenvolvido neste trabalho para a obtenção da parte real do índice de refração das partículas de aerossol. O valor originalmente utilizado foi igual a 1,50 para todos os comprimentos de onda. São apresentados também os valores mínimos do EQMEL que resultaram nos índices de refração apresentados.

Comprimento de onda (nm)	438	670	870	1020
n_r	1,495	1,499	1,498	1,494
EQMEL mínimo	0,013	0,007	0,021	0,034

4.6.2. Estudo da influência de incertezas nos parâmetros de entrada ao método

Este texto limita-se a uma breve discussão dos principais resultados obtidos. Os detalhes podem ser verificados no artigo apresentado no Apêndice A. Neste estudo, o critério adotado para se verificar a consistência do método proposto foi a avaliação da diferença entre o índice de refração obtido pelo método e o valor original, Δn_r . O método é considerado consistente ou bem sucedido quando Δn_r é menor que $\pm 0,015$. A motivação para a adoção do critério se baseia nos resultados da simulação discutidos na seção anterior. Para ângulos de espalhamento menores que 20° (região onde a influência do índice de refração é pequena), a diferença relativa máxima observada entre as radiâncias originais e as calculadas é menor que 5%, para todos os índices de refração utilizados (Figura 4.4). Na região angular em que a radiância é sensível a variações do índice de refração ($30^\circ < \Theta < 90^\circ$), a diferença relativa máxima de 5% entre as radiâncias originais e as calculadas *a posteriori* foi obtida limitando-se o índice de refração ao intervalo $1,500 \pm 0,015$. Foi estudada a influência de incertezas nos seguintes casos:

- Localização precisa do sol pelo instrumento (simulada introduzindo-se um erro no ângulo zenital solar). Esse estudo também foi utilizado para avaliar se a variação da posição do sol em uma seqüência de medidas de radiação difusa ao longo do almucântar afetaria a análise.
- Incertezas nas refletâncias espectrais de superfície para avaliar a sensibilidade do método a erros nesses parâmetros.
- Presença de erros estatísticos nas medidas de radiância para verificar a possível interferência de ruídos aleatórios ao método.
- Presença de erros sistemáticos nas medidas de radiância para avaliar a importância da calibração dos radiômetros na determinação precisa da parte real do índice de refração.

4.6.2.1. Incertezas no ângulo zenital solar

O método não apresentou sensibilidade a incertezas na variação do ângulo zenital solar. Foram introduzidos erros de $\pm 2^\circ$ no ângulo zenital solar para a determinação da distribuição de tamanho e posterior cálculo das radiâncias difusas. Os valores da parte real do índice de refração obtidos apresentaram-se dentro do intervalo de $1,500 \pm 0,015$ para todos os comprimentos de onda, como pode ser observado na Tabela 4.6. Os erros no ângulo zenital solar introduzidos nos algoritmos utilizados foram distintos intencionalmente ($61,3^\circ$ e $58,6^\circ$ no código de Nakajima e 62° e 58° , respectivamente, no código de Dave). Devido a uma limitação no código de Dave, somente números inteiros pares são aceitos como opção para o ângulo zenital solar. A simulação mostrou que essa limitação não introduz erros adicionais ao método. Na prática, a incerteza máxima na localização do sol é menor que $0,5^\circ$. A seqüência total de medidas no almucântar é realizada em menos de 200 segundos para os quatro comprimentos de onda, o que resulta em uma variação total da posição do sol da ordem de $0,85^\circ$.

Tabela 4.6 – Valores da parte real do índice de refração obtidos pelo método proposto a partir da simulação da presença de incertezas no ângulo zenital solar, para derivar a distribuição de tamanho e posterior cálculo da radiância difusa. Valor original $\theta_0 = 60^\circ$.

Comprimento de onda (nm)	Ângulo zenital superestimado		Ângulo zenital subestimado	
	$\theta_0 = 61,3^\circ$ (Nakajima), $\theta_0 = 62^\circ$ (Dave)		$\theta_0 = 58,6^\circ$ (Nakajima), $\theta_0 = 58^\circ$ (Dave)	
	n_r	EQMEL mínimo	n_r	EQMEL mínimo
438	1,509	0,025	1,489	0,010
670	1,486	0,024	1,507	0,020
870	1,493	0,025	1,506	0,008
1020	1,486	0,015	1,504	0,014

4.6.2.2. Incertezas nas refletâncias espectrais de superfície

A sensibilidade do método a incertezas na refletância de superfície é ilustrada na Figura 4.5. Nesta figura, são apresentados gráficos de diferenças relativas entre as radiâncias originais e as novas, calculadas alterando-se o valor de refletância de superfície para os quatro comprimentos de onda. Os resultados apresentados referem-se ao comprimento de onda de 1020 nm. Na Figura 4.5a, considerou-se uma

refletância de superfície nula para os quatro comprimentos de onda. A Figura 4.5b apresenta os resultados para refletâncias de superfície superestimadas em 30% com relação aos valores originais. A Figura 4.5a mostra que as diferenças relativas para todos os índices de refração considerados tornam-se negativas à medida em que o ângulo de espalhamento aumenta. As radiâncias calculadas com valores de refletância de superfície nula vão se tornando menores que as originais para ângulos de espalhamento traseiros. Um comportamento oposto é observado na Figura 4.5b. Superestimando-se a refletância de superfície, aumenta-se o valor da radiância difusa para ângulos de espalhamento maiores com relação aos valores originais. Resultados similares foram observados para os demais comprimentos de onda. A Tabela 4.7 apresenta os valores do índice de refração obtidos pelo método para os casos discutidos. Resultados de outras análises foram também incluídos na tabela. Foram considerados valores de refletância de superfície subestimados em 50% com relação aos valores originais e com dependência espectral distinta. Esta última análise foi realizada para avaliar a influência da dependência espectral da refletância de superfície na metodologia. São também apresentados os valores mínimos do EQMEL.

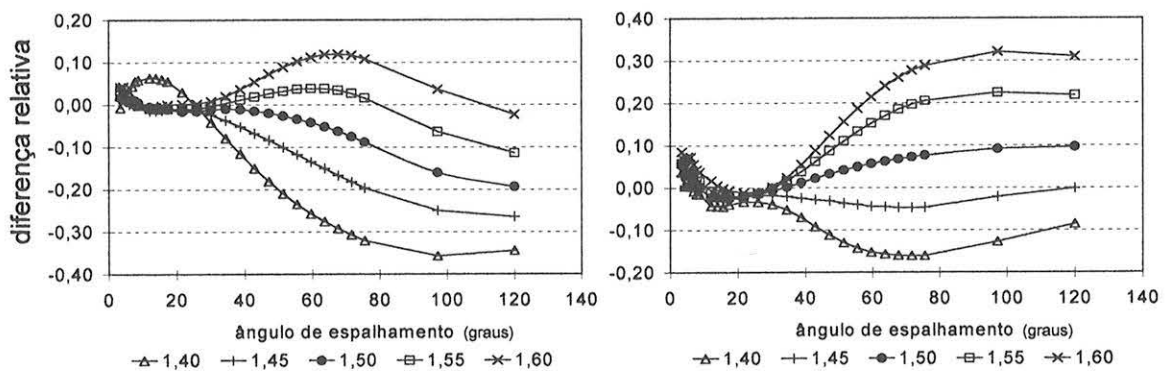


Figura 4.5 – Diferenças relativas entre as radiâncias calculadas para diferentes valores de índice de refração e as radiâncias originais $[(L_c - L_o)/L_o]$, em função do ângulo de espalhamento. Gráficos para o comprimento de onda de 1020 nm obtidos considerando-se incertezas na refletância de superfície: a) refletância de superfície nula; b) refletância de superfície 30% acima do valor original.

Tabela 4.7 – Valores da parte real do índice de refração obtidos a partir da simulação da presença de incertezas na refletância de superfície na obtenção da distribuição de tamanho e posterior cálculo de radiância difusa.

Comprimento de onda (nm)	Refletância de superfície	n_r	EQMEL mínimo
<u>Refletância de superfície nula</u>			
438	0,000	1,496	0,008
670	0,000	1,519	0,033
870	0,000	1,544	0,031
1020	0,000	1,544	0,029
Valores 50% menores que os originais			
438	0,035	1,495	0,011
670	0,075	1,508	0,014
870	0,125	1,516	0,025
1020	0,125	1,514	0,018
Dependência espectral distinta			
438	0,050	1,501	0,012
670	0,080	1,510	0,015
870	0,150	1,515	0,019
1020	0,200	1,506	0,021
Valores 30% maiores que os originais			
438	0,090	1,494	0,014
670	0,195	1,496	0,016
870	0,320	1,490	0,034
1020	0,330	1,483	0,049

A partir das simulações apresentadas, é possível concluir que a refletância de superfície afeta significativamente a dependência angular da radiância espalhada. Os gráficos apresentados na Figura 4.5 ilustram que erros na refletância de superfície introduzem erros no cálculo da radiância difusa. Observa-se que a curva para $n_r = 1,50$ (valor originalmente utilizado para o cálculo da radiância difusa) diverge de zero com o aumento do ângulo de espalhamento, chegando a apresentar diferença relativa com relação à curva original entre 10 a 20%, com a utilização do valor incorreto para a refletância de superfície. Comparativamente, na Figura 4.4, para o mesmo índice de refração, as diferenças relativas observadas foram sempre menores que 5%. Apesar do EQMEL mínimo ter sido pequeno, em alguns casos menores que os obtidos quando

da análise em que não foram introduzidos erros adicionais, o índice de refração obtido está fora do intervalo estabelecido de $1,500 \pm 0,015$, devido ao errôneo padrão angular produzido. As radiâncias para comprimentos de onda maiores se mostraram mais sensíveis a erros na refletância de superfície. Para derivar valores da parte real do índice de refração com exatidão, é necessário minimizar as incertezas na refletância de superfície para erros menores que 30%. Com 30% de erro, apenas o índice de refração para o comprimento de onda de 1020 nm se apresentou abaixo do limiar considerado. Reduzindo-se as incertezas, espera-se que o método seja consistente para todos os comprimentos de onda.

4.6.2.3. Sensibilidade do método para a obtenção da parte real do índice de refração à presença de erros estatísticos e sistemáticos nas medidas de radiância

Os erros aleatórios das radiâncias foram gerados a partir de uma distribuição gaussiana de média zero e desvio padrão de 12% para as radiâncias espalhadas em ângulos menores que 10° e de 5% para a região angular restante. O teste para avaliar a influência da calibração dos instrumentos nos valores de radiância medidos, foi realizado considerando um erro sistemático igual para todos os comprimentos de onda e também introduzindo erros de calibração distintos para cada comprimento de onda, escolhidos aleatoriamente. A Tabela 4.8 apresenta os resultados obtidos. A inclusão de erros aleatórios nas radiâncias espalhadas não afetou significativamente a obtenção do índice de refração. Somente para o comprimento de onda de 870 nm, a parte real do índice de refração foi menor que o permitido pelo critério de consistência ($1,500 \pm 0,015$). Na prática, erros aleatórios máximos de 5% podem ser observados nos instrumentos utilizados.

Tabela 4.8 – Valores obtidos para a parte real do índice de refração a partir da simulação da presença de erros estatísticos e sistemáticos nos dados de radiância espalhada.

Comprimento de onda (nm)	438	670	870	1020
Erro estatístico de 12 e 5% na radiância				
n_r	1,488 (0,034)	1,499 (0,030)	1,479 (0,058)	1,494 (0,045)
Erro sistemático na radiância				
Calibração incorreta por	+7%	+7%	+7%	+7%
n_r	1,468 (0,010)	1,487 (0,019)	1,484 (0,030)	1,479 (0,035)
Calibração incorreta por	+2%	-2%	+5%	-8%
n_r	1,459 (0,015)	1,479 (0,032)	1,521 (0,029)	1,459 (0,025)
Calibração incorreta por	+5%	+3%	+1%	+1%
n_r	1,486 (0,015)	1,493 (0,024)	1,485 (0,030)	1,478 (0,021)

O valor entre parênteses corresponde ao valor mínimo do EQMEL

No que se refere a erros de calibração nos valores de radiância medidos, a Tabela 4.8 ilustra que para os erros de calibração considerados, os valores da parte real do índice de refração obtidos apresentaram-se fora do intervalo de $1,500 \pm 0,015$ para a maioria dos exemplos. A Figura 4.6 ilustra um exemplo da influência de erros de calibração ao método. Foram introduzidos erros de +2, -2, +5 e -8% para as radiâncias medidas nos comprimentos de onda de 438 nm, 670 nm, 870 nm e 1020 nm, respectivamente. São apresentadas graficamente as diferenças relativas entre as radiâncias simuladas com erro e as calculadas a partir das distribuições de tamanho obtidas a partir desses resultados. Observa-se na figura um desvio da ordem de 10% da curva para o índice de refração correto (1,50 neste estudo). Os erros máximos de calibração observados na prática são da ordem de 5%. Limitando-se o erro de calibração ao máximo de 5% e distinto para cada comprimento de onda, foi simulado um caso considerando-se erros de +5, +3, +1 e +1% para os canais de 438, 670, 870 e 1020 nm, respectivamente. Os resultados foram apresentados na Tabela 4.8, onde é possível observar que o método determinou os valores da parte real do índice de refração dentro do intervalo estipulado, com exceção do resultado para 1020 nm.

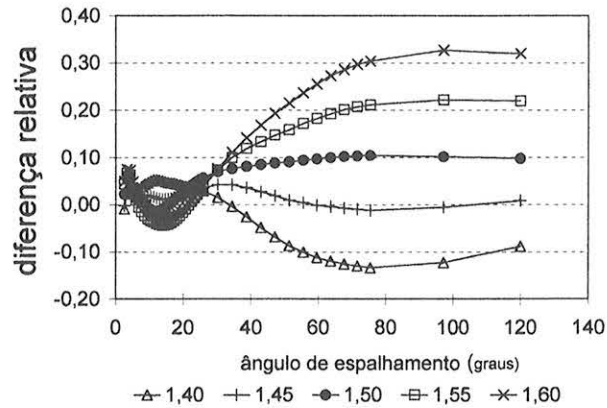


Figura 4.6 – Diferenças relativas entre as radiâncias originais e as obtidas considerando-se diferentes valores da parte real do índice de refração das partículas. Foram introduzidos erros de calibração nas radiâncias de +2, -2, +5 e -8% para os comprimentos de onda de 438 nm, 670 nm, 870 nm e 1020 nm, respectivamente. São apresentados os resultados para o comprimento de onda de 1020 nm, por apresentar o resultado menos consistente.

O estudo de sensibilidade mostrou que o erro quadrático médio no espaço dos logaritmos mínimo observado foi menor que 0,06 para todos os exemplos estudados. Por essa razão, nas aplicações a medidas experimentais, os valores do índice de refração obtidos cujo valor mínimo de EQMEL fosse maior que 0,06 não foram considerados. Foi verificado também que erros na refletância de superfície e de calibração podem levar à obtenção incorreta do índice de refração. Recomenda-se a determinação da refletância de superfície da região analisada com precisão melhor que 30%. As incertezas na refletância de superfície influenciam as radiâncias espalhadas em ângulos de espalhamento grandes. Quanto maior o erro, maior a influência, afetando a distribuição angular das radiâncias. Por essa razão, a distribuição angular das diferenças relativas entre as radiâncias medidas e calculadas também foi monitorada para cada caso analisado, mesmo para os casos em que o EQMEL mínimo obtido foi menor que 0,06. Para a aplicação do método a casos reais, uma calibração dos radiômetros com incerteza menor que 5% é recomendada. O estudo de sensibilidade mostrou que para um erro de calibração máximo de 5% somente para o canal de 1020 nm o método determinou um valor fora do intervalo de consistência. Minimizando-se esse erro máximo, espera-se que o método torne-se consistente para todos os comprimentos de onda.

4.6.3. Determinação do parâmetro de assimetria e do albedo simples

O método desenvolvido para a obtenção da parte real do índice de refração das partículas de aerossol permitiu também a determinação dos parâmetros intrínsecos das partículas, o parâmetro de assimetria g e o albedo simples ω_0 . Esses parâmetros são determinados a partir de cálculo pela teoria de espalhamento Mie utilizando-se a distribuição de tamanho e o respectivo índice de refração para o qual o EQMEL foi mínimo. O estudo de sensibilidade auxiliou também na verificação da hipótese de que, se as partículas forem esféricas, a utilização do índice de refração e distribuição de tamanho corretos resultaria na obtenção de todos os parâmetros intrínsecos das partículas de aerossol atmosférico importantes no cálculo de sua forçante radiativa.

Para o parâmetro de assimetria, a diferença relativa entre os valores originais e os derivados por aplicação da teoria de espalhamento Mie, utilizando-se o índice de refração determinado pelo método proposto e a respectiva distribuição de tamanho variou entre 0,5 e 4,5% para todos os testes realizados. A maior discrepância foi observada superestimando-se o ângulo zenital solar por 2° , apresentando erro relativo de 3,8 e 4,5% para os canais de 870 e 1020 nm, respectivamente. Como na prática a incerteza no ângulo zenital solar é menor que 1° , os resultados indicam que o parâmetro de assimetria é pouco sensível às incertezas nas variáveis simuladas no estudo de sensibilidade. Os erros de calibração das radiâncias resultaram em uma diferença relativa máxima de 3%. Para os demais testes, os erros relativos variaram entre 1 e 2%.

O albedo simples se mostrou sensível à introdução de erros na refletância de superfície e a erros sistemáticos nas radiâncias medidas. Para todos os outros testes, a diferença relativa entre os valores originais e os calculados posteriormente com a inclusão de erros foi menor que 2,5%. Para uma superfície com refletância nula, obteve-se uma diferença relativa de 3,2% para o comprimento de onda de 1020 nm. Considerando-se 7% de incerteza na calibração das medidas de radiância, foi observada uma diferença relativa entre o albedo simples original e o calculado posteriormente igual a 7,4% para o canal de 1020 nm. O albedo simples determina a relação entre os efeitos de absorção e de espalhamento de radiação pelas partículas de aerossol. Como o resultado final de resfriamento ou aquecimento da atmosfera causado pelas partículas de aerossol depende dessa relação, sua determinação com

precisão melhor que 3% é recomendada. Para tanto, os instrumentos utilizados devem apresentar calibração para medidas de radiância difusa com incerteza menor que 5%.

Estudos anteriores demonstraram a possibilidade de obter os parâmetros ópticos intrínsecos das partículas de aerossol discutidos neste trabalho a partir de medidas de radiância espectral difusa com os radiômetros solares e celestes. Remer *et al.* [1998] utilizaram metodologia similar para obter os parâmetros de assimetria e Dubovik *et al.* [1998] aplicaram dados de radiância difusa medidos com os radiômetros solares e celestes para obter os valores espectrais do albedo simples. Como mostrado no estudo de sensibilidade das seções 4.6.1 e 4.6.2, a utilização do índice de refração incorreto pode resultar na obtenção de distribuições de tamanho que não condizem com a realidade. Ainda que para a inversão da distribuição de tamanho, somente os dados de radiância difusa medidos em ângulos de espalhamento menores que 40°, região para a qual espera-se pouca dependência com relação ao índice de refração, uma variabilidade na distribuição de tamanho foi observada em função dos diferentes valores do índice de refração utilizados. O método proposto neste trabalho diz respeito à imposição de vínculos para que todas as propriedades das partículas de aerossol possam ser obtidas simultaneamente. Remer e colaboradores obtiveram os parâmetros de assimetria supondo valores constantes para o índice de refração (igual a 1,43 – 0,0035i) e para o albedo simples (igual a 0,90). Dubovik *et al.* [1998] (artigo apresentado no Apêndice B) obtiveram valores espectrais para o albedo simples a partir de ajustes matemáticos da radiância difusa de forma independente para cada comprimento de onda, em detrimento do índice de refração e das distribuições de tamanho obtidos. Para cada comprimento de onda foi obtida uma distribuição de tamanho independente, cuja única função foi a de ajustar a radiância difusa medida.

4.6.4. Sensibilidade do método a valores de espessura óptica superiores à unidade no canal de 438 nm

O código de Nakajima utilizado para obter a distribuição de tamanho das partículas não pode ser aplicado quando os valores de espessura óptica das partículas de aerossol forem maiores que a unidade. Para ilustrar o quanto a distribuição de tamanho é distorcida, apresentou-se graficamente na Figura 4.7a, a distribuição de tamanho derivada com o código de Nakajima para as espessuras ópticas espectrais das partículas de aerossol apresentadas na Tabela 4.9. O modelo original para a

distribuição de tamanho foi o mesmo utilizado anteriormente, cujos parâmetros foram apresentados na Tabela 4.3. Neste caso porém, simulando-se uma concentração total de $6950 \text{ partículas cm}^{-3}$. Observe-se que a espessura óptica para o canal de 438 nm é maior que a unidade. Para contornar a dificuldade, estudou-se a possibilidade de exclusão dos dados referentes ao comprimento de onda de 438 nm e repetir o processo de obtenção da distribuição de tamanho, utilizando-se somente os dados referentes aos demais canais. A distribuição de tamanho referente a esse caso é apresentada na Figura 4.7b. É possível observar na figura que o código de inversão reproduziu a distribuição original, com exceção da moda grossa, cuja concentração volumétrica total apresentou-se abaixo da original. A região entre 0,06 e 0,10 μm apresentou novamente o efeito de borda devido ao truncamento numérico. Aplicou-se o método para a obtenção da parte real do índice de refração das partículas de aerossol e os resultados são apresentados na Tabela 4.9. Utilizou-se originalmente o valor $n_r = 1,50$ para todos os comprimentos de onda. Também foram incluídos na tabela os valores espectrais do parâmetro de assimetria e do albedo simples derivados a partir do valor obtido para a parte real do índice de refração e a respectiva distribuição de tamanho das partículas de aerossol a partir do método proposto neste trabalho.

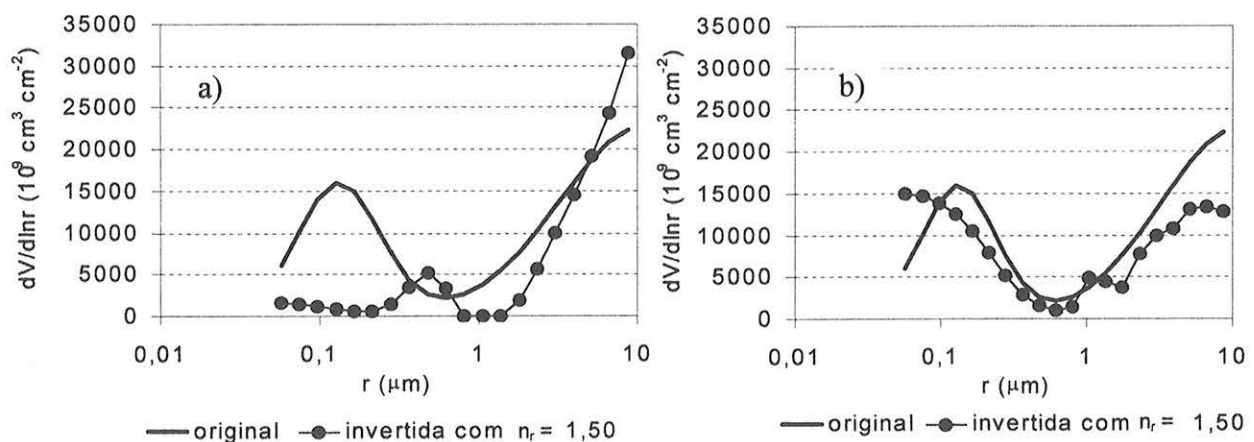


Figura 4.7 – Distribuições de tamanho obtidas para espessura óptica das partículas de aerossol maior que 1. a) com a inclusão das medidas de radiância do canal de 438 nm, para o qual a espessura óptica foi maior que 1 e b) sem a inclusão das medidas de 438 nm.

Os resultados indicam que é possível a utilização do método considerando-se apenas os dados de radiância espalhada para os três comprimentos de onda maiores quando a espessura óptica das partículas de aerossol nesses canais limitam-se a

valores menores que um. Essa possibilidade foi testada devido ao fato de observarem-se frequentemente valores de espessura óptica das partículas de aerossol maiores que um durante a estação de queimadas na Amazônia, ampliando-se dessa forma o intervalo de aplicação do método. Os resultados dos testes de sensibilidade mostraram também que o efeito de borda artificial gerado nas distribuições de tamanho na região de partículas muito pequenas não afetou a metodologia para a obtenção da parte real do índice de refração e dos demais parâmetros intrínsecos. Somente os resultados do parâmetro de assimetria apresentaram-se subestimados por quase 7%. Os valores subestimados de g podem estar relacionados com a distribuição de tamanho determinada. Observando-se a Figura 4.7b, é possível verificar que a concentração de volume de partículas para a moda grossa foi menor que a concentração original. Esse problema é minimizado quando aplicado aos casos reais analisados neste trabalho, pois o aumento da espessura óptica de aerossóis é causada pelo aumento da concentração de partículas emitidas pela queima de biomassa, concentradas majoritariamente na moda fina. Para o caso da simulação apresentada, a concentração total de partículas de ambas as modas foi aumentada mantendo-se a proporcionalidade entre elas.

Finalizando-se este tópico, discute-se a vantagem do método proposto neste trabalho para a obtenção da parte real do índice de refração das partículas de aerossol com relação aos métodos propostos por Nakajima *et al.* [1983] e por Wendisch e von Hoyningen-Huene [1991, 1992, 1994]. A vantagem deste método consiste no fato de não se utilizar a radiância espalhada normalizada pela radiância em um particular ângulo de espalhamento, como é feito nos métodos utilizados pelos autores citados. No caso daqueles trabalhos, os autores utilizaram somente o algoritmo de Nakajima em seu estudo para a obtenção da parte real do índice de refração. A utilização de dois códigos distintos e independentes permite o cálculo de radiâncias espalhadas mais próximas à realidade. A única normalização utilizada é com relação à radiância espectral medida no topo da atmosfera, para obter radiâncias em unidade de refletância. O método proposto neste trabalho permite a determinação das radiâncias absolutas e não apenas obter a distribuição angular de espalhamento, como acontece com os métodos anteriores. A partir deste método é possível avaliar o efeito da absorção, que causa uma atenuação isotrópica da radiação que atinge a superfície.

Tabela 4.9 – Valores espectrais de espessura óptica das partículas de aerossol τ_e utilizados para ilustrar a limitação da utilização do código de Nakajima na inversão da distribuição de tamanho para valores de $\tau_e > 1$. Para contornar o problema, foram excluídos os dados para o comprimento de onda de 438nm, canal para o qual $\tau_e > 1$, e foi aplicado o método para a obtenção da parte real do índice de refração. Também são apresentados os resultados obtidos a partir desta exclusão para n_r , g e ω_0 .

comprimento de onda (nm)	438	670	870	1020
τ_e	1,593	0,800	0,496	0,387
Resultados				
n_r	-	1,510	1,496	1,500
EQMEL mínimo	-	0,013	0,030	0,028
erro relativo em g *	-	-0,038	-0,067	-0,068
erro relativo em ω_0 *	-	0,010	0,019	0,016

* o erro relativo no parâmetro x foi definido como $(x_c - x_o)/x_o$, onde x_o representa o parâmetro original e x_c o calculado posteriormente.

4.7. Cálculo da forçante radiativa direta regional das partículas de aerossol atmosférico

Para estimar a forçante radiativa direta regional das partículas de aerossol utilizou-se a equação simplificada apresentada no capítulo 2 – equação (2.57). As superfícies foram consideradas lambertianas, *ie*, superfícies que refletem isotropicamente a radiação solar incidente. Os valores espectrais utilizados para o albedo de superfície (a) se referem aos valores da reflectância de superfície de cada localidade estudada, apresentados na Tabela 4.10. Esses valores foram obtidos da biblioteca do algoritmo de visualização da base de dados da AERONET, o “Demonstrat”. Foi utilizado o valor de 0,76 para a transmitância da atmosfera acima da camada de aerossol (T_{atm}) [Charlson *et al.*, 1992, Hobbs *et al.*, 1997]. Os cálculos foram realizados para condições de atmosfera limpa, sem cobertura de nuvens ($nv = 0$) para as regiões analisadas durante a estação seca. A presença de um sistema de alta pressão atmosférica durante a estação seca na região do Brasil Central e sul da Bacia Amazônica, dificultou a formação de nebulosidade [Nobre *et al.*, 1998]. Para o Suriname, durante a estação úmida, foram consideradas uma atmosfera limpa e com uma cobertura de nuvens de 60% ($nv = 0,60$).

Tabela 4.10 – Valores espectrais médios da reflectância de superfície utilizados neste trabalho para cada localidade.

região	438 nm	670 nm	870 nm	1020 nm
Cuiabá, MT	0,07	0,15	0,25	0,25
Alta Floresta, MT	0,02	0,04	0,15	0,15
Porto Nacional, TO	0,07	0,15	0,25	0,25
Suriname	0,03	0,06	0,20	0,20
Wallops, EUA	0,03	0,06	0,20	0,20

Os valores foram obtidos da biblioteca do algoritmo de visualização da base de dados da rede AERONET, o “Demonstrat”.

A estimativa da fração de espalhamento superior média ($\bar{\beta}_h$) foi realizada a partir do valor médio do parâmetro de assimetria das partículas de aerossol atmosférico determinado neste trabalho para cada tipo de aerossol. Para tanto, considerou-se o valor médio entre as aproximações lineares (2.33) e (2.35) envolvendo o parâmetro de assimetria. Segundo Wiscombe e Grams [1976] as duas expressões delimitam os possíveis valores de $\bar{\beta}_h$. A equação (2.33) define o limite inferior e a (2.35) delimita o seu limite superior. Os valores espectrais médios do albedo simples (ω_0) foram determinados neste trabalho, assim como os valores de espessura óptica das partículas de aerossol. O cálculo da forçante radiativa direta média em Wm^{-2} foi realizado integrando-se os valores espectrais no intervalo de comprimentos de onda entre 0,438 e 1,020 μm . Segundo Martins [1999] a forçante radiativa calculada nesse intervalo corresponde a aproximadamente 70% da forçante radiativa total causada pelas partículas de aerossol provenientes da queima de biomassa devido à sua interação direta com a radiação solar.

5. Resultados

Neste capítulo, são apresentados primeiramente os resultados da parte real do índice de refração das partículas de aerossol obtidos pelo método desenvolvido neste trabalho em aplicações a medidas experimentais. O método foi aplicado a medidas realizadas em distintas regiões, dominadas pela presença de partículas de aerossóis de diversas origens: queima de biomassa no Brasil (Alta Floresta, MT, Cuiabá, MT e Porto Nacional, TO), urbanos e continentais na costa leste dos Estados Unidos e biogênicos, marinhos e/ou poeira de solo no Suriname. Posteriormente são apresentados os resultados do estudo de longo prazo para espessura óptica e raio efetivo de partículas de aerossol atmosférico e quantidade de vapor de água precipitável obtidos em algumas localidades da Amazônia, durante os anos de 1993 a 1995. O estudo de longo prazo para o Suriname se refere a medidas experimentais realizadas nos meses de março e abril de 1998, durante a realização do experimento LBA-CLAIRE. Esse estudo foi realizado para caracterizar possíveis variações dos parâmetros observados em escalas temporais diversas e avaliar a influência de entradas de massas de ar na variabilidade de tais parâmetros, em termos de circulação regional e de grande escala.

5.1. Aplicação do método para a obtenção da parte real do índice de refração de partículas de aerossol a medidas experimentais

A ênfase do trabalho, como explicitado nos objetivos é o estudo das propriedades ópticas das partículas de aerossol oriundas da queima de biomassa no Brasil. O estudo de casos de aerossóis urbanos, industriais e marinhos da costa leste dos Estados Unidos foi incluído para de certa forma validar os resultados obtidos, visto que não há medidas de índice de refração de partículas provenientes de queima de biomassa na literatura. Todos os valores citados na literatura são baseados em modelos. Do trabalho de Kotchenruther e Hobbs [1998], foi verificado que as partículas de queima de biomassa são pouco higroscópicas. Por outro lado, o trabalho de Kotchenruther *et al.* [1999] mostra que as partículas de aerossol de origem urbana, presentes na costa leste dos Estados Unidos são bastante higroscópicas. O efeito da higroscopicidade é refletido no índice de refração das partículas, que decresce à

medida que a umidade relativa aumenta e vapor de água se condensa sobre as partículas higroscópicas [Hänel, 1976; Shettle e Fenn, 1979; Fenn *et al.*, 1985]. A introdução do estudo em questão teve portanto o objetivo de verificar a possível existência de correlação entre a parte real do índice de refração e a umidade relativa. A variável utilizada para representar a umidade relativa foi a quantidade de vapor de água precipitável integrada na coluna vertical. A quantidade de vapor de água precipitável foi obtida a partir de medidas dos radiômetros realizadas simultaneamente às medidas de radiância difusa. É importante ressaltar que é a variação da umidade relativa que determina as alterações nas propriedades ópticas das partículas de aerossol e não a quantidade absoluta de vapor de água presente na atmosfera [Fenn *et al.*, 1981]. Por esse motivo, a influência da umidade relativa foi analisada de forma qualitativa, baseando-se em observações de trabalhos anteriores. Outro motivo para a inclusão dos dados em questão é o de comparar com resultados de localidades diversas com partículas de aerossol provenientes de diferentes fontes, por isso a inclusão também das medidas experimentais realizadas no Suriname, caracterizando-se as peculiaridades das propriedades ópticas das partículas de aerossol de cada uma das regiões.

Para dar início à caracterização física das partículas de aerossóis presentes em cada uma das localidades estudadas, são apresentadas na Figura 5.1 as distribuições de tamanho volumétricas médias obtidas considerando-se todos os casos analisados em cada localidade, a partir dos dados de radiância espectral medida no almucântar e do algoritmo de inversão de Nakajima *et al.* [1983]. As distribuições de tamanho determinadas para cada caso analisado são apresentadas no Apêndice E. A Figura 5.1a ilustra as distribuições de tamanho médias obtidas na região da Amazônia durante a estação seca, época em que há a predominância de partículas emitidas por queima de biomassa (majoritariamente compostos orgânicos de carbono e *black carbon*) e de ressuspensão de poeira de solo. Na Figura 5.1b comparam-se as distribuições de tamanho médias obtidas em regiões diferentes, caracterizando os tipos de partículas de aerossol de cada região, em épocas distintas. No Suriname, as medidas foram realizadas durante a estação úmida com predominância de partículas de origem biogênica natural, poeira de solo e aerossol marinho, devido à proximidade da costa litorânea. Em Wallops, EUA, as medidas foram realizadas durante o verão do Hemisfério Norte, época em que há o transporte de massas de ar continentais de

origem urbana enriquecidas em sulfatos, carbono orgânico e *black carbon* em direção ao oceano Atlântico.

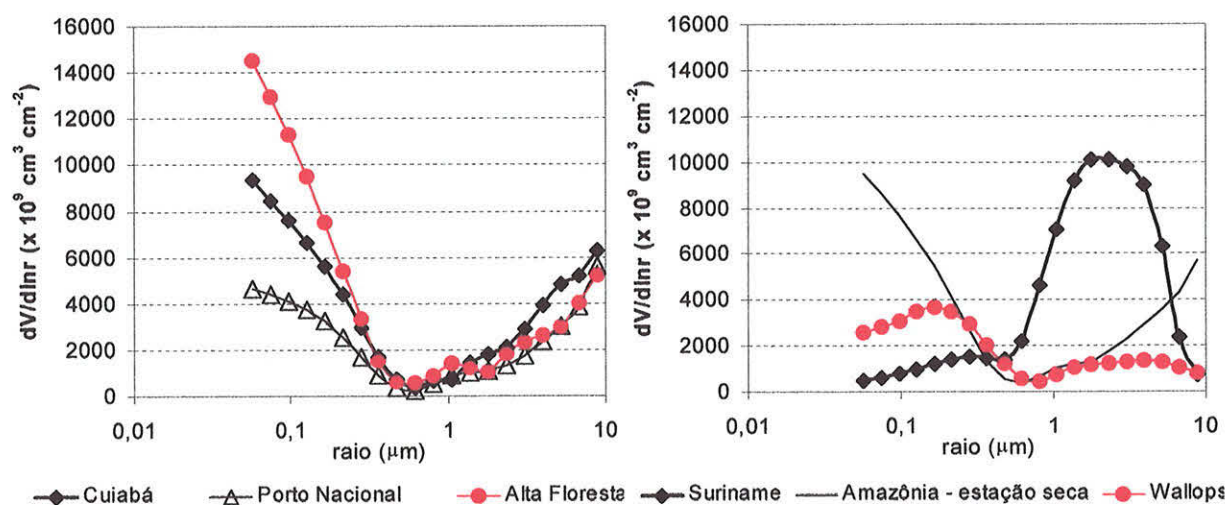


Figura 5.1 – Distribuições de tamanho médias obtidas em cada uma das localidades estudadas neste trabalho derivadas com a utilização dos dados de radiância no almucântar medidos com os radiômetros e o algoritmo de inversão de Nakajima *et al.* [1983]. a) Região da Amazônia durante a estação seca; b) Suriname e Wallops, EUA.

Analisando-se qualitativamente o comportamento médio das distribuições de tamanho, observa-se na Figura 5.1a que as medidas realizadas em Porto Nacional, TO, corresponderam a episódios em que as concentrações de partículas de aerossol da moda fina apresentaram-se mais baixas, comparativamente com a região de Cuiabá, MT, e Alta Floresta, MT. A proporção entre a moda fina e a moda grossa apresentou-se semelhante em Porto Nacional e Cuiabá. A diferença observada está associada principalmente à concentração total de partículas e não aos parâmetros intrínsecos das distribuições de tamanho. Para Alta Floresta, a importância da moda fina é mais acentuada do que nas localidades anteriores. O tipo de vegetação predominante em Cuiabá e Porto Nacional é o cerrado. Alta Floresta está localizada em uma região de transição entre a vegetação de cerrado e a floresta tropical úmida. Durante a estação seca, época em que foram realizadas as medidas experimentais analisadas, toda a região do Brasil Central é contaminada por partículas e gases provenientes da queima de biomassa. As partículas emitidas pelas queimadas são concentradas majoritariamente na moda fina. Durante a queima de vegetação de cerrado e de gramíneas, a turbulência gerada pela frente de fogo causa ressuspensão de poeira de solo, além da ressuspensão natural devido à ação do vento, o que explica a presença

maior da moda grossa. Echalar *et al.* [1998] apresentaram resultados semelhantes para a concentração de material particulado medido na superfície em Cuiabá e Alta Floresta (artigo apresentado no Apêndice C). A contribuição média da concentração de material particulado medida na moda fina para a concentração do material particulado inalável foi de aproximadamente 58% em Alta Floresta, durante a estação seca. Em Cuiabá, essa fração foi de aproximadamente 35%, demonstrando a contribuição mais significativa da concentração de material particulado na moda grossa nessa localidade.

Analisando-se a Figura 5.1b, observa-se que no Suriname, as partículas de aerossol apresentaram-se, em média, predominantemente na fração grossa possivelmente devido à presença de partículas de aerossol de origem marinha e de poeira do solo, além de partículas biogênicas naturais emitidas pela vegetação local. Em Wallops, o pico da moda fina encontra-se em média deslocada para a direita, comparativamente à distribuição de tamanho das partículas observadas na Amazônia durante a estação seca. A presença de sulfatos resulta no aumento do tamanho das partículas de aerossol com o aumento da umidade relativa, devido à sua propriedade higroscópica. As diferentes distribuições de tamanho obtidas refletem as distintas características das partículas de aerossol atmosférico presentes nas regiões estudadas.

5.1.1. Partículas de aerossol durante a estação seca na Amazônia

As medidas de radiância difusa analisadas para a determinação da parte real do índice de refração foram coletadas na região do almucântar para ângulo zenital solar no intervalo $48^\circ \leq \theta_0 \leq 80^\circ$. O limite inferior foi estipulado para garantir resultados em um amplo intervalo de ângulos de espalhamento. Na geometria do almucântar, o ângulo de espalhamento máximo para o qual a radiância é mensurável é igual a $2 \times \theta_0$. O limite superior foi adotado de maneira que a esfericidade da Terra e o efeito de refração da atmosfera pudessem ser negligenciados. A Tabela 5.1 apresenta a data, horário (tempo universal - UTC), os valores de espessura óptica das partículas de aerossol para os comprimentos de onda de 438 e 670 nm, a quantidade de vapor de água precipitável e os valores para a parte real do índice de refração obtidos a partir de medidas de radiância difusa realizadas em Cuiabá. Os valores apresentados correspondem aos casos em que o EQMEL apresentou-se menor que 0,06.

Tabela 5.1 – Data, horário (universal - UTC) e valores de espessura óptica em 438 e 670 nm, quantidade de vapor de água precipitável (QAP) e os valores obtidos para a parte real do índice de refração em medidas realizadas em Cuiabá.

data	hora (UTC)	espessura óptica		QAP (cm)	n_r			
		438 nm	670 nm		438 nm	670 nm	870 nm	1020 nm
29/Jul/95	19:10:59	0,451	0,195	2,371	1,493	1,514	1,547	1,548
03/Ago/95	20:03:45	1,184	0,520	3,750	*	*	1,517	1,583
07/Ago/95	11:37:00	0,404	0,181	2,736	1,475	1,512	1,553	*
10/Ago/95	11:12:00	0,300	0,127	1,650	1,562	*	*	*
13/Ago/95	20:08:00	0,460	0,201	1,992	1,513	1,600	1,600	1,600
14/Ago/95	11:32:00	0,359	0,147	1,808	*	1,535	*	*
14/Ago/95	20:08:00	0,245	0,103	1,524	1,592	1,569	*	*
17/Ago/95	20:09:00	0,493	0,253	2,206	1,497	1,562	1,598	1,586
18/Ago/95	19:22:00	0,536	0,262	2,384	1,535	1,542	1,581	1,568
18/Ago/95	20:10:00	0,511	0,253	2,450	1,509	1,562	1,590	1,578
19/Ago/95	19:23:00	0,477	0,230	2,412	1,540	1,538	*	*
19/Ago/95	20:10:00	0,423	0,211	2,535	1,535	1,581	1,600	1,600
20/Ago/95	19:23:00	0,365	0,174	2,284	1,578	1,580	1,600	1,600
20/Ago/95	20:10:00	0,389	0,191	2,430	1,542	1,590	*	*
23/Ago/95	19:24:00	0,323	0,146	1,765	*	1,472	1,550	*
26/Ago/95	20:33:33	1,308	0,574	1,677	*	1,564	1,571	1,560
27/Ago/95	20:33:50	1,137	0,511	1,454	*	1,600	1,600	1,600
28/Ago/95	11:21:27	0,400	0,171	1,909	1,572	1,565	*	*
28/Ago/95	12:07:45	0,426	0,181	1,907	1,576	1,588	*	*
05/Set/95	12:00:10	0,792	0,401	2,004	*	1,602	*	*
14/Set/95	19:31:06	1,779	0,932	4,089	*	*	1,528	1,539
15/Set/95	11:50:44	1,647	0,908	3,811	*	*	1,497	1,508
16/Set/95	11:05:15	1,291	0,692	3,312	*	*	1,549	1,559
16/Set/95	20:15:59	1,329	0,673	3,231	*	1,534	1,590	1,588
17/Set/95	11:48:54	1,487	0,734	3,263	*	1,541	1,596	1,605
21/Set/95	20:16:30	0,846	0,431	3,614	*	1,500	1,514	1,522

* Não foi possível a obtenção de n_r . O valor mínimo do EQMEL foi maior que 0,06 ou a distribuição angular das diferenças relativas da radiação espalhada exibiu um padrão irregular.

Observa-se na Tabela 5.1 que a espessura óptica das partículas de aerossol em suspensão na atmosfera apresentou uma grande variabilidade para os episódios analisados. Os valores variaram entre 0,25 a 1,78 no canal de 438 nm. A quantidade de vapor de água precipitável variou entre 1,5 a 4,1 cm. Os resultados obtidos para a parte real do índice de refração, por outro lado, apresentaram pouca dispersão. Os valores médios obtidos foram de $1,54 \pm 0,04$, $1,55 \pm 0,04$, $1,57 \pm 0,04$ e $1,57 \pm 0,03$, respectivamente para os comprimentos de onda de 438, 670, 870 e 1020 nm. Os desvios padrão evidenciam a baixa dispersão dos resultados, ilustrada

também pelo histograma apresentado na Figura 5.2. O histograma ilustra também que os valores apresentaram baixa variabilidade espectral, apresentando uma média geral, considerando-se os resultados para os quatro comprimentos de onda simultaneamente, igual a $1,56 \pm 0,04$.

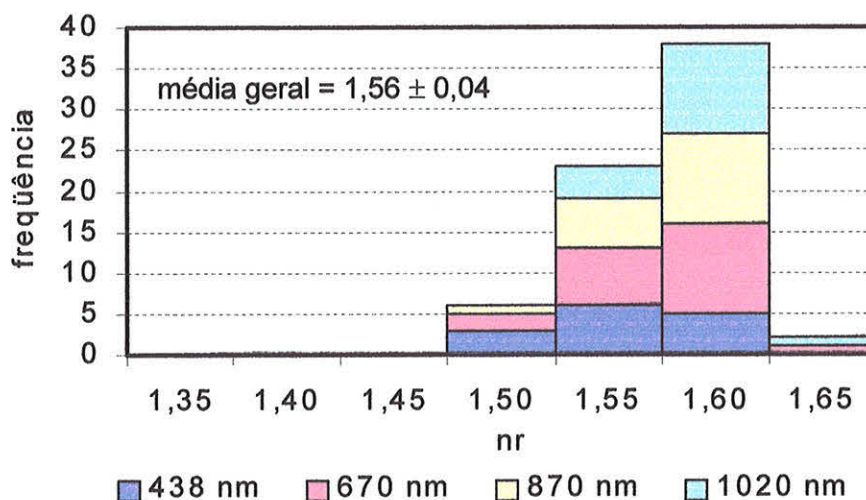


Figura 5.2 – Histograma cumulativo ilustrando os valores obtidos da parte real do índice de refração das partículas de aerossol para os quatro comprimento de onda. Resultados para Cuiabá.

Os valores da parte real do índice de refração obtidos a partir de medidas realizadas em Porto Nacional são apresentados na Tabela 5.2. Em Porto Nacional, a espessura óptica das partículas de aerossol se apresentou baixa durante grande parte do período de realização do experimento SCAR-B. Valores da ordem de 0,3 foram observados para o comprimento de onda de 438 nm, indicando uma atmosfera extremamente limpa. Houve um aumento significativo somente em meados de setembro, quando houve também um aumento na quantidade de vapor de água precipitável. Possivelmente quando a contribuição de queima de biomassa proveniente de regiões ao norte de Porto Nacional passou a ser significativa. A Figura 5.3 apresenta o histograma com os resultados obtidos considerando-se os quatro comprimentos de onda. Os valores médios para a parte real do índice de refração apresentaram-se bastante similares aos obtidos em Cuiabá: $1,52 \pm 0,02$, $1,55 \pm 0,03$, $1,55 \pm 0,02$ e $1,55 \pm 0,02$, respectivamente para os comprimentos de onda de 438, 670, 870 e 1020 nm. As similaridades observadas nessas localidades podem ser consequência do fato de ambas estarem em regiões com a predominância de um mesmo tipo de vegetação, a de cerrado. Entretanto, como será discutido na seção 5.2, a região de Porto Nacional apresentou valores de espessura óptica inferiores a 0,4 em

438 nm durante praticamente toda a realização do experimento SCAR-B. Por se localizar mais próxima à costa litorânea, a região recebe parcelas de massas de ar de origem marinha que são limpas e auxiliam na dispersão dos poluentes. Esse fato indica que os casos para os quais os valores de espessura óptica apresentaram-se menores que 0,4 no canal de 438 nm correspondem a episódios com predominância de partículas de origem biogênica natural, marinha e de ressuspensão de solo, com pouca contribuição de partículas oriundas da queima de biomassa. Contudo, como ocorreu em Cuiabá, os valores obtidos para a parte real do índice de refração não evidenciou essa variabilidade.

Tabela 5.2 – Data, horário (universal) e valores de espessura óptica em 438 e 670 nm, quantidade de vapor de água precipitável (QAP) e os valores obtidos para a parte real do índice de refração em medidas realizadas em Porto Nacional.

data	hora (UTC)	espessura óptica		QAP (cm)	n_r			
		(438 nm)	(670 nm)		438 nm	670 nm	870 nm	1020 nm
22/Ago/95	19:46:35	0,260	0,120	2,555	*	1,542	*	*
25/Ago/95	19:47:05	0,320	0,146	2,406	*	1,566	1,554	*
28/Ago/95	11:29:48	0,577	0,279	2,486	*	1,584	1,569	1,562
28/Ago/95	19:47:27	0,359	0,169	2,501	*	1,571	1,560	*
10/Set/95	11:19:54	0,248	0,122	3,108	*	*	1,573	1,576
11/Set/95	11:19:08	0,303	0,156	3,163	*	1,534	1,544	1,557
11/Set/95	19:48:20	0,384	0,204	3,106	*	1,557	*	*
14/Set/95	11:16:50	0,577	0,300	3,061	*	1,493	1,500	1,512
15/Set/95	11:15:49	0,422	0,209	2,624	1,521	1,540	1,549	1,557
16/Set/95	11:15:03	1,103	0,527	3,348	*	*	1,539	1,545
16/Set/95	19:48:06	1,462	0,713	3,669	*	1,550	1,566	1,571

Não foi possível a obtenção de n_r . O valor mínimo do EQMEL foi maior que 0,06 ou a distribuição angular das diferenças relativas da radiação espalhada exibiu um padrão irregular.

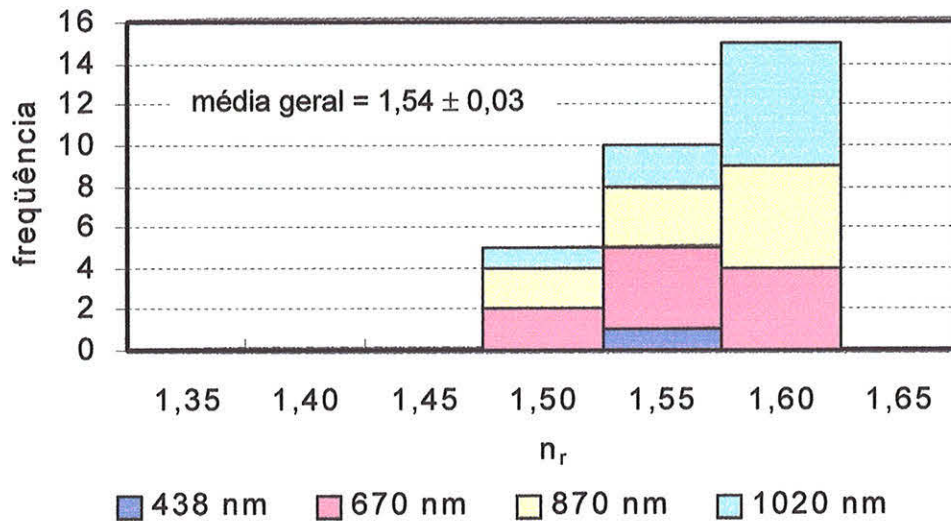


Figura 5.3 – Histograma cumulativo ilustrando os valores obtidos da parte real do índice de refração das partículas de aerossol para os quatro comprimentos de onda. Resultados para Porto Nacional.

Os valores da parte real do índice de refração obtidos em Alta Floresta são apresentados na Tabela 5.3. Em Alta Floresta, foram analisadas medidas realizadas em três anos distintos para aumentar a estatística de casos estudados. Durante a estação seca, é comum a espessura óptica nos comprimentos de onda menores excederem o valor de um. Como o tipo de vegetação dominante em Alta Floresta é distinto das regiões de Cuiabá e Porto Nacional, houve o interesse em estudar com mais detalhes as propriedades ópticas das partículas de aerossol nessas localidades, com o intuito de discernir possíveis diferenças relacionadas ao tipo de vegetação queimada. Em média, foram obtidos os seguintes valores para a parte real do índice de refração: $1,46 \pm 0,05$, $1,50 \pm 0,06$, $1,52 \pm 0,05$ e $1,54 \pm 0,05$, respectivamente para os comprimentos de onda de 438 nm, 670 nm, 870 nm e 1020 nm. Esses valores apresentam-se em média inferiores aos observados em Cuiabá e Porto Nacional, embora todos dentro de um desvio padrão, o que não permite uma diferenciação nítida entre os resultados obtidos nas três localidades. Entretanto, o histograma apresentado na Figura 5.4 evidencia que em Alta Floresta houve uma maior dispersão dos resultados obtidos, quando comparados aos resultados de Cuiabá e Porto Nacional nos histogramas das Figuras 5.2 e 5.3, respectivamente.

Tabela 5.3– Data, horário (universal) e valores de espessura óptica em 438 e 670 nm, quantidade de vapor de água precipitável (QAP) e os valores obtidos para a parte real do índice de refração em medidas realizadas em Alta Floresta.

data	hora (UTC)	espessura óptica		QAP (cm)	n_r			
		438 nm	670 nm		438 nm	670 nm	870 nm	1020 nm
26/Jul/93	12:52:45	0,332	0,182	2,889	1,402	1,451	*	*
27/Jul/93	18:52:25	0,255	0,150	3,244	1,469	1,500	*	*
01/Ago/93	19:27:06	0,429	0,227	2,194	1,385	1,521	1,576	*
03/Ago/93	10:54:29	0,284	0,157	2,479	*	1,462	1,466	1,454
31/Ago/93	12:46:59	0,898	0,458	4,430	1,450	1,537	1,565	1,565
03/Set/93	18:46:03	1,646	0,809	4,149	*	1,495	1,568	1,566
12/Set/93	12:42:57	0,982	0,508	3,556	*	1,505	1,563	*
17/Set/93	18:51:17	1,164	0,553	4,140	*	1,547	*	*
24/Ago/94	12:13:08	1,309	0,598	2,329	*	*	1,500	*
01/Set/94	18:47:01	1,141	0,506	3,278	*	1,400	1,450	1,450
07/Set/94	18:45:12	0,895	0,429	4,745	*	1,536	1,546	1,544
21/Set/94	11:42:40	1,496	0,741	3,925	*	1,532	*	*
22/Set/94	18:39:40	1,418	0,634	4,086	*	1,419	1,452	1,497
05/Out/94	19:36:05	0,889	0,415	4,541	*	*	1,578	1,566
05/Ago/95	19:28:28	0,627	0,289	3,561	1,499	1,550	1,555	1,573
07/Ago/95	19:28:39	1,696	0,723	2,996	*	1,579	*	*
09/Ago/95	11:25:43	0,826	0,345	2,206	*	1,561	1,545	1,591
10/Ago/95	12:12:19	0,624	0,266	1,978	1,524	1,600	*	*
21/Ago/95	19:33:06	1,934	0,856	2,528	*	1,549	1,555	1,571
21/Set/95	20:18:53	1,018	0,526	4,436	*	1,419	1,458	1,517
24/Set/95	20:18:45	1,306	0,600	3,649	*	1,454	1,500	1,574
24/Set/95	20:38:59	1,246	0,572	3,617	*	1,454	1,514	1,559
20/Out/95	20:17:16	0,911	0,440	4,338	*	1,516	1,549	1,594

Não foi possível a obtenção de n_r . O valor mínimo do EQMEL foi maior que 0,06 ou a distribuição angular das diferenças relativas da radiação espalhada exibiu um padrão irregular.

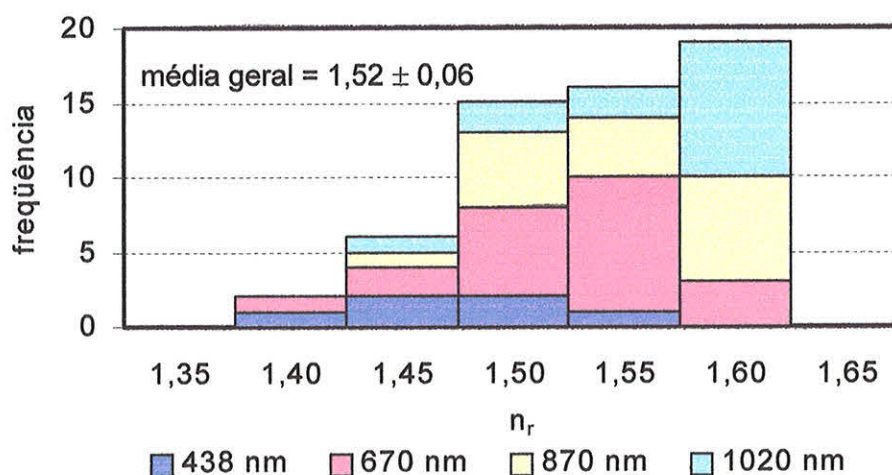


Figura 5.4 – Histograma cumulativo ilustrando os valores obtidos da parte real do índice de refração das partículas de aerossol para os quatro comprimento de onda. Resultados para Alta Floresta.

Não há medidas da parte real do índice de refração para partículas de aerossóis provenientes de queimada. Os valores para a parte real do índice de refração reportados em trabalhos anteriores foram estimados a partir de modelos numéricos em simulações de plumas de queima de biomassa. Westphal e Toon [1991] e Anderson *et al.* [1996] utilizaram um valor de 1,55 para o comprimento de onda de 500 nm. Lenoble [1991] utilizou o valor de 1,52 em seu estudo de propriedades ópticas de partículas de aerossol emitidas por queimadas. Devido a essa limitação, são comparados os resultados deste trabalho com valores obtidos de trabalhos anteriores para espécies orgânicas e água líquida publicados por Krekov, [1993], *black carbon* de Ackerman e Toon, [1981] e partículas de solo publicados por Fenn *et al.*, [1985]. Esses componentes representam em média a fração majoritária da massa de material particulado medido na região do Brasil Central e sul da Bacia Amazônica durante a estação seca [Echalar *et al.*, 1998 (artigo apresentado no Apêndice C), Artaxo *et al.*, 1998 (artigo apresentado no Apêndice D)]. A comparação é ilustrada graficamente na Figura 5.5 em função do comprimento de onda. No capítulo 3 foram apresentados outros valores para a parte real do índice de refração publicados por diferentes autores para as partículas de *black carbon* e de poeira de solo (Tabelas 3.2 e 3.5).

Comparando-se inicialmente os resultados obtidos neste trabalho nas três localidades estudadas, é possível observar na Figura 5.5 que em média, os maiores valores da parte real do índice de refração foram obtidos para Cuiabá e são similares aos obtidos em Porto Nacional. Esse resultado pode ser consequência do fato de em ambas as localidades, durante o período analisado, haver o predomínio da influência de partículas de aerossol provenientes da queima de vegetação de cerrado e maior contribuição de partículas de ressuspensão do solo. Os valores obtidos para Alta Floresta são menores possivelmente devido à predominância de partículas de aerossol provenientes da combustão de vegetação de floresta.

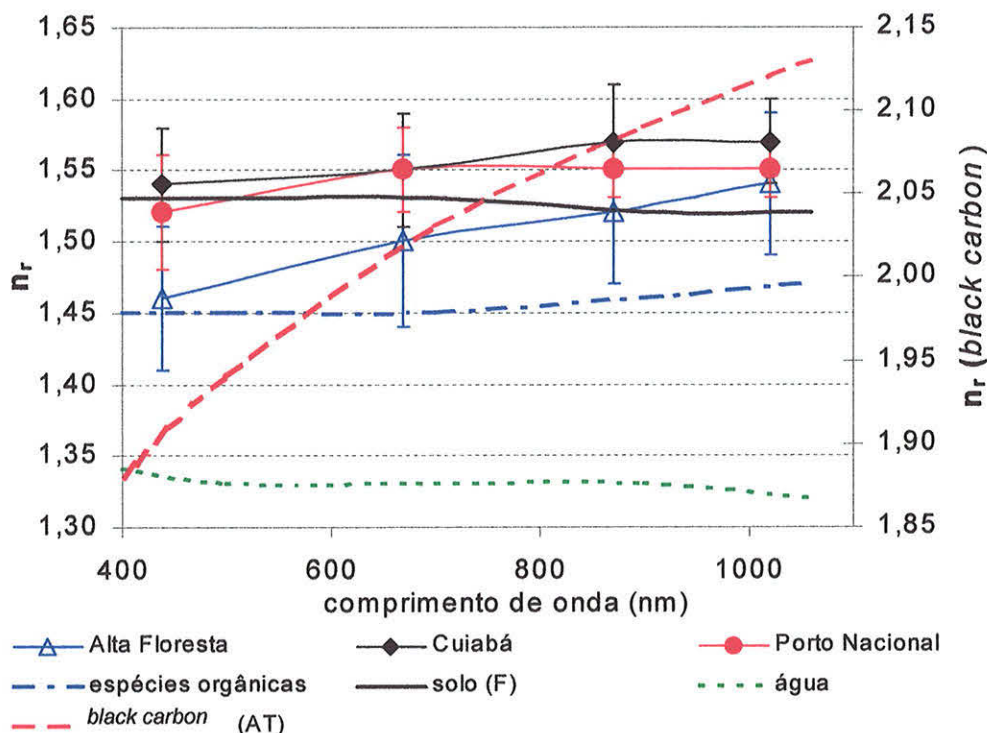


Figura 5.5 – Comparação dos valores da parte real do índice de refração de partículas de aerossol obtidos a partir da metodologia desenvolvida neste trabalho na região da Amazônia durante a estação seca com valores reportados na literatura para alguns constituintes químicos. Esses constituintes representam em média a fração majoritária da massa do material particulado medido na Amazônia durante a estação seca. Os valores para espécies orgânicas e água líquida foram obtidos de Krekov [1993]. Para partículas de solo utilizaram-se os valores de Fenn *et al.* [1985] e para o *black carbon*, os valores foram obtidos de Ackerman e Toon, [1981].

De acordo com Yamasoe [1995] e Yamasoe *et al.* [1999], a queima de vegetação de cerrado ocorre principalmente sob a fase *flaming* durante a qual grandes quantidades de *black carbon* são emitidas. Além disso, a turbulência gerada pela queimada contribui para a ressuspensão de poeira do solo. Por outro lado, a queima de vegetação de floresta ocorre majoritariamente sob a fase *smoldering*, fase da combustão em que não há mais a presença de chamas. Durante esta fase, uma quantidade menor de *black carbon* é emitida relativamente à quantidade de material particulado emitido. Há uma emissão maior de carbono orgânico, devido ao fato de as temperaturas envolvidas neste caso serem menores do que durante a fase *flaming*. Embora o modelo de mistura considerado para a determinação da parte real do índice de refração seja o de mistura externa, é possível que na realidade, haja uma combinação de vários tipos distintos de mistura.

Segundo Martins [1999], é possível modelar as propriedades de absorção das partículas provenientes de queima de biomassa a partir de diferentes modelos de mistura. O autor identificou a possibilidade de utilização de mistura externa, interna apresentando uma estrutura de camadas com um núcleo de *black carbon* e uma camada externa de material não absorvente de radiação solar (compostos orgânicos de carbono) e interna a partir de aglomerados de *black carbon* envoltos por uma camada de material não absorvente. A dificuldade ocorre na identificação das situações em que cada modelo é melhor aplicável. A escolha da mistura externa neste trabalho teve como argumento principal a simplicidade em realizar os cálculos, sem a necessidade do conhecimento prévio da composição química. Note-se na Figura 5.5 que comparativamente, os valores para a parte real do índice de refração obtidos em Alta Floresta estão mais próximos dos valores para as espécies orgânicas, evidenciando a contribuição majoritária destes compostos. Cuiabá e Porto Nacional apresentaram valores mais altos possivelmente devido à maior contribuição de partículas de *black carbon* e de ressuspensão de poeira do solo. Essas observações reforçam a robustez do método desenvolvido neste trabalho, indicando que os resultados para a parte real do índice de refração obtidos apresentaram-se coerentes com as observações.

5.1.2. Partículas de aerossol durante a estação úmida no Suriname - experimento LBA-CLAIRE

Durante a estação úmida, as partículas de aerossol presentes na atmosfera da região amazônica são majoritariamente de origem biogênica e com contribuições de partículas de ressuspensão de solo. Como essas partículas correspondem a emissões naturais, sua contribuição para a atmosfera da região ocorre durante o ano inteiro. Dessa forma, a caracterização de suas propriedades ópticas torna-se essencial seja do ponto de vista do impacto radiativo causado por essas partículas quanto na avaliação do impacto radiativo das partículas oriundas da queima de biomassa. Essas partículas de aerossol determinam as condições de atmosfera limpa (*background*) na região da Amazônia por estarem presentes durante todo o ano.

As medidas analisadas nesta seção foram coletadas no Suriname, região localizada próxima à costa litorânea, de forma que a contribuição de partículas de aerossol de origem marinha também é importante. Durante a realização do experimento LBA-CLAIRE, era comum a presença de nuvens, devido à posição da

ITCZ que nessa época do ano encontra-se deslocada para o sul, o que limitou o número de casos investigados para o Suriname. Os valores de espessura óptica nos comprimentos de onda de 438 e 670 nm e da quantidade de vapor de água precipitável para os casos analisados são apresentados na Tabela 5.4. Somente no dia 27 de março a espessura óptica das partículas de aerossol foi superior a um, apresentando valores abaixo de 0,5 nos demais episódios analisados. Os valores da parte real do índice de refração obtidos para esses casos são apresentados também na Tabela 5.4 e apresentaram valores médios de $1,52 \pm 0,05$, $1,48 \pm 0,04$, $1,49 \pm 0,05$ e $1,48 \pm 0,03$ para os comprimentos de onda de 438, 670 nm, 870 nm e 1020 nm, respectivamente. O histograma apresentado na Figura 5.6 ilustra a dispersão dos resultados obtidos. Observa-se que embora poucos valores puderam ser determinados, em média, os resultados obtidos para a estação úmida apresentaram-se abaixo dos valores observados na região da Amazônia durante a estação seca.

Tabela 5.4 – Data, horário (universal) e valores de espessura óptica em 438 e 670 nm, quantidade de vapor de água precipitável (QAP) e os valores obtidos para a parte real do índice de refração em medidas realizadas no Suriname durante o experimento LBA-CLAIRE.

data	hora (UTC)	espessura óptica		QAP (cm)	n_r			
		438 nm	670 nm		438 nm	670 nm	870 nm	1020 nm
07/Mar/98	11:14:14	0,341	0,298	4,135	*	1,451	*	*
07/Mar/98	20:49:06	0,451	0,329	4,551	1,518	1,517	*	*
09/Mar/98	11:13:25	0,233	0,205	4,713	*	1,424	*	*
14/Mar/98	11:11:04	0,368	0,345	4,138	*	1,446	1,459	1,466
16/Mar/98	10:49:59	0,321	0,306	4,394	*	1,494	*	*
22/Mar/98	10:48:34	0,305	0,226	4,941	*	1,450	*	*
25/Mar/98	11:48:23	0,291	0,269	4,577	*	1,510	1,479	1,481
27/Mar/98	20:24:32	1,401	0,708	4,939	*	1,550	1,552	*
06/Abr/98	20:22:57	0,258	0,239	5,668	*	1,499	1,470	*

* O valor mínimo do EQMEL foi maior que 0,06 ou a distribuição angular das diferenças relativas da radiação espalhada exibiu um padrão irregular.

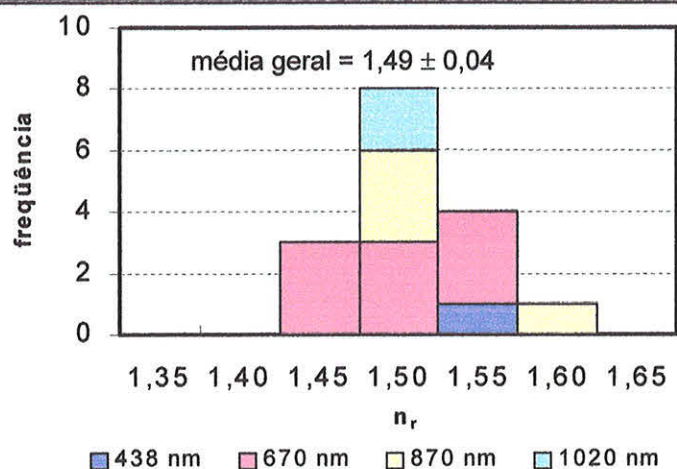


Figura 5.6 – Histograma cumulativo ilustrando os valores obtidos da parte real do índice de refração das partículas de aerossol para os quatro comprimento de onda. Resultados para o Suriname obtidos durante o experimento LBA-CLAIRE.

A comparação dos resultados obtidos neste trabalho com valores para a parte real do índice de refração para sal marinho, partículas de poeira de regiões desérticas e água líquida de trabalhos anteriores é apresentada graficamente na Figura 5.7 em função do comprimento de onda. Os valores espectrais para a parte real do índice de refração da água líquida foram obtidos de Krekov, [1993]. Para as partículas de sal marinho foram utilizados os valores publicados por Fenn *et al.* [1985] e correspondem às partículas a seco, isto é, para baixos valores de umidade relativa ($< 40\%$). No caso de partículas de regiões desérticas, os valores foram obtidos de Jaenicke, [1988]. Não há valores publicados em trabalhos anteriores para o índice de refração de partículas de aerossol de origem biogênica. A Figura 5.7 mostra que os valores para a parte real do índice de refração obtidos neste trabalho são similares aos de partículas de sal marinho a seco. Entretanto, a umidade relativa foi frequentemente superior a 80% durante o experimento LBA-CLAIRE na região do Suriname.

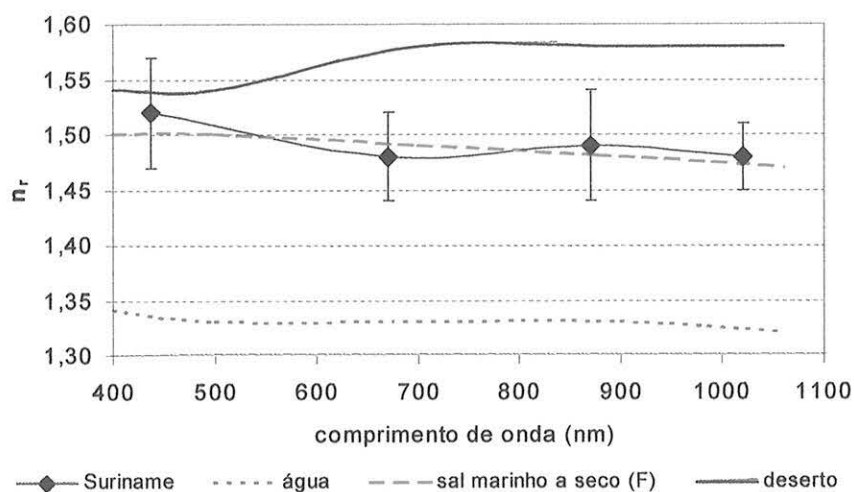


Figura 5.7 – Comparação dos valores da parte real do índice de refração obtidos a partir da metodologia desenvolvida neste trabalho aplicada a medidas realizadas no Suriname durante o experimento LBA-CLAIRE com valores reportados na literatura para sal marinho [Fenn *et al.*, 1985], partículas de poeira de regiões desérticas [Jaenicke, 1988] e água líquida [Krekov, 1993].

A análise das séries temporais das propriedades ópticas das partículas de aerossol do Suriname a ser discutida em seção posterior neste trabalho evidenciou que em quase todos os casos analisados nesta seção houve contribuição de partículas de poeira transportadas do deserto do Saara, à exceção do episódio do dia 27 de março. Dessa forma, os valores da parte real do índice de refração obtidos neste trabalho correspondem na realidade a uma média obtida pela contribuição de partículas de poeira local e oriunda do deserto do Saara, partículas de aerossol de origem biogênica, sal marinho e água condensada sobre as partículas de origem biogênica e marinha devido aos altos valores de umidade relativa. Segundo Martins [1999], as partículas de aerossol de origem biogênica da fração grossa do material particulado são higroscópicas e sofrem deliquescência a uma umidade relativa da ordem de 80 a 85%. Define-se umidade relativa de deliquescência àquela em que a partícula sólida absorve água espontaneamente, produzindo uma solução aquosa saturada [Seinfeld e Pandis, 1998]. Martins [1999] atribui a higroscopicidade das partículas de aerossol biogênico à presença de sais. No Suriname, a presença de sal marinho é esperada devido à proximidade da costa litorânea. Segundo Yue *et al.* [1984], o NaCl, principal sal presente na composição do aerossol de origem marinha apresenta umidade relativa de deliquescência de 77% à temperatura ambiente.

Para o dia 27 de março, foram observados os maiores valores de espessura óptica e da parte real do índice de refração das partículas de aerossol. Como será

discutido posteriormente, atribuiu-se esse episódio à entrada de massas de ar ricas em partículas oriundas de queima de biomassa. Foram observados focos de queimadas durante o período do experimento LBA-CLAIRE no extremo norte da região Amazônica, desde Roraima no Brasil ao próprio Suriname. As partículas de aerossol apresentaram uma distribuição de tamanho mais concentrada na moda fina neste episódio. Como pode ser visualizado no Apêndice E (distribuição identificada como 27032024), a distribuição de tamanho obtida para esse caso apresentou alta concentração de partículas de aerossol na moda fina. Outra evidência é o valor da parte real do índice de refração obtido, da ordem de 1,55, valor similar aos obtidos em Cuiabá e Porto Nacional. Para os demais casos, a parte real do índice de refração foi menor que 1,52.

5.1.3. Aerossóis urbanos, continentais e marinhos da costa leste dos Estados Unidos

As medidas de radiância difusa analisadas neste tópico foram coletadas em Wallops, EUA (37°56'N, 75°28'O) durante o experimento TARFOX. Valores comparativamente baixos de espessura óptica para as partículas de aerossol foram observados neste estudo com relação aos já discutidos como pode ser visto na Tabela 5.5. Somente na segunda quinzena de junho foram observados valores mais altos de espessura óptica (maiores que 0,7 no canal de 438 nm). A quantidade de vapor de água precipitável se manteve em valores intermediários aos observados nas outras regiões analisadas. A Tabela 5.5 também apresenta os valores espectrais da parte real do índice de refração determinados a partir do método desenvolvido neste trabalho.

Nesta localidade foram observados os valores mais baixos para a parte real do índice de refração, como pode ser visualizado no histograma da Figura 5.8. Em média, os resultados obtidos foram: $1,41 \pm 0,03$, $1,46 \pm 0,04$, $1,44 \pm 0,03$ e $1,43 \pm 0,03$ para os comprimentos de onda de 438 nm, 670 nm, 870 nm e 1020 nm, respectivamente. Conforme discutido no capítulo 3, aproximadamente 50% da composição química das partículas de aerossol é compreendida por sulfato de amônio que é um composto solúvel em água e por isso apresenta alta higroscopicidade. A umidade relativa de deliquescência é de 80% para o sulfato de amônio ((NH₄)₂SO₄) e 40% para o sulfato ácido de amônio (NH₄HSO₄) à temperatura de 298 K. Durante o

experimento, a umidade relativa na camada limite variou entre 40 a 90% aproximadamente.

Tabela 5.5 – Data, horário (universal) e valores de espessura óptica em 438 e 670 nm, quantidade de vapor de água precipitável (QAP) e os valores obtidos para a parte real do índice de refração em medidas realizadas em Wallops, costa leste dos Estados Unidos, durante o experimento TARFOX.

data	hora (UTC)	espessura óptica		QAP (cm)	n_r			
		438 nm	670 nm		438 nm	670 nm	870 nm	1020 nm
04/Jun/96	21:36:10	0,490	0,254	2,784	*	1,497	1,477	1,451
04/Jun/96	22:30:22	0,479	0,241	2,994	1,400	1,475	1,449	1,433
05/Jun/96	12:27:21	0,550	0,284	3,001	1,445	1,450	1,459	1,449
06/Jun/96	21:37:50	0,278	0,143	1,202	1,468	1,551	*	*
07/Jun/96	22:32:36	0,392	0,196	2,401	*	1,520	1,523	1,477
08/Jun/96	21:38:45	0,193	0,126	3,547	1,376	1,450	1,451	*
09/Jun/96	12:27:10	0,198	0,146	3,862	*	1,438	*	*
11/Jun/96	22:34:20	0,166	0,115	3,523	1,400	1,434	1,395	*
12/Jun/96	12:27:10	0,511	0,250	3,119	1,400	1,442	1,446	1,440
13/Jun/96	21:40:43	0,672	0,325	3,198	1,400	1,400	*	*
15/Jun/96	12:27:25	0,651	0,333	3,425	1,430	1,427	1,417	1,410
15/Jun/96	21:41:21	0,574	0,274	3,151	*	1,456	1,450	1,431
16/Jun/96	12:27:30	0,846	0,419	3,265	1,410	1,429	1,400	1,400
21/Jun/96	12:28:17	0,846	0,500	3,722	*	1,400	1,400	1,400
23/Jun/96	21:43:20	0,176	0,087	2,494	1,407	1,495	1,450	1,450
26/Jun/96	21:43:49	0,195	0,098	1,725	1,424	1,498	1,488	1,465
27/Jun/96	21:43:54	0,283	0,143	2,111	1,400	1,474	1,451	1,430
29/Jun/96	21:44:00	0,780	0,530	3,181	1,400	1,400	1,400	1,400
29/Jun/96	22:38:26	0,740	0,523	3,107	*	*	1,411	1,403
04/Jul/96	11:11:36	0,158	0,085	1,923	*	1,450	1,450	1,450
04/Jul/96	12:32:20	0,159	0,085	1,669	1,442	1,504	1,480	1,491
06/Jul/96	21:43:49	0,578	0,279	3,223	1,373	*	*	*
06/Jul/96	22:38:06	0,653	0,321	3,180	*	1,423	1,405	1,400
06/Jul/96	23:04:27	0,592	0,289	2,909	1,377	*	*	1,426
26/Jul/96	22:29:04	0,545	0,280	2,701	*	1,415	1,426	1,402
05/Ago/96	22:21:31	0,685	0,347	2,625	*	*	1,452	1,448

* O valor mínimo do EQMEL foi maior que 0,06 ou a distribuição angular das diferenças relativas da radiação espalhada exibiu um padrão irregular.

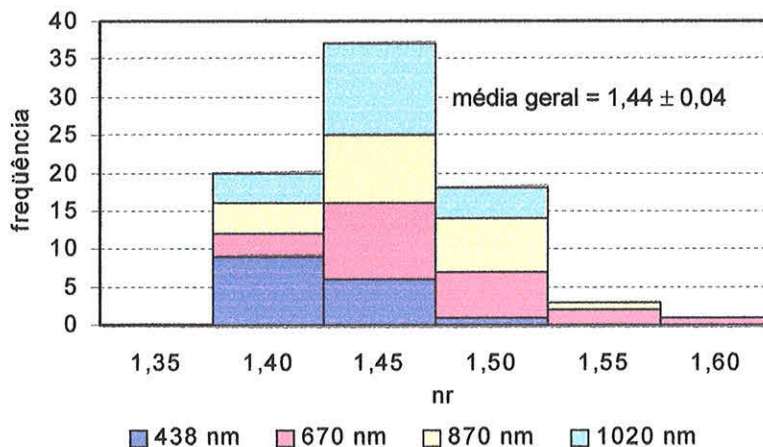


Figura 5.8 – Histograma cumulativo ilustrando os valores obtidos da parte real do índice de refração das partículas de aerossol para os quatro comprimentos de onda. Resultados obtidos em Wallops durante o experimento TARFOX.

A comparação dos resultados obtidos neste trabalho com valores para a parte real do índice de refração publicados em trabalhos anteriores é apresentada na Figura 5.9. Foram incluídos na comparação os valores espectrais para a parte real do índice de refração de espécies orgânicas, sulfato de amônio a seco e água líquida de Krekov [1993] e de um modelo de partículas de aerossol urbanas proposto por Hänel [1976], considerando-se uma umidade relativa de 70%. Observa-se pela figura que os resultados obtidos neste trabalho são similares aos valores do índice de refração de espécies orgânicas e aos valores do modelo urbano de Hänel a 70% de umidade relativa.

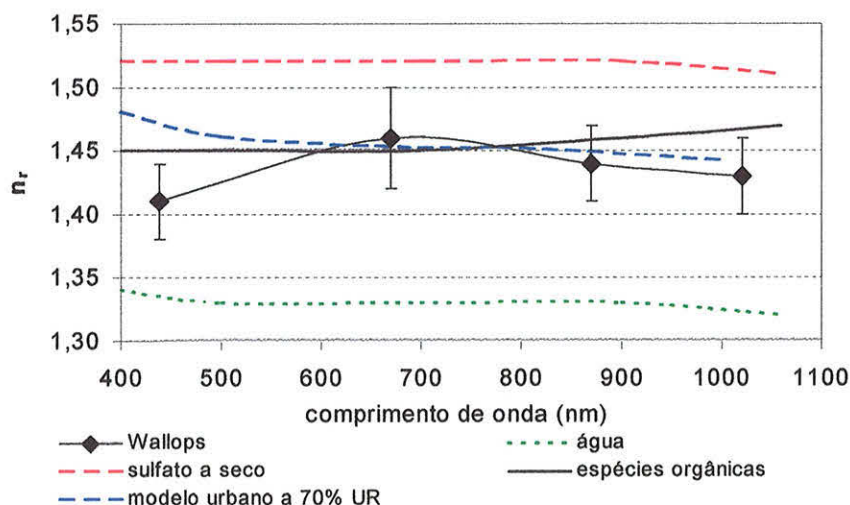


Figura 5.9 – Comparação dos valores da parte real do índice de refração obtidos neste trabalho para partículas de aerossol de origem urbana com valores publicados na literatura para espécies orgânicas, sulfato de amônio a seco e água líquida por Krekov, [1993] e para um modelo urbano a 70% de umidade relativa proposto por Hänel [1976].

5.1.4. A influência da umidade relativa na parte real do índice de refração

Nesta seção, avaliou-se a influência da umidade relativa na parte real do índice de refração de partículas de aerossol atmosférico. Devido à ausência de medidas simultâneas de umidade relativa durante as medidas de radiância difusa, o parâmetro representativo adotado foi a quantidade de vapor de água precipitável presente na coluna atmosférica, determinada a partir dos radiômetros solares/celestes. Durante algumas das campanhas intensivas, houve o lançamento de radiossondagens para a obtenção de perfis de umidade relativa ao longo da atmosfera, com a medida de temperatura, pressão e umidade relativa. Para mostrar a coerência entre a quantidade de vapor de água derivada pelos radiômetros e obtida a partir de radiossondagens lançadas aproximadamente no horário das medidas dos radiômetros, foram construídos os gráficos apresentados na Figura 5.10. São comparadas medidas de quantidade de vapor de água precipitável integrada na coluna, QAP(sond), com os valores de quantidade de vapor de água precipitável obtidos com os radiômetros, QAP(radiômetro). Foi incluída também uma comparação entre o valor médio da umidade relativa na camada limite planetária, UR, obtida pelas radiossondagens e a QAP(radiômetro). Basicamente, define-se camada limite planetária como a parte da troposfera que é diretamente influenciada pela presença da superfície terrestre e que responde às forçantes de superfície em uma escala de tempo de uma hora ou menos [Stull, 1994]. A maior parte da umidade do ar encontra-se retida nesta camada [Halthore *et al.*, 1997, também ilustrado na Figura 5.11]. A Figura 5.11 ilustra um exemplo de perfil vertical de umidade relativa e de razão de mistura (quilogramas de vapor de água por quilograma de massa de ar seco) obtido em Cuiabá.

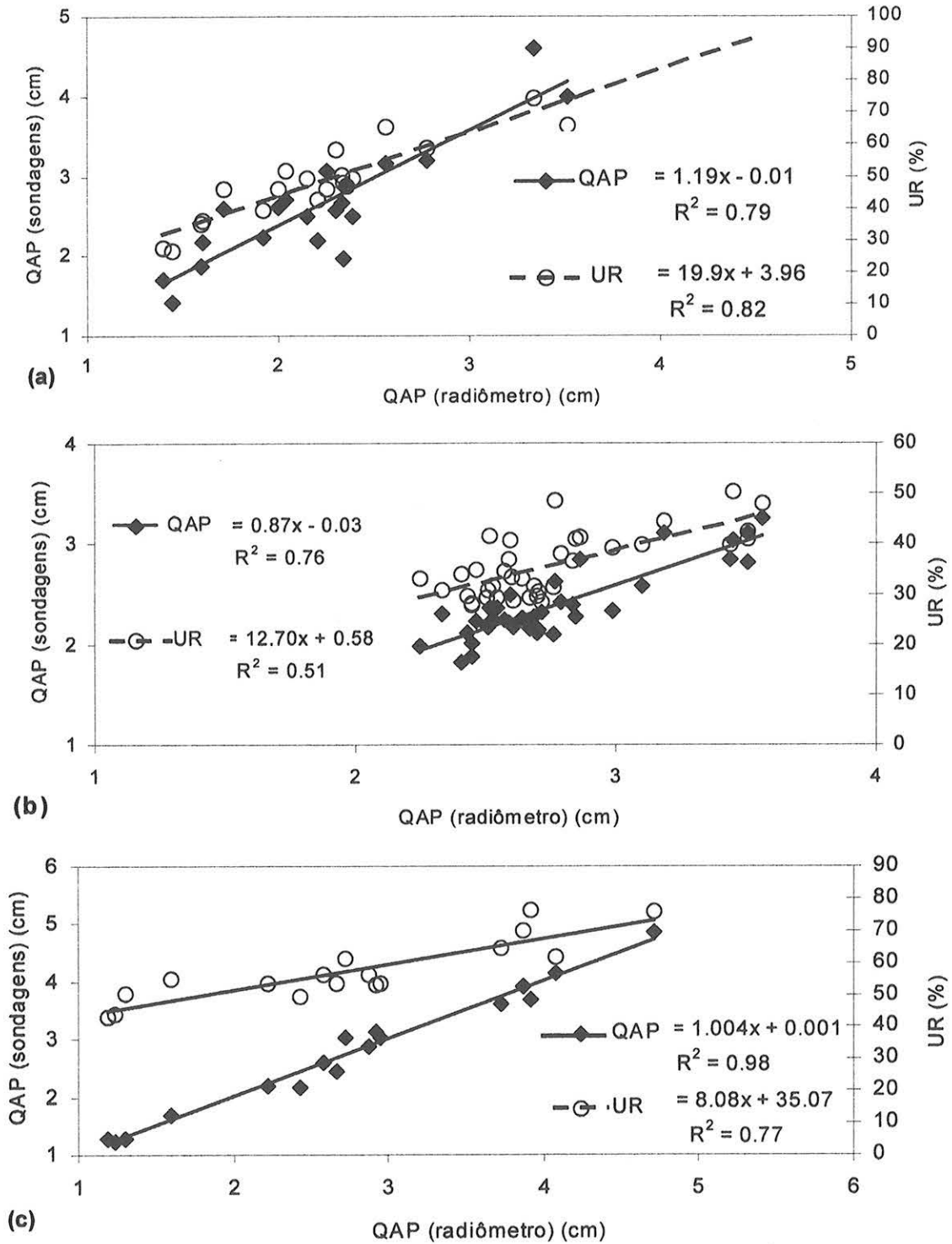


Figura 5.10 - Comparação entre a quantidade de vapor de água precipitável (QAP) obtida com o auxílio do radiômetro solar e a partir de integração de dados de umidade relativa obtidos a partir de radiossondagens. Uma comparação com o valor médio de umidade relativa (UR) obtido na camada de mistura também é apresentada. a) Resultados para Cuiabá, MT; b) Alta Floresta, MT; c) Wallops, VA, EUA.

Retornando à Figura 5.10, observa-se que os valores de umidade relativa média na camada limite planetária apresentaram correlação significativa com os dados de quantidade de água precipitável obtidos a partir dos radiômetros, tanto em Cuiabá quanto em Wallops (gráficos 5.10a e 5.10c). Somente para Alta Floresta a correlação se mostrou menos significativa (gráfico 5.10b). Dessa forma, a utilização da quantidade de vapor de água precipitável como um parâmetro representativo da umidade relativa é razoável. Quando comparados os valores para a quantidade de vapor de água precipitável obtidos pelos dois métodos independentes, observaram-se correlações ainda mais significativas para as três localidades estudadas ($R^2 = 0,79$, $0,76$ e $0,98$ para Cuiabá, Alta Floresta e Wallops, respectivamente).

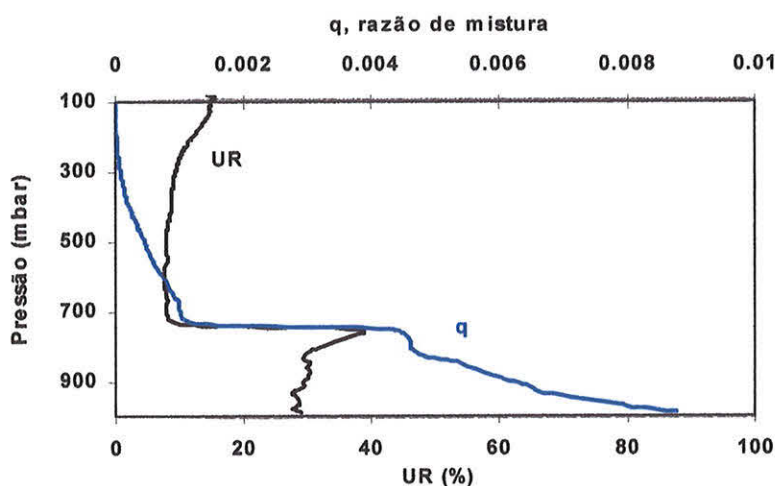


Figura 5.11 – Exemplo de um perfil vertical de umidade relativa e razão de mistura obtidos em Cuiabá em 27 de agosto de 1995, durante o experimento SCAR-B.

A Figura 5.12 apresenta a variabilidade dos valores da parte real do índice de refração obtidos para o canal de 670 nm em função da quantidade de vapor de água precipitável para Cuiabá, Porto Nacional e Alta Floresta simultaneamente. Note-se que embora fossem representados graficamente os valores para as três localidades, o objetivo consistiu em ilustrar a variabilidade dos resultados para cada localidade independentemente. No caso dos valores determinados para Cuiabá, os valores dos coeficientes de ajuste R^2 obtidos apresentaram-se entre 0,15 e 0,3, dependendo do comprimento de onda. Em Porto Nacional, os coeficientes de ajuste variaram entre 0,001 a 0,3. Em Alta Floresta, foram observados valores para o coeficiente de ajuste entre 0,002 a 0,12. No caso do Suriname, os valores variaram entre zero a 0,25, dependendo do comprimento de onda.

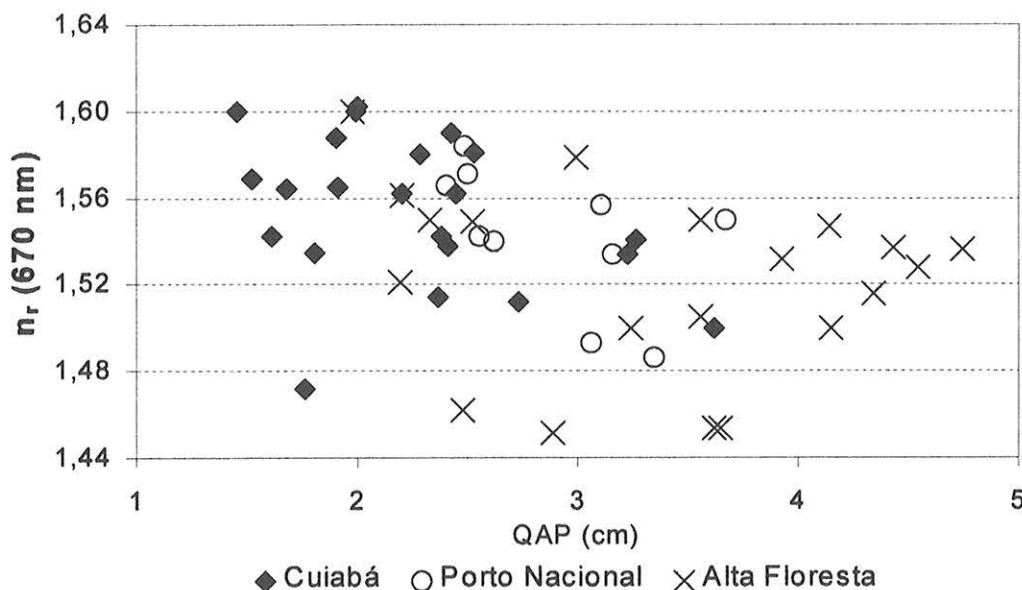


Figura 5.12 – Parte real do índice de refração determinado em 670 nm em função da quantidade vapor de água precipitável. Resultados obtidos para Cuiabá, MT, Porto Nacional (TO) e Alta Floresta (MT) durante a estação seca.

Na Figura 5.13 são apresentados graficamente os valores para a parte real do índice de refração obtidos em Wallops em função da quantidade de vapor de água precipitável. Verifica-se uma diminuição da parte real do índice de refração com o aumento da quantidade de vapor de água precipitável para todos os comprimentos de onda. Todos os valores para o coeficiente de ajuste foram superiores a 0,42, como pode ser observado na Figura 5.13. No caso do Suriname, por estar próximo à costa e dessa forma ser influenciado pela presença de partículas de aerossol de origem marinha esperava-se observar a influência da umidade relativa sobre o índice de refração. Entretanto, durante a realização do experimento e coleta dos dados analisados, há indícios da influência tanto de partículas de queima de biomassa, oriundas de Roraima e localidades vizinhas e de partículas de solo locais e de transporte a longa distância provenientes do deserto do Saara. Tanto as partículas de queima de biomassa quanto as de solo são hidrofóbicas ou pouco higroscópicas [Charlson *et al.*, 1984; Kotchenruther e Hobbs, 1998]. A baixa higroscopicidade das partículas de aerossol oriundas da queima de biomassa e de partículas de solo também ficou evidenciada neste trabalho. Observou-se apenas uma ligeira diminuição da parte real do índice de refração com o aumento da quantidade de vapor de água precipitável, como ilustrado na Figura 5.12.

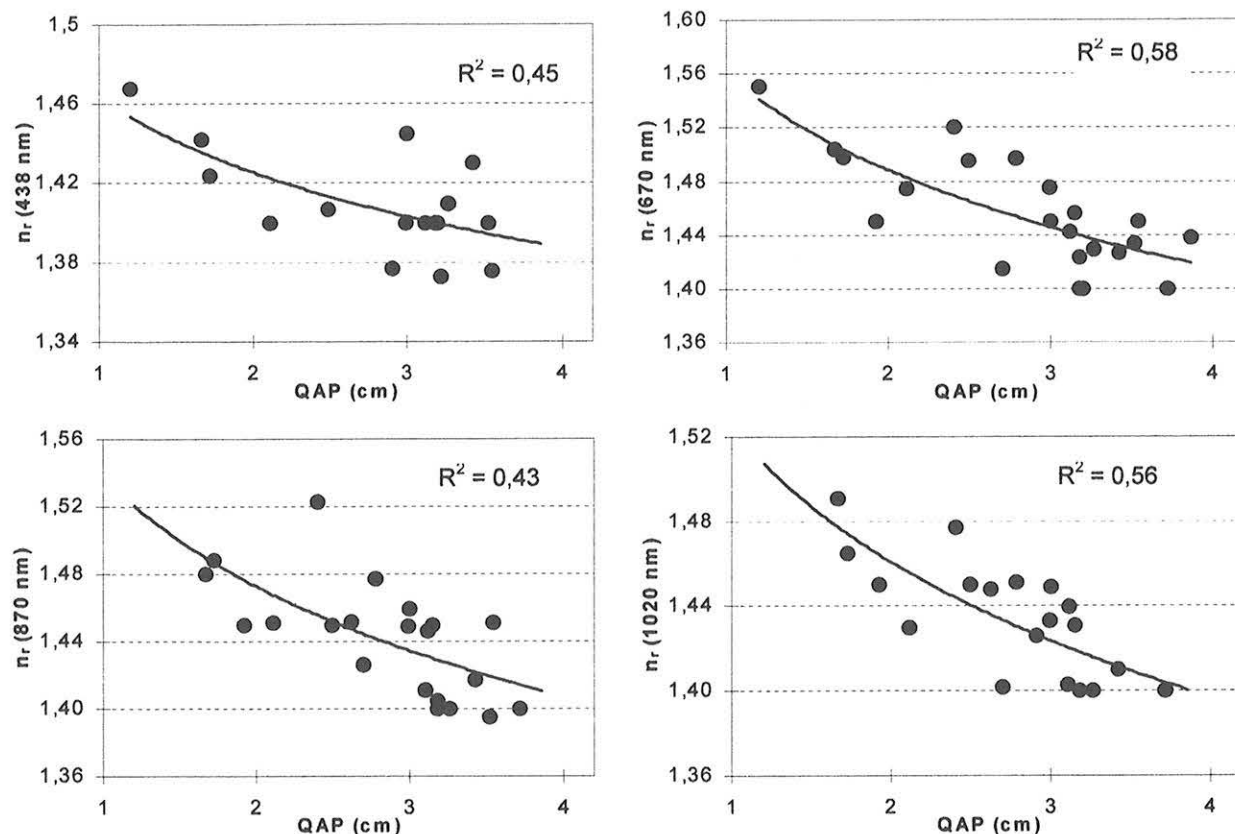


Figura 5.13 - Parte real do índice de refração espectral em função da quantidade de vapor de água precipitável para os quatro comprimentos de onda analisados. Resultados obtidos em Wallops, EUA durante o experimento TARFOX.

5.2. Parâmetros intrínsecos das partículas de aerossol atmosférico

Os parâmetros que caracterizam os diferentes tipos de partículas de aerossol, independentemente de sua quantidade na atmosfera são considerados intrínsecos, por dependerem apenas de sua natureza, *i.e.* dependem por exemplo de sua composição química, forma, tamanho, estrutura interna. O índice de refração representa um dos parâmetros intrínsecos. A partir das distribuições de tamanho determinadas em seção anterior, foram calculados o raio efetivo da moda fina (r_{ef} fino) e o raio efetivo total (r_{ef}). O raio efetivo da moda fina foi obtido calculando-se a integral apresentada na equação (2.62) considerando-se apenas as partículas de aerossol presentes na moda fina. Para o cálculo do raio efetivo total, integrou-se toda a distribuição de tamanho. Também foram determinados o albedo simples (ω_0) e o parâmetro de assimetria (g).

5.2.1. Parâmetro intrínsecos das partículas de aerossol durante a estação seca na Amazônia

Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados obtidos para as partículas de aerossol presentes na atmosfera da região amazônica durante a estação seca. A Tabela 5.6 apresenta os valores de $r_{ef\ fine}$, $r_{ef\ g}$ e ω_0 obtidos em Alta Floresta. Observa-se que o raio efetivo para a moda fina foi em média igual a $(0,105 \pm 0,008) \mu\text{m}$, enquanto que o raio efetivo médio total ficou em $(0,147 \pm 0,031) \mu\text{m}$. O raio efetivo da moda fina foi calculado para avaliar se o aumento do raio efetivo total foi devido ao crescimento das partículas como um todo por processos de transformação na atmosfera ou devido à diminuição da concentração de partículas da moda fina relativamente à moda grossa.

A Figura 5.14 ilustra a diminuição do raio efetivo total e do raio efetivo da moda fina em função do aumento da espessura óptica em 438 nm. O fato do raio efetivo total decrescer à medida que a espessura óptica aumenta indica que há um aumento da concentração de partículas da moda fina, relativamente à moda grossa. Por outro lado, valores de espessura óptica maiores indicam partículas mais jovens e por isso o raio efetivo da moda fina apresentou-se menor nesses casos. À medida que as partículas envelhecem, sofrem transformações na atmosfera tais como coagulação e condensação de gases, resultando em seu crescimento [Reid *et al.*, 1998]. Embora esse crescimento ocorra de forma mais significativa nas primeiras horas após a emissão, o processo de envelhecimento persiste enquanto as partículas permanecerem na atmosfera. Outro possível motivo para os valores mais altos dos raios efetivos para valores de espessura óptica mais baixos é a mistura entre os diferentes tipos de partículas de aerossol: oriundas da queima de biomassa, biogênicas naturais e poeira de ressuspensão de solo.

Tabela 5.6 – Valores para o raio efetivo considerando-se somente a moda fina (r_{ef} fino), o raio efetivo total (r_{ef}), parâmetro de assimetria (g) e albedo simples (ω_0) obtidos a partir da análise de medidas de radiância celeste coletadas em Alta Floresta.

Data	hora (UTC)	r_{ef} fino (μm)	r_{ef} (μm)	g				ω_0			
				438 nm	670 nm	870 nm	1020 nm	438 nm	670 nm	870 nm	1020 nm
26/Jul/93	12:52:45	0,114	0,167	0,635	0,600	*	*	0,942	0,842	*	*
27/Jul/93	18:52:25	0,110	0,206	0,606	0,592	*	*	0,974	0,866	*	*
01/Ago/93	19:27:06	0,107	0,172	0,612	0,567	0,532	*	0,929	0,856	0,855	*
03/Ago/93	10:54:29	0,107	0,165	*	0,598	0,604	0,612	*	0,844	0,818	0,766
31/Ago/93	12:46:59	0,130	0,220	0,642	0,577	0,539	0,526	0,951	0,958	0,922	0,902
03/Set/93	18:46:03	0,104	0,130	*	0,543	0,498	0,483	*	0,907	0,848	0,833
12/Set/93	12:42:57	0,113	0,164	*	0,557	0,526	*	*	0,927	0,877	*
17/Set/93	18:51:17	0,100	0,122	*	0,513	*	*	*	0,961	*	*
24/Ago/94	12:13:08	0,097	0,112	*	*	0,456	*	*	*	0,953	*
01/Set/94	18:47:01	0,096	0,109	*	0,494	0,432	0,407	*	1,000	0,926	0,851
07/Set/94	18:45:12	0,119	0,166	*	0,563	0,512	0,479	*	1,000	0,963	0,892
21/Set/94	11:42:40	0,103	0,137	*	0,524	*	*	*	0,984	*	*
22/Set/94	18:39:40	0,100	0,124	*	0,516	0,458	0,431	*	0,973	0,935	0,850
05/Out/94	19:36:05	0,109	0,183	*	*	0,508	0,509	*	*	0,842	0,791
05/Ago/95	19:28:28	0,115	0,177	0,620	0,566	0,529	0,508	0,898	0,939	0,937	0,840
07/Ago/95	19:28:39	0,098	0,119	*	0,482	*	*	*	0,951	*	*
09/Ago/95	11:25:43	0,097	0,116	*	0,495	0,447	0,385	*	0,961	0,925	0,853
10/Ago/95	12:12:19	0,101	0,145	0,603	0,504	*	*	0,949	0,924	*	*
21/Ago/95	19:33:06	0,099	0,129	*	0,494	0,442	0,427	*	0,958	0,919	0,889
21/Set/95	20:18:53	0,105	0,142	*	0,576	0,528	0,511	*	0,938	0,875	0,827
24/Set/95	20:18:45	0,100	0,131	*	0,524	0,468	0,445	*	0,925	0,869	0,812
24/Set/95	20:38:59	0,100	0,127	*	0,524	0,452	0,434	*	0,955	0,884	0,823
20/Out/95	20:17:16	0,098	0,116	*	0,507	0,457	0,438	*	1,000	0,974	0,891
média		0,105	0,147	0,620	0,539	0,493	0,471	0,940	0,937	0,901	0,844
desvio padrão		0,008	0,031	0,016	0,038	0,047	0,059	0,025	0,049	0,046	0,040

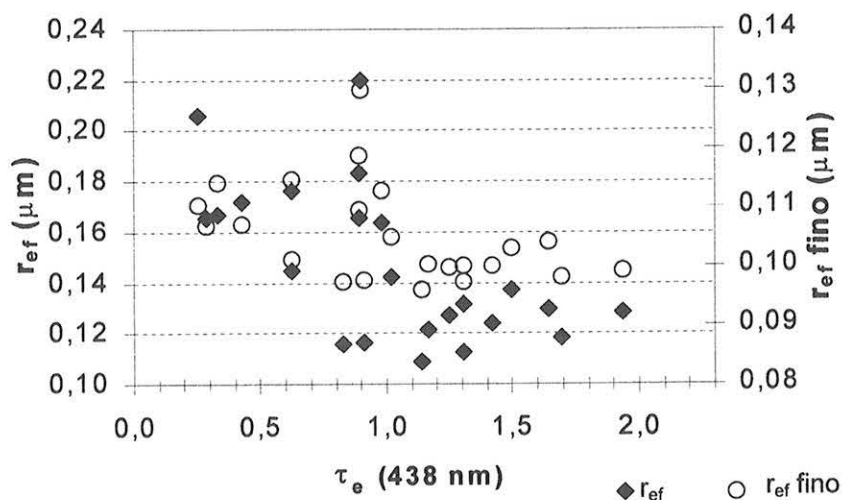


Figura 5.14 – Ilustração gráfica da diminuição do raio efetivo em função do aumento da espessura óptica das partículas de aerossol no canal de 438 nm. Resultados obtidos para Alta Floresta.

Os valores para o parâmetro de assimetria também apresentados na Tabela 5.6 variaram em média de 0,62 para o comprimento de onda de 438 nm a 0,47 para o canal de 1020 nm. Os valores para o albedo simples apresentaram-se maiores que os determinados anteriormente por outros autores, como foi resumido na Tabela 3.1. Observou-se também que o albedo simples apresentou um comportamento decrescente em função do comprimento de onda, conforme visualizado na Figura 5.15. Para fins de comparação, foram incluídos os resultados de Hobbs *et al.* [1997] obtidos em medidas *in situ* a bordo de aeronave durante o experimento SCAR-B. Foram sobrevoadas as regiões de Marabá, PA e Porto Velho, RO, regiões onde ocorre a queima de biomassa de floresta. É possível observar um decréscimo com o aumento do comprimento de onda. Entretanto, os valores obtidos pelos autores são significativamente menores do que os reportados neste trabalho, principalmente para comprimentos de onda maiores. Uma possível explicação para a discrepância é a extrapolação do valor do coeficiente de extinção medido em 550 nm para os demais comprimentos de onda. Outro fator é a limitação em 4 μm do diâmetro superior das partículas coletadas e analisadas pelos autores. A possibilidade de que a diferença observada esteja associada a variações na porcentagem de *black carbon*, responsável pelo efeito de absorção de radiação, com relação à quantidade total de material particulado também é viável, embora pouco provável. Os valores obtidos neste trabalho apresentaram pouca dispersão, avaliada pelos desvios padrão apresentados na Tabela 5.6, para uma variabilidade significativamente alta dos valores de espessura óptica (Tabela 5.3). O mesmo padrão foi observado para os resultados de Hobbs *et al.* [1997], como pode ser visualizado na Tabela 3.1. Os valores são similares somente quando considerados dois desvios padrão.

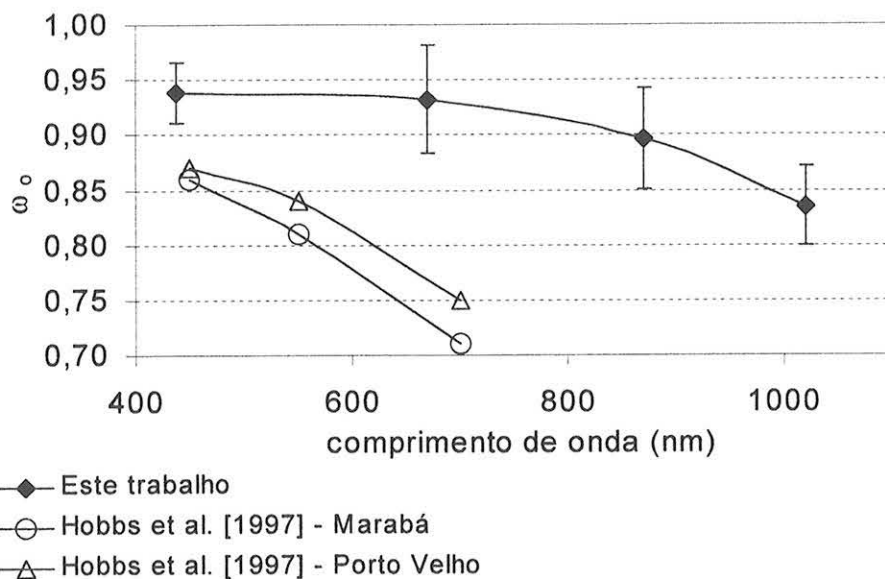


Figura 5.15 – Dependência espectral para o albedo simples médio observado em Alta Floresta. Foram incluídos também os resultados obtidos por Hobbs *et al.* [1997], obtidos na região de Marabá e Porto Velho em medidas *in situ* a bordo de aeronave.

As medidas de radiação difusa são mais sensíveis a não homogeneidades atmosféricas, à presença de nuvens e à posição do sol na atmosfera. A obtenção de parametrizações com grandezas obtidas em medidas diretas da atenuação da radiação solar é importante no estudo de processos de envelhecimento e transporte das partículas de aerossol na atmosfera. As informações dos parâmetros intensivos das partículas com maior resolução temporal auxiliam no estudo da sua evolução na atmosfera. Neste trabalho foi possível obter parametrizações para os raios efetivos total e da moda fina e os parâmetros de assimetria com os coeficientes de Ångström. As curvas resultantes das parametrizações são apresentadas no Apêndice F.

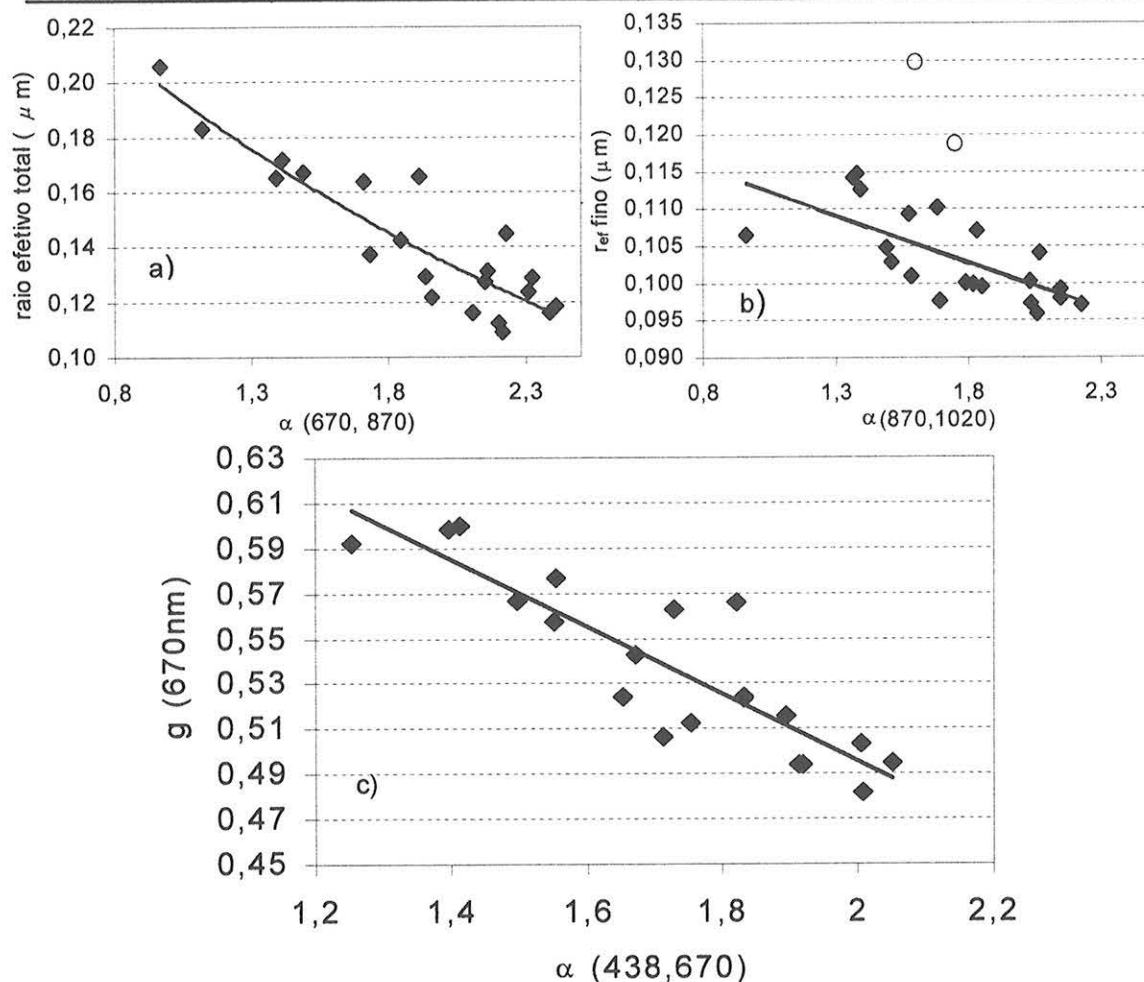


Figura 5.16 – Representação gráfica dos parâmetros intensivos das partículas de aerossol de queima de biomassa derivados para a região de Alta Floresta em função dos coeficientes de Ångström. a) raio efetivo total; b) raio efetivo para a moda fina. Os pontos representados por círculos vazios não foram considerados no ajuste; c) parâmetro de assimetria no comprimento de onda de 670 nm.

As curvas ajustadas entre os coeficientes de Ångström e o raio efetivo total, o raio efetivo para a moda fina e o parâmetro de assimetria em 670 nm podem ser visualizadas na Figura 5.16. Os dois pontos representados por círculos vazios não inclusos no ajuste do raio efetivo da moda fina (Figura 5.16b) correspondem a episódios em que a distribuição de tamanho da moda fina apresentou-se deslocada para a direita (vide Apêndice E, distribuições identificadas como 31081247, de 1993 e 07091845, de 1994). Não foi possível identificar o motivo para o deslocamento. Uma das possibilidades seria o processamento por nuvens. Preferiu-se utilizar o raio efetivo para avaliar variações no tamanho das partículas em substituição aos coeficientes de Ångström por apresentar significado físico melhor que os coeficientes de Ångström, possuindo a mesma dimensão que o raio da partícula de aerossol. Além disso, a utilização do raio efetivo facilita a comparação de parâmetros da distribuição de

tamanho obtida a partir de diferentes técnicas e princípios físicos, não necessariamente com base em medidas ópticas. Os parâmetros de assimetria por sua vez são importantes no cálculo da fração de espalhamento superior, grandeza utilizada na determinação da forçante radiativa direta das partículas de aerossol. Não foi possível parametrizar o albedo simples, por não se ter observado correlações significativas.

Os parâmetros intrínsecos das partículas de aerossol determinados em Cuiabá são apresentados na Tabela 5.7. Comparando-se com os resultados obtidos para Alta Floresta, verifica-se que os raios efetivos são em média maiores em Cuiabá. Há uma dispersão maior entre os raios efetivos e a espessura óptica das partículas de aerossol, em particular para valores de espessura óptica menores. Observa-se que há valores baixos para os raios efetivos mesmo quando a espessura óptica é baixa. A maior variabilidade observada pode estar relacionada com entradas de massas de ar de diferentes origens, como será visto no estudo de longo prazo das propriedades ópticas das partículas de aerossol.

Os valores médios do parâmetro de assimetria das partículas de aerossol apresentaram menor dependência espectral em Cuiabá do que em Alta Floresta. Observaram-se valores entre 0,61 a 0,52 para os comprimentos de onda de 438 e 1020 nm, respectivamente, apresentando decréscimo com o aumento do comprimento de onda. Os valores de albedo simples são menores em Cuiabá do que os observados em Alta Floresta. Note-se que os valores espectrais do albedo simples obtidos para as partículas de aerossol de queimada apresentaram desvios padrão relativamente pequenos. As medidas que geraram esses valores médios correspondiam a casos em que os valores de espessura óptica apresentaram-se baixos, da ordem de 0,3 em 438 nm, assim como a episódios em que os valores foram superiores à unidade nesse canal. Dessa forma, é evidenciada a característica intrínseca desse parâmetro, não dependendo da concentração de partículas na atmosfera.

Tabela 5.7 – Valores para o raio efetivo da moda fina (r_{ef} fino), raio efetivo total (r_{ef}), parâmetro de assimetria (g) e albedo simples (ω_0) espectrais obtidos a partir da análise de medidas de radiância celeste realizadas em Cuiabá

Data	hora (UTC)	r_{ef} fino (μm)	r_{ef} (μm)	g				ω_0			
				438 nm	670 nm	870 nm	1020 nm	438 nm	670 nm	870 nm	1020 nm
29/Jul/95	19:10:59	0,108	0,171	0,619	0,556	0,492	0,484	0,782	0,794	0,749	0,722
03/Ago/95	20:03:45	0,100	0,124	*	*	0,476	0,444	*	*	0,908	0,922
07/Ago/95	11:37:00	0,108	0,184	0,622	0,569	0,545	*	0,858	0,848	0,795	*
10/Ago/95	11:12:00	0,103	0,244	0,602	*	*	*	0,753	*	*	*
13/Ago/95	20:08:00	0,106	0,196	*	0,534	0,512	0,506	0,797	0,858	0,810	0,803
14/Ago/95	11:32:00	0,100	0,165	*	0,534	*	*	*	0,848	*	*
14/Ago/95	20:08:00	0,106	0,254	0,593	0,547	*	*	0,749	0,824	*	*
17/Ago/95	20:09:00	0,119	0,291	*	0,596	*	*	0,821	0,872	0,881	0,903
18/Ago/95	19:22:00	0,116	0,258	0,627	0,593	*	0,586	0,825	0,873	0,860	0,877
18/Ago/95	20:10:00	0,113	0,314	*	0,591	*	*	0,794	0,853	0,860	0,884
19/Ago/95	19:23:00	0,116	0,325	0,628	0,601	*	*	0,803	0,868	*	*
19/Ago/95	20:10:00	0,114	0,424	*	0,587	0,587	0,593	0,789	0,876	0,851	0,877
20/Ago/95	19:23:00	0,125	0,395	0,612	0,585	0,580	0,584	0,824	0,920	0,859	0,918
20/Ago/95	20:10:00	0,124	0,404	0,608	0,593	*	*	0,796	0,898	*	*
23/Ago/95	19:24:00	0,107	0,300	*	*	0,602	*	*	*	0,709	0,761
26/Ago/95	20:33:33	0,102	0,134	*	0,512	0,467	0,444	*	0,878	0,823	0,802
27/Ago/95	20:33:50	0,105	0,185	*	0,495	0,448	0,426	*	0,798	0,769	0,769
28/Ago/95	11:21:27	0,100	0,166	0,576	0,525	*	*	0,808	0,809	*	*
28/Ago/95	12:07:45	0,103	0,158	0,562	0,512	*	*	0,815	0,834	*	*
05/Set/95	12:00:10	0,120	0,413	*	0,590	*	*	*	0,879	*	*
14/Set/95	19:31:06	0,115	0,158	*	*	0,522	0,507	*	*	0,919	0,923
15/Set/95	11:50:44	0,115	0,170	*	*	0,555	0,537	*	*	0,960	0,961
16/Set/95	11:05:15	0,112	0,177	*	*	0,533	0,516	*	*	0,897	0,866
16/Set/95	20:15:59	0,115	0,206	*	0,569	0,530	0,526	*	0,891	0,895	0,906
17/Set/95	11:48:54	0,109	0,153	*	0,550	0,504	0,490	*	0,931	0,910	0,934
21/Set/95	20:16:30	0,133	0,243	*	0,614	0,591	0,582	*	0,889	0,891	0,926
média		0,111	0,239	0,605	0,563	0,530	0,516	0,801	0,862	0,852	0,868
desvio padrão		0,008	0,093	0,022	0,035	0,048	0,056	0,028	0,037	0,065	0,070

Os resultados do albedo simples são apresentados graficamente na Figura 5.17 em função do comprimento de onda. Foram incluídos na figura os resultados obtidos em trabalhos anteriores. Os resultados de Dubovik *et al.* [1998] são semelhantes devido à utilização de base de dados similar a deste trabalho, obtida com os radiômetros solares e celestes. A diferença se deve principalmente às metodologias adotadas nas análises. A metodologia de Dubovik e colaboradores foi baseada somente em um ajuste matemático da radiância difusa. Para a obtenção da distribuição de tamanho foram utilizadas as medidas referentes a todos os ângulos de espalhamento, ao invés dos primeiros 40° como utilizado neste trabalho. Os valores de radiância espalhada para cada comprimento de onda foram utilizados

independentemente entre si na obtenção da distribuição de tamanho e do albedo simples, o que significa que para cada comprimento de onda uma distribuição de tamanho diferente foi determinada. Neste trabalho, as medidas de radiância dos quatro comprimentos de onda foram utilizados simultaneamente, inserindo o vínculo de que a distribuição de tamanho não deve variar para comprimentos de onda distintos. Devido a esse vínculo, somente com a utilização do índice de refração correto foi possível obter resultados confiáveis para o albedo simples, como discutido no estudo de sensibilidade. Embora o comportamento espectral seja semelhante, a metodologia adotada por Dubovik *et al.* pode ser utilizada somente para a obtenção do albedo simples. A vantagem da metodologia adotada neste trabalho, embora exija um esforço maior na análise, resulta na obtenção simultânea de todos os parâmetros intrínsecos das partículas de aerossol atmosférico.

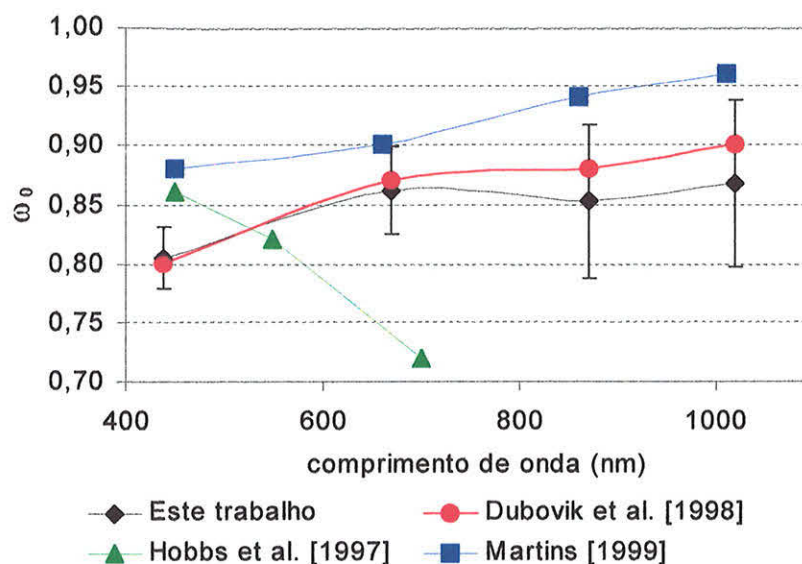


Figura 5.17 – Albedo simples em função do comprimento de onda. São apresentados graficamente os resultados obtidos neste trabalho, obtidos por Dubovik *et al.* [1998], Hobbs *et al.* [1997] e Martins [1999].

Os valores obtidos por Martins [1999] apresentam comportamento espectral semelhante aos resultados deste trabalho. A metodologia utilizada pelo autor é totalmente diferente à adotada neste trabalho. O autor se baseia em análise de imagens obtidas por sensoriamento remoto. Observa-se que os valores de Martins são sistematicamente maiores que os reportados neste trabalho. O autor analisou somente um caso, o que impossibilita uma comparação mais rigorosa entre os seus valores e os obtidos neste trabalho. Os resultados de Hobbs *et al.* [1997] são os que apresentam

maiores discrepâncias. Observa-se que o resultado obtido em 550 nm é o que mais se aproxima dos resultados deste trabalho. O coeficiente de extinção foi medido nesse comprimento de onda e considerado o mesmo nos demais. A comparação indica que essa extrapolação pode trazer resultados errôneos, evidenciando a importância da realização de medidas em vários comprimentos de onda distintos, para obter a dependência espectral dos parâmetros ópticos das partículas de aerossol atmosférico.

Os resultados dos parâmetros intrínsecos determinados a partir da análise de radiância difusa medida em Porto Nacional são apresentados na Tabela 5.8. O raio efetivo total médio foi intermediário aos valores médios obtidos em Cuiabá e Alta Floresta. Para a moda fina, o raio efetivo foi ligeiramente maior que o observado em Cuiabá, conforme apresentado na Tabela 5.8. Os valores médios para os parâmetros de assimetria foram de $0,57 \pm 0,02$, $0,53 \pm 0,03$ e $0,52 \pm 0,04$, respectivamente para os comprimentos de onda de 670 nm, 870 nm e 1020 nm. Esses valores são similares aos observados em Cuiabá, confirmando a semelhança das distribuições de tamanho das partículas de aerossol dessas localidades. Como observado na Figura 5.18, a baixa estatística de casos derivados em Porto Nacional não permite uma análise mais aprofundada da influência da espessura óptica do aerossol sobre os raios efetivos das partículas. É possível observar porém que para os casos em que a espessura óptica foi superior a um em 438 nm, os raios efetivos apresentaram os valores mais baixos.

Tabela 5.8 – Valores para o raio efetivo considerando-se somente a moda fina (r_{ef} fino), raio efetivo total (r_{ef}), parâmetro de assimetria (g) e albedo simples (ω_0) obtidos a partir da análise de dados de radiância celeste medidos em Porto Nacional.

Data	hora (UTC)	r_{ef} fino (μm)	r_{ef} (μm)	g			ω_0		
				670 nm	870 nm	1020 nm	670 nm	870 nm	1020 nm
22/Ago/95	19:46:35	0,111	0,214	0,562	*	*	1,000	0,908	0,751
25/Ago/95	19:47:05	0,108	0,188	0,547	0,513	*	0,989	0,960	0,818
28/Ago/95	11:29:48	0,125	0,199	0,562	0,517	0,488	0,980	0,913	0,825
28/Ago/95	19:47:27	0,108	0,192	0,553	0,522	*	0,951	0,910	*
10/Set/95	11:19:54	0,108	0,198	*	0,537	0,518	*	1,000	0,813
11/Set/95	11:19:08	0,128	0,253	0,585	0,548	0,539	0,977	0,938	0,765
11/Set/95	19:48:20	0,113	0,227	0,576	*	*	0,910	*	*
14/Set/95	11:16:50	0,119	0,283	0,609	0,597	0,595	0,961	0,931	0,825
15/Set/95	11:15:49	0,111	0,228	0,565	0,538	0,533	0,888	0,855	0,732
16/Set/95	11:15:03	0,104	0,136	*	0,491	0,474	0,935	0,901	0,823
16/Set/95	19:48:06	0,104	0,141	0,528	0,493	0,477	0,933	0,884	0,830
média		0,113	0,205	0,565	0,528	0,518	0,952	0,920	0,798
desvio padrão		0,008	0,044	0,023	0,032	0,043	0,036	0,040	0,038

Os valores médios para o albedo simples apresentaram um decréscimo mais acentuado com o aumento do comprimento de onda do que nas outras localidades estudadas como pode ser visualizado na Figura 5.19. Embora tenham sido observadas similaridades entre os valores espectrais do índice de refração e dos parâmetros intrínsecos que descrevem o tamanho das partículas para Cuiabá e Porto Nacional, os valores do albedo simples apresentaram-se distintos. Somente para o comprimento de onda de 870 nm os valores apresentam-se dentro de um desvio padrão. Quando a Tabela 5.7 é analisada caso a caso, é possível observar que há casos em que se verifica um decréscimo dos valores de albedo simples com o aumento do comprimento de onda, também em Cuiabá. Comparando-se com os valores médios obtidos em Alta Floresta, os resultados apresentam-se dentro de um desvio padrão.

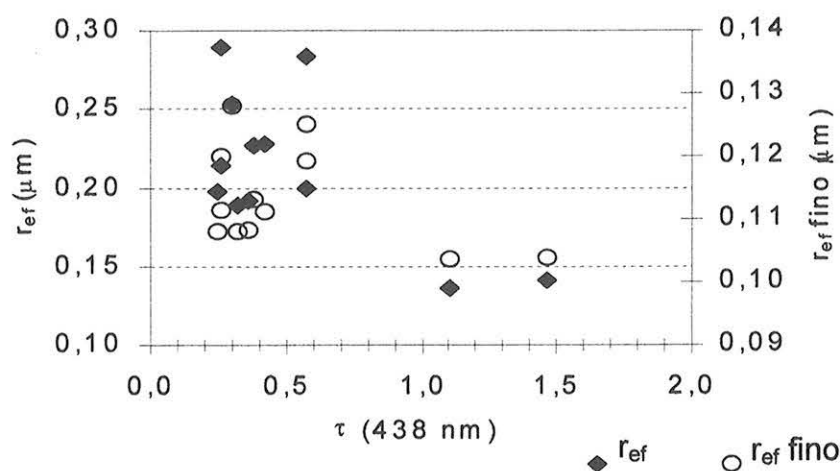


Figura 5.18 – Raio efetivo total (r_{ef}) e raio efetivo da moda fina ($r_{ef\ fine}$) em função da espessura óptica das partículas de aerossol em 438 nm. Resultados obtidos para Porto Nacional.

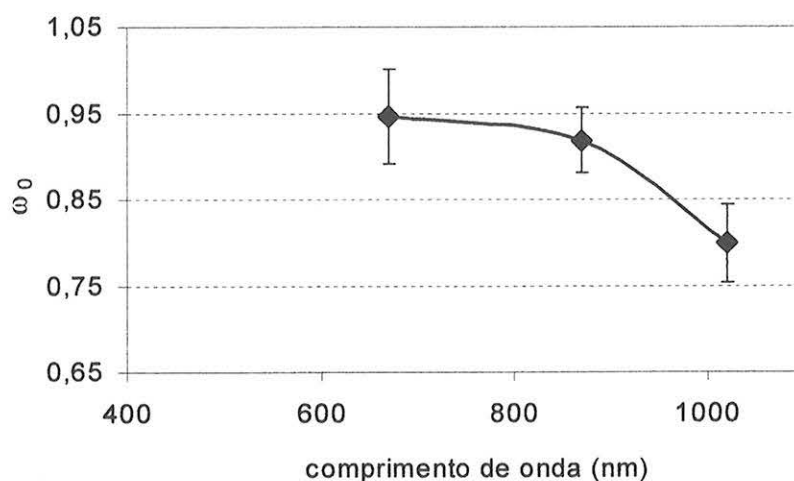


Figura 5.19 – Albedo simples em função do comprimento de onda derivados a partir de análise de medidas de radiação difusa a partir de radiômetros solares e celestes em Porto Nacional.

5.2.2. Parâmetros intrínsecos das partículas de aerossol durante a estação úmida no Suriname

As partículas de aerossol observadas no Suriname são maiores que as observadas na região do Brasil Central durante a estação seca. A Tabela 5.9 apresenta os resultados dos parâmetros intrínsecos das partículas de aerossol observados no Suriname. Os valores dos raios efetivos e dos parâmetros de assimetria apresentam-se maiores no Suriname do que nas outras localidades estudadas. Os valores para o parâmetro de assimetria foram em média superiores a 0,69 nos quatro comprimentos de onda estudados. De acordo com Gillette *et al.*, [1993] foram observados valores para o parâmetro de assimetria de partículas de poeira do deserto do Saara de aproximadamente 0,78 e 0,75 para os comprimentos de onda de 480 nm e 550 nm, respectivamente. Avaliando-se a dependência dos raios efetivos com relação à espessura óptica das partículas de aerossol, observa-se na Figura 5.20 que o raio efetivo total cresce com o aumento da espessura óptica em 1020 nm. Somente um ponto, correspondente ao dia 27 de março, apresentou comportamento distinto.

Tabela 5.9 – Valores para o raio efetivo considerando-se somente a moda fina (r_{ef} fino), raio efetivo total (r_{ef}), parâmetro de assimetria (g) e albedo simples (ω_0) obtidos a partir da análise de medidas de radiância celeste realizadas no Suriname:

Data	hora (UTC)	r_{ef} fino (mm)	r_{ef} (μ m)	g				ω_0			
				438 nm	670 nm	870 nm	1020 nm	438 nm	670 nm	870 nm	1020 nm
07/Mar/98	11:14:14	0,240	1,218	*	0,728	*	*	*	1,000	*	1,000
07/Mar/98	20:49:06	0,231	0,998	0,740	0,694	*	*	0,935	1,000	*	1,000
09/Mar/98	11:13:25	0,152	0,977	*	0,713	*	*	*	0,978	*	0,996
14/Mar/98	11:11:04	0,436	1,494	*	0,750	0,737	0,731	*	1,000	1,000	1,000
16/Mar/98	10:49:59	1,060	1,481	*	0,714	*	*	*	1,000	*	1,000
22/Mar/98	10:48:34	0,115	0,441	*	0,675	*	*	*	1,000	*	*
25/Mar/98	11:48:23	0,224	1,084	*	0,698	0,690	0,688	*	0,919	0,985	1,000
27/Mar/98	20:24:32	0,170	0,337	*	0,634	0,596	*	*	0,967	1,000	*
06/Abr/98	20:22:57	0,410	1,564	*	0,686	0,728	*	*	0,971	1,000	1,000
média		0,338	1,066	0,740	0,699	0,688	0,710	0,935	0,982	0,996	0,999
desvio padrão		0,292	0,442	-	0,033	0,064	0,030	-	0,027	0,007	0,001

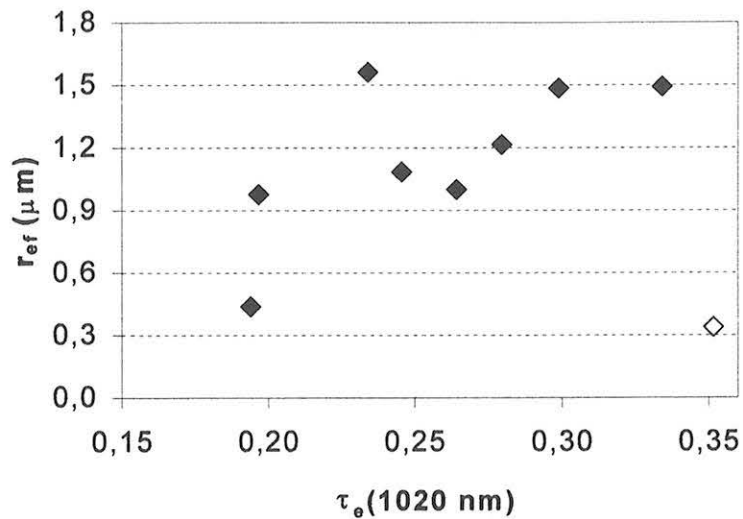


Figura 5.20 – Dependência entre o raio efetivo total e a espessura óptica das partículas de aerossol em 1020 nm.

Os valores para o albedo simples foram os maiores observados neste estudo. Como em Cuiabá o albedo simples apresentou valores mais altos para comprimentos de onda maiores. Comparando-se com resultados obtidos por outros autores, Martins [1999] apresentou um valor médio para o albedo simples de 0,92 para o comprimento de onda de 550 nm em medidas realizadas na superfície durante o experimento LBA-CLAIRE em Balbina. Esse valor representa uma média resultante da contribuição de diferentes tipos de partículas de aerossol em suspensão na atmosfera durante a realização do experimento (partículas de aerossol de origem biogênica, de ressuspensão de solo, transportadas de outras localidades por circulações de grande escala, contribuição de queima de biomassa). Para partículas de poeira do deserto do Saara, Gillette *et al.*, [1993] apresentaram valores para o albedo simples de 0,71 e 0,75, respectivamente para os comprimentos de onda de 480 nm e 550 nm, indicando que as partículas provenientes do deserto do Saara contribuem significativamente para a absorção de radiação solar no visível.

5.2.3. Parâmetros intrínsecos de partículas de aerossol de origem urbana

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos para os parâmetros intrínsecos das partículas de aerossol determinados a partir de medidas de radiância difusa realizadas em Wallops, EUA. A Tabela 5.10 apresenta os resultados obtidos para o raio efetivo da moda fina, raio efetivo total, parâmetros de assimetria e albedo simples espectrais. Em média, o raio efetivo para a moda fina apresentou-se maior que

os observados em Cuiabá, Porto Nacional e Alta Floresta, como também pôde ser verificado na Figura 5.1 em que a distribuição de tamanho para a moda fina obtida em Wallops apresentou-se deslocada para a direita comparativamente às distribuições médias das localidades citadas. Esse resultado se refletiu também nos parâmetros de assimetria, que em média foram maiores que os obtidos na região do Brasil Central durante a estação seca.

Tabela 5.10 – Valores para o raio efetivo considerando-se somente a moda fina (r_{ef} fino), raio efetivo total (r_{ef}), parâmetro de assimetria (g) e albedo simples (ω_0) obtidos a partir da análise de medidas de radiância celeste realizadas em Wallops durante o experimento TARFOX:

Data	hora (UTC)	r_{ef} fino (μm)	r_{ef} (μm)	g				ω_0			
				438 nm	670 nm	870 nm	1020 nm	438 nm	670 nm	870 nm	1020 nm
04/06/96	21:36:10	0,121	0,185	*	0,583	0,550	0,558	*	0,903	0,818	0,780
04/06/96	22:30:22	0,128	0,194	0,678	0,583	0,574	0,562	0,906	0,884	0,830	0,776
05/06/96	12:27:21	0,175	0,263	0,715	0,635	0,566	0,535	0,940	0,919	0,852	0,814
06/06/96	21:37:50	0,127	0,221	0,638	0,576	*	*	0,868	0,870	*	*
07/06/96	22:32:36	0,123	0,189	*	0,583	0,553	0,548	*	0,896	0,803	0,757
08/06/96	21:38:45	0,145	0,297	0,691	0,665	0,661	*	0,813	0,821	0,768	*
09/06/96	12:27:10	0,155	0,515	*	0,690	*	*	*	0,879	*	*
11/06/96	22:34:20	0,138	0,305	0,712	0,662	0,680	*	0,777	0,725	0,607	*
12/06/96	12:27:10	0,112	0,150	0,682	0,582	0,541	0,524	0,934	0,910	0,821	0,775
13/06/96	21:40:43	0,176	0,193	0,730	0,643	*	*	0,931	0,917	*	*
15/06/96	12:27:25	0,130	0,160	0,715	0,636	0,575	0,542	0,942	0,929	0,820	0,798
15/06/96	21:41:21	0,120	0,153	*	0,588	0,537	0,512	*	0,915	0,825	0,805
16/06/96	12:27:30	0,115	0,136	0,664	0,588	0,562	0,533	1,000	0,996	0,871	0,842
21/06/96	12:28:17	0,240	0,271	*	0,707	0,648	0,605	*	0,949	0,902	0,885
23/06/96	21:43:20	0,106	0,184	0,637	0,566	0,564	0,567	0,785	0,754	*	*
26/06/96	21:43:49	0,114	0,178	0,650	0,582	0,548	0,545	0,810	0,797	0,650	0,625
27/06/96	21:43:54	0,117	0,171	0,682	0,603	0,567	0,550	0,830	0,820	0,701	0,686
29/06/96	21:44:00	0,290	0,387	0,767	0,743	0,709	0,682	0,911	0,928	0,888	0,857
29/06/96	22:38:26	0,282	0,407	*	*	0,711	0,691	*	*	0,910	0,903
04/07/96	11:11:36	0,123	0,218	*	0,608	0,572	0,558	*	0,819	0,714	0,627
04/07/96	12:32:20	0,121	0,189	0,656	0,597	0,564	0,552	0,815	0,755	0,635	0,602
06/07/96	21:43:49	0,142	0,176	0,702	*	*	*	0,920	*	*	*
06/07/96	22:38:06	0,132	0,159	*	0,622	0,566	0,532	*	0,895	0,852	0,823
06/07/96	23:04:27	0,134	0,164	0,696	*	*	0,517	0,920	*	*	0,848
26/07/96	22:29:04	0,116	0,134	*	0,612	0,547	0,540	*	0,865	0,848	0,768
05/08/96	22:21:31	0,140	0,150	*	*	0,539	0,495	*	*	0,876	0,822
média		0,147	0,221	0,688	0,621	0,587	0,557	0,881	0,870	0,799	0,779
desvio padrão		0,049	0,094	0,035	0,047	0,057	0,050	0,067	0,069	0,091	0,087

Em Wallops, devido à alta higroscopicidade das partículas de aerossol, os raios efetivos se mostraram sensíveis a variações na quantidade de vapor de água precipitável, como pode ser visualizado na Figura 5.21. A dificuldade em se aplicar um modelo de crescimento para as partículas e do decréscimo de seu índice de

refração se deve em primeiro lugar ao fato da não utilização da umidade relativa na análise. Outro fator importante é o efeito de histerese. A umidade relativa para a qual a partícula higroscópica deliçuesce é geralmente maior do que a umidade relativa de recristalização. Esse fenômeno é denominado histerese e ocorre devido à supersaturação da solução [Steele *et al.*, 1984]. Em medidas integradas na coluna vertical torna-se difícil determinar fenômenos localizados. O simples fato de as partículas sofrerem movimentos na vertical pode resultar em variações devido ao acúmulo ou perda de água, dependendo do perfil vertical da umidade relativa. Dessa forma não foi possível determinar se as partículas em cada caso analisado sofriam crescimento devido ao aumento da umidade relativa ou se perdiam água devido à diminuição da umidade relativa.

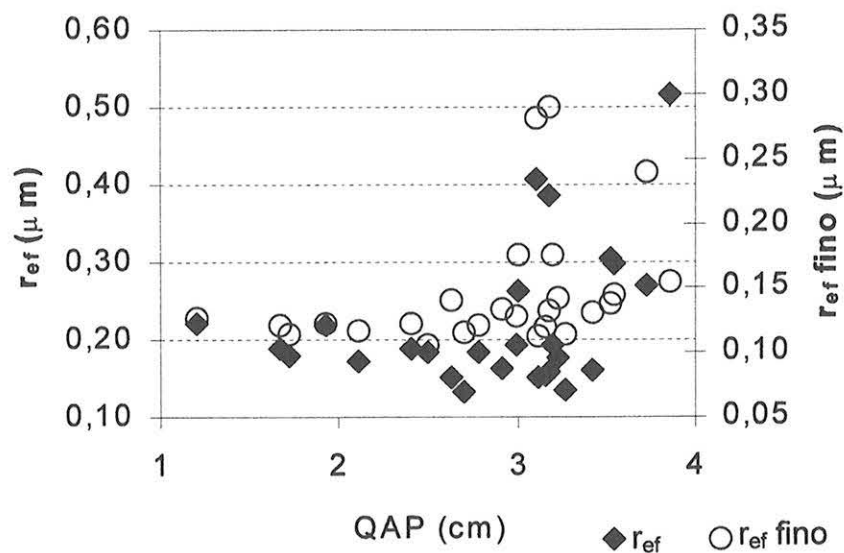


Figura 5.21 – Raio efetivo total e raio efetivo para a moda fina em função da quantidade de vapor de água precipitável.

Os valores médios do albedo simples apresentaram um decréscimo com o aumento do comprimento de onda, de acordo com a Figura 5.22 e apresentaram-se em média inferiores aos observados em Alta Floresta, indicando a maior contribuição de partículas absorventes de radiação em Wallops do que em Alta Floresta para a extinção da radiação solar. Foram incluídos na Figura 5.22, valores espectrais para o albedo simples calculados por Hignett *et al.* [1999] para duas umidades relativas diferentes: a 80% de umidade relativa e considerando as partículas secas. Os autores utilizaram um modelo de mistura interna uniforme constituída por 5% de *black carbon*, 50% de sulfato de amônio e 45% de carbono orgânico com densidades de

1,55 g cm⁻³, 1,77 g cm⁻³ e 1,70 g cm⁻³, respectivamente. As funções para descrever o crescimento das partículas com a umidade relativa foram baseadas em medidas experimentais de distribuições de tamanho obtidas a bordo de aeronave durante o experimento TARFOX, em perfis verticais sobre a ilha de Wallops.

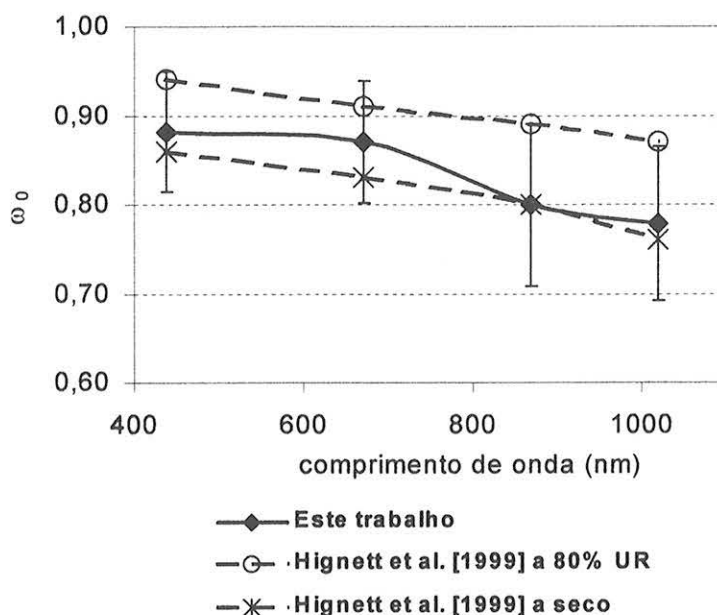


Figura 5.22 – Valores médios do albedo simples em função do comprimento de onda. É possível observar um decréscimo do albedo simples com o aumento do comprimento de onda. Foram incluídos também resultados de Hignett *et al.* [1999] obtidos a partir de um modelo de mistura interna homogênea.

Os resultados deste trabalho se apresentam mais próximos dos valores obtidos pelos autores para partículas secas. Durante o período de realização do experimento TARFOX a umidade relativa na camada limite variou aproximadamente entre 50% e 80%, como pode ser verificado na Figura 5.10, o que não justifica a tendência observada. A diferença observada pode ser resultante da adoção de diferentes tipos de mistura. Neste trabalho adotou-se o modelo de mistura externa entre as partículas absorvedoras de radiação e as que apresentam apenas a propriedade de espalhamento de radiação. Hignett e colaboradores adotaram o modelo de mistura interna uniforme, em que os diferentes compostos químicos encontram-se distribuídos homogeneamente dentro de cada partícula, independentemente do seu tamanho. Os autores reconhecem no artigo que o modelo de mistura interna pode introduzir erros significativos para elevadas concentrações de partículas maiores que 1 μm , sugerindo que o modelo de mistura externa pudesse ser mais adequado. As distribuições de tamanho obtidas neste trabalho indicam a presença de uma moda grossa (Figura 5.1), o que aumenta a

confiabilidade na hipótese da mistura externa utilizada neste trabalho. É importante ressaltar entretanto que os resultados para o albedo simples obtidos em ambos os trabalhos são similares, apesar das distintas hipóteses consideradas.

5.2.3.1. Análise conjunta das propriedades ópticas das partículas de aerossol urbano com trajetórias de massas de ar

Trajетórias retroativas de massas de ar foram calculadas a partir da ilha de Wallops (37°56'N, 75°28'O) para avaliar a sua possível influência nas propriedades ópticas das partículas de aerossol. As trajetórias foram calculadas retroativamente com 72 horas de integração temporal, em três níveis distintos de altitude: 500 m, 1500 m e 3000 m. Foi utilizado o algoritmo HYSPLIT (*Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model*) disponível na Internet sob o endereço: <http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>. A Figura 5.23 ilustra alguns exemplos dos resultados dos cálculos das trajetórias em 500 m. Medidas de propriedades de partículas de aerossol durante o experimento TARFOX indicam que as partículas de aerossol encontram-se geralmente confinadas em camadas de até 2000 m de altitude, podendo em alguns casos, serem aprisionadas em uma camada cujo topo se encontra a 300 m de altitude da superfície [Hignett *et al.*, 1999, Russell *et al.*, 1999b]. Por esse motivo, adotou-se o nível de 500 m para classificar a origem das massas de ar nas análises que se seguem. Os detalhes sobre o algoritmo utilizado (resolução de grade, arquivos das bases de dados utilizadas) são apresentados no Apêndice G deste trabalho. A partir da análise de trajetórias de massas de ar, foi possível distinguir padrões dos parâmetros extensivos e intensivos das partículas de aerossol em função da quantidade de vapor de água precipitável. A Figura 5.24 apresenta os gráficos para a espessura óptica de aerossol em 438 nm, o raio efetivo total, o raio efetivo da moda fina, o albedo simples em 670 nm e a parte real do índice de refração em 670 nm, em função da quantidade de vapor de água precipitável e de acordo com a origem das massas de ar.

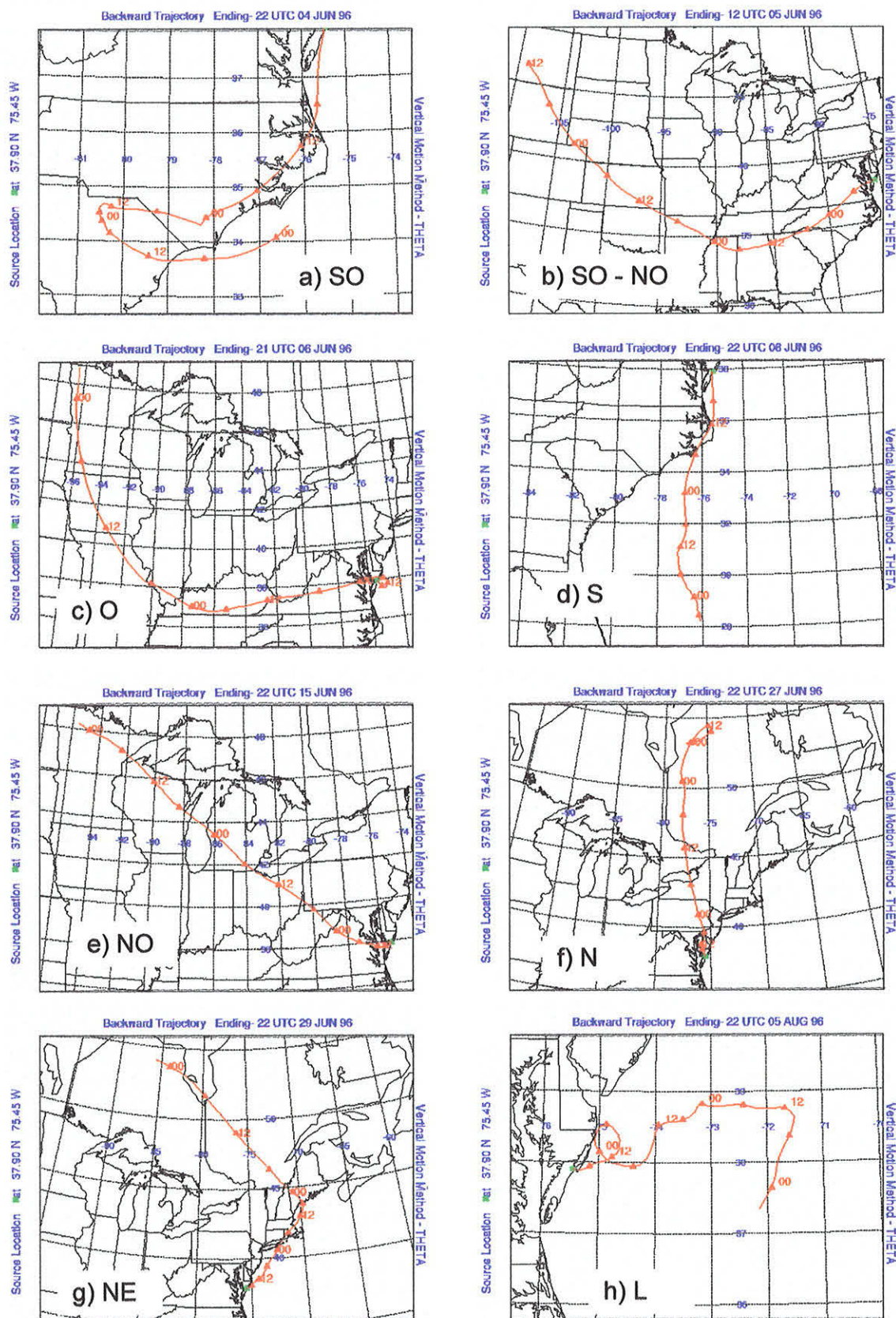


Figura 5.23 – Ilustração das trajetórias de massas de ar provenientes de distintas direções: a) SO, b) SO-NO, c) O, d) S, e) NO, f) N, g) NE, h) L (maiores informações ao longo do texto e no Apêndice G).

Observa-se na Figura 5.24a que as massas de ar provenientes de oeste apresentaram valores variáveis para a espessura óptica das partículas de aerossol, que por sua vez apresentou significativa correlação com a quantidade de vapor de água precipitável. Essas massas de ar apresentavam partículas de aerossol higroscópicas. Note-se em particular o significativo aumento do raio efetivo para a moda fina na Figura 5.24d.

As massas de ar provenientes do sul apresentaram-se relativamente limpas, visto que a espessura óptica em 438 nm nos três episódios em que as massas de ar foram provenientes dessa direção ficou em torno de 0,2 mesmo para valores altos da quantidade de água precipitável (Figura 5.24a). As partículas de aerossol provenientes dessa região apresentaram pouco crescimento para a moda de acumulação com o aumento da quantidade de vapor de água precipitável. Houve entretanto um significativo aumento do raio efetivo total em função da quantidade de vapor de água precipitável (Figura 5.24b). Foi possível observar também uma redução da parte real do índice de refração. A variação do albedo simples das partículas de aerossol, por outro lado, não apresentou correlação com a variação da quantidade de vapor de água precipitável.

Para as massas de ar provenientes de regiões a noroeste de Wallops observou-se um aumento da espessura óptica, do albedo simples e redução da parte real do índice de refração com o aumento da quantidade de vapor de água precipitável. Não há entretanto variações significativas nos raios efetivos. As massas de ar provenientes de nordeste apresentaram partículas com os maiores valores para o raio efetivo da moda fina. A baixa estatística não permitiu a análise das massas de ar provenientes do norte e leste.

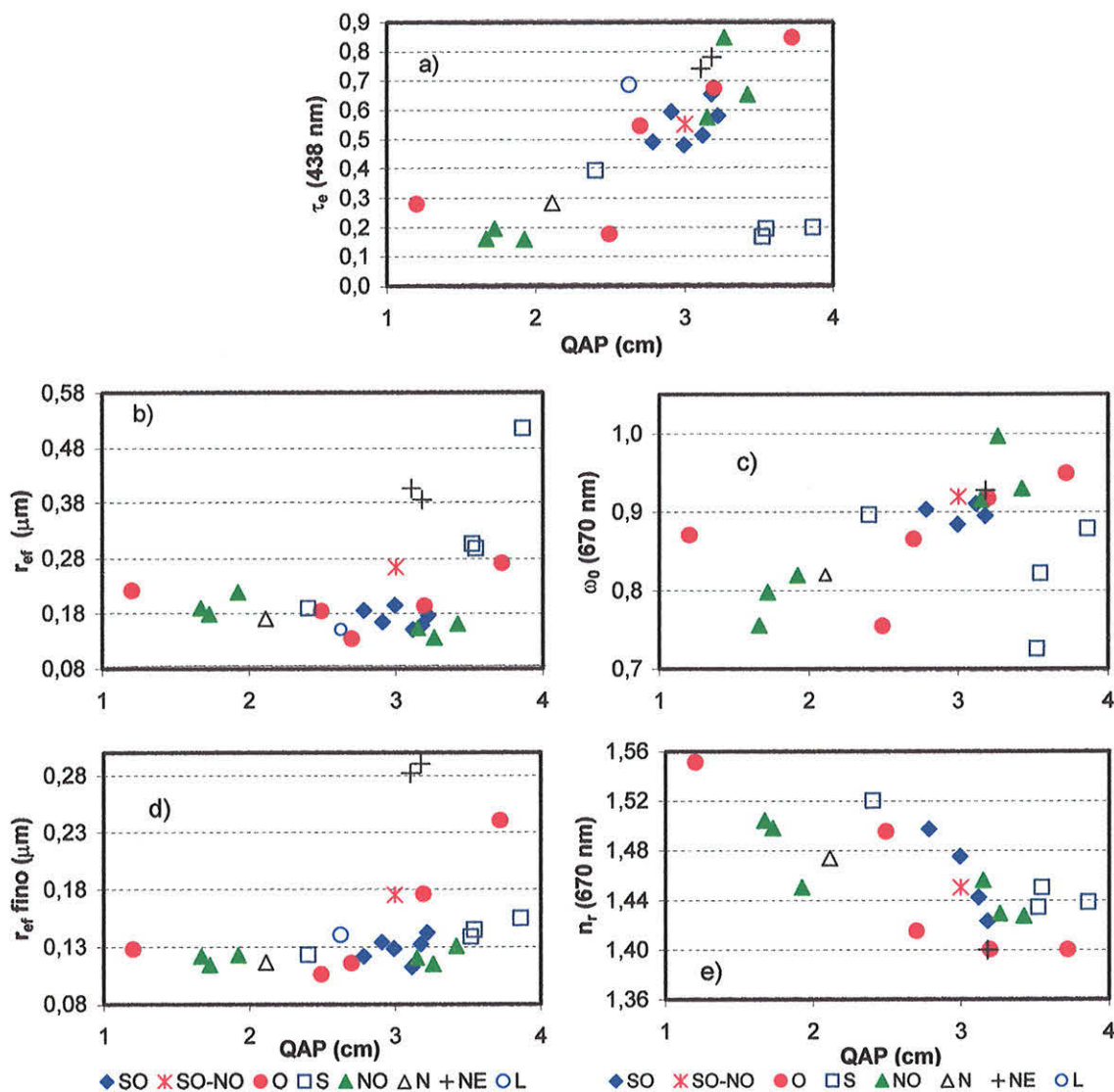


Figura 5.24 – Variação de parâmetros extensivos e intensivos das partículas de aerossol em função da quantidade de vapor de água precipitável e de acordo com a origem das massas de ar. a) espessura óptica em 438 nm; b) raio efetivo total; c) albedo simples em 670 nm ; d) raio efetivo da moda fina; e) parte real do índice de refração em 670 nm. SO – identifica as massas de ar oriundas de sudoeste, SO-NO – indica que as massas de ar eram oriundas de sudoeste nas proximidades de Wallops e anteriormente foram originárias de noroeste, O – massas de ar provenientes de oeste, S – massas de ar oriundas de regiões ao sul de Wallops, NO – de noroeste, N – de norte, NE – de nordeste e L – de leste.

Na próxima seção são apresentados os estudos em escala temporal das propriedades ópticas das partículas de aerossol na Amazônia durante os anos de 1993 a 1995, detalhando-se a análise durante a realização do experimento SCAR-B e no Suriname durante o experimento LBA-CLAIRE.

5.3. Estudo das propriedades ópticas e físicas das partículas de aerossol na Amazônia em diferentes escalas temporais

Um estudo da evolução dos parâmetros que caracterizam as partículas de aerossóis na atmosfera ao longo do tempo é essencial, visto a sua distribuição geográfica não homogênea e seu curto tempo de residência na atmosfera. A avaliação também se faz importante para estabelecer variações das propriedades ópticas das partículas de aerossol em diferentes épocas, com o objetivo de determinar a validade da utilização de parametrizações ou de modelos que descrevam essas propriedades. Neste tópico são apresentados os resultados da análise sob o ponto de vista de variabilidade interanual, sazonal e diurna da espessura óptica e raio efetivo das partículas de aerossol e da quantidade de vapor de água precipitável observados na região Amazônica. No caso da variabilidade diurna, o estudo focalizou somente a época de queimadas, mais especificamente aplicando-se a análise às propriedades ópticas das partículas de aerossol observadas em Cuiabá durante o experimento SCAR-B.

5.3.1. Propriedades ópticas das partículas de aerossol durante a estação seca

Durante o SCAR-B uma zona de alta pressão prevalecia sobre as regiões do Brasil Central e sul da Bacia Amazônica [Nobre *et al*, 1998]. Essa zona de alta pressão dificultava a dispersão dos produtos gerados pela queima de biomassa. Em particular, houve um aumento significativo da concentração das partículas de aerossol produzindo altos valores de espessura óptica em várias localidades na região da Amazônia, monitorada com o auxílio dos radiômetros solares/celestes. A Figura 5.25 ilustra séries temporais de espessura óptica de aerossóis em 670 nm, quantidade de vapor de água precipitável e coeficiente de Ångström calculado nos canais de 438 nm e 670 nm. São apresentados os resultados para a estação seca de 1995, que abrange o período de realização do experimento SCAR-B. Para fins de comparação foram incluídos os dados coletados em Rondônia, que compreende as bases de dados de Ariquemes, Jaru, Ji Paraná, Mina Potosi, e Represa Samuel; Alta Floresta, MT; Cuiabá, MT e Porto Nacional, TO.

Em termos de valores de espessura óptica das partículas de aerossol, observa-se que as regiões de Rondônia e Alta Floresta apresentam os maiores valores. Em Rondônia os picos ocorreram em meados de setembro, apresentando alguns episódios por dia com valores acima de 2,0 no canal de 670 nm em vários dias (Figura 5.25a). Alta Floresta também apresentou alta carga de partículas de aerossol a partir do início de agosto, permanecendo com altos valores de espessura óptica até meados de setembro. Cuiabá e Porto Nacional apresentaram valores de espessura óptica comparativamente menores, especialmente em Porto Nacional, onde a espessura óptica apresentou aumento significativo somente após o dia 9 de setembro. Para ilustrar o quão limpa se apresentava a atmosfera de Porto Nacional durante o mês de agosto, valores abaixo de 0,1 de espessura óptica no canal de 670 nm foram observados em aproximadamente 49% dos casos no período de 12 a 27 de agosto. Comparativamente, em Alta Floresta, os episódios em que a espessura óptica no mesmo canal superou 1,0 corresponderam a 40% dos casos considerando o período de 19 de agosto a 8 de outubro de 1995. Em Rondônia, valores de espessura óptica para o mesmo comprimento de onda maiores que 1,0 foram observados em 66% dos casos analisados no mesmo período considerado para Alta Floresta.

Para a quantidade de vapor de água precipitável medida na coluna atmosférica, novamente as regiões de Rondônia e Alta Floresta apresentaram os maiores valores (Figura 5.25b). Para essas localidades, o auge da estação seca ocorre até o final de agosto, quando há o aumento da quantidade de vapor de água precipitável. Cuiabá e Porto Nacional apresentam atmosfera mais seca por um período maior de tempo, havendo um aumento dos valores a partir da primeira ou segunda semana de setembro. Em média os valores em Rondônia e Alta Floresta passam de 2,6 cm a 4,2 cm. Em Cuiabá há um aumento de um valor médio aproximado de 2,1 cm para um valor médio de 3,5 cm. A maior umidade observada nas regiões de Rondônia e Alta Floresta é justificada pela cobertura vegetal de floresta tropical, que dificulta a evaporação da água da superfície. Em Cuiabá e Porto Nacional há o favorecimento da evaporação da água da superfície devido à cobertura vegetal de cerrado. Além disso, a forte subsidência das massas de ar durante o período na região causa a redução da umidade e da nebulosidade [Nobre *et al.*, 1998, Longo, 1999].

No auge do período de queimadas o coeficiente de Ångström, calculado nos comprimentos de onda de 438 e 670 nm, variou entre 1,25 e 2,25 indicando a presença de partículas da moda fina nas quatro regiões estudadas (Figura 5.25c). Para ilustrar a ordem de grandeza do tamanho das partículas, nos casos analisados em Cuiabá e Alta Floresta na seção anterior, os valores do coeficiente de Ångström calculados nesses comprimentos de onda variaram de 1,25 a 2,10, resultando em valores para o raio efetivo da moda fina da ordem de 0,096 μm a aproximadamente 0,133 μm .

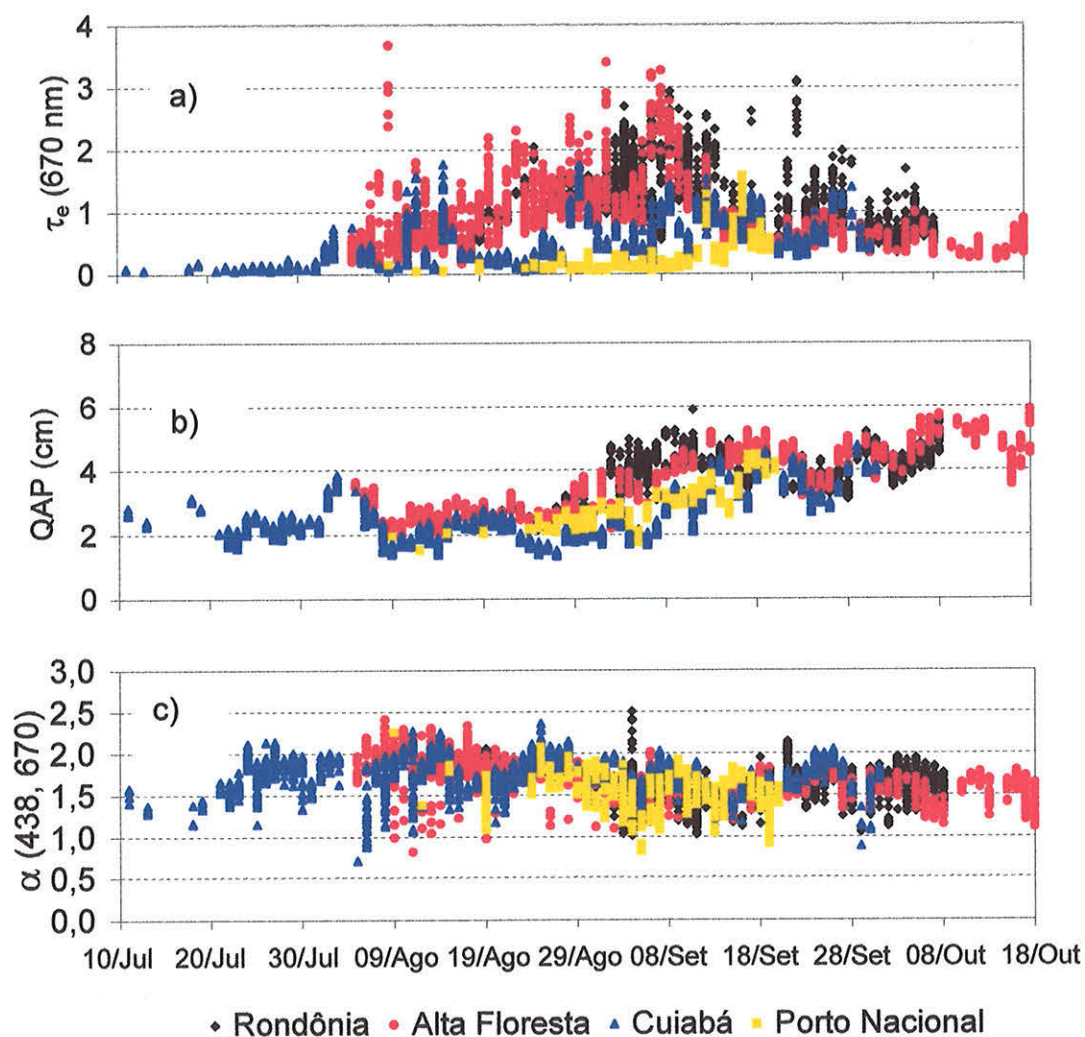


Figura 5.25 – Séries temporais de a) espessura óptica de aerossol em 670 nm, b) quantidade de vapor de água precipitável integrada na coluna e c) coeficiente de Ångström calculado para os comprimentos de onda de 438 e 670 nm obtidas durante a estação seca de 1995, ano de realização do experimento SCAR-B. São apresentados resultados para Rondônia, Alta Floresta, MT, Cuiabá, MT e Porto Nacional, TO.

O acúmulo de poluição nas regiões de Rondônia e Alta Floresta é explicado pelo padrão de circulação de ar da região. De acordo com Longo [1999], os ventos de leste, dominantes em níveis baixos transportavam os gases e as partículas de aerossol em direção à Cordilheira dos Andes. Devido à intensa subsidência, esses poluentes permaneciam confinados em níveis de altitude abaixo da inversão térmica por vários dias, apresentando um efeito cumulativo. A Figura 5.26 apresenta uma distribuição geográfica da posição das parcelas de ar até seis dias antes de atingir as regiões identificadas em cada quadro. Para a determinação da estatística de parcelas de massas de ar, foram calculadas trajetórias retroativas considerando seis dias de integração a partir de cada área inicial identificada. Esse procedimento foi realizado para cada dia do experimento SCAR-B por Karla Maria Longo utilizando o modelo regional RAMS (*Regional Atmospheric Modeling System*).

As trajetórias foram calculadas supondo que as parcelas de ar encontravam-se inicialmente a uma altitude média correspondente ao nível de pressão de 700 hPa (aproximadamente 3 km de altitude). Essa altitude correspondia aproximadamente à altitude de uma camada de inversão observada durante todo o período do experimento. Para a determinação geográfica da posição das parcelas de ar, foram armazenadas as posições das parcelas de ar a cada uma hora de integração, contabilizando-se o número de vezes que um dado ponto de grade acomodou uma parcela de ar. Considerou-se uma resolução horizontal de $1^\circ \times 1^\circ$, e na vertical a estatística foi integrada em toda a coluna [Longo, 1999].

A Figura 5.26a ilustra a distribuição das parcelas de ar que atingiram Porto Velho durante a realização do experimento SCAR-B. A Figura 5.26b identifica a região de Alta Floresta. Na Figura 5.26c é apresentada a distribuição das massas de ar que atingiram Porto Nacional e a Figura 5.26d identifica as regiões de Cuiabá e Brasília. A estatística também permite avaliar o tempo de permanência da parcela sobre cada ponto de grade. É possível observar que as massas de ar que atingem as regiões de Porto Velho e Alta Floresta são predominantemente de leste, originando-se em importantes áreas de ocorrência de queimadas, de acordo com a Figura 3.2 apresentada no capítulo 3. Em Porto Nacional, há uma influência de massas de ar limpas de origem marinha devido à proximidade da costa. A região de Cuiabá, por estar localizada ao sul do arco de maior ocorrência de queimadas, é privilegiada pela

circulação das massas de ar provenientes de leste. Quando a circulação é predominantemente de leste essa região é também atingida pelas massas de ar limpas provenientes do Atlântico que causam uma diluição dos produtos da queima de biomassa na atmosfera, reduzindo as concentrações de gases e material particulado. Entretanto, quando as massas de ar são oriundas de regiões localizadas ao norte e nordeste, há a importação de poluentes gerados pela queima de biomassa.

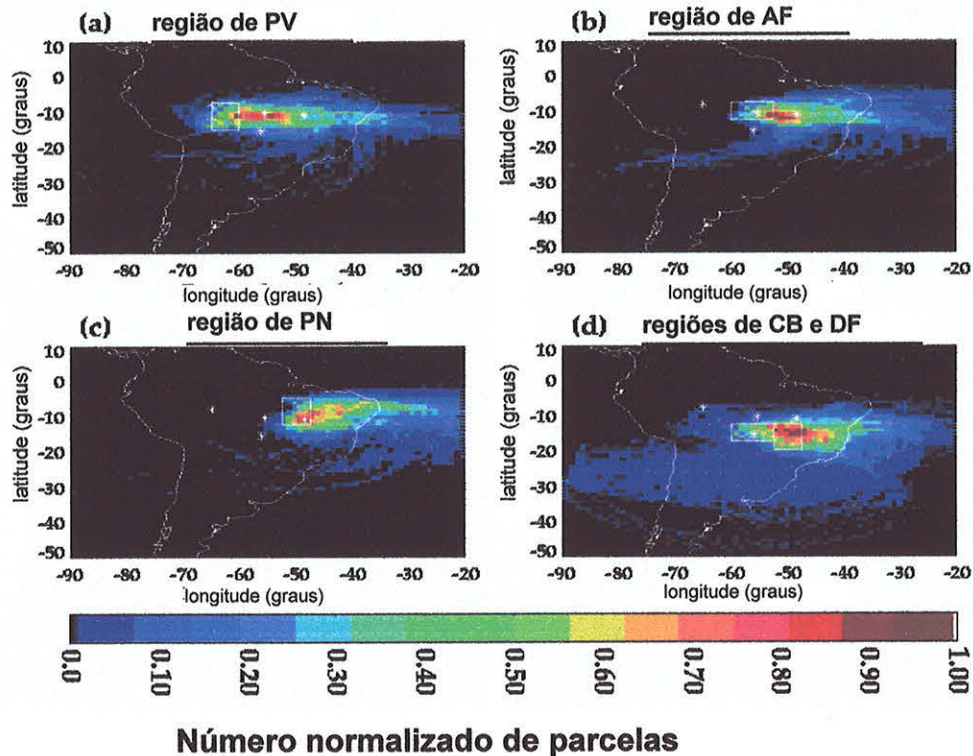


Figura 5.26 – Distribuição das posições das parcelas de ar calculadas ao longo de trajetórias retroativas com seis dias de integração. Os cálculos das trajetórias foram iniciados considerando parcelas de ar no nível de 700 hPa, sobre cada uma das regiões identificadas. A partir da estatística de trajetórias é possível identificar as principais regiões de origem das massas de ar que atingem as localidades consideradas. Cedida por Karla Maria Longo.

5.3.1.1. Variabilidade das propriedades ópticas das partículas de aerossol em função da origem das massas de ar – Um estudo de caso aplicado a medidas realizadas em Cuiabá

A variabilidade das propriedades ópticas das partículas de aerossol em menor escala temporal é avaliada em conjunto com a análise de trajetórias de parcelas de ar. Esse estudo de caso foi aplicado para os resultados obtidos em Cuiabá durante o experimento SCAR-B. Cálculos de trajetórias retroativas foram efetuadas para alguns dias no período de 229 a 254 (em data juliana, o que corresponde ao período de 16 de

agosto a 10 de setembro) por Karla Maria Longo. Analisando-se os valores médios diários das propriedades ópticas das partículas de aerossol para esse período, foram identificados 5 grupos. As séries temporais para os valores médios diários da espessura óptica das partículas de aerossol em 670 nm, raio efetivo da moda fina, raio efetivo total e quantidade de vapor de água precipitável são apresentadas na Figura 5.27.

As trajetórias retroativas são apresentadas na Figura 5.28. Os quatro grupos analisados são apresentados nas figuras e são identificados por G1, G2, G3 e G4. As barras verticais em vermelho foram introduzidas para facilitar a visualização dos períodos.

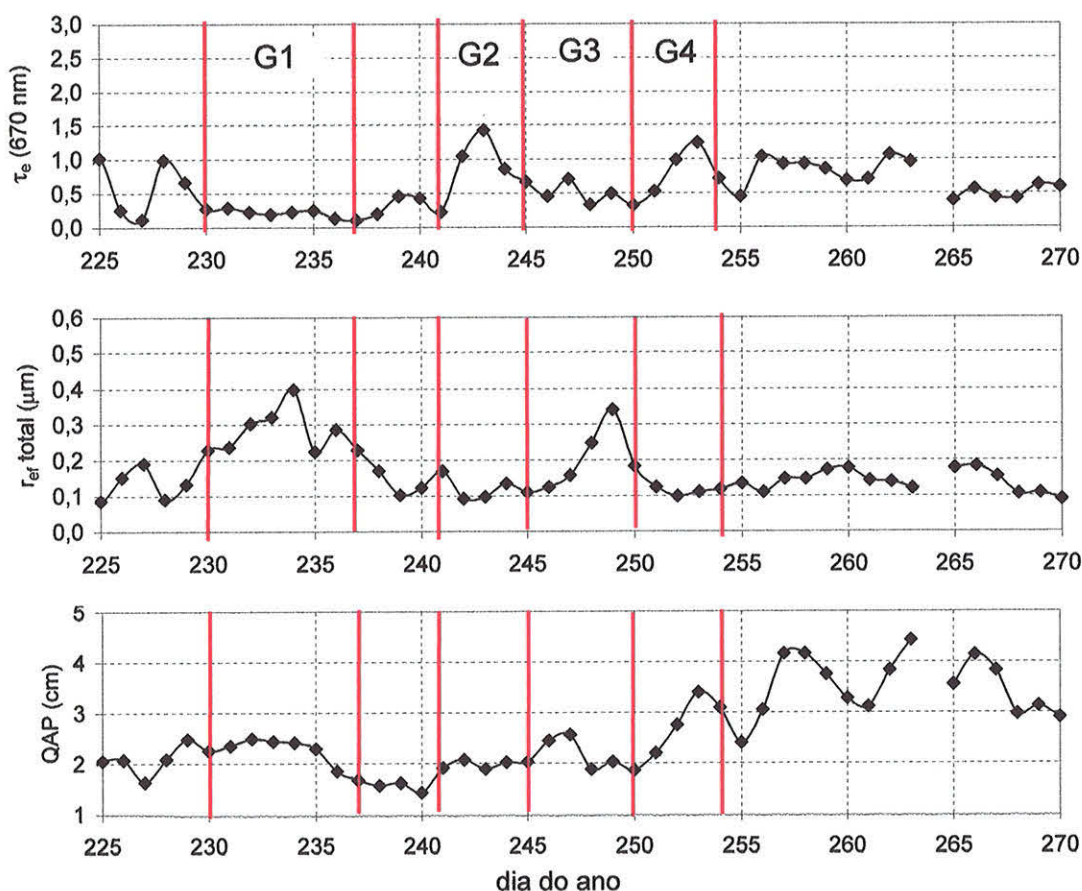


Figura 5.27 – Séries temporais das médias diárias para a espessura óptica das partículas de aerossol em 670 nm, raio efetivo da moda fina, raio efetivo total e quantidade de vapor de água precipitável obtidas em Cuiabá durante o experimento SCAR-B.

Os períodos G1 e G3 foram caracterizados por baixos valores de espessura óptica, apresentando valores entre 0,2 e 0,6. O raio efetivo total apresentou comportamento ascendente em ambos os períodos. A quantidade de vapor de água

precipitável apresentou-se praticamente constante no período G1, apresentando uma diminuição no final dos períodos. Durante esses períodos, as parcelas de massas de ar eram oriundas de leste, com influência de massas de ar oceânicas que são extremamente limpas, causando a diluição dos poluentes na região de Cuiabá e reduzindo a espessura óptica. O efeito da diluição é observado majoritariamente no raio efetivo total, possivelmente devido à diminuição da concentração de partículas de aerossol da moda fina. As massas de ar de origem marinha são ricas em sais solúveis que em geral são compreendidas na fração grossa do material particulado. Além disso, ao atravessar o continente em direção à Cuiabá, as massas de ar podem ter sofrido enriquecimento em poeira de ressuspensão do solo.

O período identificado por G2 (dias 241 a 246) apresentou um aumento gradativo da espessura óptica de aerossol. Neste caso, o raio efetivo total e a quantidade de vapor de água precipitável apresentaram pouca variabilidade. As análises de trajetórias Figura 5.28 mostram que as parcelas de ar foram originárias de nordeste. A partir da Figura 3.2 observa-se que essa região se localiza ao longo do arco onde foram detectados os maiores números de focos de queimada durante a estação seca de 1995.

Finalmente, no período G4 o padrão geral das propriedades ópticas das partículas de aerossol apresentou similaridades com relação ao período G2, com o aumento da espessura óptica. Durante o período G4, as massas de ar apresentaram maior estagnação com recirculação sobre o continente. Dois a três dias antes de atingir Cuiabá as massas de ar atravessavam a região ao norte, novamente com contribuição de queima de biomassa. O aumento da quantidade de vapor de água precipitável foi também atribuído às massas de ar oriundas do norte, que são mais úmidas. É importante ressaltar que este estudo foi apenas qualitativo, visto que foram analisadas trajetórias de massas de ar iniciadas em apenas um nível de pressão (700 mb).

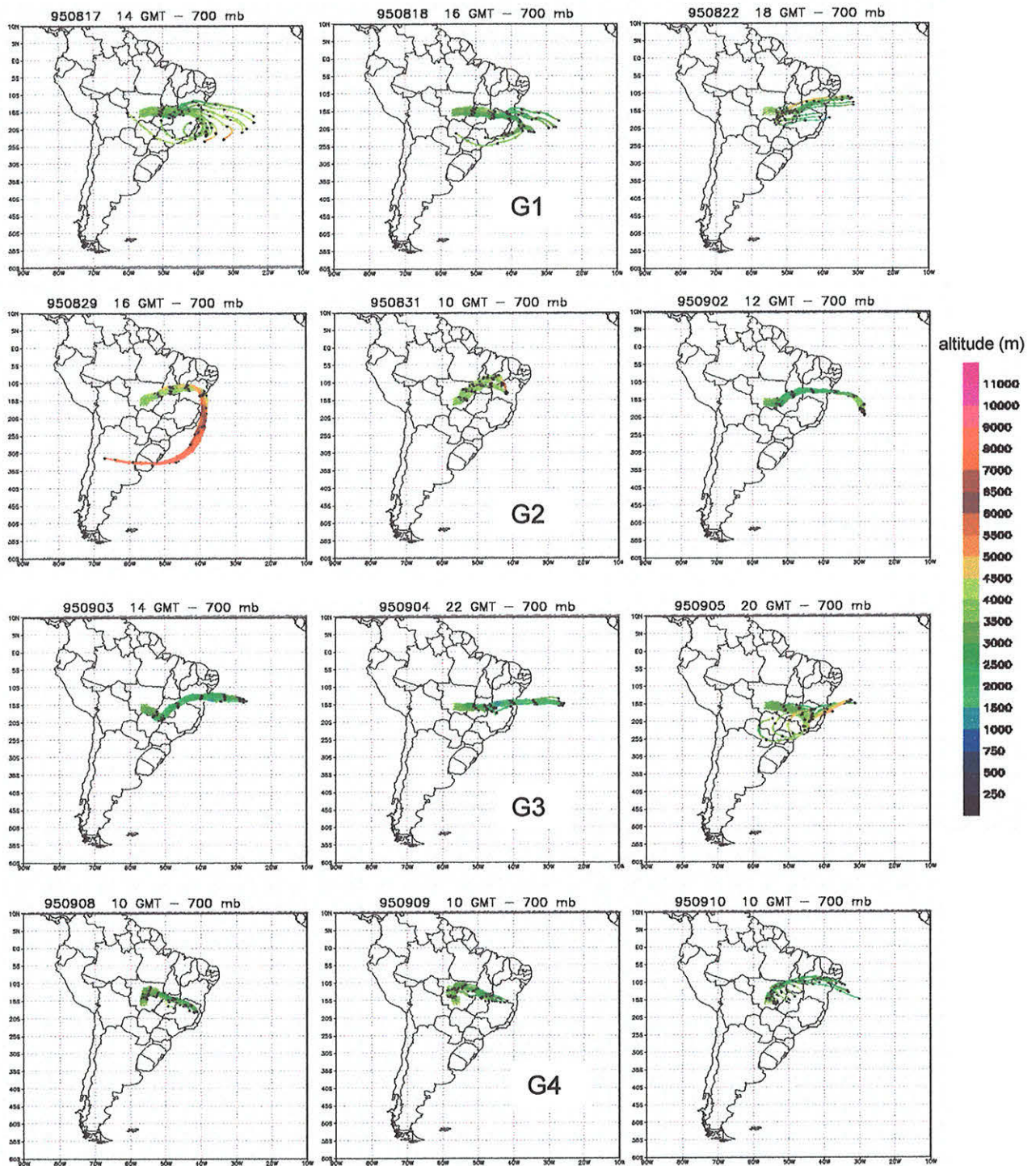


Figura 5.28 – Trajetórias retroativas calculadas considerando-se seis dias de integração a partir de Cuiabá. As datas e horários para os quais os cálculos foram iniciados são apresentados em cada quadro. O horário corresponde ao horário universal ou do Meridiano de Greenwich (GMT). O conjunto de três quadros na horizontal caracteriza um período de acordo com os padrões de circulação atmosférica. Os períodos foram identificados como G1: massas de ar provenientes de leste, G2: de nordeste apresentando estagnação, G3: de leste e G4: de norte com recirculação sobre o continente e forte estagnação. A legenda de cores indica a altitude média de transporte das parcelas de ar.

A avaliação da variabilidade interanual das propriedades ópticas das partículas de aerossol durante a estação seca foi realizada a partir de análise de dados coletados durante os anos de 1993 a 1995 em Alta Floresta e Cuiabá. Essas regiões apresentaram padrões distintos em termos de propriedades ópticas das partículas de aerossol, da quantidade de vapor de água precipitável e principalmente de circulação atmosférica durante a estação seca de 1995. Além disso, essas regiões apresentam características diferentes do ponto de vista do tipo de vegetação predominante. A região de Alta Floresta é atingida principalmente por emissões de partículas de aerossol devidas à queima de vegetação de floresta e a região de Cuiabá sofre a influência das emissões de queima de biomassa de cerrado com contribuições de emissões de queima de biomassa de floresta, de acordo com a influência da circulação das massas de ar. A Figura 5.29 apresenta as séries temporais obtidas para Alta Floresta para a espessura óptica das partículas de aerossol em 670 nm, a quantidade de vapor de água precipitável, o raio efetivo total e o raio efetivo para a moda fina. A Figura 5.30 apresenta séries temporais dos mesmos parâmetros obtidos para a região de Cuiabá.

Um estudo similar foi realizado por Holben *et al.* [1996a, 1996b] analisando as propriedades ópticas das partículas de aerossol coletadas na região do Brasil Central e Bacia Amazônica nos anos de 1993 e 1994. Os autores investigaram detalhadamente as propriedades ópticas das partículas de aerossol durante a estação seca, caracterizando suas diferenças espacial e temporalmente. Neste trabalho, o estudo de longo prazo foi realizado de modo a complementar a análise realizada por Holben e colaboradores incluindo as medidas experimentais realizadas em 1995.

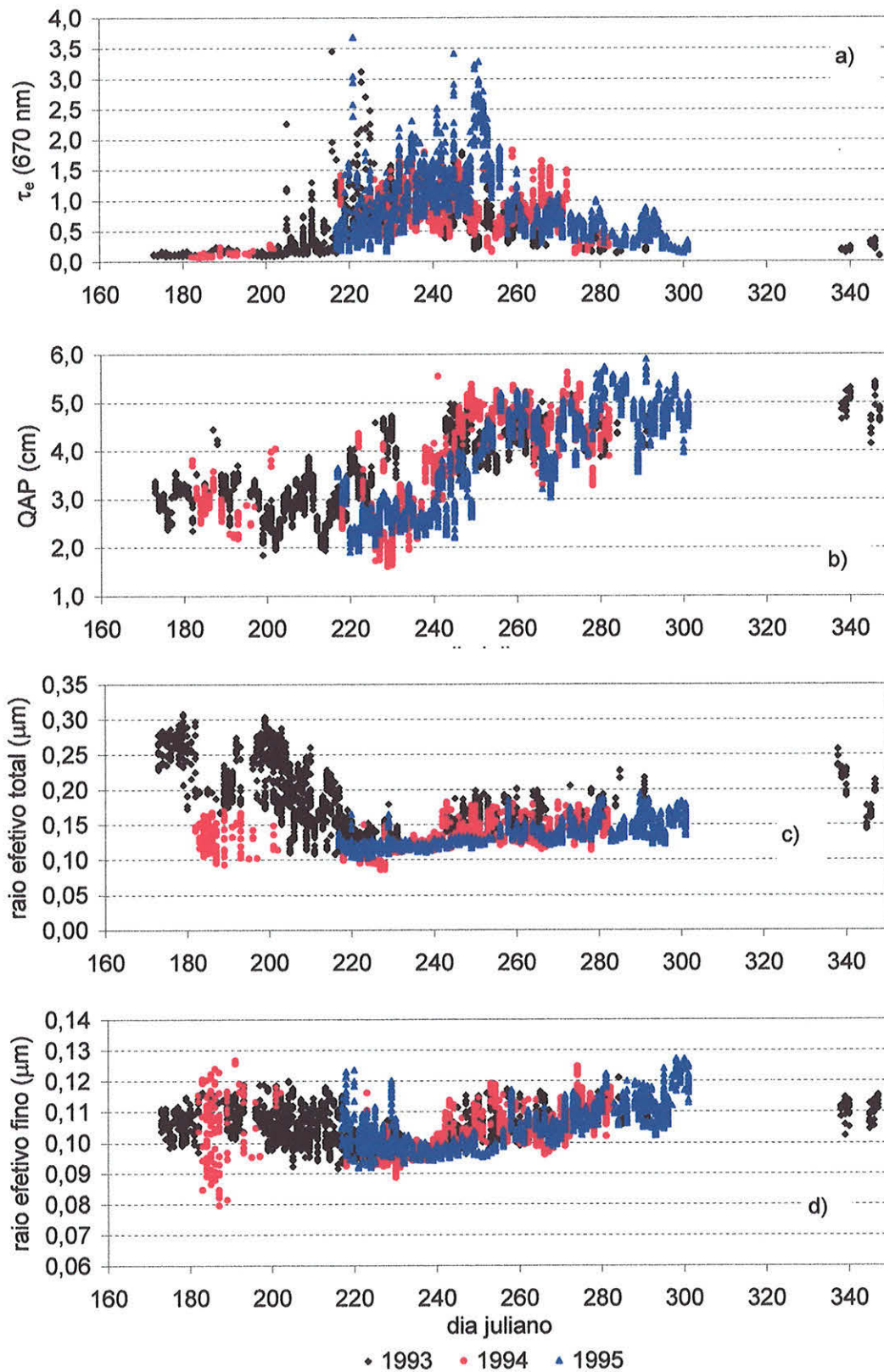


Figura 5.29 – Séries temporais para a espessura óptica de aerossol em 670 nm, quantidade de vapor de água precipitável e raios efetivo total e da moda fina para os anos de 1993, 1994 e 1995 obtidos em Alta Floresta, MT.

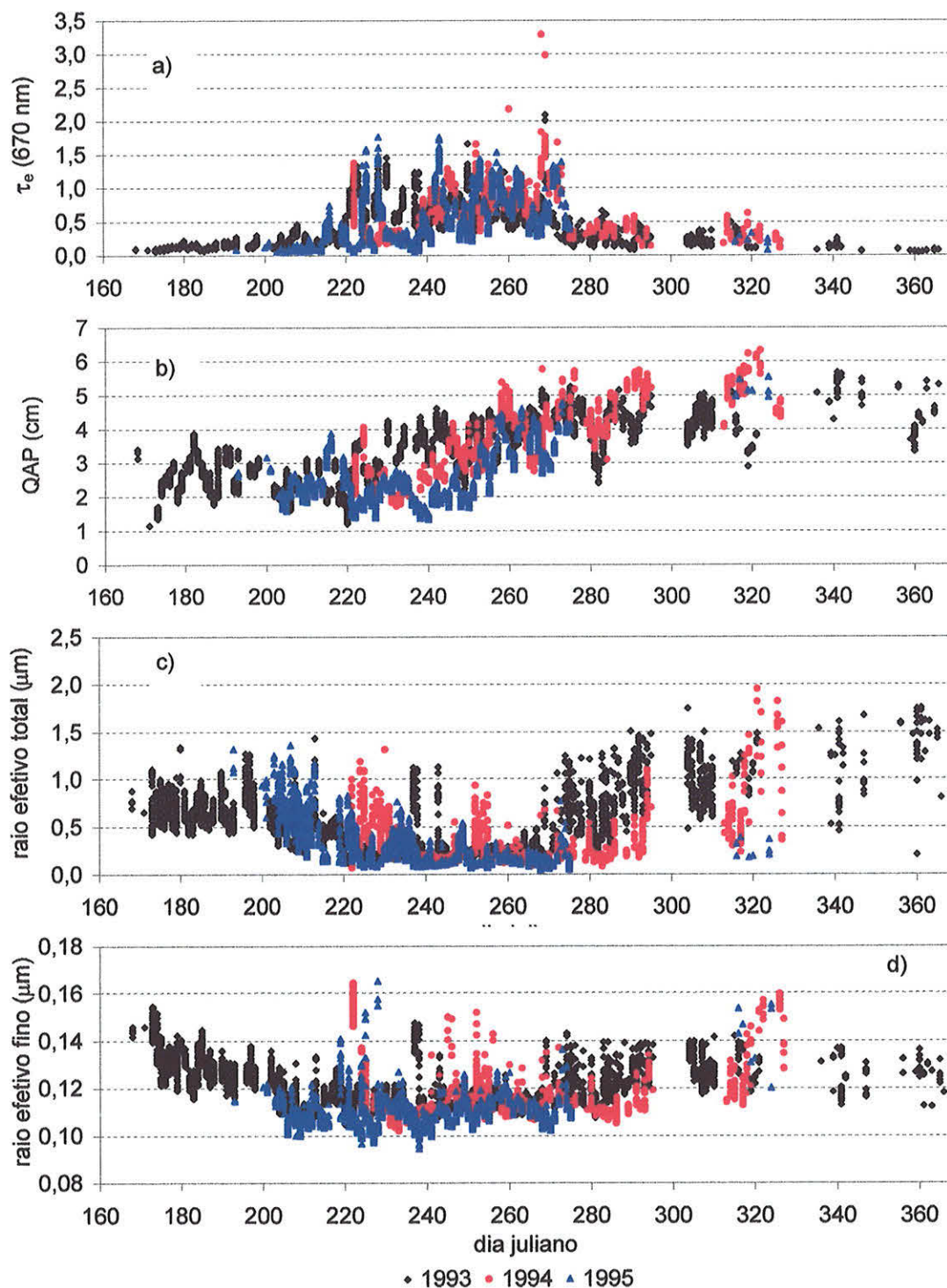


Figura 5.30 – Séries temporais para a espessura óptica de aerossol em 670 nm, quantidade de vapor de água precipitável e raios efetivo total e da moda fina para os anos de 1993, 1994 e 1995 obtidos em Cuiabá, MT.

Holben *et al.* [1996] subdividiram as bases de dados em cinco categorias distintas, de acordo com o valor de espessura óptica de cada período: pré-queimada, transição para o período de queimada, período de queimada, transição para a estação úmida e estação úmida. O período pré-queimada foi caracterizado por baixos valores

de espessura óptica, considerado o período em que a atmosfera se encontra em condições residuais (atmosfera limpa, em condições de *background*). O período de transição foi caracterizado por ocorrência esporádica de queimadas. Há um aumento da espessura óptica, porém como as queimadas não ocorrem em larga escala, os valores de espessura óptica retornam rapidamente aos níveis próximos das condições de atmosfera limpa. O período de queimada foi identificado por apresentar os valores mais altos de espessura óptica e dos coeficientes de Ångström. Segundo os autores, a transição para a estação úmida foi caracterizada por períodos de oscilação dos valores de espessura óptica, decrescendo com o tempo para os valores de atmosfera limpa. Finalmente no período denominado estação úmida os valores de espessura óptica retornaram aos valores de atmosfera limpa.

A partir dos valores de espessura óptica no canal de 670 nm da Figura 5.29 verifica-se que as concentrações de material particulado em suspensão na atmosfera apresentaram valores elevados a partir da primeira semana de agosto de 1993, em Alta Floresta. Em 1994, os valores de espessura óptica apresentaram-se sempre abaixo de 2,0 nesse canal. Em 1995, os picos foram observados somente na primeira quinzena de setembro, apresentando valores de espessura óptica superiores a 3,0 no canal de 670 nm. Em Alta Floresta, o ano de 1995 foi o que apresentou o maior número de episódios com valores de espessura óptica acima de 2,0 no canal considerado. Em Cuiabá, de acordo com a Figura 5.30, os valores de espessura óptica apresentaram-se em média inferiores aos observados em Alta Floresta possivelmente devido ao padrão de circulação atmosférica diferenciado.

Observou-se que o ano de 1995 foi o ano mais seco do período analisado, apresentando em média os menores valores da quantidade de vapor de água precipitável nas duas localidades. Esse fato pode justificar os episódios frequentes de valores altos de espessura óptica observados em Alta Floresta no ano de 1995, comparativamente aos anos anteriores. A forte estiagem pode ter colaborado com o aumento das atividades de queimada na região. O ano de 1993, por outro lado, apresentou-se relativamente mais úmido quando comparado aos demais anos. Em 1995 o aumento da quantidade de vapor de água precipitável se iniciou aproximadamente 30 dias mais tarde que em 1993 [Kaufman *et al*, 1998].

Seguindo a metodologia de Holben *et al.* [1996a, 1996b], as séries temporais das propriedades ópticas das partículas de aerossol foram divididas nas cinco categorias de acordo com os valores de espessura óptica e dos coeficientes de Ångström. Os períodos pré-queimada e estação úmida foram identificados por apresentarem valores de espessura óptica em 438 nm abaixo de 0,4. Um resumo contendo os valores médios e respectivos desvios padrão das propriedades ópticas para cada subdivisão, ano e localidade estudada (Alta Floresta e Cuiabá) é apresentado nas Tabelas 5.11 e 5.12. Para o ano de 1995, os dados de Cuiabá foram subdivididos de forma diferenciada por apresentar um padrão distinto. Há dois períodos classificados como queimada intercalados por um período de transição em que a atmosfera se apresentou relativamente limpa por oito dias consecutivos. Por esse motivo o resumo para o ano de 1995 em Cuiabá é apresentado separadamente na Tabela 5.13.

A partir da Tabela 5.11, observa-se que embora seja subjetivo o ponto exato de separação dos períodos, como apontado por Holben e colaboradores, em Alta Floresta houve um atraso gradativo do início das atividades intensivas da queima de biomassa. Em 1993 a fase de maiores valores de espessura óptica teve início em 28 de julho, ao passo que em 1994 iniciou-se em 04 de agosto e em 1995 em 07 de agosto. O ano de 1995 foi o que apresentou os valores mais elevados para a espessura óptica das partículas de aerossol, tanto no período de queimadas quanto nas fases de transição. Os valores dos raios efetivos da moda fina obtidos nos três anos indicam que a moda fina é muito bem caracterizada em Alta Floresta, apresentando pouca variabilidade de ano para ano. Mesmo comparando-se entre as várias fases da estação seca na Tabela 5.11 observou-se que os valores médios para o raio efetivo da moda fina apresentaram-se dentro de um desvio padrão. Note-se que em Alta Floresta, não foi possível separar o período de estação úmida. Pelo critério adotado, de valores de espessura óptica menores que 0,4 em 438 nm, ainda em dezembro, foram observados episódios em que os valores de espessura óptica das partículas de aerossol nesse canal foram superiores a 0,6. Também não foi observada uma redução significativa dos coeficientes de Ångström ou aumento do raio efetivo total, indicando uma contribuição ainda significativa de partículas de aerossol da moda fina. De acordo com Echalar *et al.* [1998], em análise da composição elementar das partículas de aerossol medidas na superfície, durante a estação chuvosa, tanto em Alta Floresta

quanto em Cuiabá, houve uma contribuição maior da fração grossa para a concentração de material particulado inalável. Em ambas as localidades a fração grossa contribuiu em média com 75% da massa de material particulado inalável durante a estação chuvosa. Como a medida foi realizada na superfície, é possível que esse perfil seja distinto quando comparado com medidas integradas na coluna, como é o caso dos resultados deste trabalho. Entretanto, espera-se que a contribuição das partículas de aerossol da moda grossa seja maior durante a estação chuvosa. Note-se que para a estação seca, os resultados de Echalar e colaboradores apresentaram um perfil diferenciado entre as contribuições das modas fina e grossa. Em Alta Floresta, durante a estação seca a contribuição mais significativa para a concentração de material particulado inalável foi a das partículas da moda fina, sendo responsável por aproximadamente 58% da concentração total.

Avaliando-se os resultados para Cuiabá apresentados nas tabelas Tabela 5.12 e Tabela 5.13, a contribuição da moda grossa durante a estação úmida é evidenciada. Nota-se o peso maior da moda grossa nos períodos pré-queimada e estação úmida quando comparado aos demais períodos. Em média, o raio efetivo total aumentou de 0,12 μm durante a estação seca para valores maiores que 0,65 μm durante a estação chuvosa. Note-se em particular o período de estação úmida de 1993 e o período pré-queimada de 1994. Para 1994, a coluna identificada como período pré-queimada apresenta, na realidade, resultados para o auge da estação úmida (mês de janeiro). Esses valores foram inseridos para permitir uma comparação das propriedades das partículas de aerossol nas duas estações que caracterizam o regime meteorológico da região amazônica: a estação seca e a úmida. Os valores do raio efetivo da moda fina para os anos de 1993 e 1994 apresentaram-se maiores que os observados em 1995 durante o período pré-queimada. Para os demais períodos, os valores apresentaram-se dentro de um desvio padrão.

Tabela 5.11 – Valores médios e respectivos desvios padrão das propriedades ópticas das partículas de aerossol de acordo com as diferentes fases da estação seca observados em Alta Floresta nos anos de 1993, 1994 e 1995.

	pré- queimada	transição 1	queimada	transição 2
1993				
τ_o (438 nm)	0,15 ± 0,04	0,27 ± 0,21	1,17 ± 0,73	0,38 ± 0,14
τ_o (670 nm)	0,11 ± 0,02	0,13 ± 0,03	0,55 ± 0,40	0,21 ± 0,07
α (438, 670)	0,66 ± 0,26	0,89 ± 0,35	1,51 ± 0,26	1,35 ± 0,14
r_{of} total (μm)	0,26 ± 0,03	0,23 ± 0,04	0,16 ± 0,03	0,19 ± 0,03
r_{of} fino (μm)	0,106 ± 0,004	0,107 ± 0,005	0,103 ± 0,005	0,111 ± 0,003
QAP (cm)	3,04 ± 0,29	2,86 ± 0,44	3,60 ± 0,75	4,68 ± 0,37
período	22/jun - 04/jul	05/jul - 27/jul	28/jul - 30/set	01/out - 13/dez
1994				
τ_o (438 nm)	-	0,22 ± 0,07	1,70 ± 0,61	0,56 ± 0,17
τ_o (670 nm)	-	0,11 ± 0,04	0,83 ± 0,31	0,28 ± 0,08
α (438, 670)	-	1,61 ± 0,22	1,71 ± 0,22	1,62 ± 0,12
r_{of} total (μm)	-	0,13 ± 0,02	0,13 ± 0,02	0,15 ± 0,01
r_{of} fino (μm)	-	0,106 ± 0,011	0,100 ± 0,005	0,111 ± 0,005
QAP (cm)	-	2,95 ± 0,36	3,66 ± 1,06	4,35 ± 0,43
período	-	15/jul - 03/ago	04/ago - 29/set	30/set - 09/out
1995				
τ_o (438 nm)	-	0,87 ± 0,31	1,87 ± 1,04	0,67 ± 0,26
τ_o (670 nm)	-	0,39 ± 0,14	0,92 ± 0,54	0,35 ± 0,14
α (438, 670)	-	1,90 ± 0,14	1,71 ± 0,20	1,56 ± 0,15
r_{of} total (μm)	-	0,122 ± 0,006	0,128 ± 0,013	0,145 ± 0,015
r_{of} fino (μm)	-	0,105 ± 0,007	0,101 ± 0,005	0,112 ± 0,006
QAP (cm)	-	3,21 ± 0,25	3,46 ± 0,93	4,75 ± 0,44
período	-	05 e 06/ago	07/ago - 08/out	10 - 28 /out

transição 1 se refere ao período de transição entre o período pré-queimada e o período de queimadas intensivas e transição 2 se refere à fase de transição entre a estação seca e a úmida.

Tabela 5.12– Valores médios e respectivos desvios padrão das propriedades ópticas das partículas de aerossol de acordo com as diferentes fases da estação seca observados em Cuiabá nos anos de 1993 e 1994.

	pré- queimada	transição 1	queimada	transição 2	úmida
1993					
τ_o (438 nm)	0,18 ± 0,06	0,37 ± 0,15	1,33 ± 0,46	0,38 ± 0,15	0,16 ± 0,07
τ_o (670 nm)	0,11 ± 0,03	0,19 ± 0,07	0,68 ± 0,25	0,22 ± 0,09	0,09 ± 0,04
α (438, 670)	1,06 ± 0,22	1,41 ± 0,20	1,59 ± 0,18	1,26 ± 0,25	1,22 ± 0,21
r_{ef} total (μ m)	0,67 ± 0,14	0,55 ± 0,19	0,25 ± 0,14	0,82 ± 0,29	1,19 ± 0,35
r_{ef} fino (μ m)	0,130 ± 0,007	0,120 ± 0,006	0,114 ± 0,006	0,124 ± 0,008	0,125 ± 0,006
QAP (cm)	2,55 ± 0,52	2,43 ± 0,39	3,51 ± 0,69	4,13 ± 0,57	4,50 ± 0,79
período	16/jun - 10/jul	11/jul – 06/ago	07/ago – 27/set	28/set – 12/nov	14/nov – 31/dez
1994					
τ_o (438 nm)	0,17 ± 0,08	-	1,21 ± 0,59	0,62 ± 0,22	-
τ_o (670 nm)	0,12 ± 0,08	-	0,63 ± 0,34	0,32 ± 0,10	-
α (438, 670)	0,97 ± 0,50	-	1,58 ± 0,33	1,52 ± 0,35	-
r_{ef} total (μ m)	1,74 ± 0,62	-	0,27 ± 0,18	0,42 ± 0,36	-
r_{ef} fino (μ m)	0,134 ± 0,016	-	0,115 ± 0,011	0,116 ± 0,011	-
QAP (cm)	4,57 ± 0,38	-	3,07 ± 0,84	4,69 ± 0,68	-
período	04/jan - 03/fev*	-	09/ago – 29/set	30/set – 22/nov	-

transição 1 se refere ao período de transição entre o período pré-queimada e o período de queimadas intensivas e transição 2 se refere à fase de transição entre a estação seca e a úmida.

* Para 1994, os dados apresentados na coluna referente ao período pré-queimada correspondem na realidade à estação úmida, incluídos para fins de comparação.

Tabela 5.13 - Valores médios e respectivos desvios padrão das propriedades ópticas das partículas de aerossol de acordo com os diferentes períodos da estação seca observados em Cuiabá em 1995.

	pré- queimada	transição 1a	queimada 1	transição 1b	queimada 2	transição 2
τ_e (438 nm)	0,17 ± 0,05	0,41 ± 0,29	1,15 ± 0,78	0,42 ± 0,13	1,32 ± 0,62	0,29 ± 0,11
τ_e (670 nm)	0,08 ± 0,02	0,19 ± 0,14	0,55 ± 0,39	0,21 ± 0,07	0,63 ± 0,32	0,21 ± 0,08
α (438, 670)	1,76 ± 0,18	1,80 ± 0,22	1,84 ± 0,33	1,72 ± 0,14	1,76 ± 0,19	0,73 ± 0,37
r_{ef} total (μ m)	0,66 ± 0,24	0,35 ± 0,23	0,13 ± 0,06	0,28 ± 0,11	0,15 ± 0,07	0,26 ± 0,09
r_{ef} fino (μ m)	0,109 ± 0,005	0,108 ± 0,006	0,108 ± 0,010	0,110 ± 0,004	0,109 ± 0,005	0,142 ± 0,013
QAP (cm)	2,15 ± 0,27	2,35 ± 0,62	1,99 ± 0,30	2,20 ± 0,31	2,76 ± 0,89	5,15 ± 0,22
período	11 - 28/jul	29/jul – 10/ago	11 - 16/ago	17 - 24/ago	25/ago – 01/out	11 - 19/nov

transição 1a se refere ao período de transição entre o período pré-queimada e o período de queimadas intensivas, transição 1b se refere a um período intermediário em que os valores de espessura óptica se apresentaram temporariamente baixos entre dois períodos de queimada (1 e 2) e transição 2 se refere à fase de transição entre a estação seca e a úmida.

Comparando-se aos resultados de Alta Floresta, observa-se que os raios efetivos da moda fina apresentaram-se sistematicamente maiores em Cuiabá, indicando a predominância de partículas de aerossol mais envelhecidas nesta localidade. Essa diferença também pode estar relacionada com o tipo de biomassa queimada. Trabalhos recentes com resultados do experimento SCAR-B reportaram valores similares aos obtidos neste trabalho [Remer *et al.*, 1998, Reid *et al.*, 1998]. Para fins de comparação, foram calculados os raios efetivos da moda fina a partir dos parâmetros da distribuição lognormal determinados nos referidos trabalhos, utilizando-se a expressão [Holben *et al.*, 1991]:

$$r_{ef} = r_g \times \exp(5 \times \sigma^2 / 2)$$

onde r_g é o raio geométrico médio da distribuição de tamanho⁶.

Remer *et al.* [1998] propuseram um modelo dinâmico para descrever a distribuição de tamanho das partículas de aerossol provenientes da queima de biomassa de cerrado e de floresta. Para tanto, os autores aplicaram ajustes de funções lognormais às distribuições de tamanho obtidas a partir de dados de radiância difusa medidos pelos radiômetros da rede AERONET em Cuiabá para o modelo de cerrado e em Alta Floresta para o modelo de floresta. O cálculo do raio efetivo da moda fina foi realizado considerando-se somente os parâmetros da moda de acumulação. Reid *et al.* [1998] realizaram medidas *in situ* das distribuições de tamanho das partículas de aerossol de queimada a bordo de aeronave e posteriormente aplicaram ajustes de funções lognormais. Os resultados para o raio efetivo calculado considerando-se somente a moda fina da distribuição de tamanho são apresentados na Tabela 5.14. No caso dos resultados de Remer e colaboradores, os valores para o raio efetivo da moda fina apresentaram maiores divergências somente para o modelo de floresta, com valor médio maior que o observado neste trabalho. Os resultados deste trabalho apresentam-se, entretanto, dentro do intervalo de valores dos autores, como pode ser observado nos resultados entre colchetes da tabela.

Os resultados de Reid *et al.* [1998] apresentaram maior variabilidade e são sistematicamente maiores que os dos demais trabalhos. Os autores utilizaram dois instrumentos distintos para medir as distribuições de tamanho: um DMPS (*Differential Mobility Particle Sizer*) com sensibilidade para medir partículas de aerossol com diâmetro entre 0,01 e 0,6 μm baseado na eletromobilidade da partícula e um PCASP (*Passive Cavity Aerosol Spectrometer Probe*) que é um contador óptico de partículas e mede a distribuição de tamanho das partículas a seco no intervalo de 0,1 a 3,0 μm de diâmetro. No caso do PCASP, valores superestimados para o raio efetivo da moda fina são razoáveis pelo fato de que as partículas menores que 0,1 μm de diâmetro não são contabilizadas, de acordo com o intervalo de sensibilidade de tamanho do instrumento. Não foi possível identificar possíveis causas que expliquem

⁶ Os resultados de Remer *et al.* [1998] se referem aos parâmetros ajustados a uma distribuição volumétrica de tamanho. Comparando-se com a equação (2.59) onde foram definidos os parâmetros de uma distribuição lognormal de número, $r_v = r_g \times \exp(3\sigma^2)$ e a relação entre a distribuição volumétrica e a

distribuição de número é dada por:
$$\frac{dV}{d \ln r} = \frac{4\pi r^3}{3} \frac{dN}{d \ln r}.$$

os valores superestimados do DMPS, embora os resultados deste trabalho também se apresentem dentro dos intervalos de valores obtidos pelos autores utilizando ambos os instrumentos. As similaridades observadas indicam que a parametrização dos raios efetivos da moda fina a partir dos coeficientes de Ångström se mostrou válida para ambas as localidades. Entretanto, pelo fato dos modelos propostos por Remer *et al.* [1998] terem sido baseados em distribuições de tamanho obtidas a partir de dados da AERONET, comparações com outros resultados independentes são ainda necessários.

Tabela 5.14 – Valores médios para os raios efetivos da moda fina calculados a partir dos parâmetros de distribuições lognormais resultantes de ajustes das distribuições de tamanho de partículas de aerossol obtidas por outros autores durante o experimento SCAR-B.

autores	$r_{\text{ef}} \text{ fino } (\mu\text{m})^*$	
	cerrado	floresta
Remer <i>et al.</i> [1998] ^(a)	0,110 [0,096 – 0,125]	0,121 [0,094 – 0,149]
Reid <i>et al.</i> [1998] ^{(b)(1)}	0,158 [0,080 – 0,257]	0,153 [0,089 – 0,245]
Reid <i>et al.</i> [1998] ^{(b)(2)}	0,151 [0,093 – 0,197]	0,166 [0,091 – 0,291]

*São apresentados entre colchetes os valores mínimos e máximos calculados considerando-se o intervalo de mais ou menos um desvio padrão sobre os valores médios dos parâmetros ajustados.

^(a) Os raios efetivos da moda fina do modelo de floresta foram calculados considerando-se o modelo válido para espessuras ópticas maiores que 0,2 em 670 nm.

^(b) Os resultados de Reid e colaboradores referem-se a ajustes de distribuições de tamanho medidas em Cuiabá para o cerrado e em Porto Velho e Marabá para floresta, utilizando (1) DMPS, (2) PCASP

No que diz respeito à estação chuvosa, poucas medidas experimentais foram analisadas, devido à freqüente presença de nuvens, o que limitou a aquisição de dados. A partir dos poucos episódios analisados, foi possível observar valores relativamente baixos de espessura óptica, apresentando-se similares em ambas as localidades estudadas. O raio efetivo total foi em média maior nesse período do que durante a estação seca, indicando a contribuição majoritária de partículas de aerossol da moda grossa. Esse resultado está de acordo com o observado por Echalar *et al.* [1998]. Segundo os autores, as partículas de aerossol de origem biogênica contribuem com aproximadamente 57 e 70% para a concentração de material particulado inalável durante a estação úmida, respectivamente em Cuiabá e Alta Floresta. Martins [1999] observou, em medidas realizadas na superfície durante o experimento LBA-CLAIRE, que as partículas da moda grossa são mais higroscópicas que as da moda fina. Observou-se neste trabalho que a quantidade de vapor de água precipitável é significativamente elevada durante a estação úmida. Essas características da estação

úmida motivam o estudo no sentido de compreender a atuação dessas partículas de aerossol como núcleos de condensação de nuvens e determinar o seu papel indireto na interação com a radiação solar. Outro aspecto importante é a compreensão da dinâmica envolvendo o balanço de nutrientes da Bacia Amazônica como um todo. Nesse contexto, além da determinação das propriedades ópticas das partículas de aerossol da estação úmida realizada em tópicos anteriores a partir de dados de radiância difusa coletados no Suriname, é discutido brevemente a seguir um estudo das propriedades ópticas das partículas de aerossol no Suriname observadas durante o período do experimento LBA-CLAIRE.

5.3.2. Análise temporal das propriedades ópticas das partículas de aerossol na estação úmida durante o experimento LBA-CLAIRE

A análise das séries temporais das propriedades ópticas das partículas de aerossol determinadas no Suriname compreendeu o período de 06 de março a 29 de abril de 1998, englobando o período de realização do experimento LBA-CLAIRE. Foram identificados três padrões distintos nas séries temporais de espessura óptica e coeficientes de Ångström das partículas de aerossol apresentadas na Figura 5.31. O primeiro padrão foi observado durante o mês de março e início de abril. Há um aumento repentino nos valores da espessura óptica que decresce com o decorrer dos dias, em períodos aproximados de seis a oito dias. Foram identificados três episódios mais intensos em que essa oscilação ocorreu: entre 06 e 11 de março, de 13 a 19 de março e de 23 a 25 de março. Um comportamento similar de menor duração foi observado nos dias 5 e 6 de abril. Nesses períodos, os valores dos coeficientes de Ångström se apresentaram praticamente constantes (barras de erro pequenas) e próximos de zero, conforme a Figura 5.31c.

Moulin *et al.* [1997] observaram um padrão similar, analisando dados coletados em Cabo Verde, em que os picos de valores altos de espessura óptica (da ordem ou maiores que 0,5) coincidiam com valores baixos de coeficientes de Ångström ($< 0,1$). Esses episódios foram considerados como entradas de massas de ar ricas em poeira do deserto do Saara. Segundo os autores, os valores residuais (em condições de *background* ou atmosfera limpa) em regiões sob influência marinha apresentam valores para os coeficientes de Ångström entre 0,2 e 0,6. Por esse motivo, neste trabalho os episódios observados nos períodos mencionados para os quais os

coeficientes de Ångström apresentaram valores menores que 0,25 foram considerados como episódios de ocorrência de transporte de poeira do deserto do Saara.

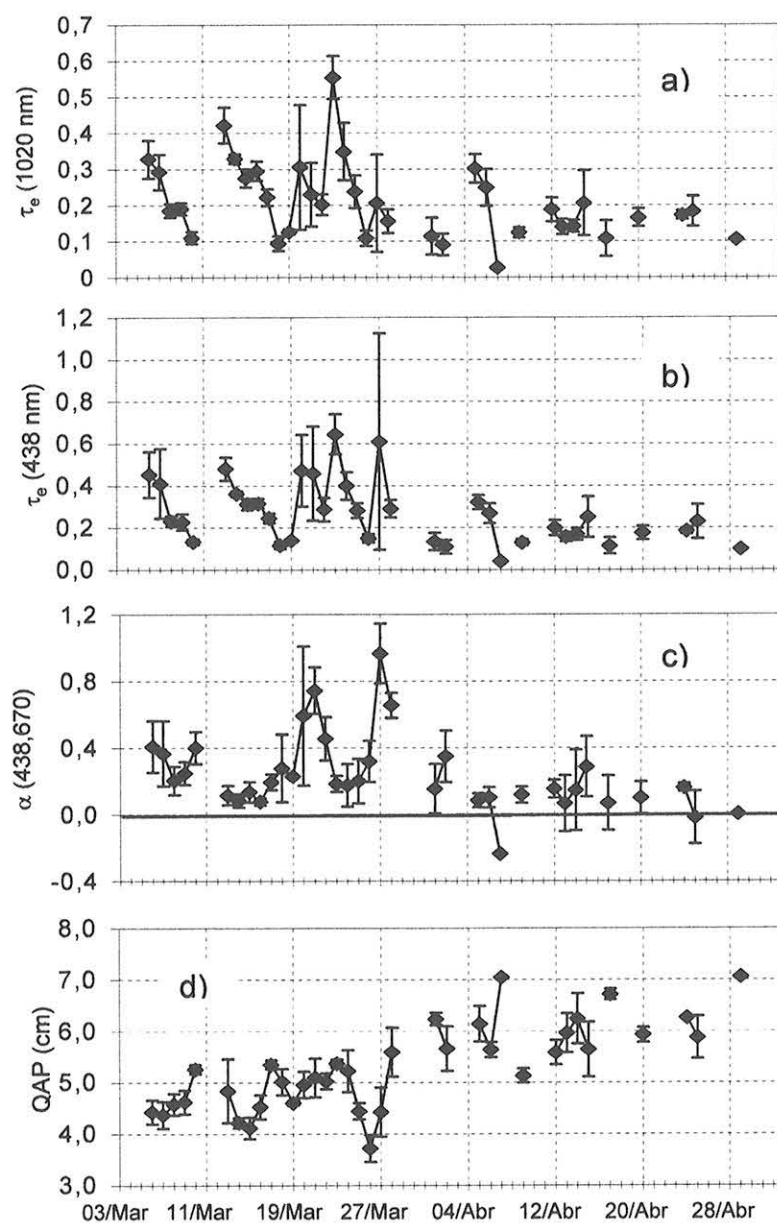


Figura 5.31 – Médias diárias para as espessuras ópticas das partículas de aerossol em a) 1020 nm e b) 438 nm, c) dos coeficientes de Ångström calculados entre os canais de 438 e 670 nm e d) quantidade de vapor de água precipitável (QAP) para o período de 06 de março a 29 de abril de 1998, englobando o período de realização do experimento LBA-CLAIRE.

O segundo padrão se refere ao aumento da espessura óptica em 438 nm e dos coeficientes de Ångström, em particular o calculado entre os canais de 438 nm e 670 nm nos dias 20, 21, 27 e 28 de março. Esses episódios foram identificados como entradas de massas de ar enriquecidas em partículas de aerossol de queima de biomassa provenientes do continente. O terceiro padrão é caracterizado por valores

baixos de espessura óptica de aerossol e valores intermediários dos coeficientes de Ångström. Os episódios que apresentaram esse perfil foram identificados como condições residuais, com predominância de massas de ar marinhas. Os valores médios das propriedades ópticas das partículas de aerossol obtidos neste trabalho separados de acordo com os três padrões discutidos são apresentados na Tabela 5.15.

Tabela 5.15 – Valores médios de espessura óptica, coeficientes de Ångström e raio efetivo total observados durante o experimento LBA-CLAIRE no Suriname de acordo com os três padrões distintos identificados nas séries temporais.

parâmetro óptico	Saara	Queima de biomassa	residual marinho
τ_e (438 nm)	$0,35 \pm 0,10$	$0,37 \pm 0,30$	$0,16 \pm 0,08$
τ_e (670 nm)	$0,33 \pm 0,10$	$0,28 \pm 0,18$	$0,15 \pm 0,07$
τ_e (870 nm)	$0,32 \pm 0,09$	$0,22 \pm 0,13$	$0,14 \pm 0,07$
τ_e (1020 nm)	$0,31 \pm 0,09$	$0,20 \pm 0,11$	$0,14 \pm 0,07$
α (438, 670)	$0,12 \pm 0,06$	$0,57 \pm 0,28$	$0,26 \pm 0,25$
α (870, 1020)	$0,11 \pm 0,11$	$0,58 \pm 0,40$	$0,13 \pm 0,39$
r_{ef} (μm)	$1,43 \pm 0,10$	$0,88 \pm 0,28$	$1,26 \pm 0,36$

A Figura 5.32 apresenta diagramas esquemáticos com o mapeamento dos valores médios diários do índice de aerossol para o período de 22 a 29 de março de 1998. O mapeamento ilustra o transporte de partículas de aerossol que absorvem radiação solar no ultravioleta: poeira do deserto do Saara e partículas de aerossol provenientes da queima de biomassa. O índice de aerossol IA é uma grandeza relacionada com a propriedade das partículas de aerossol de absorver radiação solar na região do ultravioleta. É definido como [Hsu *et al.*, 1999]:

$$IA = -100 \left\{ \log \left[\left(I_{340} / I_{380} \right)_{med} \right] - \log \left[\left(I_{340} / I_{380} \right)_{calc} \right] \right\}$$

onde I_{med} é a radiância retroespalhada medida pelo sensor TOMS (*Total Ozone Mapping Spectrometer*) em um comprimento de onda específico (340 ou 380 nm) e I_{calc} é a radiância calculada utilizando um modelo de transferência radiativa para uma atmosfera puramente molecular (espalhamento Rayleigh). Essencialmente, o índice de aerossol é uma medida da dependência espectral da redução da radiância espalhada por espalhamento Rayleigh devida à absorção pelas partículas de aerossol com relação a uma atmosfera puramente molecular. O índice de aerossol é definido de tal forma

que valores positivos geralmente correspondem a partículas que absorvem radiação solar no ultravioleta e valores negativos correspondem a partículas de aerossol não absorventes. Os mapas de índice de aerossol encontram-se disponíveis na Internet sob o endereço <http://toms.gsfc.nasa.gov>.

Durante o período ilustrado na Figura 5.32, observa-se que no dia 22 de março a região do Suriname (identificada pela seta) apresentou-se em condições de atmosfera limpa, sem a presença de partículas de poeira do deserto do Saara ou de queima de biomassa, embora seja possível verificar a proximidade da pluma do Saara a leste. No dia 23, a pluma contendo partículas de poeira do deserto do Saara atingiu a região do Suriname, influenciando a atmosfera da região até aproximadamente o dia 25 de março. A partir do dia 27 de março, observou-se um aumento do índice de aerossol sobre a região de Roraima, evidenciando a intensificação da queima de biomassa na região favorecida pela seca causada pelo fenômeno El Niño. A alteração dos parâmetros ópticos das partículas de aerossol sobre o Suriname a partir do dia 27 indica a presença de partículas provenientes de queima de biomassa. Cálculos de trajetórias de massas de ar realizadas por Longo [1999] evidenciaram que as partículas de aerossol eram originárias da queima de biomassa em Roraima, com contribuições do sul da Venezuela.

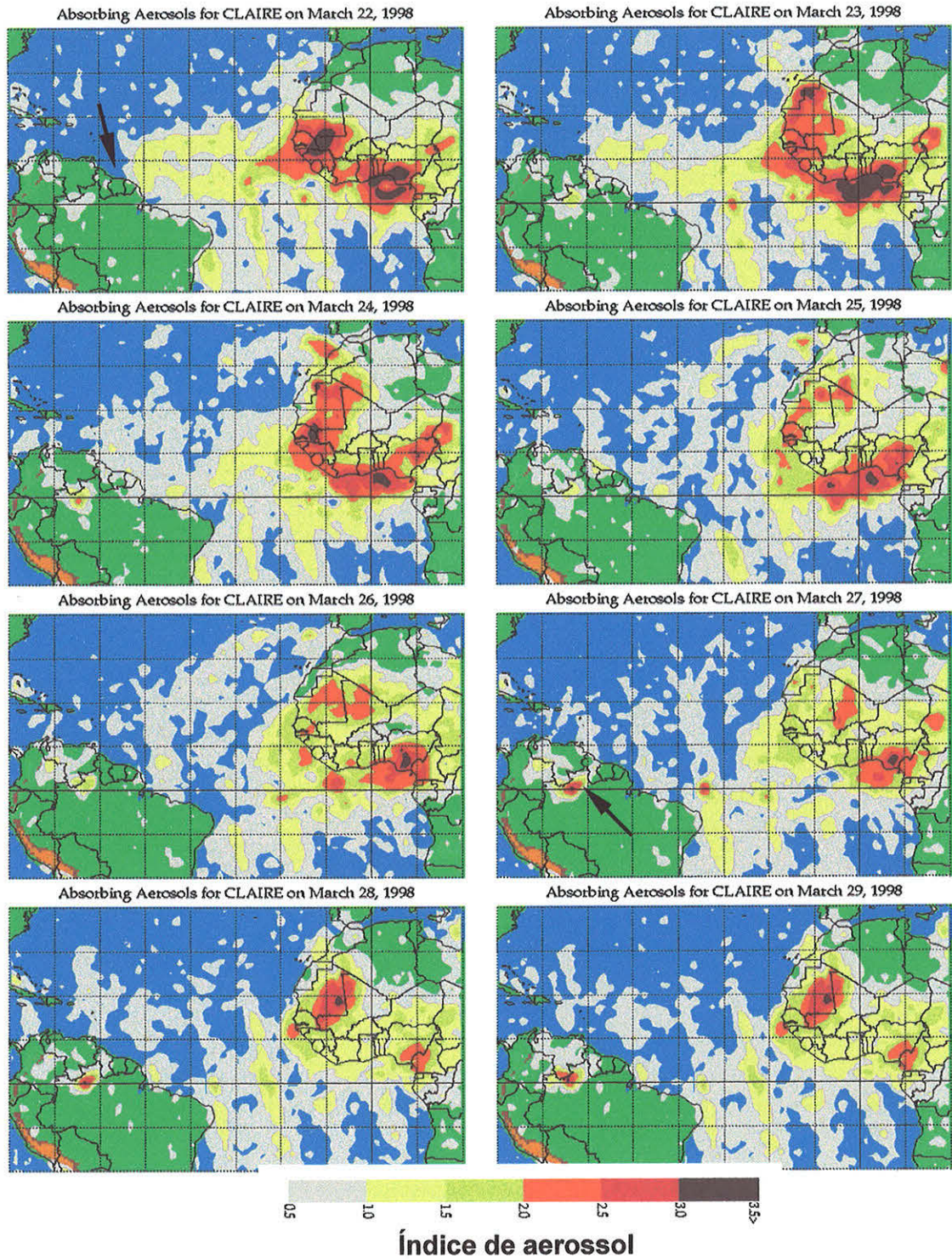


Figura 5.32 – Diagramas esquemáticos apresentando os valores médios diários do índice de aerossol nas respectivas posições geográficas ilustrando o transporte de massas de ar contendo partículas de aerossol que absorvem radiação na região ultravioleta do espectro solar: poeira do deserto do Saara e partículas de aerossol oriundas da queima de biomassa. Adaptados de <http://toms.gsfc.nasa.gov> projeto coordenado por Dr. Jay Herman da NASA *Goddard Space Flight Center*.

5.4. Estimativa da forçante radiativa direta média das partículas de aerossol atmosférico

As análises realizadas a partir do estudo das propriedades ópticas das partículas de aerossol para os três anos de monitoramento da região do Brasil Central e sul da Bacia Amazônica mostraram elevados valores de espessura óptica das partículas de aerossol durante a estação seca. As entradas de massas de ar ricas em partículas de poeira transportadas do deserto do Saara contribuíram para o aumento da espessura óptica na região do Suriname. Para avaliar o efeito dessas partículas de aerossol no balanço radiativo regional, foi realizada uma estimativa da forçante radiativa direta média produzida na região amazônica no auge da estação de queimadas e durante os episódios de entrada de massas de ar, contendo poeira, transportadas do deserto do Saara. A estimativa foi realizada a partir da metodologia discutida na seção 4.6. Foram utilizados os valores médios das propriedades intrínsecas das partículas de aerossol apresentados nas Tabelas 5.6, 5.7 e 5.9 para a região de Alta Floresta, Cuiabá e Suriname, respectivamente. Os valores de espessura óptica das partículas de aerossol utilizados foram obtidos das Tabelas 5.11, 5.12, 5.13 e 5.15. Para a estação seca, foram utilizados os valores médios referentes à fase denominada “queimada”, considerada o auge da estação de queimadas devido aos valores elevados de espessura óptica. No caso de Cuiabá, em 1995, os valores considerados para o cálculo referem-se a uma média calculada utilizando-se os valores dos períodos “queimada 1” e “queimada 2” (Tabela 5.13). Os cálculos para o Suriname foram realizados utilizando-se os valores espectrais médios de espessura óptica para o padrão “Saara” apresentados na Tabela 5.15.

Os resultados das estimativas da forçante radiativa direta média são apresentados na Tabela 5.16. Note-se que os desvios padrão refletem a variabilidade apresentada pela espessura óptica durante os períodos considerados e não as incertezas dos parâmetros utilizados. As estimativas apresentadas na tabela indicam que durante a estação seca, a região de Cuiabá apresenta, no auge da estação seca, um déficit médio no fluxo de radiação solar da ordem de 20 Wm^{-2} por dia no sistema Terra-atmosfera, enquanto que na região de Alta Floresta o déficit é de aproximadamente 45 Wm^{-2} por um período superior a 50 dias anualmente. Esse déficit é resultante das propriedades intrínsecas (geométricas e ópticas) das partículas

de aerossol de queimada presentes na atmosfera e da característica média das superfícies dessas regiões. Como ilustrado na Figura 1.5, esses valores são da mesma ordem de magnitude dos fluxos de energia médios emitidos pela superfície na forma de calor sensível e por evapotranspiração. No caso da região do Suriname, a presença de partículas de aerossol transportadas a longas distâncias do deserto do Saara causou uma redução média do fluxo de radiação solar da ordem de 5 a 11 Wm^{-2} , dependendo da fração da atmosfera coberta por nuvens. Como o período analisado no estudo das séries temporais foi pequeno, é possível que valores mais altos de espessura óptica possam ser observados durante os episódios de entrada de massas de ar contendo partículas de poeira transportadas do deserto do Saara. Estudos considerando-se períodos de amostragem mais longos são ainda necessários para determinar o impacto radiativo causado por essas partículas de poeira na região amazônica como um todo.

Tabela 5.16 – Forçante radiativa direta média das partículas de aerossol atmosférico provenientes da queima de biomassa estimada em Cuiabá e Alta Floresta e de partículas de poeira do deserto do Saara no Suriname. Os cálculos para a estação seca foram efetuados considerando-se os valores de espessura óptica para o auge da estação, no qual elevados valores de espessura óptica foram observados. Os desvios padrão representam a variabilidade apresentada pela espessura óptica nos períodos analisados.

localidade	ΔF_R (Wm^{-2})			
	1993	1994	1995	1998
Cuiabá	- 20 ± 5	- 19 ± 6	-18 ± 5	-
Alta Floresta	- 30 ± 11	- 44 ± 9	- 48 ± 16	-
Suriname ^(a)	-	-	-	- 11 ± 2
Suriname ^(b)	-	-	-	- 5 ± 2

^(a) Sem cobertura de nuvens; ^(b) considerando 60% do céu coberto por nuvens.

A Figura 5.33 apresenta o valor médio da forçante radiativa direta monocromática em função do comprimento de onda para ilustrar a sua dependência espectral de acordo com os diferentes tipos de partículas de aerossol. Para essa comparação, a forçante radiativa foi calculada considerando-se uma espessura óptica unitária no canal de 670 nm. As barras de erro são resultantes unicamente da propagação dos erros dos parâmetros intrínsecos (ω_0 e $\bar{\beta}_h$, para este último a partir da incerteza em g). Foram incluídas na Figura 5.33a estimativas para a forçante radiativa das partículas de aerossol de queima de biomassa na região de Cuiabá e Alta Floresta.

Na Figura 5.33b foram incluídas estimativas para a forçante radiativa causada por partículas de poeira do deserto do Saara associadas às partículas de origem local no Suriname e por partículas de aerossol de origem urbana na região de Wallops, EUA.

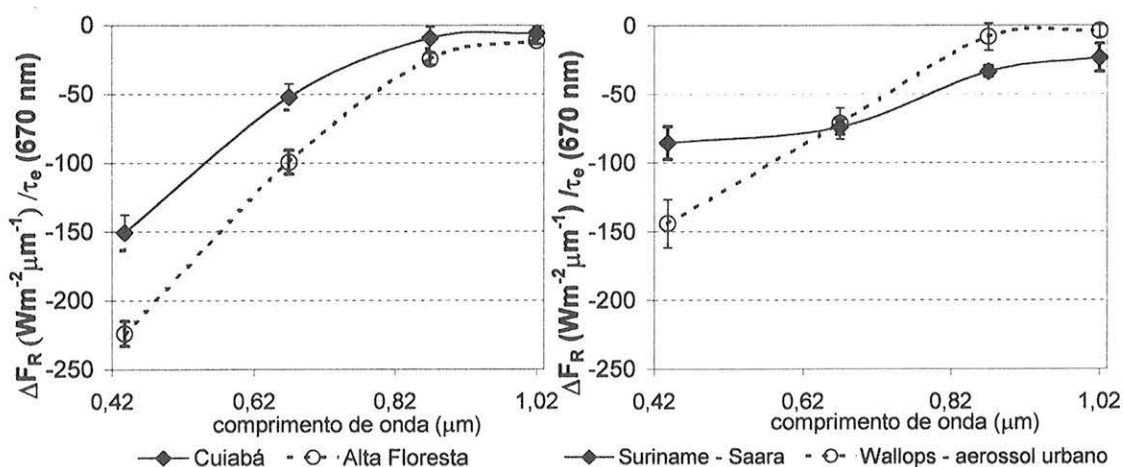


Figura 5.33 – Forçante radiativa espectral direta média de partículas de aerossol atmosférico presentes a) na região Amazônica durante a estação seca em função do comprimento de onda para Cuiabá (predominância de partículas de aerossol oriundas da queima de vegetação de cerrado, Alta Floresta (partículas de aerossol provenientes da queima de vegetação de floresta tropical úmida) e b) durante a estação úmida no Suriname (com contribuições de poeira do deserto do Saara) e em julho de 1996 em Wallops, EUA (partículas de aerossol de origem urbana contendo compostos orgânicos de carbono, sulfatos, *black carbon* e água). O gráfico foi construído considerando-se uma espessura óptica para as partículas de aerossol igual à unidade em 670 nm. As barras de erro se referem à propagação somente das incertezas nos parâmetros intrínsecos.

A figura ilustra que para um mesmo valor de espessura óptica ($\tau_e(670\text{ nm}) = 1$), o efeito de resfriamento das partículas de aerossol provenientes da queima de biomassa na região de Cuiabá é da mesma ordem de magnitude ao efeito causado por partículas de origem urbana em Wallops. A região de Alta Floresta é a que apresenta a maior redução no fluxo de radiação solar disponível devido à presença de partículas de queimadas, em particular na região do visível. Dois fatos contribuem para essa observação. É alta a concentração de partículas de aerossol na moda fina na região devido à queima de biomassa e além disso os valores de refletância de superfície espectrais para essa localidade são mais baixos que nas demais localidades, indicando superfície pouco refletora de radiação. No Suriname, a predominância de partículas da moda grossa reduziu a dependência espectral da forçante radiativa. Integrando-se as curvas apresentadas na Figura 5.33, obtém-se que por unidade de espessura óptica no canal de 670 nm, a forçante radiativa direta média regional das partículas de aerossol

de origem urbana em Wallops é de $-34 \pm 7 \text{ Wm}^{-2}$. Na região do Suriname com contribuição de poeira do deserto do Saara é de aproximadamente $-33 \pm 2 \text{ Wm}^{-2}$. A forçante radiativa média causada pelas partículas de aerossol de queima de biomassa em Alta Floresta é de $-53 \pm 4 \text{ Wm}^{-2}$. Em Cuiabá é da ordem de $-30 \pm 6 \text{ Wm}^{-2}$. Para fins de comparação, Martins [1999] estimou um valor da ordem de $-15 \pm 5 \text{ Wm}^{-2}$, indicando que os valores obtidos neste trabalho podem estar superestimados devido às simplificações adotadas, em particular no cálculo da fração de espalhamento superior média diária. Os cálculos realizados por Martins foram mais rigorosos com resolução espectral da ordem de dezenas de nanômetros. O autor utilizou um código de transferência radiativa robusto que inclui espalhamento Rayleigh, absorção por ozônio e três camadas verticais atmosféricas, levando-se em consideração o espalhamento múltiplo. No caso deste trabalho, foram utilizadas informações correspondentes a apenas quatro comprimentos de onda. Ainda assim, os resultados diferem somente por um fator dois, indicando que as simplificações adotadas neste trabalho podem ser utilizadas como uma primeira estimativa do impacto radiativo regional das partículas de aerossol. De acordo com Martins [1999], a forçante radiativa instantânea causada pelas partículas de aerossol de queimadas é de -57 Wm^{-2} por unidade de espessura óptica em 660 nm. Para um valor de espessura óptica igual a 2,0 no canal de 670 nm observado algumas vezes em Cuiabá e com frequência em Alta Floresta durante a estação seca, a forçante radiativa direta instantânea das partículas de aerossol é da ordem de -120 Wm^{-2} , o que corresponde a aproximadamente 9 % do fluxo total de radiação instantâneo incidente no topo da atmosfera. Os efeitos causados por essa perda de energia ao ecossistema amazônico ainda são desconhecidos, havendo a necessidade de um estudo mais aprofundado. Também não são bem compreendidos os impactos desse déficit de radiação na meteorologia e circulação atmosférica locais e possivelmente regionais.

6. Conclusões

Foi desenvolvida neste trabalho uma metodologia para estimar a parte real do índice de refração de partículas de aerossol atmosférico utilizando-se medidas experimentais de radiância difusa realizadas com um radiômetro solar/celeste. O estudo de sensibilidade evidenciou que para a obtenção de resultados confiáveis é necessário garantir uma calibração dos radiômetros com incerteza menor que 5% e o conhecimento da refletância de superfície espectral da região analisada com incerteza menor que 30%. A partir da aplicação do método a uma extensa base de dados obteve-se a parte real do índice de refração de partículas de aerossol de queimadas na Amazônia.

A análise de medidas experimentais realizadas em Cuiabá durante a estação seca resultou na obtenção dos valores médios para a parte real do índice de refração de partículas de aerossol iguais a $1,54 \pm 0,04$, $1,55 \pm 0,04$, $1,57 \pm 0,04$ e $1,57 \pm 0,03$, respectivamente para os comprimentos de onda de 438, 670, 870 e 1020 nm. Em Porto Nacional foram obtidos valores similares: $1,52 \pm 0,02$, $1,55 \pm 0,03$, $1,55 \pm 0,02$ e $1,55 \pm 0,02$, respectivamente para os comprimentos de onda de 438, 670, 870 e 1020 nm. Em média, os menores valores espectrais para a parte real do índice de refração das partículas de aerossol de queima de biomassa foram obtidos em Alta Floresta: : $1,46 \pm 0,05$, $1,50 \pm 0,06$, $1,52 \pm 0,05$ e $1,54 \pm 0,05$, para os comprimentos de onda de 438, 670, 870 e 1020 nm, respectivamente, embora os resultados das três localidades apresentaram-se dentro de um desvio padrão. Os valores inferiores obtidos em Alta Floresta possivelmente se devem ao fato da maior contribuição de compostos orgânicos ao material particulado. Alta Floresta se localiza em uma região de transição entre a vegetação de cerrado e de floresta tropical. Durante a época de queimada, essa região é contaminada por partículas de aerossol oriundas da queima de biomassa de floresta. Para esse tipo de vegetação, o processo de combustão ocorre majoritariamente sob a fase *smoldering* na qual há uma maior emissão de compostos orgânicos. Cuiabá e Porto Nacional, por outro lado, estão localizadas em uma região de vegetação de cerrado que sofre combustão predominantemente em fase *flaming* na qual ocorre emissão de quantidades maiores de partículas de *black carbon* comparativamente à fase

smoldering. Além disso, essas localidades apresentaram contribuição significativa de partículas de aerossol da moda grossa, oriundas de ressuspensão de poeira de solo, o que pode ter contribuído para os valores mais altos da parte real do índice de refração observados.

No Suriname, foram obtidos valores para a parte real do índice de refração possivelmente de uma mistura entre partículas de aerossol de origem biogênica, marinha e de poeira local e transportadas do deserto do Saara. Os valores médios obtidos foram: $1,52 \pm 0,05$, $1,48 \pm 0,04$, $1,49 \pm 0,05$ e $1,48 \pm 0,03$ para os comprimentos de onda de 438, 670 nm, 870 nm e 1020 nm, respectivamente. Em Wallops foram observados os menores valores da parte real do índice de refração: $1,41 \pm 0,03$, $1,46 \pm 0,04$, $1,44 \pm 0,03$ e $1,43 \pm 0,03$ para os comprimentos de onda de 438 nm, 670 nm, 870 nm e 1020 nm, respectivamente e correspondem a partículas de aerossol de origem urbana com contribuição de compostos orgânicos de carbono, sulfatos, *black carbon* e água.

A partir da determinação da parte real do índice de refração foi possível determinar parâmetros intrínsecos das partículas de aerossol atmosférico como o raio efetivo para a moda fina e o raio efetivo total, o parâmetro de assimetria e o albedo simples. Os parâmetros geométricos das partículas de aerossol apresentaram boa correlação com os coeficientes de Ångström, o que permitiu obter parametrizações daquelas variáveis com os coeficientes de Ångström. A vantagem das parametrizações reside no fato de que as medidas de radiância difusa, necessárias para a obtenção dos parâmetros intrínsecos são mais sensíveis à presença de nuvens e dependentes da posição do sol. Os coeficientes de Ångström são derivados a partir de medidas diretas da atenuação da radiação solar a cada quinze minutos, o que permite um monitoramento mais rigoroso das propriedades intrínsecas das partículas de aerossol atmosférico, podendo-se avaliar o seu processo de envelhecimento na atmosfera. Foram observadas diferentes dependências do albedo simples com o comprimento de onda, de acordo com a localização geográfica. Em Cuiabá, os valores médios do albedo simples obtidos foram: $0,80 \pm 0,03$, $0,86 \pm 0,04$, $0,85 \pm 0,07$ e $0,87 \pm 0,07$, respectivamente para os comprimentos de onda de 438, 670, 870 e 1020 nm, apresentando-se crescentes com o aumento do comprimento de onda. Em Alta Floresta, Porto Nacional e Wallops, observou-se um decréscimo do albedo simples em

função do aumento do comprimento de onda. Não foi possível explicar esse comportamento diferenciado. Para Cuiabá e Wallops, valores espectrais obtidos por diferentes autores utilizando distintas técnicas experimentais e modelos microfísicos para descrever as partículas de aerossol apresentaram comportamentos espectrais semelhantes aos observados neste trabalho. Para Alta Floresta foram obtidos os seguintes valores médios para o albedo simples: $0,94 \pm 0,03$, $0,94 \pm 0,05$, $0,90 \pm 0,05$ e $0,84 \pm 0,04$, para os comprimentos de onda de 438, 670, 870 e 1020 nm, respectivamente. Em Wallops os valores médios do albedo simples foram: $0,88 \pm 0,07$, $0,87 \pm 0,07$, $0,80 \pm 0,09$ e $0,78 \pm 0,09$, para os canais de 438, 670, 870 e 1020 nm, respectivamente, apresentando-se em média inferiores aos observados em Alta Floresta. Note-se que os valores espectrais do albedo simples obtidos para as partículas de aerossol de queimada apresentaram desvios padrão relativamente pequenos, indicando que puderam ser bem caracterizados neste trabalho. A maior dispersão foi observada nos resultados para as partículas de aerossol de origem urbana e pode estar relacionada com sua natureza higroscópica, apresentando-se muito mais sensível a variações da umidade relativa na atmosfera.

Foi também avaliada a natureza higroscópica das partículas de aerossol atmosférico. Observou-se boa correlação entre a parte real do índice de refração e a quantidade de vapor de água precipitável para os resultados obtidos em Wallops, costa leste dos Estados Unidos. Essa região é influenciada por partículas de aerossol de origem urbana, com elevado fator de higroscopicidade devido à presença majoritária de sulfatos. Também o raio efetivo se mostrou influenciado pela quantidade de vapor de água precipitável. Observou-se um crescimento do raio efetivo à medida em que houve um aumento da quantidade de vapor de água precipitável. De acordo com a origem das massas de ar, um padrão distinto entre os parâmetros extensivos e intensivos das partículas de aerossol e a quantidade de vapor de água precipitável foi verificado. A parte real do índice de refração derivada para as partículas de aerossol das regiões do Brasil Central afetada pela queima de biomassa apresentou uma correlação pouco significativa com a quantidade de vapor de água precipitável, o que corrobora para o seu baixo fator de higroscopicidade [Kotchenruther e Hobbs, 1998]. As diferentes naturezas higroscópicas das partículas de aerossol urbano e provenientes da queima de biomassa implicam em distintas influências no balanço radiativo direto e indireto. No que tange ao efeito direto, as partículas de aerossol provenientes de

queimadas não apresentam alterações significativas das propriedades ópticas em função da variação da umidade relativa da atmosfera. Do ponto de vista dos efeitos indiretos, partículas menos higroscópicas exigem umidade relativa de supersaturação maiores para que possam ser ativadas como núcleos de condensação de nuvens.

A análise das propriedades ópticas das partículas de aerossol na região do Brasil Central durante a estação seca em diferentes escalas temporais mostrou que os padrões meteorológicos e a circulação de larga escala são parâmetros determinantes na variabilidade dessas propriedades e da quantidade de vapor de água precipitável na atmosfera da região. As posições geográficas de Rondônia e Alta Floresta a oeste do arco onde são registrados os maiores números de focos de queimada, a circulação predominantemente de leste e a alta subsidência atmosférica durante a estação seca dificultam a dispersão dos compostos oriundos da queima de biomassa. A estagnação da atmosfera amazônica na época da estação seca e as emissões de partículas de aerossol devido às queimadas regionais resultaram em altos valores de espessura óptica na região. Porto Nacional, devido à sua localização geográfica próxima à costa litorânea, apresentou uma atmosfera mais limpa durante o período de realização do experimento SCAR-B. A entrada de massas de ar oceânicas auxiliou na diluição dos poluentes oriundos da queima de biomassa. Em Cuiabá, foi observada uma redução dos valores de espessura óptica durante os períodos em que as análises de trajetórias de massas de ar indicaram o predomínio de uma circulação atmosférica de leste. Por outro lado, foi observado um aumento no valor da espessura óptica e da quantidade de vapor de água precipitável quando as análises de trajetórias indicaram que as massas de ar eram oriundas de norte e nordeste. A análise conjunta das propriedades ópticas intrínsecas das partículas de aerossol durante três anos consecutivos indicou que as partículas de aerossol provenientes da queima de biomassa apresentaram pouca variabilidade de ano para ano. A estação seca de 1995 foi a mais seca dentre os três anos analisados.

Fora da estação de queimadas, as partículas de aerossol presentes na atmosfera da região amazônica concentraram-se majoritariamente na fração grossa, fato evidenciado pelo aumento do raio efetivo total durante o período chuvoso. Essa observação está em concordância com trabalhos anteriores [Echalar *et al.*, 1998, Longo, 1999]. A análise das medidas realizadas no Suriname durante o experimento

LBA-CLAIRE também comprovou esse fato. No episódio em que foi possível observar uma moda fina mais significativa, o mapa de índice de aerossol indicou a presença de partículas de aerossol absorventes provenientes da queima de biomassa em Roraima e regiões vizinhas. Além disso a parte real do índice de refração obtido no Suriname para esse episódio foi similar aos valores determinados na região do Brasil Central e sul da Bacia Amazônica durante a estação de queimadas. Nos demais episódios analisados houve indícios de uma contribuição de partículas de poeira transportada do deserto do Saara e os valores da parte real do índice de refração obtidos apresentaram-se sistematicamente menores para esses casos. A avaliação dos parâmetros ópticos das partículas de aerossol permitiu diferenciar a presença de partículas de aerossol de diferentes origens. Na presença de partículas de aerossol provenientes da queima de biomassa houve uma diminuição do raio efetivo total, indicando a presença de partículas da moda fina. Foi observado um padrão com duração da ordem de seis a oito dias em que a espessura óptica das partículas de aerossol aumentava repentinamente e gradualmente diminuía aos valores residuais com o passar dos dias. Os valores dos coeficientes de Ångström indicaram a presença de partículas da moda grossa, por apresentarem valores abaixo de 0,25. Os mapas de índice de aerossol evidenciaram que durante esses episódios, houve entradas de massas de ar enriquecidas de poeira transportadas do deserto do Saara.

As estimativas da forçante radiativa direta média das partículas de aerossol indicaram que as partículas oriundas da queima de biomassa causam um déficit no fluxo de radiação solar nas regiões de Cuiabá e Alta Floresta. Durante o auge da estação de queimadas, foram estimadas reduções no fluxo de radiação solar de 15 a 25 Wm^{-2} em Cuiabá e da ordem de 20 a 65 Wm^{-2} em Alta Floresta que podem prevalecer por um período superior a 50 dias anualmente. Esses valores são da mesma ordem de grandeza dos fluxos de energia perdidos pela superfície na forma de calor latente e por evapotranspiração. Comparativamente, as estimativas globais para a forçante radiativa dos gases do efeito estufa são da ordem de 3 Wm^{-2} . As estimativas obtidas neste trabalho para a forçante radiativa direta média das partículas de aerossol indicam um déficit regional pelo menos uma ordem de grandeza maior que o aumento causado globalmente pelos gases do efeito estufa. O curto tempo de permanência das partículas de aerossol na atmosfera e a heterogeneidade de fontes tornam as estimativas globais do seu impacto radiativo pouco significativas do ponto de vista

climático. Os efeitos dessa redução de energia sobre o ecossistema amazônico ainda não foram estabelecidos. Note-se que a maior redução ocorre na região do visível do espectro eletromagnético, entre 400 e 700 nm, região compreendida pela radiação fotossinteticamente ativa. Os impactos desse déficit de radiação na meteorologia e circulação atmosférica locais e possivelmente regionais devem ser considerados em trabalhos futuros.

6.1. Sugestões para trabalhos futuros

A seqüência natural ao desenvolvimento futuro nesta área requer um melhor entendimento da forçante radiativa direta das partículas de aerossol e seus efeitos climáticos regionais e globais. Uma aplicação imediata seria a extensão do estudo das propriedades ópticas das partículas de aerossol biogênico natural por estarem presentes na atmosfera da região amazônica ao longo do ano todo. Os principais estudos seriam:

- Utilização dos parâmetros intrínsecos das partículas de aerossol determinados neste trabalho para gerar modelos que auxiliem na interpretação de medidas de sensoriamento remoto. A expansão de técnicas de sensoriamento remoto permitiria um monitoramento detalhado das propriedades ópticas das partículas de aerossol em escala global;

- Investigar de forma mais detalhada o tipo de mistura (interna ou externa) que melhor descreva as propriedades ópticas das partículas de aerossol provenientes da queima de biomassa e de origem biogênica a partir da elaboração de modelos microfísicos que reproduzam as medidas experimentais, incluindo a determinação da parte imaginária do índice de refração;

- Análise de medidas experimentais de radiância difusa coletadas simultaneamente com perfis verticais de umidade relativa, para avaliar sua influência na parte real do índice de refração e raio efetivo das partículas de aerossol diretamente, ao invés da quantidade de vapor de água precipitável, utilizada neste trabalho. É fundamental também o estudo das propriedades intrínsecas das partículas de aerossol em perfis verticais para determinar o efeito local da interação de tais partículas com a radiação solar, avaliando-se as conseqüências dessa interação à

meteorologia local, como possíveis alterações do perfil vertical de temperatura e da altura do topo da camada de mistura;

- Utilizar os parâmetros intrínsecos obtidos neste trabalho em códigos de transferência radiativos completos que permitam estimar de forma mais precisa a forçante radiativa direta das partículas de aerossol;

- Aprimoramento dos modelos regionais de circulação de massas de ar para que estes incorporem a perda de radiação líquida atmosférica devido às partículas de aerossóis, de modo integrado aos processos dinâmicos e ao papel dos gases traço;

- Ampliação da rede de radiômetros na Amazônia que permita a realização do estudo das propriedades ópticas acoplado ao transporte de partículas de aerossol em escala regional, fundamental na determinação dos ciclos de nutrientes essenciais para a vegetação;

- Avaliar o papel das partículas de aerossol presentes na região amazônica, no balanço radiativo indireto, em particular os de origem biogênica natural por apresentarem características higroscópicas.

Referências bibliográficas

- Ackerman, T.P. e Toon, O.B. Absorption of visible radiation in atmosphere containing mixtures of absorbing and nonabsorbing particles. *Applied Optics* **20**, 3661-3668, 1981.
- Anderson, B.E., Grant, W.B., Gregory, G.L., Browell, E.V., Collins Jr., J.E., Sachse, G.W., Bagwell, D.R., Hudgins, C.H., Blake, D.R. e Blake, N.J. Aerosols from biomass burning over the tropical South Atlantic region: Distributions and impacts. *Journal of Geophysical Research* **101**, 24117-24138, 1996.
- Andreae, M.O. e Crutzen, P.J. Atmospheric aerosols: Biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry. *Science* **276**, 1052-1058, 1997.
- Arrhenius, S. On the influence of carbonic acid in the air upon the temperature of the ground. *Philosophical Magazine and Journal of Science série 5, vol. 41, n° 251*, 237-276, 1896.
- Artaxo, P., Maenhaut, W., Storms H. e Van Grieken, R. Aerosol characteristics and sources for the Amazon Basin during the wet season. *Journal of Geophysical Research* **95 D10**, 16971-16985, 1990.
- Artaxo, P., Fernandes, E.T., Martins, J.V., Yamasoe, M.A., Hobbs, P.V., Maenhaut, W., Longo, K.M. e Castanho, A. Large-scale aerosol source apportionment in Amazonia. *Journal of Geophysical Research* **103 D24**, 31837-31847, 1998.
- Artaxo, P. The atmospheric component of biogeochemical cycles in the Amazon basin. Em impressão no livro: *The Biogeochemistry of the Amazon Basin and its Role in a Changing World*. Editores: M. McClain, R.L. Victoria e J. E. Richey, 1999.
- Barron, E.J., Warmer worlds: global change lessons from earth history. Em: *World Survey of Climatology, vol. 16 - Future Climates of the World: A Modelling Perspective*. Editor: A. Henderson-Sellers. Elsevier, Amsterdam, Holanda, pp. 71-94, 1995.
- Boczko, R. *Conceitos de Astronomia*. Editora Edgard Blücher Ltda., São Paulo, Brasil, 1984.
- Bohren, C.F. e Huffman, D.R. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. John Wiley & Sons, EUA, 1983.
- Brimblecombe, P. *Air Composition & Chemistry*. Cambridge University Press, 2ª edição, 1996.

- Bruegge, C.J., Conel, J.E., Green, R.O., Margolis, J.S., Holm, R.G. e Toon, G. Water vapor column abundance retrievals during FIFE. *Journal of Geophysical Research* **97 D17**, 18759-18768, 1992.
- Bucholtz, A. Rayleigh-scattering calculations for the terrestrial atmosphere. *Applied Optics* **34**, 2765-2773, 1995.
- Castanho, A.D.A. *A Determinação Quantitativa de Fontes de Material Particulado na Atmosfera da Cidade de São Paulo*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Física, Universidade de São Paulo, 1999.
- Charlson, R.J., Covert, D.S. e Larson, T.V. Observation of the effect of humidity on light scattering by aerosols. Em: *Hygroscopic Aerosols*. Editores: L.H. Ruhnke e A. Deepak. A. Deepak Publishing, Hampton Virgínia, EUA, pp. 35-44, 1984.
- Charlson, R.J., Schwartz, S.E., Hales, J.M., Cess, R.D., Coakley Jr., J.A., Hansen, J.E. e Hofmann, D.J. Climate forcing by anthropogenic aerosols. *Science* **255**, 423-430, 1992.
- Charlson, R.J. e Heintzenberg, J. Introduction. Em: *Aerosol Forcing of Climate*. Editores: R.J. Charlson e J. Heintzenberg. John Wiley & Sons, Chichester, Inglaterra, pp. 1-10, 1995.
- Chiapello, I., Prospero, J.M., Herman, J.R. e Hsu, N.C. Detection of mineral dust over the North Atlantic Ocean and Africa with the Nimbus 7 TOMS. *Journal of Geophysical Research* **104 D8**, 9277-9291, 1999.
- Chylek, P. e Wong, J. Effect of absorbing aerosols on global radiation budget. *Geophysical Research Letters* **22**, 929-931, 1995.
- Correia, A.L. *Aerossóis atmosféricos na Antártica: sazonalidade, composição elementar e relação com El Niño*. São Paulo. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física, Universidade de São Paulo, 1998.
- Crutzen, P.J. e Andreae, M.O. Biomass burning in the tropics: Impact on atmospheric chemistry and biogeochemical cycles. *Science* **250**, 1669-1678, 1990.
- Dave, J.V. e Gazdag, J. A modified Fourier transform method for multiple scattering calculations in a plane parallel Mie atmosphere. *Applied Optics* **9**, 1457-1466, 1970.
- Dubovik, O.V., Lapyonok, T.V. e Oshchepkov, S.L. Improved technique for data inversion: Optical sizing of multicomponent aerosols. *Applied Optics* **34**, 8422-8436, 1995.

- Dubovik, O., Holben, B.N., Kaufman, Y.J., Yamasoe, M., Smirnov, A., Tanré, D. e Slutsker, I. Single-scattering albedo of smoke retrieved from the sky radiance and solar transmittance measured from ground. *Journal of Geophysical Research* **103 D24**, 31903-31923, 1998.
- Echalar, F., Artaxo, P., Martins, J.V., Yamasoe, M., Gerab, F., Maenhaut, W. e Holben, B. Long-term monitoring of atmospheric aerosols in the Amazon Basin: Source identification and apportionment. *Journal of Geophysical Research* **103 D24**, 31849-31864, 1998.
- Eck, T.F., Holben, B.N., Slutsker, I. e Setzer, A. Measurements of irradiance attenuation and estimation of aerosol single scattering albedo for biomass burning aerosols in Amazonia. *Journal of Geophysical Research* **103 D24**, 31865-31878, 1998.
- Fenn, R.W., Shettle, E.P., Hering, W.S. and Johnson, R.W. Atmospheric optical properties and meteorological conditions. *Atmospheric Environment* **15**, 1911-1918, 1981.
- Fenn, R.W., Clough, S.A., Gallery, W.O., Good, R.E., Kneizys, F.X., Mill, J.D., Rothman, L.S., Shettle, E.P. e Volz, F.E. Optical and infrared properties of the atmosphere. Em: *Handbook of Geophysics and the Space Environment*. Editor: A.S. Jursa. Air Force Geophysics Laboratory, Air Force Systems Command, United States Air Force, pp. 18-1 a 18-80, 1985.
- Ferek, R.J., Reid, J.S., Hobbs, P.V., Blake, D.R. e Liousse, C. Emission factors of hydrocarbons, halocarbons, trace gases and particles from biomass burning in Brazil. *Journal of Geophysical Research* **103 D24**, 32107-32118, 1998.
- Ferrare, R.A., Melfi, S.H., Whiteman, D.N., Evans, K.D., Poellot, M. e Kaufman, Y.J. Raman lidar measurements of aerosol extinction and backscattering 2. Derivation of aerosol refractive index, single-scattering albedo, and humidification factor using Raman lidar and aircraft size distribution measurements. *Journal of Geophysical Research* **103 D16**, 19673-19689, 1998.
- Freitas, S.R. *Modelagem Numérica do Transporte e das Emissões de Gases Traços e Aerossóis de Queimadas no Cerrado e Floresta Tropical da América do Sul*. Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo, 1999.
- Gillette, D. A., Patterson, Jr., E.M., Prospero, J.M. e Jackson, M.L. Soil aerosols. Em: *Aerosol Effects on Climate*. Editor: S.G. Jennings. The University of Arizona Press, Tucson, pp. 73-109, 1993.

- Goody, R.M. e Yung, Y.L. *Atmospheric Radiation – Theoretical Basis* (segunda edição). Oxford University Press, New York, 1989.
- Graedel, T. E. e Crutzen, P. J., *Atmospheric Change – An Earth System Perspective*. W.H. Freeman and Company, New York, 1993.
- Halthore, R.N., Eck, T.F., Holben, B.N. e Markham, B.L. Sun photometric measurements of atmospheric water vapor column abundance in the 940-nm band. *Journal of Geophysical Research* **102 D4**, 4343-4352, 1997.
- Hänel, G. The properties of atmospheric aerosol particles as functions of the relative humidity at thermodynamic equilibrium with the surrounding moist air. Em: *Advances in Geophysics*, volume **19**. Editores: H.E. Landsberg e J. Van Mieghem. Academic Press, pp. 73-188, 1976.
- Hänel, G. The physical chemistry of atmospheric particles. Em: *Hygroscopic Aerosols*. Editores: L.H. Ruhnke e A. Deepak. A. Deepak Publishing, Hampton, VA, EUA, pp. 1-20, 1984.
- Hansen, J.E. e Travis, L.D. Light scattering in planetary atmospheres. *Space Science Reviews* **16**, 527-610, 1974.
- Hansen, J., Sato, M. e Ruedy, R. Radiative forcing and climate response. *Journal of Geophysical Research* **102 D6**, 6831-6864, 1997.
- Hao, W.M. e Liu, M.-H. Spatial and temporal distribution of tropical biomass burning. *Global Biol. Cycles* **8**, 495-503, 1994.
- Hegg, D.A., Livingston, J., Hobbs, P.V., Novakov, T. e Russell, P. Chemical apportionment of aerosol column optical depth off the mid-Atlantic coast of the United States. *Journal of Geophysical Research* **102 D21**, 25293-25303, 1997.
- Henderson-Sellers, A. Climates of the future. Em: *World Survey of Climatology, vol. 16 - Future Climates of the World: A Modelling Perspective*. Editor: A. Henderson-Sellers. Elsevier, Amsterdam, Holanda, pp. 1-18, 1995.
- Heymsfield, A.J. Microphysical structures of stratiform and cirrus clouds. Em: *Aerosols-Cloud-Climate Interactions*. Editor: P.V. Hobbs. Academic Press, San Diego, Califórnia, pp. 97-121, 1993.

- Hignett, P., Taylor, J.P., Francis, P.N. e Glew, M.D. Comparison of observed and modeled direct aerosol forcing during TARFOX. *Journal of Geophysical Research* **104 D2**, 2279-2287, 1999.
- Hinds, W.C. *Aerosol Technology – Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles*. John Wiley & Sons, New York, 1982.
- Hobbs, P.V., Reid, J.S., Kotchenruther, R.A., Ferek, R.J. e Weiss, R. Direct radiative forcing by smoke from biomass burning. *Science* **275**, 1776-1778, 1997.
- Holben, B.N., Kaufman, Y.J., Setzer, A.W., Tanré, D.D. e Ward, D.E. Optical properties of aerosol - Emissions from biomass burning in the tropics - BASE-A. Em: *Global Biomass Burning: Atmospheric, Climatic and Biopheric Implications*. Editor: Levine, J.S. MIT Press, Massachusetts, pp. 403-411, 1991.
- Holben, B.N., Setzer, A., Eck, T.F., Pereira, A. e Slutsker, I. Effect of dry-season biomass burning on Amazon basin aerosol concentrations and optical properties, 1992-1994. *Journal of Geophysical Research* **101 D14**, 19465-19481, 1996a.
- Holben, B.N., Eck, T.F., Setzer, A., Slutsker, I., Pereira, A., Markham, B. e Castle, J.V. Temporal and spatial variability of aerosol loading and properties during the Amazon, North American temperate, and boreal forest burning seasons. Em: *Biomass Burning and Global Change – volume 2 – Biomass Burning in South America, Southeast Asia, And Temperate and Boreal Ecosystems, and the Oil Fires of Kwait*. MIT Press, Cambridge, pp. 618-636, 1996b.
- Holben, B.N., Eck, T.F., Slutsker, I., Tanré, D., Buis, J.P., Setzer, A., Vermote, E., Reagan, J.A., Kaufman, Y.J., Nakajima, T., Lavenu, F., Jankowiak, I. e Smirnov, A. AERONET-A federated instrument network and data archive for aerosol characterization. *Remote Sensing of Environment* **66: (1)**, 1-16, 1998.
- Hsu, N.C., Herman, J.R., Torres, O., Holben, B.N., Tanré, D., Eck, T.F., Smirnov, A., Chatenet, B. e Lavenu, F. Comparisons of the TOMS aerosol index with Sun-photometer aerosol optical thickness: Results and applications. *Journal of Geophysical Research* **104 D6**, 6269-6279, 1999.
- Houghton, J.T., Meira Filho, L.G., Callander, B.A., Harris, N., Kattenberg, A. e Maskell, K. IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) Sumário Técnico de *Climate Change 1995 – The Science of Climate Change*. Editores: J.T. Houghton, L.G. Meira

Filho, B.A. Callander, N. Harris, A. Kattenberg e K. Maskell. Cambridge University Press, pp. 13-49, 1996.

Iqbal, M. *An Introduction to Solar Radiation*. Academic Press, San Diego, Califórnia, 1983.

Jaenicke, R. Aerosol physics and chemistry. Em: *Landolt-Börnstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology* – volume 4, subvolume b: Physical and Chemical Properties of the Air. Editor: G. Fischer. Springer-Verlag, pp. 391-457, 1988.

Jonas, P.R., Charlson, R.J. e Rodhe, H., Aerosols. Em: *Climate Change 1994 – Radiative Forcing of Climate Change and An Evaluation of the IPCC IS92 Emission Scenarios*. Editores: Houghton, J.T., Meira Filho, L.G., Bruce, J., Lee, H., Callander, B.A., Haites, E., Harris, N. e Maskell, K. Cambridge University Press, EUA, pp. 127-162, 1995.

Jones, P.D., Observations from the surface: projection from tradicional meteorological observations. *World Survey of Climatology, vol. 16 - Future Climates of the World: A Modelling Perspective*. Editor: A. Henderson-Sellers. Elsevier, Amsterdam, Holanda, pp. 151-189, 1995.

Jordan, C.F. *Nutrient Cycling in Tropical Forest Ecosystems – Principles and Their Application in Management and Conservation*. John Wiley & Sons, 1985.

Kasten F. e Young, A.T. Revised optical air mass tables and approximation formula. *Applied Optics* **28**, 4735-4738, 1989.

Kaufman, Y.J. e Nakajima, T. Effect of Amazon smoke on cloud microphysics and albedo - Analysis from satellite imagery. *J. Applied Meteor.* **32**, 729-744, 1993.

Kaufman, Y.J., Gitelson, A., Karnieli, A., Ganor, E., Fraser, R.S., Nakajima, T., Mattoo, S. e Holben, B.N. Size distribution and scattering phase function of aerosol particles retrieved from sky brightness measurements. *Journal of Geophysical Research* **99**, 10341-10356, 1994.

Kaufman, Y.J. Remote sensing of direct and indirect aerosol forcing. Em: *Aerosol Forcing of Climate*. Editores: R.J. Charlson e J. Heintzenberg. John Wiley & Sons, Chichester, pp. 297-332, 1995.

- Kaufman, Y.J. e Holben, B.N. Hemispheric backscattering by biomass burning and sulfate particles derived from sky measurements. *Journal of Geophysical Research* **101**, 19433-19445, 1996.
- Kaufman, Y.J. e Fraser, R.S. Confirmation of smoke particles effect on clouds and climate forcing., *Science* **277**, 1636-1639, 1997.
- Kaufman, Y.J., Hobbs, P.V., Kirchoff, V.W.J.H., Artaxo, P., Remer, L.A., Holben, B.N., King, M.D., Ward, D.E., Prins, E.M., Longo, K.M., Mattos, L.F., Nobre, C.A., Spinhirne, J.D., Ji. Q., Thompson, A.M., Gleason, J.F., Christopher, S.A. e Tsay, S.-C. Smoke, Clouds, and Radiation-Brazil (SCAR-B) experiment. *Journal of Geophysical Research* **103 D24**, 31783-31808, 1998.
- Kiehl, J.T. e Rodhe, H. Modeling geographical and seasonal forcing due to aerosols. Em: *Aerosol Forcing of Climate*. Editores: R.J. Charlson e J. Heintzenberg. John Wiley & Sons, Chichester, pp. 281-296, 1995.
- King, M.D. Radiative properties of clouds. Em: *Aerosols-Cloud-Climate Interactions*. Editor: P.V. Hobbs. Academic Press, San Diego, Califórnia, pp. 123-149, 1993.
- Komhyr, W.D., Grass, R.D. e Leonard, R.K. Dobson Spectrophotometer 83: A standard for total ozone measurements, 1962-1987. *Journal of Geophysical Research* **94 D7**, 9847-9861, 1989.
- Kotchenruther, R.A. e Hobbs, P.V. Humidification factors of aerosols from biomass burning in Brazil. . *Journal of Geophysical Research* **103 D24**, 32081-32089, 1998.
- Kotchenruther, R.A., Hobbs, P.V. e Hegg, D.A. Humidification factors for atmospheric aerosols off the mid-Atlantic coast of the United States. *Journal of Geophysical Research* **104 D2**, 2239-2251, 1999.
- Krekov, G.M. Models of atmospheric aerosols. Em: *Aerosol Effects on Climate*. Editor: S.G. Jennings. The University of Arizona Press, Tucson, pp. 9-72, 1993.
- Lenoble, J. *Radiative Transfer in Scattering and Absorbing Atmospheres: Standard Computational Procedures*. A. Deepak Publishing, Hampton, VA, EUA, 1985.
- Lenoble, J. The particulate matter from biomass burning: A tutorial and critical review of its radiative impact. Em: *Global Biomass Burning - Atmospheric, Climatic, and Biospheric Implications*, edited by J.S. Levine, MIT Press, Cambridge, Mass., 381-386, 1991.

- Liou, K.N. *An Introduction to Atmospheric Radiation*. Academic Press, Inc., San Diego, Califórnia, 1980.
- Liou, K.N. *Radiation and Cloud Processes in the Atmosphere – Theory, Observation, and Modeling*. Oxford University Press, New York, 1992.
- London, J.R., Bojkov, D., Oltmans, S. e Kelley, J.I. Atlas of the global distribution of total ozone, July 1957- June 1967, *NCAR Tech. Note 113 + STR*, Natl. Cent. for Atmos. Res., Boulder, Colorado, 1976.
- Longo, K.M. *Estudos de Aerossóis e Gases Traços na Atmosfera da Bacia Amazônica: Influências das Circulações Regionais e de Larga Escala*. Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo, 1999.
- Martins, J.V., Artaxo, P., Hobbs, P.V., Liousse, C., Cachier, H., Kaufman, Y. e Plana-Fattori, A. Particle-size distributions, elemental compositions, carbon measurements, and optical properties of smoke from biomass burning in the Pacific Northwest of the United States. Em: *Biomass Burning and Global Change – volume 2 – Biomass Burning in South America, Southeast Asia, And Temperate and Boreal Ecosystems, and the Oil Fires of Kuwait*. MIT Press, Cambridge, pp. 716-732, 1996.
- Martins, J.V., Artaxo, P., Liousse, C., Reid, J.S., Hobbs, P.V., Kaufman, Y. Effects of black carbon content, particle size, and mixing on light absorption by aerosol from biomass burning in Brazil. *Journal of Geophysical Research* **103 D4**, 32041-32050, 1998a.
- Martins, J.V., Hobbs, P.V., Weiss, R.E. e Artaxo, P. Sphericity and morphology of smoke particles from biomass burning in Brazil. . *Journal of Geophysical Research* **103 D4**, 32051-32057, 1998b.
- Martins, J.V. *O Efeito de Partículas de Aerossol de Queimadas da Amazônia no Balanço Radiativo da Atmosfera*. Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo, 1999.
- Michalsky, J.J., Schmid, B., Halthore, R.N., Pavloski, C.F., Ackerman, T.P., Beauharnois, M.C., Harrison, L.C., Livingston, J.M. e Russell, P.B. Comparison of sunphotometric measurements during the Fall 1997 ARM intensive observation period. Em: *Proceedings of the 10th Conference on Atmospheric Radiation*, 28 de junho a 2 de julho de 1999, Madison, WI, EUA, pp. 544-547, 1999.

- Moulin, C., Dulac, F., Lambert, C.E., Chazette, P., Jankowiak, I., Chatenet, B. e Lavenu, F. Long-term daily monitoring of Saharan dust load over ocean using Meteosat ISCCP-B2 data 2. Accuracy of the method and validation using Sun photometer measurements. *Journal of Geophysical Research* **102 D14**, 16959-16969, 1997.
- Nakajima, T., Tanaka, M. e Yamauchi, T. Retrieval of the optical properties of aerosols from aureole and extinction data. *Applied Optics* **22**, 2951-2959, 1983.
- Nakajima, T. e Tanaka, M. Algorithms for radiative intensity calculations in moderately thick atmospheres using a truncation approximation. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **40**, 51-69, 1988.
- Nobre, C.A., Mattos, L.F., Dereczynski, C.P., Tarasova, T.A., Trosnikov, I.V. Overview of atmospheric conditions during the Smoke, Clouds, and Radiation – Brazil (SCAR-B) field experiment. *Journal of Geophysical Research* **103 D4**, 31809-31820, 1998.
- Novakov, T., Hegg, D.A. e Hobbs, P.V. Airborne measurements of carbonaceous aerosols on the East Coast of the United States. *Journal of Geophysical Research* **102 D25**, 30023-30030, 1997.
- Peixoto, J.P. e Oort, A.H. *Physics of Climate*. American Institute of Physics, New York, 1992.
- Penner, J.E. Carbonaceous aerosols influencing atmospheric radiation: Black carbon and organic carbon. Em: *Aerosol Forcing of Climate*. Editores: R.J. Charlson e J. Heintzenberg. John Wiley & Sons, Chichester, pp. 91-108, 1995.
- Prins, E.M., Feltz, J.M., Menzel, W.P. e Ward, D.E. An overview of GOES-8 diurnal fire and smoke results for SCAR-B and 1995 fire season in South America. *Journal of Geophysical Research* **103 D4**, 31821-31835, 1998.
- Pueschel, R.F. Atmospheric Aerosols. Em: *Composition, Chemistry, and Climate of the Atmosphere*. Editor: H.B. Singh. Van Nostrand Reinhold, New York, pp. 120-175, 1995.
- Raes, F., Wilson, J. e Van Dingenen, R. Aerosol dynamics and its implication for the global aerosol climatology. Em: *Aerosol Forcing of Climate*. Editores: R.J. Charlson e J. Heintzenberg. John Wiley & Sons, Chichester, pp. 153-169, 1995.
- Rampino, M.R. Catastrophe: impact of comets and asteroids. Em: *World Survey of Climatology, vol. 16 - Future Climates of the World: A Modelling Perspective*. Editor: A. Henderson-Sellers. Elsevier, Amsterdam, Holanda, pp. 95-147, 1995.

- Reid, J.S., Hobbs, P.V., Ferek, R.J., Blake, D.R., Martins, J.V., Dunlap, M.R. e Liou, S.C. Physical, chemical, and optical properties of regional hazes dominated by smoke in Brazil. *Journal of Geophysical Research* **103 D24**, 32059-32080, 1998.
- Remer, L.A., Kaufman, Y.J., Holben, B.N., Thompson, A.M. e McNamara, D. Biomass burning aerosol size distribution and modeled optical properties. *Journal of Geophysical Research* **103 D4**, 31879-31891, 1998.
- Remer, L.A., Kaufman, Y.J. e Holben, B.N. Interannual variation of ambient aerosol characteristics on the east coast of the United States. *Journal of Geophysical Research* **104 D2**, 2223-2231, 1999.
- Rhode, H. e Charlson, R. *The Legacy of Svante Arrhenius Understanding the Greenhouse Effect*. Royal Swedish Academy of Sciences, Universidade de Stockholm, 1998.
- Romero, O.E., Lange, C.B., Swap, R. e Wefer, G. Eolian-transported freshwater diatoms and phytoliths across the equatorial Atlantic record: Temporal changes in Saharan dust transport patterns. *Journal of Geophysical Research* **104 C2**, 3211-3222, 1999.
- Ross, J.L., Hobbs, P.V. e Holben, B. Radiative characteristics of regional hazes dominated by smoke from biomass burning in Brazil: Closure tests and direct radiative forcing. *Journal of Geophysical Research* **103 D4**, 31925-31941, 1998.
- Russell, P.B., Hobbs, P.V. e Stowe, L.L. Aerosol properties and radiative effects in the United States East Coast haze plume: An overview of the Tropospheric Aerosol Radiative Forcing Observational Experiment (TARFOX). *J. Geophys. Res.* **104 D2**, 2213-2222, 1999a.
- Russell, P.B., Livingston, J.M., Hignett, P., Kinne, S., Wong, J., Chien, A., Bergstrom, R., Durkee, P. e Hobbs, P.V. Aerosol-induced radiative flux changes off the United States mid-Atlantic coast: Comparison of values calculated from sunphotometer and in situ data with those measured by airborne pyranometer. *J. Geophys. Res.* **104 D2**, 2289-2307, 1999b.
- Salby, M.L. *Fundamentals of Atmospheric Physics*. Academic Press, San Diego, Califórnia, 1996.
- Sagan, C. e Pollack, J. Anisotropic nonconservative scattering and the clouds of Venus. *Journal of Geophysical Research* **72**, 469-477, 1967.

- Schimel, D., Alves, D., Enting, I., Heimann, M., Joos, F., Raynaud, D., Wigley, T., Prather, M., Derwent, R., Ehhalt, D., Fraser, P., Sanhueza, E., Zhou, X., Jonas, P., Charlson, R., Rodhe, H., Sadasivan, S., Shine, K.P., Fouquart, Y., Ramaswamy, V., Solomon, S., Srinivasan, J., Albritton, D., Derwent, R., Isaksen, I., Lal, M. e Wuebbles, D. Radiative forcing of climate change. Em: *Climate Change 1995 – The Science of Climate Change*. Editores: J.T. Houghton, L.G. Meira Filho, B.A. Callander, N. Harris, A. Kattenberg e K. Maskell. Cambridge University Press, pp. 65-131, 1996.
- Schmid B. e Wehrli, C. Comparison of Sun photometer calibration by use of the Langley technique and the standard lamp. *Applied Optics* **34**, 4500-4512, 1995.
- Schwartz, S.E. The whitehouse effect – Shortwave radiative forcing of climate by anthropogenic aerosols: An overview. *J. Aerosol Sci.* **27**, 359-382, 1996.
- Seinfeld, J.H., Charlson, R., Durkee, P.A., Hegg, D., Huebert, B.J., Kiehl, J., McCormick, M.P., Ogren, J.A., Penner, J.E., Ramaswamy, V. e Slinn, W.G.N. *A Plan for a Research Program on Aerosol Radiative Forcing and Climate Change*, National Academy Press, Washington DC. EUA, 1996.
- Seinfeld, J.H. e Pandis, S.N. *Atmospheric Chemistry and Physics – From Air Pollution to Climate Change*. John Wiley & Sons, New York, 1998.
- Shaw, G.E. Sun photometry. *Bulletin of the American Meteorological Society* **64**, 4-10, 1983.
- Shettle, E.P. e Fenn, R.W. Models for the aerosols of the lower atmosphere and the effects of humidity variations on their optical properties. AFGL-TR-79-0214. Environmental Research Papers n° 676. Air Force Geophysics Laboratory, Hanscom AFB, Massachusetts, 1979.
- Shine, K.P., Fouquart, Y., Ramaswamy, V., Solomon, S. e Srinivasan, J. Radiative forcing. Em: *Climate Change 1994 – Radiative Forcing of Climate Change and An Evaluation of the IPCC IS92 Emission Scenarios*. Editores: Houghton, J.T., Meira Filho, L.G., Bruce, J., Lee, H., Callander, B.A., Haites, E., Harris, N. e Maskell, K. Cambridge University Press, EUA, pp. 167-203, 1995.
- Steele, H.M., Hamill, P. e Turco, R.P. Tropospheric aerosols: humidity dependence of light extinction. Em: *Hygroscopic Aerosols*. Editores: L.H.Ruhnke e Deepak, A. A. Deepak Publishing, Hampton, VA, EUA, pp. 229-245, 1984.

- Stephens, G.L. *Remote Sensing of the Lower Atmosphere*, Oxford University Press, New York, Estados Unidos da América, 1994.
- Stull, R.B. *An Introduction to Boundary Layer Meteorology*. Kluwer Academic Publishers, Holanda, 1994.
- Swap, R., Garstang, M., Greco, S., Talbot, R. e Källberg, P. Saharan dust in the Amazon Basin. *Tellus* **44B**, 133-149, 1992.
- Swap, R., Ulanski, S., Cobbett, M. e Garstang, M. Temporal and spatial characteristics of Saharan dust outbreaks. *Journal of Geophysical Research* **101 D2**, 4205-4220, 1996.
- Thomason, L.W., Herman, B.M. e Reagan, J.A. The effect of atmospheric attenuators with structured vertical distributions on air mass determinations and Langley plot analyses. *Journal of the Atmospheric Sciences* **40**, 1851-1854, 1983.
- Toon, O.B. Modeling the relationships between aerosol properties and the direct and indirect effects of aerosols on climate. Em: *Aerosol Forcing of Climate*. Editores: R.J. Charlson e J. Heintzenberg. John Wiley & Sons, Chichester, pp. 198-213, 1995.
- Trenberth, K.E., Houghton, J.T. e Meira Filho, L.G. The climate system: an overview. Em: *Climate Change 1995 – The Science of Climate Change*. Editores: J.T. Houghton, L.G. Meira Filho, B.A. Callander, N. Harris, A. Kattenberg e K. Maskell. Cambridge University Press, pp. 51-64, 1996.
- Twomey, S. The influence of pollution on the shortwave albedo of clouds. *Journal of the Atmospheric Sciences* **34**, 1149-1152, 1977.
- van de Hulst. *Light Scattering by Small Particles*. Dover Publications, Inc., New York, 1981.
- Vigroux, E. Contribution a l'étude expérimentale de l'absorption de l'ozone. *Annales de Physique* **8**, 709-762, 1953.
- Wallace, J.M. e Hobbs, P.V. *Atmospheric Science – An Introductory Survey*. Academic Press, Inc. San Diego, Califórnia, 1977.
- Wang, M. e Gordon, H.R. Retrieval of the columnar aerosol phase function and single-scattering albedo from sky radiance over the ocean: simulations. *Applied Optics* **32**, 4598-4609, 1993.

- Wang, W.-C., Dudek, M.P. e Liang, X.-Z. The greenhouse effect of trace gases. Em: *World Survey of Climatology, vol. 16 - Future Climates of the World: A Modelling Perspective*. Editor: A. Henderson-Sellers. Elsevier, Amsterdam, Holanda, pp. 317-346, 1995.
- Warneck, P. *Chemistry of the Natural Atmosphere*. Academic Press, San Diego, Califórnia, 1988.
- Wendisch, M. and von Hoyningen-Huene, W. High speed version of the method of "successive order of scattering" and its application to remote sensing. *Beitr. Phys. Atmosph.* **64** n° 2, 83-91, 1991.
- Wendisch, M. and von Hoyningen-Huene, W. Optically equivalent refractive index of atmospheric aerosol particles. *Beitr. Phys. Atmosph.* **65** n° 4, 293-308, 1992.
- Wendisch, M. and von Hoyningen-Huene, W. Possibility of refractive index determination of atmospheric aerosol particles by ground-based solar extinction and scattering measurements. *Atmospheric Environment* **28** n° 5, 785-792, 1994.
- West, R.A., Doose, L.R., Eibl, A.M., Tomasko, M.G. e Mishchenko, M.I. Laboratory measurements of mineral dust scattering phase function and linear polarization. *Journal of Geophysical Research* **102**, 16871-16881, 1997.
- Westphal, D.L. e Toon, O.B. Simulations of microphysical, radiative, and dynamical processes in a continental-scale forest fire smoke plume. *Journal of Geophysical Research* **96**, 22379-22400, 1991.
- Wiscombe, W.J. e Grams, G.W. The backscattered fraction in Two-Stream Approximations. *Journal of the Atmospheric Sciences* **33**, 2440-2451, 1976.
- Wiscombe, W.J. The Delta-M method: Rapid yet accurate radiative flux calculations for strongly asymmetric phase functions. *Journal of the Atmospheric Sciences* **34**, 1408-1422, 1977.
- Wuebbles, D.J. Air pollution and climate change. Em: *Composition, Chemistry, and Climate of the Atmosphere*. Editor: H.B. Singh, Van Nostrand Reinhold, New York, pp. 480-518, 1995.
- Yamasoe, M.A. *Estudo da Composição Elementar e Iônica de Aerossóis Emitidos em Queimadas na Amazônia*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Física, Universidade de São Paulo, 1995.

- Yamasoe, M.A., Kaufman, Y.J., Dubovik, O., Remer, L.A., Holben, B.N. e Artaxo, P. Retrieval of the real part of the refractive index of smoke particles from Sun/sky measurements during SCAR-B. *Journal of Geophysical Research* **103 D24**, 31893-31902, 1998.
- Yamasoe, M.A., Artaxo, P.A., Miguel, A.H. e Allen, A. Chemical Composition of Aerosol Particles from Direct Emissions of Vegetation Fires in the Amazon Basin: Water-Soluble Species and Trace Elements. *Atmospheric Environment*, em impressão, 1999.
- Yue, G.K., Kent, G.S. e Deepak, A. Modeling of growth and evaporation effects on the extinction coefficients and backscattering functions of common hygroscopic aerosols. Em: *Hygroscopic Aerosols*. Editores: L.H.Ruhnke e Deepak, A. A. Deepak Publishing, Hampton, VA, EUA, pp. 213-227, 1984.

Apêndice A - Artigo publicado:

Retrieval of the real part of the refractive index of smoke particles from Sun/sky measurements during SCAR-B.

Por: Yamasoe, M.A., Kaufman, Y.J., Dubovik, O., Remer, L.A., Holben, B.N. e Artaxo, P. *Journal of Geophysical Research* **103 D24**, 31893-31902, 1998.

Retrieval of the real part of the refractive index of smoke particles from Sun/sky measurements during SCAR-B

M. A. Yamasoe,^{1,2} Y. J. Kaufman,² O. Dubovik,³ L. A. Remer,³
B. N. Holben,⁴ and P. Artaxo¹

Abstract. A method is used to retrieve the real part of the refractive index of ambient aerosol particles in the entire vertical column using ground-based measurements of the angular dependence of the spectral sky radiance. The method is applied to smoke aerosol particles using spectral Sun/sky data measured by the AERONET (Aerosol Robotic Network) radiometers in Cuiabá, Brazil, during the SCAR-B (Smoke, Clouds, and Radiation-Brazil) experiment in 1995. The refractive index is retrieved from comparison between measurements taken in the solar almucantar and calculations using Mie theory. First the aerosol size distribution is derived from sky radiance at scattering angles less than 40°, then the refractive index is derived from sky radiances for angles of 20°–100°. Simulations and sensitivity studies are presented showing that the expected error is ± 0.03 . Application of the method to the Cuiabá region, which is dominated by smoke from cerrado vegetation burning, resulted in a mean value for the real part of the index of refraction of 1.53 ± 0.04 , 1.55 ± 0.04 , 1.59 ± 0.02 , and 1.58 ± 0.01 , respectively, for wavelengths of 438, 670, 870, and 1020 nm. Though we do not have independent verification of the results, we tested the effect of water vapor on the refractive index. The low humidification factors measured in Brazil and the lack of high relative humidities suggested a small effect of water vapor. In fact, as expected, a nonsignificant correlation was observed between the retrieved values of refractive index and total precipitable water vapor. Application to aerosol in the eastern United States (not reported here), with high humidity and high humidification factors, did show a strong reduction of the refractive index with increase of the total precipitable water vapor, thus generating confidence in the methodology.

1. Introduction

In recent years, there is an increased interest in the role of smoke aerosol particles on climate and climate change. Although concentrated in the tropics, vegetation fire, as a global activity, injects a large amount of gases and particles into the atmosphere [Crutzen and Andreae, 1990]. Smoke aerosol particles can absorb solar radiation due to the presence of black carbon particles [Andreae, 1991; Ward and Hardy, 1991; Kuhlbusch and Crutzen, 1996; Martins *et al.*, this issue (a)] and scatter sunlight by the partially oxidized liquid organic material [Kaufman *et al.*, this issue]. In terms of direct radiative forcing on climate, each phenomenon works in opposite direction [Hobbs *et al.*, 1997]. Smoke particles have also an indirect effect on radiative forcing. This effect is associated with their potential to act as cloud condensation nuclei [Warner and Twomey, 1967; Hobbs and Radke, 1969; Hudson *et al.*, 1991], including possible changes in cloud microphysics and, consequently, cloud albedo [Kaufman and Nakajima, 1993; Kauf-

man, 1995; Heintzenberg and Wendisch, 1996; Kaufman and Fraser, 1997]. The net effect of the interaction of those particles with solar radiation remains unknown since their spatial distribution and some of their chemical and physical properties are still uncertain. The physical parameters that affect the optical properties of aerosol particles are the size distribution, index of refraction, composition (mainly the type of mixture between absorbing and nonabsorbing material) [Martins *et al.*, this issue (a)] and shapes of the particles [Westphal and Toon, 1991; Lenoble, 1991; Penner *et al.*, 1994]. The particle optical properties can also be affected by humidity, which may increase the particle size and decrease the index of refraction.

In this study, a modification of the method of Nakajima *et al.* [1983] and Wendisch and von Hoyningen-Huene [1991, 1992, 1994] is used to determine the real part of the refractive index of aerosol particles using data collected with a Sun/sky radiometer. The method involves Sun/sky measurements, which are affected directly by the aerosol optical properties in the entire atmospheric vertical column. Thus the derived index of refraction will characterize the entire column of the ambient aerosol particles, in undisturbed atmospheric conditions. Since the vertical column contains a mixture of different particles, the derived quantity is an "average" or "effective" index of refraction, hereinafter called the index of refraction for simplicity. Some simulations and a sensitivity study are presented testing the consistency and limitations of the methodology. An application for the Cuiabá site using data collected during the SCAR-B experiment is also included. Most of the biomass burning aerosol particles in this site are associated with cer-

¹Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brazil.

²NASA Goddard Space Flight Center Laboratory for Atmospheres, Greenbelt, Maryland.

³NASA GSFC and Science Systems and Applications Inc., Greenbelt, Maryland.

⁴NASA Goddard Space Flight Center, Greenbelt, Maryland.

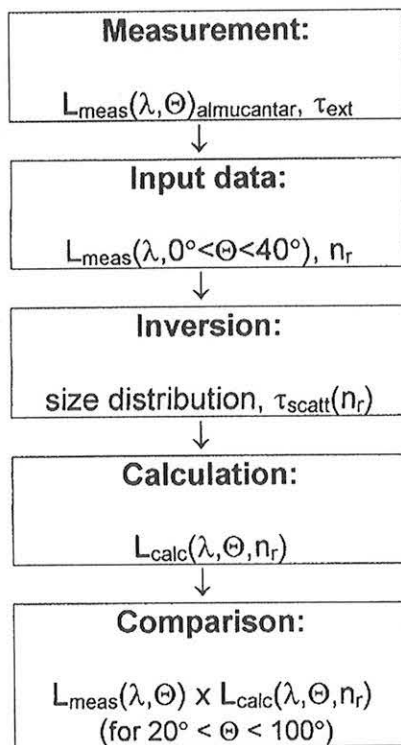


Figure 1. Summary of the adopted methodology to estimate the real part of the index of refraction (n_r) using diffuse radiance (in units of reflectance, $\pi L/F_0$) in the almucantar region measured with a Sun/sky spectral radiometer.

rado fire, although influx of aged particles from regions dominated by forest fires is also possible [Remer *et al.*, this issue].

2. Methodology

The study is based on the minimization of error in the comparison between measured angular distribution of diffuse solar radiation (in reflectance units, $\pi L/F_0$) and a calculated one, varying the real part of the refractive index. Figure 1 summarizes the basic principle. The measurements of direct and diffuse spectral solar radiation were carried out using the AERONET automatic Sun/sky scanning radiometer in the almucantar region [Holben *et al.*, 1996].

To calculate the diffuse solar radiation, information on size distribution and aerosol optical thickness of the particles are required. Size distribution was retrieved using an inversion scheme proposed by Nakajima *et al.* [1983] and applied to sky data for the wavelengths of 438, 670, 870, and 1020 nm, simultaneously, varying the real part of the refractive index. With the retrieved size distribution the Nakajima inversion code also estimates the scattering aerosol optical thickness (τ_{scatt}). From direct sunlight measurements, extinction aerosol optical thickness can be derived according to the Beer-Lambert-Bouguer attenuation law [Schmid and Wehrli, 1995], after correction of gas absorption and molecular scattering through the Langley plot method:

$$V(\lambda) = V_0(\lambda) R^{-2} \exp[-m(\theta_0)\tau(\lambda)] \quad (1)$$

where $V(\lambda)$ is the output voltage of the Sun photometer obtained when the directly transmitted solar irradiance is observed over a small bandpass $\Delta\lambda$ centered at wavelength λ_0 ;

$V_0(\lambda)$ is the instrument calibration constant or the output voltage measured at the top of the atmosphere; R is the Earth-Sun distance in astronomical units at the time of observation (formula taken from Iqbal [1983]); $\tau(\lambda)$ is the spectral optical thickness; $m(\theta_0)$ is the relative optical air mass; and θ_0 is the solar zenith angle.

Furthermore, the four wavelengths were carefully selected to avoid strong gas absorption. The only slight gas absorption is due to ozone. Rewriting (1) in terms of each attenuator,

$$V(\lambda) = V_0(\lambda) R^{-2} \cdot \exp[-m_r(\theta_0)\tau_r(\lambda) - m_o(\theta_0)\tau_o(\lambda) - m_a(\theta_0)\tau_{\text{ext}}(\lambda)] \quad (2)$$

where $m_r(\theta_0)$ is the Rayleigh relative optical air mass obtained from Kasten and Young [1989]; $\tau_r(\lambda)$ is the Rayleigh optical depth derived from Bucholtz [1995]; $m_o(\theta)$ is the ozone optical air mass from Komhyr *et al.* [1989]; $\tau_o(\lambda) = k_o(\lambda)C_o$ is the O_3 optical depth, with $k_o(\lambda)$ the ozone absorption coefficient taken from Vigroux [1953] and C_o the ozone column amount obtained from London *et al.* [1976]; $m_a(\theta_0)$ is the aerosol optical air mass obtained from Kasten and Young [1989], and $\tau_{\text{ext}}(\lambda)$ is the aerosol optical thickness.

The difference between the extinction aerosol optical thickness (τ_{ext}) from direct measurement and τ_{scatt} derived from the inversion of sky radiances is used to estimate the single-scattering albedo [Dubovik *et al.*, this issue], a measure of the aerosol absorption mainly by black carbon. The size distribution, the estimated scattering aerosol optical thickness, and black carbon absorption for a particular value of the real part of the index of refraction are input in a full radiative transfer code of Dave and Gazdag [1970] to calculate the downward irradiance in the almucantar. This code assumes a plane parallel atmosphere with homogeneous spherical Mie particles. Note that there are some differences between Dave code for forward calculations and Nakajima inversion code. In the Dave code, an atmosphere with a vertical structure consisting of up to 160 homogeneous layers is simulated, whereas in the Nakajima code, only one homogeneous atmospheric layer was used. Furthermore, the treatment of multiple scattering in the Dave code is based on a modified Fourier transform method [Dave and Gazdag, 1970], while the Nakajima code uses the discrete ordinate method and the truncation approximation [Nakajima *et al.*, 1983; Nakajima and Tanaka, 1988]. Only sky radiance data for a scattering angle of 3° – 40° were used in the inversion of size distribution (no measurements are possible for angles smaller than 3°). In this angular region the dominant scattering effect is diffraction of light, which depends on the size of the particles and is independent of the index of refraction and composition [van de Hulst, 1981; Kaufman *et al.*, 1994]. Also, the differences between spheres and nonspherical particles with equal area are negligible at forward scattering angles [West *et al.*, 1997], and the effect of multiple scattering and reflection from the Earth surface are smaller in this region than for higher scattering angles [Kaufman *et al.*, 1994].

The predominant absorber in smoke aerosol is black carbon particles which are very small spheres of about $0.05 \mu\text{m}$ in diameter arranged in clusters, [Martins *et al.*, this issue (b)]. According to Bohren and Huffman [1983], because of their small sizes, black carbon particles present a very small scattering cross section and can be considered as pure absorbing particles. The way those particles are mixed with the organic component is not very clear, and probably several mixing ge-

Table 1. Input Parameters Used to Simulate Angular Distributions of Intensities in Dave Code

Index of Refraction	Lognormal Parameters				N_1/N
	$r_g(\text{acc}), \mu\text{m}$	$\sigma(\text{acc})$	$r_g(\text{coa}), \mu\text{m}$	$\sigma(\text{coa})$	
1.50-0i	0.0448	0.60	0.0982	1.26	0.9988

Index of refraction and lognormal parameters. $N = N_1 + N_2$.

ometries are possible. For simplicity, a model for light extinction by an external mixture of black carbon and organic particles is assumed. In this model, the organic particles are assumed as pure scatterer with a null imaginary part of the index of refraction. This assumption is justified since black carbon surrounded by nonabsorbing material has a similar phase function to the particles of the nonabsorbing material alone [Ackerman and Toon, 1981]. In such a model, black carbon is considered the only absorber and the organic material the only scatterer with a complex index of refraction $n_r - 0.0i$, where n_r is the real part of the index of refraction to be determined by the proposed methodology.

The comparison between the measured and the calculated scattered solar radiation was performed in the angular interval of $20^\circ < \Theta < 100^\circ$. According to simulations the influence of the index of refraction is important only for angles larger than 20° , as will be shown in this paper. Moreover, angles $\Theta > 100^\circ$ were not used to minimize the effects of uncertainties in surface reflectance [Wendisch and von Hoyningen-Huene, 1992] (and also shown in this paper in the sensitivity study section) and possible particle nonsphericity. The best fit between measured (L_{meas}) and calculated (L_{calc}) radiances was considered the one presenting the minimum root-mean-square-error in the logarithmic space (RMSELS), defined as

$$\text{RMSELS} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \{\ln [L_{\text{meas}}(\Theta_j)] - \ln [L_{\text{calc}}(\Theta_j)]\}^2} \quad (3)$$

The physical interpretation of the root-mean-square-error of the logarithm of the radiance is associated to its relative error, as can be shown for small errors:

Suppose that

$$L_{\text{calc}} = L_{\text{meas}} + \Delta L \quad (4)$$

then

$$|\ln (L_{\text{meas}}) - \ln (L_{\text{calc}})| \approx \left| \frac{\Delta L}{L} \right|, \quad \text{for } \Delta L \rightarrow 0 \quad (5)$$

Table 2. Spectral Parameters of Simulated Atmosphere Including Rayleigh, Ozone and Water Vapor Optical Thicknesses, and Surface Reflectance

λ	438 nm	670 nm	870 nm	1020 nm
τ_{Rayleigh}	0.2396	0.0424	0.0146	0.0077
τ_{ozone}	0.00	0.013	0.00	0.00
τ_{water}	0.00	0.00	0.00	0.00
Surface reflectance	0.07	0.15	0.25	0.25

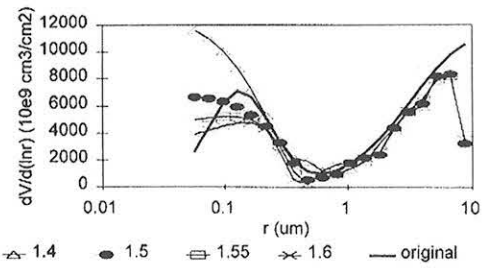


Figure 2. Original and retrieved volume size distributions with different values of the real part of the refractive index.

In terms of statistical estimation theory the use of logarithmic errors is equivalent to the assumption of lognormal noise, which characterizes the random error of positively defined values [Dubovik et al., 1995] (sky radiance is nonnegative by its physical nature). Thus it is assumed that the errors in measured radiance are distributed lognormally, statistically independent, and equal.

3. Simulations

The methodology to derive the refractive index was developed using simulations of scattered intensities of solar radiation. To perform the simulations, a two mode lognormal size distribution representing the accumulation (acc) and the coarse (coa) modes was used. Table 1 lists the parameters of the distribution given by

$$\frac{dN}{dr} = \frac{N_1}{\sqrt{2\pi}\sigma(\text{acc})} \exp \left\{ \frac{-[\ln (r/r_g(\text{acc}))]^2}{2\sigma^2(\text{acc})} \right\} + \frac{N_2}{\sqrt{2\pi}\sigma(\text{coa})} \exp \left\{ \frac{-[\ln (r/r_g(\text{coa}))]^2}{2\sigma^2(\text{coa})} \right\} \quad (6)$$

The properties of the atmosphere used in the simulation are presented in Table 2. The spectral surface reflectances used are the same as measured at Cuiabá, and a solar zenith angle (θ_0) of 60° was chosen. The simulations of the scattered solar intensities were generated using the code of Dave and Gazdag [1970] discussed previously. Using the generated scattered intensities of radiation, volume size distributions were retrieved using the fast inversion code of Nakajima et al. [1983, 1986], changing the real part of the index of refraction. Figure 2 presents the original and retrieved size distributions. From the figure, it is possible to observe that even using data for an angular region where the influence of the index of refraction is minimum, some dependence on refractive index is still observable, especially for the accumulation mode particles. The retrievals are consistent with the original size distribution model. To confirm the consistency between the independent codes, new scattered radiances were calculated using the retrieved

Table 3. Retrieved Values of Real Part of Index of Refraction (n_r) Using Simulated Data

λ, nm	438	670	870	1020
n_r	1.495	1.499	1.498	1.494
Minimum RMSELS	0.013	0.007	0.021	0.034

The minimum value of the root mean square error is also presented for each considered wavelength. Original value was $n_r = 1.50$.

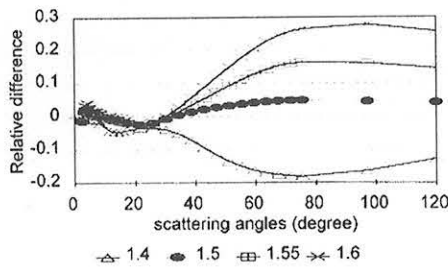


Figure 3. Relative differences of scattered intensities of radiation ($[L_{\text{ret}} - L_{\text{ori}}]/L_{\text{ori}}$) for different real part of the refractive index. Plots for wavelength of 1020 nm.

size distributions in the radiative transfer code of *Dave and Gazdag* [1970]. The methodology to derive the real part of the index of refraction was applied, and the results are presented in Table 3. In this case, no additional errors were added, and the methodology retrieved accurately the index of refraction of 1.5. The maximum absolute difference from the true refractive index was 0.006, detected for the wavelength of 1020 nm, for which the minimum value of the RMSELS was also the highest. In order to illustrate the angular region where the radiance is sensitive to the index of refraction, relative differences between the original and the retrieved scattered radiances were plotted in Figure 3 for the wavelength of 1020 nm. The figure shows that the sky radiance is sensitive to the index of refraction for scattering angles larger than 20° . A change in refractive index of 0.05 generates a change in radiance of more than 10%, for the considered wavelength, as can be observed in Figure 3. The departure from zero of the curve calculated using the correct index of refraction (1.5) is attributed to the difference between the two codes. Better results were observed for the other wavelengths. As previously mentioned, the tests for 1020 nm presented the greatest errors. Therefore it can be concluded that the two codes were compatible, the method to derive the refractive index is not sensitive to the differences between the codes, and the codes can be used in this study.

4. Sensitivity Study

In this section, results of a sensitivity study to uncertainties in some of the input parameters are discussed. The sensitivity study was applied to investigate the consistency and limitations of the proposed methodology. The approach is considered successful or consistent if the difference between the retrieved and the true index of refraction, Δn_r , is smaller than ± 0.015 . Without introducing an additional error, for scattering angle Θ

Table 4. Best Estimates of True Index of Refraction by Described Methodology Using a Different Value of Solar Zenith Angle in Retrieval of Size Distribution and Posterior Scattered Radiation, Original $\theta_0 = 60^\circ$

Wavelength, nm	438	670	870	1020
New Solar Zenith Angle = 61.3° (Nakajima), 62° (Dave)				
n_r	1.509	1.486	1.493	1.486
Minimum RMSELS	0.025	0.024	0.025	0.015
New Solar Zenith Angle = 58.6° (Nakajima), 58° (Dave)				
n_r	1.489	1.507	1.506	1.504
Minimum RMSELS	0.010	0.020	0.008	0.014

$< 20^\circ$ (where the influence of the refractive index is small) the maximum relative difference observed between the original and the retrieved scattered radiances is $< 5\%$ for all the values of refractive indices. In the angular region where the radiance is sensitive to the refractive index ($30^\circ < \Theta < 90^\circ$), a 5% maximum relative difference in the sky radiance was obtained only by restricting the refractive index to 1.500 ± 0.015 .

The influence of errors in the accuracy of pointing to the Sun (simulated by an error in solar zenith angle of 2°) and errors in the surface reflectance on the methodology was tested. The analysis was also carried out to verify the sensitivity of the approach to random (statistical) and calibration (systematic) errors in the angular distribution of the scattered radiances. The systematic error of 2° in the solar zenith angle is also used to test if variation in the position of the Sun during the measurement sequence could affect the analysis. The simulated sky radiances for solar zenith angle of 60° were used for retrievals of size distributions using the Nakajima code for several different values of the solar zenith angle. With the retrieved size distributions, new calculations of radiances were performed in the Dave code using a new solar zenith angle, 2° apart from the original input. The summary of the sensitivity to error in the solar zenith angle is presented in Table 4. The results show that errors in solar zenith angle of the order of 2° do not influence the reliability of the methodology, according to the chosen consistency threshold. The used values for the solar zenith angles in Nakajima and Dave codes in the retrievals are distinct due to a limitation in the Dave code. Only even numbers are accepted in the Dave code as input for solar zenith angle. Thus a maximum departure from the original value of 2° was inserted in the retrievals also to verify the importance of this limitation on the results. The differences between the original and retrieved radiances were significant only in the forward direction (for scattering angles smaller than 10°). Therefore the methodology to retrieve the real part of the index of refraction is insensitive to this kind of error. In reality, the error in pointing to the Sun is $< 0.5^\circ$. The measurement sequence in the almucantar takes less than 200 s for the four wavelengths, resulting in a change of the Sun's position of less than 0.85° .

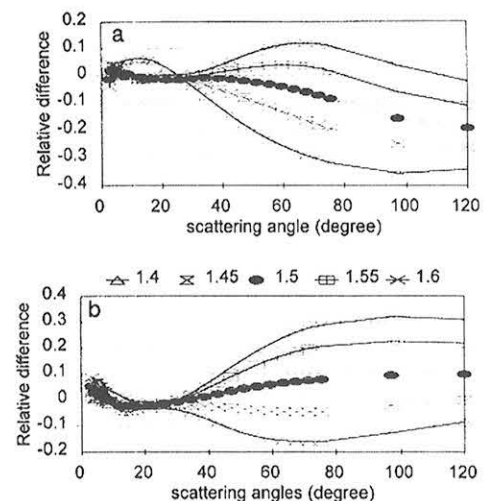


Figure 4. Relative differences of scattered intensities of radiation ($[L_{\text{ret}} - L_{\text{ori}}]/L_{\text{ori}}$) for different real part of the refractive index. Plots for wavelength of 1020 nm, with errors in surface reflectance. (a) Null surface reflectance. (b) Surface reflectance 30% higher than original.

Sensitivities of the method to errors in surface reflectance are shown in Figures 4a and 4b. They present plots of the relative difference between the original scattered intensity and the retrieved intensities after altering the value of surface reflectance for the four wavelengths. In Figure 4a, plots for 1020 nm using null surface reflectance are shown. Figure 4b corresponds to the case where surface reflectance is overestimated by about 30% of the original values. Figure 4a shows that all the radiance differences become negative as the scattering angle increases. The opposite trend can be seen from Figure 4b. The same pattern was observed for the four wavelengths. Table 5 summarizes the retrieved indices of refraction for these cases. Other analyses are also included in the summary: underestimation of surface reflectance by about 50% of the original values and retrievals with surface reflectance with a different spectral dependence. The last analysis was carried out to evaluate the influence of the spectral dependence of surface reflectance on the methodology.

From this study, it is possible to conclude that surface reflectance significantly affects the angular dependence of the scattered radiances, and therefore knowledge of the surface reflectance is important to the determination of the real part of the index of refraction. Although the RMSELS values for some cases with wrong surface reflectance are smaller than the case with no error involved, the retrieved index of refraction is out of the consistency limits due to the erroneous angular pattern produced. Radiances in longer wavelengths appeared to be more sensitive to errors in surface reflectance. Accuracy better than 30% in the determination of surface reflectance would be required to derive reliable indices of refraction. With 30% of error, only the retrieval of the index of refraction at 1020 nm was out of the considered threshold, as observed in

Table 5. Best Estimates of Index of Refraction and Respective Minimum RMSELS by Described Methodology Using Different Values of Surface Reflectance in Retrieval of Size Distribution and Posterior Scattered Radiation

Wavelength, nm	Surface Reflectance	n_r	Minimum RMSELS
<i>Zero Surface Reflectance</i>			
438	0.00	1.496	0.008
670	0.00	1.519	0.033
870	0.00	1.544	0.031
1020	0.00	1.544	0.029
<i>50% of the Original</i>			
438	0.035	1.495	0.011
670	0.075	1.508	0.014
870	0.125	1.516	0.025
1020	0.125	1.514	0.018
<i>Different Spectral Dependence</i>			
438	0.05 ^a	1.501	0.012
670	0.08 ^b	1.510	0.015
870	0.15 ^c	1.515	0.019
1020	0.20 ^d	1.506	0.021
<i>30% Higher Than Original</i>			
438	0.090	1.494	0.014
670	0.195	1.496	0.016
870	0.320	1.490	0.034
1020	0.330	1.483	0.049

^a70% of the original.

^b53% of the original.

^cEqual the original.

^d80% of the original.

Table 6. Retrieved Real Part of Index of Refraction and Minimum RMSELS With Inclusion of Statistical and Systematic Errors in Scattered Radiances

Wavelength, nm	438	670	870	1020
<i>Statistical Error in L</i>				
n_r	1.488	1.499	1.479	1.494
Minimum RMSELS	0.034	0.030	0.058	0.045
<i>Systematic Error</i>				
Calibration off by	+7%	+7%	+7%	+7%
n_r	1.468	1.487	1.484	1.479
Minimum RMSELS	0.010	0.019	0.030	0.035
Calibration off by	+2%	-2%	+5%	-8%
n_r	1.459	1.479	1.521	1.459
Minimum RMSELS	0.015	0.032	0.029	0.025
Calibration off by	+5%	+3%	+1%	+1%
n_r	1.486	1.493	1.485	1.478
Minimum RMSELS	0.015	0.024	0.030	0.021

Table 5. Thus for smaller errors the methodology might be consistent for all wavelengths. Comparing Figures 3 and 4, it is noticed that the effect of refractive index on the radiance relative difference is distinct from the effect of error in surface reflectance. The first generates only a small angular dependence in the relative difference when the correct index of refraction is used and the second a significant angular dependence.

The next test is related to the influence of errors in the scattered intensities of radiation on the method. Random errors in the radiances were generated with a Gaussian distribution of mean zero and standard deviation of 12% for scattering angles $\Theta < 10^\circ$ and 5% for the other angular region. The test for calibration error was performed assuming an equal displacement for the four wavelengths and also altering each wavelength by a different amount (positive or negatively), randomly chosen. Table 6 presents the results.

The inclusion of random errors in the scattered intensities of radiation did not affect significantly the retrieved refractive index. The only exception was observed for the wavelength of 870 nm, for which the retrieval of the index of refraction was lower than permitted by the considered threshold. Maximum observed errors in the instrumentation are of the order of 5% due to random errors. On the other hand, well-calibrated instrumentation is required to avoid incorrect retrievals of the real part of the index of refraction. Figure 5 illustrates an example of the influence of calibration error in the scattered radiances for the wavelength of 1020 nm, using errors of +2,

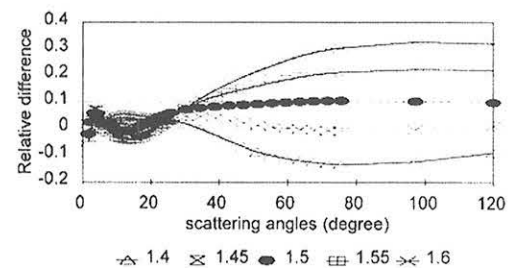


Figure 5. Relative differences of scattered intensities of radiation ($[L_{ret} - L_{ori}]/L_{ori}$) for different real part of the refractive index. Plots for wavelength of 1020 nm, simulating a calibration error of +2, -2, +5, and -8% for the channels 438, 670, 870, and 1020 nm, respectively.

Table 7. Values of Spectral Aerosol Optical Thicknesses, Precipitable Water Vapor, and $\alpha(870,438)$ for Data Used to Retrieve Real Part of Index of Refraction

1995	Time, GMT	AOT				Precipitable Water, cm	α (870,438)
		438	670	870	1020		
August 7	1137	0.4038	0.1813	0.1178	0.0889	2.736	-1.7951
August 10	1112	0.2995	0.1272	0.0877	0.068	1.650	-1.7897
August 13	2008	0.4599	0.2009	0.1245	0.0923	1.992	-1.9041
August 14	1132	0.3592	0.1468	0.0959	0.0693	1.808	-1.9243
	2008	0.2447	0.1028	0.0725	0.0566	1.524	-1.7725
August 17	2009	0.4934	0.2531	0.1726	0.1328	2.206	-1.5305
August 18	1922	0.5364	0.2624	0.1833	0.1398	2.384	-1.5646
	2010	0.5109	0.2530	0.1740	0.1365	2.450	-1.5695
August 19	1923	0.4771	0.2301	0.1662	0.1289	2.412	-1.5366
	2010	0.4225	0.2111	0.1525	0.1237	2.535	-1.4849
August 20	1128	0.4048	0.2034	0.1487	0.1210	2.544	-1.4593
	1923	0.3650	0.1740	0.1289	0.1007	2.284	-1.5167
	2010	0.3886	0.1910	0.1372	0.1110	2.430	-1.5171
August 23	1924	0.3234	0.1459	0.1108	0.0865	1.765	-1.5608

Shown also the date and time of measurement.

-2, +5, and -8% for the wavelengths of 438, 670, 870, and 1020 nm, respectively, to retrieve size distributions. From the figure, it is possible to observe a 5-10% shift from zero of the correct index of refraction (in this case, 1.50). Table 6 shows that for the case using a same error of 7%, the methodology retrieves indices of refraction out of the considered threshold ($n_r = 1.500 \pm 0.015$) for all the wavelengths, although the obtained RMSELS values were small. Calibration errors of the sky radiances are of the order of 5% maximum. To test the effect of a spectrally varying calibration error limited by 5%, errors of 5, 3, 1, and 1%, respectively, for the channels 438, 670, 870, and 1020 nm are simulated. Simulations for these errors showed that the methodology is consistent except for the 1020 nm channel, for which the retrieved index of refraction was out of the chosen limits, as seen in Table 6.

The sensitivity study showed that the minimum observed RMSELS was smaller than 0.06. For this reason, in the application to measurements, cases where the index of refraction was derived with a minimum RMSELS larger than 0.06 were not taken into account. For the simulated calibration errors the method was inconsistent only for the retrieval of the index of refraction for 1020 nm, when the scattered radiances have a maximum error in calibration of 5%. For larger calibration errors an incorrect index of refraction is derived. Therefore the application of the method to the analysis of real cases should be consistent, assuring that no larger calibration errors are involved. Surface reflectance uncertainties influence the scattered radiances for larger scattering angles. The greater the inaccuracy, the stronger the influence, affecting the angular behavior of the radiances. For this reason the angular behavior of the relative differences between the measured and the calculated scattered radiances were monitored for each analyzed case, even when the minimum RMSELS ≤ 0.06 .

5. Application to Measurements

Sky measurements were collected from August 7 to 23, 1995, at a Cuiabá site, located in Mato Grosso state, at the southern portion of the Amazon Basin. As mentioned previously, the site is dominated by the presence of smoke from cerrado biomass burning with some events of aged smoke advected to the region from forest fires farther North. The combustion process

of cerrado vegetation occurs mainly in flaming conditions [Ward *et al.*, 1992; Kauffman *et al.*, 1994], with the production of high concentrations of very small soot particles which subsequently aggregate to form large-particle clusters [Martins *et al.*, this issue (b)]. Fresh clusters can be up to tens of microns in size and assume various shapes. On the other hand, forest combustion is dominated by smoldering processes [Ward *et al.*, 1992], with emission of nearly spherical particles. Another important source of large particles at Cuiabá site is soil dust, specially during the dry season, which coincides with the burning period [Echalar *et al.*, this issue]. Size distributions obtained from this site through inversion of almucantar data collected during the SCAR-B period presented a bimodal pattern [Remer *et al.*, this issue].

Measurements of the sky radiances in the Sun's almucantar were carried out once per hour in the morning and late afternoon when the solar zenith angle was greater than 58° up to 76°, approximately [Holben *et al.*, 1996]. The measurements were performed by one of the Aerosol Robotic Network (AERONET) ground-based narrowband Cimel Sun-sky scanning spectral radiometers [Holben *et al.*, 1996, 1998]. The almucantar is the region of the sky where the view zenith angle (θ) is equal to the solar zenith angle (θ_0). Measurements are taken in a conical surface with varying azimuth angle (φ) relative to the Sun. In this geometry the scattering angle Θ is related to θ_0 and φ by the expression $\cos \Theta = \cos^2 \theta_0 + \sin^2 \theta_0 \cos \varphi$. The sky radiances from both sides of the Sun were averaged, and asymmetrical almucantars were not considered. The asymmetry is due to atmospheric inhomogeneities or the presence of clouds. The measurements were performed with azimuth angle steps of 0.5° from 3° to 4°, of 1° from 4° to 8°, 2° from 8° to 20°, of 5° from 20° to 50°, 10° from 50° to 100°, and of 20° from 100° to 180°. The same angular resolution was used in the retrievals of size distribution but in the interval 3°-40° and in the posterior comparisons of scattered radiances (taking angles between 20° and 100°). The radiances were normalized by the solar flux to derive the radiances in units of reflectance ($\pi L/F_0$).

With the same instrumentation, precipitable water vapor amount is derived from a modified Langley plot algorithm using the 940 nm water vapor absorption band [Bruegge *et al.*,

Table 8. Retrieved Real Part of Index of Refraction and Respective Minimum RMSELS Observed

1995	Time, GMT	438 nm		670 nm		870 nm		1020 nm	
		n_r	Minimum RMSELS	n_r	Minimum RMSELS	n_r	Minimum RMSELS	n_r	Minimum RMSELS
August 7	1137	1.475	0.020	1.512	0.026	1.553	0.038	*	*
August 10	1112	1.562	0.013	*	*	*	*	*	*
August 13	2008	1.513	0.016	1.600	0.030	1.600	0.026	1.600	0.036
August 14	1132	*	*	1.521	0.026	*	*	*	*
	2008	1.592	0.028	1.569	0.019	*	*	*	*
August 17	2009	1.497	0.013	1.562	0.019	1.598	0.034	1.586	0.040
August 18	1922	1.535	0.019	1.542	0.013	1.581	0.019	1.568	0.031
	2010	1.509	0.006	1.562	0.013	1.590	0.022	1.578	0.052
August 19	1923	1.540	0.020	1.524	0.021	*	0.031	*	0.047
	2010	1.535	0.013	1.581	0.022	*	*	*	*
August 20	1128	*	*	1.570	0.039	*	*	*	*
	1923	1.578	0.021	1.580	0.017	*	*	*	*
	2010	1.532	0.011	1.589	0.015	*	*	*	*
August 23	1924	*	*	1.472	0.021	1.585	0.040	1.586	0.041

Applications to measurements in Cuiabá during SCAR-B.

*Minimum RMSELS was higher than 0.06 or angular distribution of relative differences of scattered radiation exhibited a singular behavior (see text).

1992; Halthore et al., 1997] and coefficients from the LOWTRAN-7 code. Comparisons made between precipitable water vapor retrieved from CIMEL and radiosonde and/or microwave retrievals have shown differences typically of the order of 5–10% (T. F. Eck, personal communication, 1997). In addition to that, a measure of the particle size, the wavelength exponent or Ångström exponent α [Kaufman et al., 1992; King et al., 1978] is calculated from the wavelength dependence of the aerosol optical thickness

$$\alpha(\lambda_1, \lambda_2) = \frac{\ln(\tau_1/\tau_2)}{\ln(\lambda_1/\lambda_2)} \quad (7)$$

The more negative the value of α the smaller the overall size of the particles. Spectral aerosol optical thicknesses for the four wavelengths, precipitable water vapor and the Ångström exponent calculated for 438 and 870 nm wavelengths, $\alpha(870,438)$, for the considered cases are presented in Table 7. In Table 8 the retrieved real part of the index of refraction is listed with the observed minimum RMSELS values. The retrieved indices of refraction for the channels 438 nm and 670

nm were plotted against the precipitable water vapor in Figure 6. It is possible to observe that there is a slight negative correlation between the real part of the index of refraction for the wavelength of 438 nm ($R^2 = 0.42$, where R^2 is the fraction of the variance of the dependent variable explained by the linear fit), although no similar pattern could be observed for the retrievals of the 670 nm wavelength ($R^2 = 0.02$). Similar behavior was observed between those variables and the aerosol optical thickness for 438 nm: $R^2 = 0.42$ for $n_r(438)$ and $R^2 = 0.01$ for $n_r(670)$. In the same figure, the size distribution is evaluated as a function of the amount of precipitable water vapor present in the column, through the $\alpha(870,438)$ exponent, presenting a poor correlation. This small effect of humidity is in agreement with measurements of humidification factor during SCAR-B performed by Kotchenruther and Hobbs [this issue]. In their work it was observed that aerosol particles from biomass burning present a small humidification factor, compared to urban particles, meaning a smaller hygroscopic growth. The fact that the index of refraction retrieved from real atmospheric conditions does not present large variations with the amount of precipitable water reinforces this observation.

Table 9 presents the mean values and standard deviations of the retrieved real part of the index of refraction for the cases analyzed in this work, for the four wavelengths. Reported values for the real part of the refractive index for smoke aerosol particles in the literature are scarce. Westphal and Toon [1991] used a value of 1.55 for the 0.5 μm wavelength in simulations of forest fire smoke plume, using a numerical model. Anderson et al. [1996] and Lenoble [1991] used a value of 1.52 in their studies of smoke optical properties.

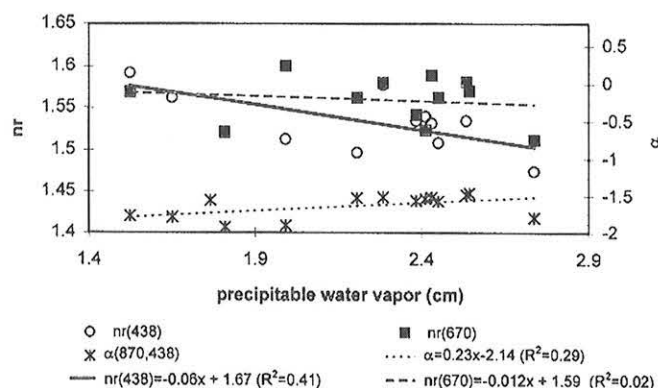


Figure 6. Real part of the indices of refraction for the wavelengths 438 and 670 nm and α exponent (or wavelength exponent) as functions of precipitable water vapor. R^2 is the fraction of the variance of the dependent variable explained by the linear fit.

Table 9. Spectral Mean Values and Standard Deviations for Real Part of Index of Refraction for Studied Cases

Wavelength, nm	438	670	870	1020
Mean n_r	1.533	1.553	1.585	1.584
Standard deviation	0.035	0.036	0.017	0.012
Number of data	11	13	6	5

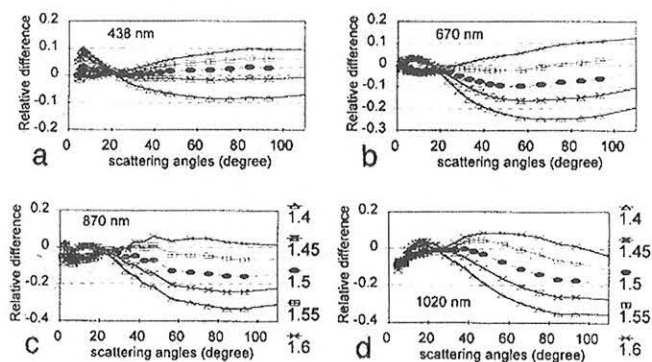


Figure 7. Relative difference between measured and calculated scattered radiances for distinct values of the real part of the refractive index. Data were taken at Cuiabá on August 17, 1995, at 2009 GMT. (a) 438 nm, (b) 670 nm, (c) 870 nm, and (d) 1020 nm.

As observed from Table 8, the determination of the real part of the index of refraction for larger wavelengths was not always possible. In general, the behavior of the retrieved scattered radiances was distinct from the original for larger scattering angles, presenting a similar pattern as if the surface reflectance were underestimated. Figure 7 shows an example for which the retrievals were successful, although the pattern is already observable for the 1020 nm wavelength. In Figure 8 an example for which the singular behavior in the angular distribution of the relative differences was observed for larger wavelengths is presented. The physical explanation for such behavior is still under investigation. The possibility of an underestimated surface reflectance or calibration problems is unlikely. The analyzed data presented in this work were collected using the same instrument for which good retrievals were possible. To explain this angular dependence, a surface reflectance value 2–3 times higher than the considered would be necessary. Such strong variation in surface reflectance in only a few days is improbable. One possible explanation for that behavior is the presence of the large nonspherical mineral dust particles. In the presence of such kind of particles, Mie theory may not be valid [Mishchenko and Travis, 1994; Mishchenko et al., 1997]. Figures 9 show the contribution of the coarse mode particles to the normalized radiance considering only single scattering (τ_{scatt} times phase function). Figure 9a was generated using the size

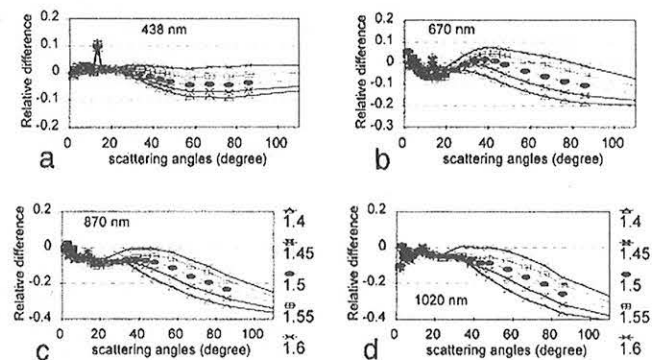


Figure 8. Relative difference between measured and calculated scattered radiances for distinct values of the real part of the refractive index. Data were taken at Cuiabá on August 10, 1995, at 1112 GMT. (a) 438 nm, (b) 670 nm, (c) 870 nm, and (d) 1020 nm.

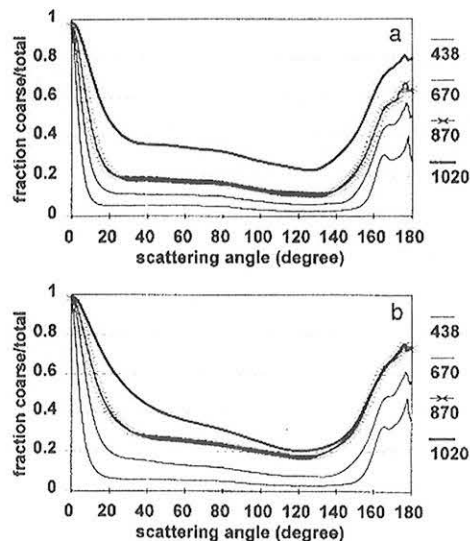


Figure 9. Contribution of the coarse mode particles to the nonnormalized phase function as function of scattering angle and wavelength. Calculations performed using retrieved size distribution and the real part of the index of refraction for (a) August 17, 1995, 2009 GMT and (b) August 10, 1995, 1112 GMT.

distribution retrieved with sky radiances collected on August 17, 1995, and Figure 9b with data from August 10, 1995. The importance of the coarse mode becomes more significant as the wavelength increases in the angular range $20^\circ < \theta < 100^\circ$ (range considered in the retrieval of the index of refraction). Comparing Figures 9a and 9b, it is possible to observe that for August 17 the contribution of the coarse mode particles to the normalized radiance (calculated for demonstration purposes using single scattering) is significant only for 1020 nm (>20%). On the other hand, for August 10 the importance of the coarse mode is also observable for 870 nm, reaching up to 60% for 1020 nm. Moreover, the decrease of this contribution is less dependent on the scattering angle for the last case than for the preceding one. Such high contribution of coarse mode particles to the radiance at longer wavelengths indicates the possible effect of nonsphericity of the large particles on the sky radiances. Mie theory, used in the present method seems to be consistent only for retrievals of the real part of the index of refraction at shorter wavelengths.

6. Conclusions

A method is developed to retrieve the real part of the refractive index of aerosol particles in undisturbed, ambient conditions. A sensitivity study shows that well-calibrated radiometers and knowledge of spectral surface reflectance with a precision better than 30% are required to derive the refractive index within an error of ± 0.03 . From the investigation of measurements at Cuiabá, it was observed that smoke aerosol particles present in the region have a mean value of the real part of the index of refraction of 1.55 ± 0.04 at 670 nm. The influence of the precipitable water vapor on the index of refraction was found to be negligible, although a small reduction of the real part of the index of refraction for the 438 nm wavelength was observed. This was expected due to the low-humidification factors measured in Brazil and the lack of high humidities during the dry season. Note that derivation of the

refractive index of aerosol in the eastern United States, not reported in this paper, did show a strong reduction of the refractive index with increase of the total precipitable water vapor. This region has high humidities during the summer measurement period, and the aerosol has high-humidification factors due to the presence of sulfates. These water vapor dependencies of the retrieved refractive index generate confidence in the methodology. The mean values of the derived refractive indices for the other channels are 1.53 ± 0.04 for 438 nm, 1.59 ± 0.02 for 870 nm, and 1.58 ± 0.01 for 1020 nm. The derivation of the refractive index for 1020 nm is uncertain, probably because of the effect of large soil particles that may be nonspherical. Other cases from the same site and from sites dominated by forest fire smoke will also be analyzed to get a temporal and spatial characterization of the real part of the index of refraction of smoke aerosol particles.

Acknowledgment. The present work was performed with support of CNPq (project 201450/95-0), an institution of the Brazilian government.

References

- Ackerman, T. P., and O. B. Toon, Absorption of visible radiation in atmosphere containing mixtures of absorbing and nonabsorbing particles, *Appl. Opt.*, **20**, 3661–3668, 1981.
- Anderson, B. E., W. B. Grant, G. L. Gregory, E. V. Browell, J. E. Collins Jr., G. W. Sachse, D. R. Bagwell, C. H. Hudgins, D. R. Blake, and N. J. Blake, Aerosols from biomass burning over the tropical South Atlantic region: Distributions and impacts, *J. Geophys. Res.*, **101**, 24,117–24,138, 1996.
- Andreae, M. O., Biomass burning: Its history, use and distribution and its impact on environmental quality and global climate, in *Global Biomass Burning—Atmospheric, Climatic, and Biospheric Implications*, edited by J. S. Levine, pp. 3–21, MIT Press, Cambridge, Mass., 1991.
- Bohren, C. F., and D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, John Wiley, New York, 1983.
- Bruegge, C. J., J. E. Conel, R. O. Green, J. S. Margolis, R. G. Holm, and G. Toon, Water vapor column abundance retrievals during FIFE, *J. Geophys. Res.*, **97**, 18,759–18,768, 1992.
- Bucholtz, A., Rayleigh-scattering calculations for the terrestrial atmosphere, *Appl. Opt.*, **34**, 2765–2773, 1995.
- Crutzen, P. J., and M. O. Andreae, Biomass burning in the tropics: Impact on atmospheric chemistry and biogeochemical cycles, *Science*, **250**, 1669–1678, 1990.
- Dave, J. V., and J. Gazdag, A modified Fourier transform method for multiple scattering calculations in a plane parallel Mie atmosphere, *Appl. Opt.*, **9**, 1457–1466, 1970.
- Dubovik, O. V., T. V. Lapyonok, and S. L. Oshchepkov, Improved technique for data inversion: Optical sizing of multicomponent aerosols, *Appl. Opt.*, **34**, 8422–8436, 1995.
- Dubovik, O. V., B. N. Holben, Y. J. Kaufman, M. Yamasoe, A. Smirnov, D. Tanré, and I. Slutsker, Single-scattering albedo of smoke retrieved from sky-radiance and solar transmittance measured from ground, *J. Geophys. Res.*, this issue.
- Echalar, F., P. Artaxo, J. V. Martins, M. A. Yamasoe, F. Gerab, W. Maenhaut, and B. Holben, Long-term monitoring of atmospheric aerosols in the Amazon Basin: source identification and apportionment, *J. Geophys. Res.*, this issue.
- Halothore, R. N., T. F. Eck, B. N. Holben, and B. L. Markham, Sun photometric measurements of atmospheric water vapor column abundance in the 940-nm band, *J. Geophys. Res.*, **102**, 4343–4352, 1997.
- Heintzenberg, J., and M. Wendisch, On the sensitivity of cloud albedo to the partitioning of particulate absorbers in cloudy air, *Beitr. Phys. Atmos.*, **69**, 491–499, 1996.
- Hobbs, P. V., and L. F. Radke, Cloud condensation nuclei from a simulated forest fire, *Science*, **163**, 279–280, 1969.
- Hobbs, P. V., J. S. Reid, R. A. Kotchenruther, R. J. Ferek, and R. Weiss, Direct radiative forcing by smoke from biomass burning, *Science*, **275**, 1776–1778, 1997.
- Holben, B. N., A. Setzer, T. F. Eck, A. Pereira, and I. Slutsker, Effect of dry-season biomass burning on Amazon Basin aerosol concentrations and optical properties, 1992–1994, *J. Geophys. Res.*, **101**, 19,465–19,481, 1996.
- Holben, B. N., et al., Multi-band automatic sun and sky scanning radiometer system for measurement of aerosols, in *Sixth International Symposium of Physical Measurements and Signatures in Remote Sensing, Remote Sens. Environ.*, in press, 1998.
- Hudson, J. G., J. Hallett, and C. F. Rogers, Field and laboratory measurements of cloud-forming properties of combustion aerosols, *J. Geophys. Res.*, **96**, 10,847–10,859, 1991.
- Iqbal, M., *An Introduction to Solar Radiation*, Academic, San Diego, Calif., 1983.
- Kasten, F., and A. T. Young, Revised optical air mass tables and approximation formula, *Appl. Opt.*, **28**, 4735–4738, 1989.
- Kauffman, J. B., D. L. Cummings, and D. E. Ward, Relationships of fire, biomass and nutrient dynamics along a vegetation gradient in the Brazilian cerrado, *J. Ecol.*, **82**, 519–531, 1994.
- Kaufman, Y. J., Remote sensing of direct and indirect aerosol forcing, in *Aerosol Forcing of Climate*, edited by R. J. Charlson and J. Heintzenberg, pp. 297–332, John Wiley, New York, 1995.
- Kaufman, Y. J., and R. S. Fraser, The effect of smoke particles on clouds and climate forcing, *Science*, **277**, 1636–1639, 1997.
- Kaufman, Y. J., and T. Nakajima, Effect of Amazon smoke on cloud microphysics and albedo—Analysis from satellite imagery, *J. Appl. Meteorol.*, **32**, 729–744, 1993.
- Kaufman, Y. J., A. Setzer, D. Ward, D. Tanré, B. N. Holben, P. Menzel, M. C. Pereira, and R. Rasmussen, Biomass burning airborne and spaceborne experiment in the Amazonas (BASE A), *J. Geophys. Res.*, **97**, 14,581–14,599, 1992.
- Kaufman, Y. J., A. Gitelson, A. Karnieli, E. Ganor, R. S. Fraser, T. Nakajima, S. Mattoo, and B. N. Holben, Size distribution and scattering phase function of aerosol particles retrieved from sky brightness measurements, *J. Geophys. Res.*, **99**, 10,341–10,356, 1994.
- Kaufman, Y. J., et al., The Smoke, Clouds, and Radiation-Brazil (SCAR-B) experiment, *J. Geophys. Res.*, this issue.
- King, M. D., D. M., Byrne, B. M. Herman, and J. A. Reagan, Aerosol size distributions obtained by inversion of spectral optical depth measurements, *J. Atmos. Sci.*, **35**, 2153–2167, 1978.
- Komhyr, W. D., R. D. Grass, and R. K. Leonard, Dobson spectrophotometer 83: A standard for total ozone measurements, 1962–1987, *J. Geophys. Res.*, **94**, 9847–9861, 1989.
- Kotchenruther, R. A., and P. V. Hobbs, Humidification factors of aerosols from biomass burning in Brazil, *J. Geophys. Res.*, this issue.
- Kuhlbusch, T. A., and P. J. Crutzen, Black carbon, the global carbon cycle, and atmospheric carbon dioxide, in *Biomass Burning and Global Change*, vol. 1, *Remote Sensing, Modeling and Inventory Development, and Biomass Burning in Africa*, edited by J. S. Levine, pp. 160–169, MIT Press, Cambridge, Mass., 1996.
- Lenoble, J., The particulate matter from biomass burning: A tutorial and critical review of its radiative impact, in *Global Biomass Burning—Atmospheric, Climatic, and Biospheric Implications*, edited by J. S. Levine, pp. 381–386, MIT Press, Cambridge, Mass., 1991.
- London, J. R., D. Bojkov, S. Oltmans, and J. I. Kelley, Atlas of the global distribution of total ozone July 1957–June 1967, *NCAR Tech. Note 113 + STR*, Natl. Cent. for Atmos. Res., Boulder, Colo., 1976.
- Martins, J. V., P. Artaxo, C. Lioussé, J. S. Reid, P. V. Hobbs, Y. Kaufman, Effects of black carbon content, particle size, and mixing on light absorption by aerosol from biomass burning in Brazil, *J. Geophys. Res.*, this issue (a).
- Martins, J. V.; P. V. Hobbs, R. E. Weiss, and P. Artaxo, Sphericity and morphology of smoke particles from biomass burning in Brazil, *J. Geophys. Res.*, this issue (b).
- Mishchenko, M. I., and L. D. Travis, Light scattering by polydispersions of randomly oriented spheroids with sizes comparable to wavelengths of observation, *Appl. Opt.*, **33**, 7206–7225, 1994.
- Mishchenko, M. I., L. D. Travis, R. A. Kahn, and R. A. West, Modeling phase functions for dustlike tropospheric aerosols using a shape mixture of randomly oriented polydisperse spheroids, *J. Geophys. Res.*, **102**, 16,831–16,847, 1997.
- Nakajima, T., and M. Tanaka, Algorithms for radiative intensity calculations in moderately thick atmospheres using a truncation approximation, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **40**, 51–69, 1988.
- Nakajima, T., M. Tanaka, and T. Yamauchi, Retrieval of the optical properties of aerosols from aureole and extinction data, *Appl. Opt.*, **22**, 2951–2959, 1983.

- Nakajima, T., T. Takamura, M. Yamano, M. Shiobara, T. Yamauchi, R. Goto, and K. Murai, Consistency of aerosol size distributions inferred from measurements of solar radiation and aerosols, *J. Meteorol. Soc. Jpn.*, **64**, 765–776, 1986.
- Penner, J. E., R. J. Charlson, J. M. Hales, N. S. Laulainen, R. Leifer, T. Novakov, J. Ogren, L. F. Radke, S. E. Schwartz, and L. Travis, Quantifying and minimizing uncertainty of climate forcing by anthropogenic aerosols, *Bull. Am. Meteorol. Soc.*, **75**, 375–400, 1994.
- Remer, L. A., Y. J. Kaufman, B. N. Holben, A. M. Thompson, and D. McNamara, Biomass burning aerosol size distribution and modeled optical properties, *J. Geophys. Res.*, this issue.
- Schmid, B., and C. Wehrli, Comparison of Sun photometer calibration by use of the Langley technique and the standard lamp, *Appl. Opt.*, **34**, 4500–4512, 1995.
- van de Hulst, H. C., *Light Scattering by Small Particles*, Dover, Mineola, New York, 1981.
- Vigroux, E., Contribution a l'etude expérimentale de l'absorption de l'ozone, *Ann. Phys.*, **8**, 709–762, 1953.
- Ward, D. E., and C. C. Hardy, Smoke emissions from wildland fires, *Environ. Int.*, **17**, 117–134, 1991.
- Ward, D. E., R. A. Susott, J. B. Kauffman, R. E. Babbitt, D. L. Cummings, B. Dias, B. N. Holben, Y. J. Kaufman, R. A. Rasmussen, and A. W. Setzer, Smoke and fire characteristics for cerrado and deforestation burns in Brazil: BASE-B experiment, *J. Geophys. Res.*, **97**, 14,601–14,619, 1992.
- Warner, J., and S. Twomey, The production of cloud nuclei by cane fires and the effect on cloud droplet concentration, *J. Atmos. Sci.*, **24**, 704–706, 1967.
- Wendisch, M., and W. von Hoyningen-Huene, High speed version of the method of "successive order of scattering" and its application to remote sensing, *Beitr. Phys. Atmos.*, **64**, 83–91, 1991.
- Wendisch, M., and W. von Hoyningen-Huene, Optically equivalent refractive index of atmospheric aerosol particles, *Beitr. Phys. Atmos.*, **65**, 293–309, 1992.
- Wendisch, M., and W. von Hoyningen-Huene, Possibility of refractive index determination of atmospheric aerosol particles by ground-based solar extinction and scattering measurements, *Atmos. Environ.*, **28**, 785–792, 1994.
- West, R. A., L. R. Doose, A. M. Eibl, M. G. Tomasko, and M. I. Mishchenko, Laboratory measurements of mineral dust scattering phase function and linear polarization, *J. Geophys. Res.*, **102**, 16,871–16,881, 1997.
- Westphal, D. L., and O. B. Toon, Simulations of microphysical, radiative, and dynamical processes in a continental-scale forest fire smoke plume, *J. Geophys. Res.*, **96**, 22,379–22,400, 1991.
- P. Artaxo and M. A. Yamasoe, Instituto de Física, Universidade de São Paulo, Caixa Postal 66318, CEP 05315-970, São Paulo, SP, Brazil. (e-mail: akemi@if.usp.br)
- O. Dubovik and L. A. Remer, NASA GSFC and Science Systems and Applications Inc., Greenbelt, MD 20771.
- B. N. Holben, NASA Goddard Space Flight Center, Code 923, Greenbelt, MD 20771.
- Y. J. Kaufman, NASA Goddard Space Flight Center Laboratory for Atmospheres, Greenbelt, MD 20771.

(Received September 26, 1997; revised February 18, 1998; accepted March 20, 1998.)

Apêndice B - Artigo publicado:

Single-scattering albedo of smoke retrieved from the sky radiance and solar transmittance measured from the ground.

Por: Dubovik, O., Holben, B.N., Kaufman, Y.J., Yamasoe, M., Smirnov, A., Tanré, D. e Slutsker, I. *Journal of Geophysical Research* **103 D24**, 31903-31923, 1998.

Single-scattering albedo of smoke retrieved from the sky radiance and solar transmittance measured from ground

O. Dubovik,^{1,2} B. N. Holben,¹ Y. J. Kaufman,³ M. Yamasoe,⁴ A. Smirnov,^{1,2} D. Tanré,⁵ and I. Slutsker^{1,2}

Abstract. A method of aerosol single-scattering albedo retrieval from diffuse radiance measured in the solar almucantar and direct solar measurements is proposed. The aerosol scattering optical thickness is derived from the diffuse radiance by applying a radiative transfer model driven by aerosol microstructure parameters and Mie theory. To improve the accuracy of the scattering optical thickness, the inversion results are acceptable only if the radiance is measured across the total almucantar and is accurately fitted by a theoretical model. The aerosol is assumed as an external mixture of purely scattering particles and soot particles, with the soot approximated as a pure absorber. The criterion for the acceptance of fit is determined from the analysis of the effects of random and systematic errors on the single-scattering albedo retrieval. The method was applied to measurements conducted during the Smoke, Clouds, and Radiation - Brazil (SCAR-B) campaign in August and September 1995. Aerosol radiance data were extensively collected by the Aerosol Robotic Network (AERONET) of ground-based Sun/sky radiometers. The analysis focuses on the studies of the time variability of the biomass burning aerosol in the local Cuiabá area, supplemented by measurements collected in Cuiabá in 1993-1994. The results show reasonable ranges of the aerosol single-scattering albedo variability (for example, single-scattering albedo averages 0.87 ± 0.08 at 670 nm). The spectral dependence of the single-scattering albedo has both tendencies: decreasing and increasing with wavelength. The potential reasons causing different spectral behavior are analyzed theoretically.

1. Introduction

The single-scattering albedo is an important parameter specifying the impact of aerosols on radiative forcing, particularly for absorbing aerosols such as those generated from biomass burning [Kaufman *et al.*, 1997]. The use of optical remote sensing measurements as the basis for deriving the single-scattering albedo is very attractive. Indeed, for climatology studies, remote methods have obvious advantages even over laboratory methods. Although laboratory measurements are more accurate for in situ studies, the large-scale and nondestructive character of remote sensing meet needs of climatological and environmental research. However, retrieval of the aerosol single-scattering albedo from the remote measurements of radiance is a rather challenging task.

The albedo of a single-scattering retrieval method used here depends on a comparison of the flux of diffusely scattered light and the total extinction of the direct sunlight. The sunlight extinction integrated over the total atmospheric column is directly measured by Sun photometers and the accuracy depends on experimental design only. Obtaining the total flux of scattered sunlight is not straightforward and requires using a

theoretical model for radiative transfer in the atmosphere. The scattering optical thickness can be approximated from the unnormalized aerosol scattering phase function which is retrieved from the diffuse radiance measured at different angles. The main question in this approach is how to provide the conditions for sufficiently good approximation of total scattering.

The scattering optical thickness is derived from sky radiance measured in the solar almucantar via a size distribution retrieval. The inversion of the sky radiance is implemented by a radiative transfer code which accounts for multiple scattering [Nakajima *et al.*, 1983]. The methodological details of such a retrieval and the possible uncertainty due to various errors are considered in Section 2. Since measurement and optical model errors limit the accuracy of experimental data fitting by theoretical models, the value of the smallest achieved residual is considered as an indicator of a successful retrieval. This principle is especially useful in the case of fitting diffuse radiance measured in a large angular range, because there the diffuse radiance is especially sensitive to variations of aerosol microstructure. Therefore we propose and discuss using the whole almucantar for aerosol single-scattering retrieval.

In section 3 the method is applied for aerosol single-scattering albedo retrievals from AERONET Sun/sky radiometer measurements collected in Cuiabá/Brazil during the SCAR-B campaign in 1995, together with measurements obtained in 1993-1994. The complex SCAR-B experiment was a good opportunity for the comprehensive analysis of retrieved data, because several different methods were employed for determining the single-scattering albedo. In addition to the method presented in this paper, a number of other methods were applied, which encompass both time and space measurements [Hobbs *et al.*, 1997; Reid *et al.*, this

¹Biospheric Sciences Branch, NASA Goddard Space Flight Center, Greenbelt, Maryland.

²Also at Science Systems and Applications, Inc., Lanham, Maryland.

³Laboratory for Atmospheres, NASA Goddard Space Flight Center, Greenbelt, Maryland.

⁴Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brazil.

⁵Laboratoire d'Optique Atmosphérique, Villeneuve d'Ascq, France.

Copyright 1998 by the American Geophysical Union.

Paper number 98JD02276.
0148-0227/98/98JD-02276\$09.00

issue] and regional and point radiometric approximations [Eck *et al.*, this issue].

Section 4 gives a discussion of the values and observed spectral dependencies obtained for the single scattering albedo. Comparisons of the retrieval results with the literature data and theoretical simulations are analyzed. The parameters of aerosol microstructure, such as size distribution, optical constant, and particle composition, are discussed. Also, there is an attempt to check the possible negative effect of the spectral calibration of the sky channels. To avoid this effect, a statistical regression between the spectral dependence of total scattering and the angle dependence of aureole radiance in the aureole was applied.

2. Basic Methodology

In this part of the paper, the main methodological aspects of the atmospheric scattering modeling and suitable inversion techniques are considered. Particular attention is devoted to the errors of aerosol single-scattering albedo retrieval which are caused by both the random and the systematic noises.

2.1. Scattering Model

The retrieval of single-scattering albedo of aerosols $\omega_{0\lambda}$ requires estimates of both the extinction optical thickness $\tau_{\lambda ext}$ and the scattering optical thickness $\tau_{\lambda sct}$:

$$\omega_{0\lambda} = \tau_{\lambda sct} / \tau_{\lambda ext}. \quad (1)$$

In this respect, the sky-scanning Sun radiometers of AERONET provide measurements which are very suitable for deriving $\omega_{0\lambda}$. Indeed, the radiometers detect the direct and diffuse radiation fluxes in cloudless atmospheres. The density ($W m^{-2} \mu m^{-1}$) of monochromatic direct radiation flux F is related to the optical thickness (the contribution of forward scattered light is neglected):

$$F = F_0 \exp(-m_0 \tau_{\lambda ext}), \quad (2)$$

where F_0 is the exoatmospheric flux, m_0 is the optical air mass ($m_0 = 1/\cos\theta_0$, for the Sun zenith angle $\theta_0 \leq 75^\circ$). The sky radiometers also measure the diffuse radiance of the sky in the solar almucantar ($\theta_0 = \theta_1$, where θ_1 is the zenith angle of observation). The radiance in this almucantar has a behavior depending on aerosol-scattering characteristics. The calculation of diffuse radiance flux density requires solving the radiative transfer equation. The appropriate solution can be schematically presented as multiplication of the extinction and scattering terms [see Nakajima *et al.*, 1996]:

$$E(\theta_o, \phi) = E(\Theta) = F m_0 \Delta\Omega R(\tau_{\lambda sct}; P(\Theta); A), \quad (3)$$

where E is the density ($W m^{-2} \mu m^{-1}$) of monochromatic diffuse radiation flux, $P(\Theta)$ is the scattering phase function; ϕ is the azimuth observation angle; Θ is the scattering angle; $\Delta\Omega$ is the view solid angle; $R(\tau_{\lambda sct}; P(\Theta); A)$ denotes the term responsible for scattering only, where A denotes of Lambertian ground reflectance. Although eq. (3) has units of irradiance, everywhere below we use the term radiance because the instrument actually measures the flux of diffuse skylight in a small solid angle.

Thus Sun and sky radiometer measurements contain the complementary data of diffuse almucantar radiance (eq. (3)) and

direct light (eq. (2)) required for aerosol single-scattering albedo retrieval. In principle, $\tau_{\lambda ext}$, $\tau_{\lambda sct}$, and $P(\Theta)$ in eqs. (2) and (3) are the characteristics of the total air mass and depend on gas absorption, molecular, and aerosol scattering. However, both gas absorption and molecular scattering can be avoided by instrumental design or appropriately accounted for from climatological data. For instance, the specified wavelengths of four sky radiometer spectral channels (440, 670, 870, and 1020 nm) were carefully selected to avoid strong gas absorption. Slight water vapor and ozone absorption are accounted for from climatological data and accessory measurements. The molecular (or Rayleigh) scattering of the atmosphere has a rather stable character and is incorporated in eqs. (2) and (3) on the basis of climatological temperature and pressure profiles. (The ground reflectance effects are included in calculations by a priori assumptions.) Hence the aerosol optical thickness can be easily derived from direct light measurements (eq.(2)):

$$\tau_{\lambda ext} = \frac{1}{m_0} \ln\left(\frac{F_0}{F}\right) - \tau_{\lambda gas} - \tau_{\lambda mol}, \quad (4)$$

where $\tau_{\lambda gas}$ is gas absorption optical thickness, and $\tau_{\lambda mol}$ is molecular scattering optical thickness.

The main difficulty in obtaining single-scattering albedo from the above measurements is in deriving the scattering optical thickness $\tau_{\lambda sct}$ from diffuse radiance measurements in the almucantar (eq. (3)). The inversion of eq. (3) for $\tau_{\lambda sct}$ and $P(\Theta)$ can be obtained by a standard numerical procedure, e.g., non linear least squares fitting. The principal question for such fitting is the choice of a relevant parameterization of $P(\Theta)$. One possibility is to use an analytical approximation with a few parameters, such as the Henyey-Greenstein function. However, such a model does not cover all possible aerosol phase functions [Aranuvachapun, 1986]. The most general representation of the phase function is a spline or other interpolation using N selected angles Θ_i . The general character of this approximation is very attractive and useful in problems of atmospheric correction [Wang and Gordon, 1993]. The major difficulties of applying this approach in practice is to avoid unrealistic solutions in the presence of the random noise. Such solutions may appear due to limited information content. To estimate $\tau_{\lambda sct}$ $P(\Theta)$ in our studies, we use another popular approach based on considerations of aerosol microstructure [Nakajima *et al.*, 1983, 1996]. This approach is rather attractive by virtue of its clear restrictions on variability of aerosol microstructure (particle composition, complex refractive index, particles shape, and sizes) which allow reasonable physical limitations on retrieved phase functions, resulting in estimation of optical characteristics such as single-scattering albedo and optical thickness. However, in the case of measurements with low information content and in the presence of noise, a detailed model of aerosol microstructure cannot guarantee reliable retrievals of $\tau_{\lambda sct}$ $P(\Theta)$.

In the case of sky radiometer measurements the information content depends on the angular range. Indeed, the effect of the phase function and scattering optical thickness on diffuse radiation in the almucantar can be considered by using the following approximation:

$$\frac{E(\Theta)}{F m_0 \Delta\Omega} = R(\tau_{\lambda sct}; P(\Theta); A) \approx \tau_{\lambda sct} P(\Theta) + G(\Theta; \tau_{\lambda sct}; P(\Theta); A) \quad (5)$$

Here, the term $G(\Theta; \tau_{\lambda_{\text{sct}}}; P(\Theta); A)$ describes the multiple-scattering contribution to the sky radiance. This contribution depends on $\tau_{\lambda_{\text{sct}}}$ and increases for the larger scattering angles Θ . Estimations [Dave, 1964] of the second- and higher-order scattering contribution for just the molecular atmosphere show that it does not exceed 50% in practical situations, and in most cases, this contribution is much less than 50%. Therefore below we often use the single-scattering approximation for analysis of error propagation in a single-scattering albedo retrieval. However, in the retrieval itself we account for multiple scattering by applying a discrete ordinates radiative transfer code of Nakajima *et al.* [1983, 1996]. Thus in many cases, $\tau_{\lambda_{\text{sct}}} P(\Theta)$ is the dominant diffuse radiance term and can be obtained for scattering angles Θ_j (Θ_j is related to azimuth observation angles ϕ_j by the simple geometrical almucantar formulation: $\cos(\Theta_j) = \cos^2(\theta_0) + \sin^2(\theta_0) \cos(\phi_j)$). The scattering optical thickness $\tau_{\lambda_{\text{sct}}}$ can be defined by integrating the differential scattering coefficient $\tau_{\lambda_{\text{sct}}} P(\Theta)$ [McCartney, 1977]:

$$\tau_{\lambda_{\text{sct}}} = \frac{1}{2} \int_0^\pi \tau_{\lambda_{\text{sct}}} P(\Theta) \sin(\Theta) d\Theta. \quad (6)$$

According to this equation, deriving the scattering optical thickness requires the differential scattering coefficient $\tau_{\lambda_{\text{sct}}} P(\Theta)$ in the whole range from 0° to 180° . The

measurements of AERONET sky radiometers provide the data at 30 scattering angles in the range from $\Theta \approx 2^\circ$ to the double zenith angle $\Theta \approx 2\theta_0$ ($60^\circ \leq \theta_0 \leq 80^\circ$ in our observations). In our retrieval the light scattering to the angles smaller than $\Theta \approx 2\theta_0$ and larger than $\Theta \approx 2\theta_0$ is accounted from retrieved size distributions. Figure 1 illustrates the contributions of light scattering at the different angles to the total scattering (for this illustration, a typical retrieved smoke phase function is chosen). For the typical case, the contribution from the measured angle region ($2^\circ \leq \Theta \leq 150^\circ$) to the total scattering is more than 95%. Namely, the contribution from $\Theta \leq 2^\circ$ is less than 3% and the contribution from $\Theta \geq 150^\circ$ is less than 1.5%. Therefore the angle region covered by AERONET sky radiometers is sufficient for total scattering $\tau_{\lambda_{\text{sct}}}$ retrieval.

Thus the main question for consideration is how to choose a flexible model for aerosol microstructure which is the basis for a precise fitting of computed and measured radiances over the whole almucantar and do not cause a serious problem with radiance inversion (such as nonunique retrieval results).

2.2 Aerosol Microstructure Parameterizing

In principle, the required characteristics $\tau_{\lambda_{\text{sct}}}$ and $P(\Theta)$ depend on various aerosol microstructure parameters such as shape, size, internal structure of the particles, and chemical composition. However, to consider such a very general dependence on diffuse radiance interpretation is a very

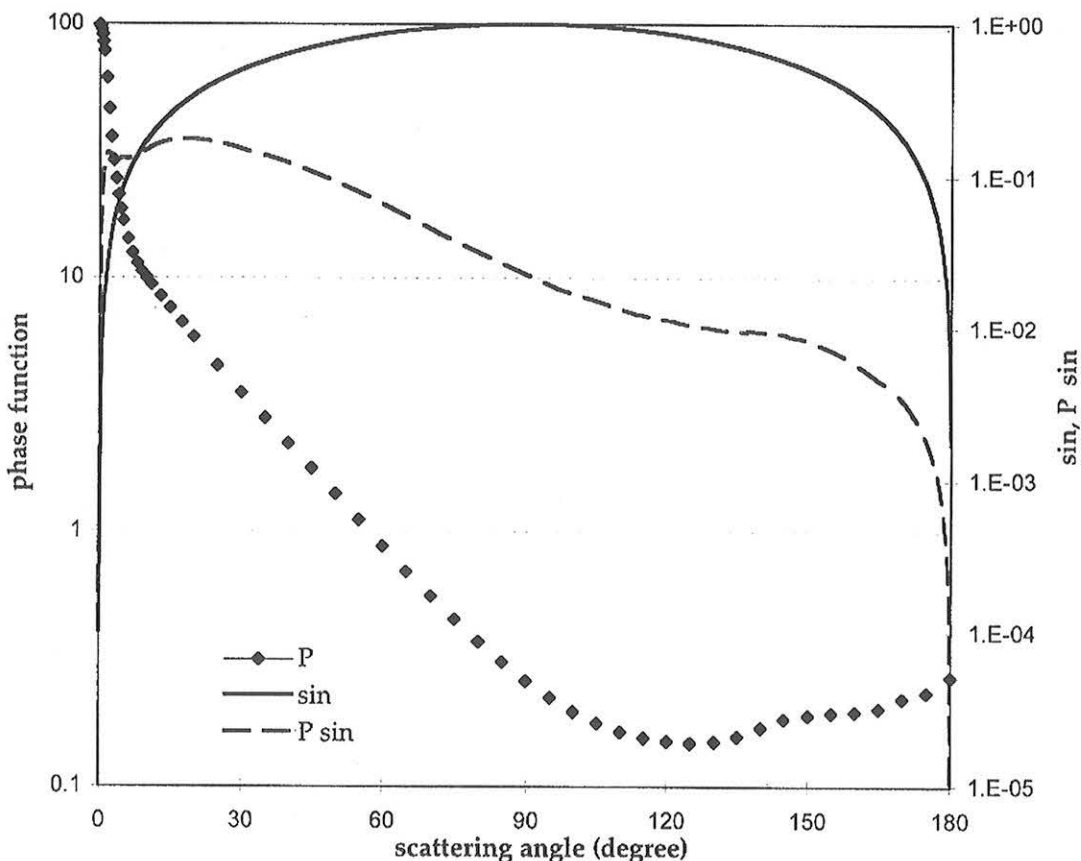


Figure 1. Phase function P (left ordinate), $\sin(\Theta)$ (right ordinate) and $P(\Theta) \sin(\Theta)$ (Eq.(6)) (right ordinate) as function of scattering angle Θ .

challenging task. Therefore we follow the rather simple and practical idea of using a parametrically constrained aerosol model and retrieving only the aerosol particle size distribution, which is the most varying and optically active parameter. For instance, the aerosol differential scattering coefficient $\tau_{\lambda\text{sct}} P(\Theta)$ can be expressed as

$$\tau_{\lambda\text{sct}} P(\Theta) = (2\pi/\lambda) \int_{r_{\text{min}}}^{r_{\text{max}}} K_{\text{sct}}(\Theta; r; \bar{m}) \frac{\partial V}{\partial \ln r} d \ln r, \quad (7)$$

where $(\partial V/\partial \ln r)$ is the columnar volume size distribution and $K_{\text{sct}}(\Theta; r; \bar{m})$ is the angle-scattering kernel function. These kernel functions are calculated using Mie formulas derived for spherical, homogeneous particles with the complex refractive index

$$\bar{m} = n + ik, \quad (8)$$

Hence equation (5) can be considered as a function of aerosol size distribution only (with the presumed refractive index).

2.2.1. Aerosol composition and refractive index of particles. For the case of homogeneous spherical particles the complex refractive index is one of the most important optical parameters for aerosol composition identification. However, to define refractive index a priori is a rather difficult task because of both the lack of reliable information about refractive index of real aerosol and the possible variability of refractive index with wavelength, size, time, space, etc. In some situations, a single effective refractive index can be appropriate for the inversion. For example, this is reasonable for size distribution retrieval from aureole data ($\Theta \leq 30^\circ$) [Kaufman et al., 1994]. In this angular region the scattering is primarily due to light diffraction and depends strongly on particle size and just slightly on refractive index. However in our case, very important information about the phase function and therefore scattering optical thickness is contained in the measurements of light scattered at larger angles (for the case of Figure 1, the angular region of $20^\circ \leq \Theta \leq 120^\circ$ contributes around 70% of total scattering). This dependence of scattering optical thickness is why we prefer to not use a single refractive index independent of wavelengths for our purposes. Moreover, studies of diffuse radiance show that the real part of the refractive index is an important source of information for angles ranging from 30° to 100° , and the index can be retrieved on the basis of this variation [Wendish and von Hoyningen-Huene, 1994; Yamasoe et al., this issue]. Also, biomass burning aerosols are strongly (or moderately) absorbing. Such aerosols contain strongly absorbing impurities of soot rather than being homogeneous dielectric particles. These mixed particles can exist as an internal mixture (soot inside nonabsorbing cover) or as an external mixture (soot outside nonabsorbing particles). The modeling of light scattering assuming an internal mixture is rather complicated and well developed only for limited situations (such as spherical soot particle in the center of nonabsorbing particles). In our considerations we used an external mixture which is simple and has been shown to give scattering close to the scattering of internally mixed particles [Ackerman and Toon, 1981]. We assume that the typical size of soot particles is very small, so their scattering cross section is very small [Bohren and Huffman 1983], and such particles can be considered as pure absorbing particles. Thus we invert sky radiance, assuming that the phase function depends on purely scattering particles with the imaginary part

of refractive index set to zero. To avoid systematic errors due to the value assumed for real part of refractive index, we implemented the inversion with different magnitudes of the real part of the refractive index (in the range of 1.38 to 1.6) and accept the estimations which give the smallest residual between the measured and the simulated sky radiances. Retrievals were performed for different spectral channels separately in order to make acceptable fitting possible even for the case of spectral variations of the real part of the refractive index.

2.2.2. Non-spherical effects on scattering by particles is known as a rather nontrivial effect. There are a number of methods to describe scattering by non-spherical particles, for example, the T-matrix method and the discrete dipole approximation. These methods describe the features of nonspherical scattering for the case of particles of certain geometrical shape. However, applying these methods in practical retrievals is complicated and time consuming. Variations due to difference in geometry occur mainly in the large angular range and therefore may cause some difficulties in our approach of using all available angular radiance measurements. At the same time, it is known that approximating the nonspherical scattering for relatively small particles by scattering of "effective spheres" does not result in large errors for single-scattering albedo [Koepke and Hess, 1988; Mishchenko and Travis, 1994; Mishchenko et al., 1997]. Therefore in our calculations, we assume only spherical particles and, as mentioned above, implement retrievals with different real refractive indices. Indeed, the analysis of the typical phase functions retrieved during the SCAR-B experiment shows that the radiance contribution for angles smaller than 90° is the dominant part the total scattering (more than 80%; compare Figure 1 where the contribution is 90%). Accordingly, only 20% of the total scattering can be affected by a nonsphericity effect, which is mainly present in the large-angle scattering region. Therefore nonsphericity can only weakly effect the total scattering retrieval. For example, even such an average large error as 25% for phase functions at angles larger than 90° gives a maximum 5% error in total optical thickness. In the present method we accept only retrieval corresponding to an accurate fitting of radiances in the whole almucantar when the fitting errors do not exceed 10%.

Finally, it should be noted that microscopic analysis of biomass burning aerosol shows that smoke particles tend to be spherical [Martins et al., this issue].

2.2.3. Vertical variability of the atmosphere also may cause some errors in the retrieval results, because the inversion code used [Nakajima et al., 1983] does not assume detailed vertical structure of the atmosphere. However, comparison of the downward radiance simulated by independent codes shows that the effect of these errors are expected to be very modest in most situations. For example, we made several numerical experiments. We simulated downward radiances by an independent code [Dave and Gazdag, 1970]. This code assumes a detailed vertical structure of atmosphere (up to 160 homogeneous layers). We invert these radiances by the code of Nakajima et al. [1983] and derived the scattering optical thickness. The values of total scattering given by both codes did not show dramatic differences (in most cases in much less than 5%).

To avoid increasing the effect of the atmospheric vertical structure in our retrieval, only measurements of sky radiance in

the solar almucantar have been used. Indeed, radiances measured in an almucantar are unique by the fact that the radiances caused by atmospheric layers of quite similar geometry (the same air mass m_0) and therefore not sensitive to the variations of vertical structure of atmospheric aerosol.

2.2.4. Ground reflectance is incorporated in our scattering model by assuming Lambertian reflectance (independent on scattering angle) with a priori fixed ground reflectance values (e.g., A in eq. (5)). It is expected that such an assumption is sufficient for the purpose of single-scattering albedo retrieval, because ground reflectance effects mainly to the radiance at large scattering angles, which are less important for the scattering optical thickness. Therefore if the simulated radiances fit measurements in the whole almucantar with the appropriate residual, we should not expect large errors in the scattering optical thickness.

2.2.5. The scalar character of the radiative transfer code may also give some discrepancy with reality [Adams and Kattawar, 1970]. However, at present, to avoid a significant increase in complexity of a vector code, we do not consider polarization effects. In this respect, we accept retrieval results only when the fitting accuracy is below the strict threshold (see below). We expect that using such a threshold helps us to eliminate most situations where our optical model is not accurate.

2.3. Sky Radiance Inversion Technique and Error Criteria

Thus according to the strategy described above, the most sophisticated part of the single-scattering albedo retrieval is a correct inversion of the measured radiance to retrieve a columnar size distribution. The scattering optical thickness is then computed for the retrieved size distribution. The code of Nakajima et al. [1983] implements a numerical inversion for size distribution retrieval. However, we do not accept all retrieval results but only the results which have sufficiently small errors for reasonably accurate single-scattering albedo estimates. The accuracy of the estimations depends, first of all, on the accuracy of the measurements and optical model.

The accuracy of sky radiance simulation certainly depends on the correctness of model assumptions, which were discussed in section 2.2. It should be noted that to achieve additional sensitivity of the method to single-scattering albedo spectral variations, we implement an inversion separately for each wavelength. This strategy allows us to let the real part of refractive index be a function of wavelength. The negative side of such a technique is that in principle, the size distributions can be different if they are retrieved from radiances measured at different wavelengths. The occurrence of different retrieval results for different wavelengths can be easily explained by the fact that radiances measured at different wavelengths have different information content concerning size distribution and noise. Unfortunately, in the used code the retrieval of a single distribution from data at all wavelengths is only possible with an assumed spectral dependence of the refractive index. Looking over all possible spectral dependencies of refractive index in such a retrieval would take too much time. Alternatively, the consideration of each wavelength separately can be easily implemented, while accounting for a large range of real part of refractive index. Besides, it should be noted that the occurrence of such

physically unrealistic solutions may play a positive role if they help reduce the difference between the measured and the simulated radiances. Namely, we anticipate that some wavelength dependent discrepancies occurring due to measurement errors and physical assumptions can be compensated by obtaining slightly different size distributions. This is because good agreement between the measured and the fitted radiances probably results in reliable estimates of single-scattering albedo and phase function even if the microphysical aerosol model is not perfect, since the microphysical model is not required in radiative transfer calculations and used only as a supporting constraint. The above tactic is expected to provide sufficiently good phase functions and single-scattering albedo at the expense of errors in size distributions and refractive indices, which is not the main interest in this study.

In spite of our efforts to provide precise measurements and choose adequate optical models, it is impossible to guarantee high accuracy of both the measurements and the optical model in all practical conditions. Therefore it is very useful to have a criterion indicating in each practical case how good our theoretical considerations agree with reality. Such a criterion can be formulated on the basis of statistical estimation theory. Hence in this section we discuss the statistical characteristics of the solution given by the Nakajima et al. [1983] code, which are not discussed in the cited paper.

In the terms of statistical estimation the Nakajima et al. code can be considered as a nonlinear least squares method [e.g., Dubovik et al., 1995] and formally rewritten as

$$\mathbf{v}^{p+1} = \mathbf{v}^p - \left(\mathbf{A}_p^T (\mathbf{C}_g)^{-1} \mathbf{A}_p + (\mathbf{C}_v)^{-1} \right)^{-1} \times \\ \times \mathbf{A}_p^T (\mathbf{C}_g)^{-1} (\mathbf{g}(\mathbf{v}^p) - \mathbf{g}^*), \quad (9)$$

where \mathbf{T} denotes the matrix transpose, p is the iteration number, \mathbf{v} is the vector of retrieved size distribution parameters $\{v\}_i = v_i = \partial V(r_i) / \partial \ln r$, \mathbf{g}^* is the vector of measured atmospheric radiances, $\mathbf{g}(\mathbf{v}^p)$ is the vector of atmospheric radiances simulated for \mathbf{v}^p and \mathbf{A}_p is the vector of first derivatives $\{A_p\}_{ji} = \left. \frac{\partial g_j}{\partial v_i} \right|_{\mathbf{v}^p}$ in the neighborhood of \mathbf{v}^p , \mathbf{C}_g and \mathbf{C}_x are covariance matrices of \mathbf{g}^* and \mathbf{v} . The solution given by eq. (9) is optimum in the presence of normal noise and corresponds to the minimum of the following quadratic form:

$$\Phi = (\mathbf{g}(\mathbf{v}) - \mathbf{g}^*)^T (\mathbf{C}_g)^{-1} (\mathbf{g}(\mathbf{v}) - \mathbf{g}^*) + \mathbf{v}^T (\mathbf{C}_x)^{-1} \mathbf{v}. \quad (10)$$

This unitless quadratic form Φ has a χ^2 distribution with $M-N$ degrees of freedom (i.e., $\langle \Phi \rangle = M - N$), where M is the number of measurements and a priori estimates and N is the number of independent unknowns. The estimate of Φ ($\langle \Phi \rangle = M - N$, $\langle \dots \rangle$ means statistically average) is used for evaluation of the variation of the initial noise. Thus our strategy is to estimate the value of initial noise from Φ and use this value for estimating retrieval errors of single-scattering albedo. Finally, the sufficiently low value of single-scattering albedo error is used as an indicator of the solution acceptance.

The code of Nakajima et al. minimizes a sky radiance residual, which is defined as the root-mean-square relative error (RMSRE) of sky radiance fitting for smooth size distributions; that is,

$$\text{RMSRE} = \sqrt{\frac{1}{M} \left(\sum_{j=1, M} \left(\frac{g_j(v) - g_j^*}{g_j^*} \right)^2 + \gamma_p \mathbf{v}^T \mathbf{H} \mathbf{v} \right)}, \quad (11)$$

where γ_p is a Lagrange multiplier γ_p , and \mathbf{H} is matrix restricting variations of v_i . We can easily express RMSRE via quadratic form Φ . Making the following substitutions,

$$\{C_g\}_{jj} = (g_j^*)^2 \varepsilon_0^2, \quad (C_x)^{-1} = \gamma_p \mathbf{H} \quad (12)$$

where ε_0^2 is the variance of relative errors, we can write for RMSRE:

$$\text{RMSRE} = \varepsilon_0 \sqrt{\frac{\Phi}{M}} \rightarrow \varepsilon_0 \sqrt{\frac{M-N}{M}}. \quad (13)$$

Obviously, eq. (13) can be used for evaluating ε_0^2 . The only complication is a smoothness effect contribution to RMSRE. This smoothness correction is included in the inversion for the purpose of avoiding singularities in the inversion procedure and nonunique solutions. In the retrievals of size distributions the nonunique solutions are caused by the fact that small-scale oscillations in the size distribution have negligible effects on scattering measurements. The constraints suppress the oscillations and make a nonnegative and smooth solution possible. The Lagrange multiplier γ_p controls these constraints and has an important influence on aerosol size distribution retrievals [King, 1982]. The details of specifying γ_p values in the inversion codes of Nakajima et al. [1983, 1996] are described in the Tanaka et al. [1982] paper. In this paper, γ_p is selected so small that the RMSRE should not significantly increase due to the smoothness correction. Thus the smoothness term would not be a dominating term in eq. (11), and we can neglect it for computing RMSRE. Finally, we estimate the effective error of sky radiation measurements as follows:

$$\varepsilon_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{M}{M-N}} \text{RMSRE} \approx \varepsilon_0, \quad \text{if } M \geq M_{\text{critic}} > N. \quad (14)$$

The term "effective" reflects the fact that RMSRE is formed not only by random noise but also by systematic errors. The fact is that in section 2.1, several assumptions were made to obtain suitable models for experimental data interpretation. These assumptions are not completely accurate. Therefore some additional systematic error in the solution is introduced. The validity of the optical assumptions can also be checked by considering the smallest RMSRE in a similar manner as for random errors; that is, the increase of systematic error will immediately increase the RMSRE obtained above the value ε_0 expected due to random noise. We consider ε_{eff} as an effective random error which represents the cumulative effect of both random and systematic errors. This approach allows us to include the effect of optical model errors in the noise consideration.

It should be noted that eq. (14) has been written only for the case $M \geq N$, which is provided by measurements of sky

radiance by AERONET Sun photometers. We consider the random noise effect as the basic effect forming a RMSRE. Therefore we try to justify our data by using a rather large number of measurements, and we eliminate the cases when the number of measurements is less than certain M_{critic} ; that is, we find an optimum balance between two opposite tendencies: the higher the M the less the effect of random noise but the larger the influence of model systematic errors.

2.4. The Error Effects in the Single-Scattering Albedo Retrieval

The single-scattering albedo, eq. (1), is affected by both Sun irradiance and sky radiance measurements. These measurements always include random noise. The inversion results include the systematic errors of an optical model (sky radiance inversion in present studies). Instrument calibration is another source of error which requires special consideration, because it makes an independent and often major influence on the accuracy of the single-scattering albedo retrieval. The solar transmission sensors of the AERONET radiometers are calibrated by the Langley plot procedure at mountain Mauna Loa Observatory (MLO). For the sky channels a sphere calibration is applied. The details of the calibration procedures can be found in the Holben et al. [1998] paper. Here we just make the analysis of the calibration effects on the single-scattering albedo estimations.

The measured radiances are nonnegative values. The calibration errors (errors in F_0 and $\Delta\Omega$, etc.) and other random errors most likely have a multiplicative character. This is why we assume a lognormally distributed noise and make an error analysis in logarithmic space (the details of this approach given by Dubovik et al. [1995]).

The Sun irradiance measurements propagate to the single-scattering albedo estimations due to the estimated optical thickness $\tau_{\lambda_{\text{ext}}}$. The error of extinction optical thickness is the result of multiple sources of errors [Russell et al., 1993]. For AERONET radiometer measurements according to Holben et al. [1998], the calibration error due to the uncertainty in exoatmospheric constant determination is the dominant error in the determination of $\tau_{\lambda_{\text{ext}}}$, and we can write approximately that

$$\Delta \ln \tau_{\lambda_{\text{ext}}} = -\frac{1}{m_0 \tau_{\lambda_{\text{ext}}}} \Delta \ln F, \quad (15)$$

where $\Delta \ln F = \ln F^* - \ln F'$ is the sun channel measurements error which includes all possible errors but is dominated by the Langley plot calibration uncertainty. Throughout the text, the asterisk denotes measurements and the prime denotes real values.

The errors of the scattering optical thickness are related to the retrieval of the phase function and can be estimated from eq. (6) as

$$\begin{aligned} \Delta \tau_{\lambda_{\text{sct}}} &= \frac{1}{2} \int_0^\pi \Delta(\tau_{\lambda_{\text{sct}}} P(\Theta)) \sin(\Theta) d\Theta \\ &\leq \frac{\Delta(\tau_{\lambda_{\text{sct}}} P(\Theta))}{\tau_{\lambda_{\text{sct}}} P(\Theta)} \frac{1}{2} \int_0^\pi \tau_{\lambda_{\text{sct}}} P(\Theta) \sin(\Theta) d\Theta, \quad (16) \end{aligned}$$

In eq. (16) we considered the situation when the errors $(\Delta(\tau_{\lambda\text{sct}} P(\Theta))/\tau_{\lambda\text{sct}} P(\Theta))$ at the different angles are equal and absolutely and positively correlated; that is $\Delta(\tau_{\lambda\text{sct}} P(\Theta))/\tau_{\lambda\text{sct}} P(\Theta) = \text{const}$. This is the situation of the strongest error effect. Substituting eq. (6) in eq. (16) we can derive $(\Delta\tau_{\lambda\text{sct}}/\tau_{\lambda\text{sct}})$ the following:

$$\frac{\Delta\tau_{\lambda\text{sct}}}{\tau_{\lambda\text{sct}}} \leq \frac{\Delta(\tau_{\lambda\text{sct}} P(\Theta))}{\tau_{\lambda\text{sct}} P(\Theta)}$$

From this equation we can easily derive $\Delta \ln \tau_{\lambda\text{sct}}$ using equivalence of small relative errors to logarithmic errors

$$\left(\frac{\Delta\tau_{\lambda\text{sct}}}{\tau_{\lambda\text{sct}}} \approx \Delta \ln \tau_{\lambda\text{sct}}\right):$$

$$\Delta \ln \tau_{\lambda\text{sct}} \leq \Delta \ln(\tau_{\lambda\text{sct}} P(\Theta)). \quad (17)$$

The error $\Delta \ln(\tau_{\lambda\text{sct}} P(\Theta))$ we estimate in the single-scattering approximation. Then this error, according to eq. (5) (with term $G(\dots)=0$), can be considered as the only product of two error sources; that is,

$$\Delta \ln(\tau_{\lambda\text{sct}} P(\Theta)) = \Delta \ln E - \Delta \ln F, \quad (18)$$

where $\Delta \ln E$ denotes the error of sky measurements: for example, sphere calibration and another model or instrumental noise. Equation (18) was derived for single-scattering approximation and may require correction for the situation when multiple-scattering dominates. However, we made a few numerical tests for estimating sky radiance error propagation with a high contribution of multiple scattering ($\tau_{\lambda\text{ext}} = 1-1.5$) and did not observe a dramatic error increase for $\Delta \ln \tau_{\lambda\text{sct}}$. This fact probably can be explained by the domination of the single scattering in the forward hemisphere even for high $\tau_{\lambda\text{ext}}$, since forward hemisphere gives the main contribution to scattering optical thickness (see Figure 1).

Finally, from equations (15) to (18) we can estimate the error of single-scattering albedo retrieval as follows:

$$\begin{aligned} \Delta \ln \omega_{0\lambda} &= \Delta \ln \tau_{\lambda\text{sct}} - \Delta \ln \tau_{\lambda\text{ext}} \\ &\leq \Delta \ln E + \left(\frac{1}{m_0 \tau_{\lambda\text{ext}}} - 1\right) \Delta \ln F., \end{aligned} \quad (19)$$

There is no physical reason for the correlation between random noises in the sun and sky radiance measurements, therefore we consider the errors $\Delta \ln E$ and $\Delta \ln F$ as statistically independent. Thus under the chosen lognormal noise assumption, the variance of single-scattering albedo can be presented as

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\omega_{0\lambda}}^2 &= \left\langle (\Delta \ln \omega_{0\lambda})^2 \right\rangle \leq \varepsilon_{E,\lambda}^2 + \left(\frac{1}{m_0 \tau_{\lambda\text{ext}}} - 1\right)^2 \varepsilon_{F,\lambda}^2, \\ &\approx \varepsilon_{\text{eff}}^2 + \left(\frac{1}{m_0 \tau_{\lambda\text{ext}}} - 1\right)^2 \varepsilon_{F,\lambda}^2, \end{aligned} \quad (20)$$

where $\varepsilon_{F,\lambda}^2$ is the relative variance of the error in direct Sun measurements, $\Delta \ln F$, and $\varepsilon_{E,\lambda}^2$ is the relative variance of the error in the sky radiance measurements $\Delta \ln E$, which is estimated from sky radiance fitting by eq. (14) as an effective error $\varepsilon_{\text{eff}}^2$.

It can be seen that the errors of single-scattering albedo tend to be reduced since $m_0 \tau_{\lambda\text{ext}} \sim 1$ and $\left(\frac{1}{m_0 \tau_{\lambda\text{ext}}} - 1\right)^2 \sim 0$.

This compensation takes place, because the direct sun measurements are always used for deriving sky radiance (see equations (3) and (5)). Besides, the expected relative accuracy of Langley plots calibration regularly performed at MLO, is expected to be higher than the accuracy of calibration by optical spheres $\varepsilon_{E,\lambda}^2 > \varepsilon_{F,\lambda}^2$ [Holben et al., 1998], especially for optically thick conditions of biomass burning.

Thus we estimate the upper limit of errors using eq. (20) where we use $\varepsilon_{\text{eff}}^2$ obtained from RMSRE of sky radiance fitting. However, it should be noted that in our approach there is no clear indication of the sphere calibration errors in the sky channels. For example, in the regime of single scattering, multiplying the diffuse radiation (equations (3)-(5)) by a constant does not increase the RMSRE value $\varepsilon_{\text{eff}}^2$, because this multiplication simulates the physically real situation of changing (increasing or decreasing) total aerosol concentration. In the case of multiple scattering we should observe some increase of $\varepsilon_{\text{eff}}^2$ due to the sphere calibration error. However, this increase will not be strong, because the contribution of the multiple scattering to total diffuse radiance often is minor. Thus our error estimate $\varepsilon_{\text{eff}}^2$ given by eq. (14) does not indicate the sphere calibration errors and an independent way of estimating these errors is desirable.

2.5. Sensitivity Studies

Several numerical tests have been done to estimate possible uncertainties in the single-scattering albedo retrieval, which are caused by neglected errors or assumptions in the inversion code [Nakajima et al., 1983].

The tests include the inversion of downward radiance in the almucantar simulated by an independent code [Dave and Gazdag, 1970]. Namely, the effects depending on differences between the two codes were analyzed (no additional noise was introduced in the simulated radiance); overestimation and underestimation of ground reflectance were analyzed; the spectral miscalibration of the sky channels were analyzed. The results of the numerical tests are presented in the Tables 1 and 2.

The results of the test show that the uncertainties between the codes may give errors in the single-scattering albedo up to 4%, and that the maximum errors appear at shorter wavelengths (440 nm). This spectral dependence, possibly, can be explained by the fact that at the short wavelengths there is a strong molecular scattering contribution and therefore accounting for the vertical structure becomes more important. Other source of errors can be related to the use of the truncation approximation [Nakajima et al., 1983] to accelerate multiple scattering calculations. Also, a certain difference always exists due to the different representation of particle size distribution in the codes. Namely, Dave and Gazdag code uses dN/dr calculated analytically and the Nakajima et al. code uses $dV/d \ln r$ approximated by 20 points. It is known that approximation of analytical functions by a limited number of points always introduces an error. For example, in the paper

Table 2. Retrieval of Single-Scattering Albedo by Inversion Code of *Nakajima et. al* [1983] From Diffuse Radiance in Almucantar Calculated With Code of *Dave and Gazdag* [1970]

n	438 nm		670 nm		870 nm		1020 nm	
	$\frac{(\omega_0^{RET} - \omega_0)}{\omega_0}$	ϵ_{eff}	$\frac{(\omega_0^{RET} - \omega_0)}{\omega_0}$	ϵ_{eff}	$\frac{(\omega_0^{RET} - \omega_0)}{\omega_0}$	ϵ_{eff}	$\frac{(\omega_0^{RET} - \omega_0)}{\omega_0}$	ϵ_{eff}
<i>Ground Reflectance 20% Overestimated</i>								
1.40	-	-	-0.043	0.015	-0.041	0.011	-0.038	0.009
1.45	-0.050	0.031	-0.041	0.016	-0.040	0.011	-0.037	0.008
1.50	-0.045	0.046	-0.039	0.013	-0.039	0.011	-0.036	0.007
1.55	-0.035	0.044	-0.038	0.012	-0.039	0.011	-0.036	0.008
1.60	-0.023	0.070	-0.037	0.012	-0.039	0.011	-0.036	0.008
<i>Ground Reflectance 20% Underestimated</i>								
1.40	-0.038	0.013	-0.024	0.013	-0.009	0.008	-0.005	0.006
1.45	-	-	-0.022	0.014	-0.007	0.007	-0.004	0.005
1.50	-0.045	0.030	-0.021	0.011	-0.007	0.006	-0.003	0.005
1.55	-0.029	0.038	-0.020	0.010	-0.007	0.006	-0.003	0.004
1.60	-	-	-0.020	0.009	-0.007	0.006	-0.003	0.004
Calibration Off Spectrally: $\pm 5\%$ (438 nm), $\pm 3\%$ (670 nm), $\pm 1\%$ (870 nm), $\pm 1\%$ (1020 nm)								
	+5%	+5%	+3%	+3%	+1%	+1%	+1%	+1%
1.40	-0.019	0.0126	-0.012	0.0140	0.017	0.007	0.022	0.006
1.45	-0.009	0.0117	-0.010	0.0157	0.018	0.006	0.022	0.004
1.50	-0.017	0.0524	-0.008	0.0121	0.018	0.005	0.023	0.003
1.55	-0.005	0.0434	-0.008	0.0112	0.019	0.005	0.024	0.003
1.60	-	-	-0.007	0.0108	0.019	0.005	0.024	0.003
	-5%	-5%	-3%	-3%	-1%	-1%	-1%	-1%
1.40	-0.077	0.018	-0.055	0.013	-0.033	0.009	-0.030	0.007
1.45	-0.073	0.026	-0.053	0.014	-0.032	0.009	-0.029	0.006
1.50	-0.075	0.025	-0.052	0.012	-0.032	0.009	-0.028	0.005
1.55	-0.061	0.039	-0.051	0.011	-0.031	0.008	-0.028	0.006
1.60	-0.050	0.061	-0.051	0.010	-0.031	0.008	-0.028	0.006

The errors in ground reflectance and spectral calibration are introduced. The "real" ground reflectance is the same as for Cuiabá: 0.07 (438 nm), 0.15 (670 nm), 0.25 (870 and 1020 nm).

of *Dubovik et al.* [1995], for various aerosol size distributions this error was in the range 1 to 5%. The above error in albedo of single scattering can be considered as a bias for the particular atmospheric vertical profile, size distribution, refractive index, etc., but it varies for different combinations of these parameters.

The errors in the ground reflectance estimations do not cause significant $\omega_{0\lambda}$ errors (maximum error is 5%). Spectral

misalignment of sky channels, assumed as 5% (440 nm), 3% (670 nm), 1% (870 nm), and 1% (1020 nm), results in an error up to 7% at 440 nm. This is not negligible but is an acceptable error, especially in the case of biomass burning aerosol, when the variations of the aerosol single-scattering albedo are higher.

It should be noted that in most of the cases there is an increase of fitting errors and errors of single-scattering albedo

estimations. For example, the spectral dependencies of the $\omega_{0\lambda}$ error and the ε_{eff} are similar. As for the effect of the real part of refractive index, it does not cause any clear systematic effect for the single-scattering albedo retrieval; that is, we cannot see any distinctive minimum of ε_{eff} corresponding to the assumed value 1.45 for the refractive index. This can be explained by the fact that different size distributions are allowed for the different wavelengths. At the same time, varying the real part of the refractive index together with size distribution obviously makes the inversion more flexible, because the inversion may fail if it is made at only one chosen value of the real part of the refractive index.

3. Data Filtering

A network of automatic Sun and sky scanning spectral radiometers [Holben *et al.*, 1998] have been operating at selected sites during the dry season in the southern Amazon Basin since 1992 [Holben *et al.*, 1996], culminating in an extensive network of 13 instruments during the 1995 SCAR-B campaign. Observations from this network have provided measurements every 15 min of aerosol optical thickness and water vapor amount throughout the dry season, and at 6 times a day, diffuse radiance in the almucantar for scattering angles from 2° to the double zenith angle of the Sun [Holben *et al.*, 1996, 1998]. The almucantar radiances are measured in both hemispheres (i.e., for observation azimuth angles from 0° to 180° and from 180° to 360°), and only symmetrical almucantar radiances were chosen for inversions.

Thus the database includes the total extinction optical thickness from the direct sun measurements as well as the measurements of scattered radiation required for deriving the scattering optical thickness ($\tau_{\lambda\text{sct}}$) at wavelengths 440, 670, 870, and 1020 nm. These data are inverted according to our methodology (see section 1), and the retrieval results are sorted out by the following error criteria:

$$\omega_{0\lambda} \text{ accepted if } \begin{cases} \varepsilon_{\omega_{0\lambda}} \leq 0.1 \text{ (i.e., 10\%)} \\ M \geq M_{\text{critic}} = 27 \\ \tau_{\lambda\text{ext}}(440 \text{ nm}) \geq \tau_{\text{burn}} = 0.4 \end{cases} \quad (21)$$

The first line in eq. (21) corresponds to the main criterion limiting the acceptable accuracy for single-scattering albedo estimation by 10%. The variation of retrieval error $\varepsilon_{\omega_{0\lambda}}$ is calculated according to eq. (20) based on the value of diffuse radiance RMSRE, and $\varepsilon_{F,\lambda}$ was assumed as 0.01 (the Langley plot calibration accuracy [Holben, *et al.*, 1998]). The $M_{\text{critic}} = 27$ is chosen to provide both reasonably high M , as a proper condition for estimating error variance ($M > N$), and to make this number realistic for our data set (the maximum $M=30$ was achieved in less than 50% of the practical cases and choice of $M_{\text{critic}} = 30$ would cut off more than a half of all data).

The limitation of extinction optical thickness in eq.(21) provides homogeneity of the data set. Namely, our studies concentrated on analysis of biomass burning aerosol with strongly absorbing soot particles. To identify air masses we analyzed the Angstrom exponent of the data sets passed through the retrieval error restriction. The Angstrom exponent

is known to be very sensitive to the composition of air mass and, in the context of the present studies, sensitive to the rapid aging process of fresh smoke from fires in Brazil [Holben *et al.*, 1996]. The Angstrom exponent α_{ext} is obtained by the least squares fitting of Sun optical thickness with the following linear regression:

$$\ln(\tau_{\lambda\text{ext}}) = -\alpha_{\text{ext}} \ln(\lambda) + b_{\text{ext}}, \quad (22)$$

where α_{ext} is the Angstrom exponent. Figure 2 illustrates the dependence of α_{ext} on the extinction optical thickness at 440 nm. The fast growth of the Angstrom exponent can be clearly observed for small optical thickness as well as a stabilizing tendency for optical thickness larger than 0.4. We accordingly adopted this coarse threshold as an identifier of burning season (τ_{burn}). This corresponds to the aerosol with high α_{ext} , which is usually observed for biomass burning aerosol. For example, Pueschel *et al.* [1988] observed $\alpha_{\text{ext}} = 2.4 \pm 0.2$ for forest smoke and Pueschel and Livingston [1990] obtained an Angstrom exponent growth tendency similar to the one presented in Figure 2. An optical thickness equal to 0.4 also was accepted as an identifier of burning season in previous studies of smokes in Brazil [Holben *et al.*, 1996]. There was not any limitation on the upper limit of optical thickness and the relatively few cases with optical thickness larger than 1.0 can be explained by the fact that the useful range of the optical thickness retrievals (when the inversion code gave a solution with acceptable MRSRE) typically did not exceed 1.0-1.2 at 440 nm. Correspondingly, our analysis clearly shows that few data are available for this method at the forested sites of Alta Floresta and Ji-Parana because of very high aerosol loading resulting in the domination of multiple scattering and poor inversion products, which hence are excluded from our retrieval results.

It should be noted that because of relatively few measurements of $\tau_{\lambda\text{sct}}$ (and even fewer successful retrievals) compared to $\tau_{\lambda\text{ext}}$, the data were analyzed for multiple years to achieve a single-scattering albedo climatology. Moreover, the result of data quality assessment together with the criteria of eq.(21) was a large data set from the cerrado sites of Cuiabá, a limited data set from Brasília and Uberlandia, and a very limited data set corresponding to the forested areas of Alta Floresta and Ji-Parana. This is why the Cuiabá data are statistically more valuable and why we concentrated our efforts on the analysis of the single-scattering albedo obtained from the measurements in Cuiabá.

4. Retrieval Results Discussion

The derived single-scattering albedo in four spectral channels (440, 670, 870 and 1020 nm) from eq. (1) is plotted as a function of time for the data from Cuiabá in 1993-1995 (Figure 3). These data represent conditions during the active burning phase in the cerrado when the aerosol optical thickness was in the range 0.4 to 1.2 at 440 nm (Figure 3b illustrates optical thickness in all spectral channels). The errors of the retrieval do not exceed 10%, and in most cases are less than 5%. The spectral behavior of single-scattering albedo for different years can be observed in Figure 4. This figure illustrates the values obtained for two different averaging techniques. The top row (Figure 4a) contains the values averaged over all successful retrievals at each

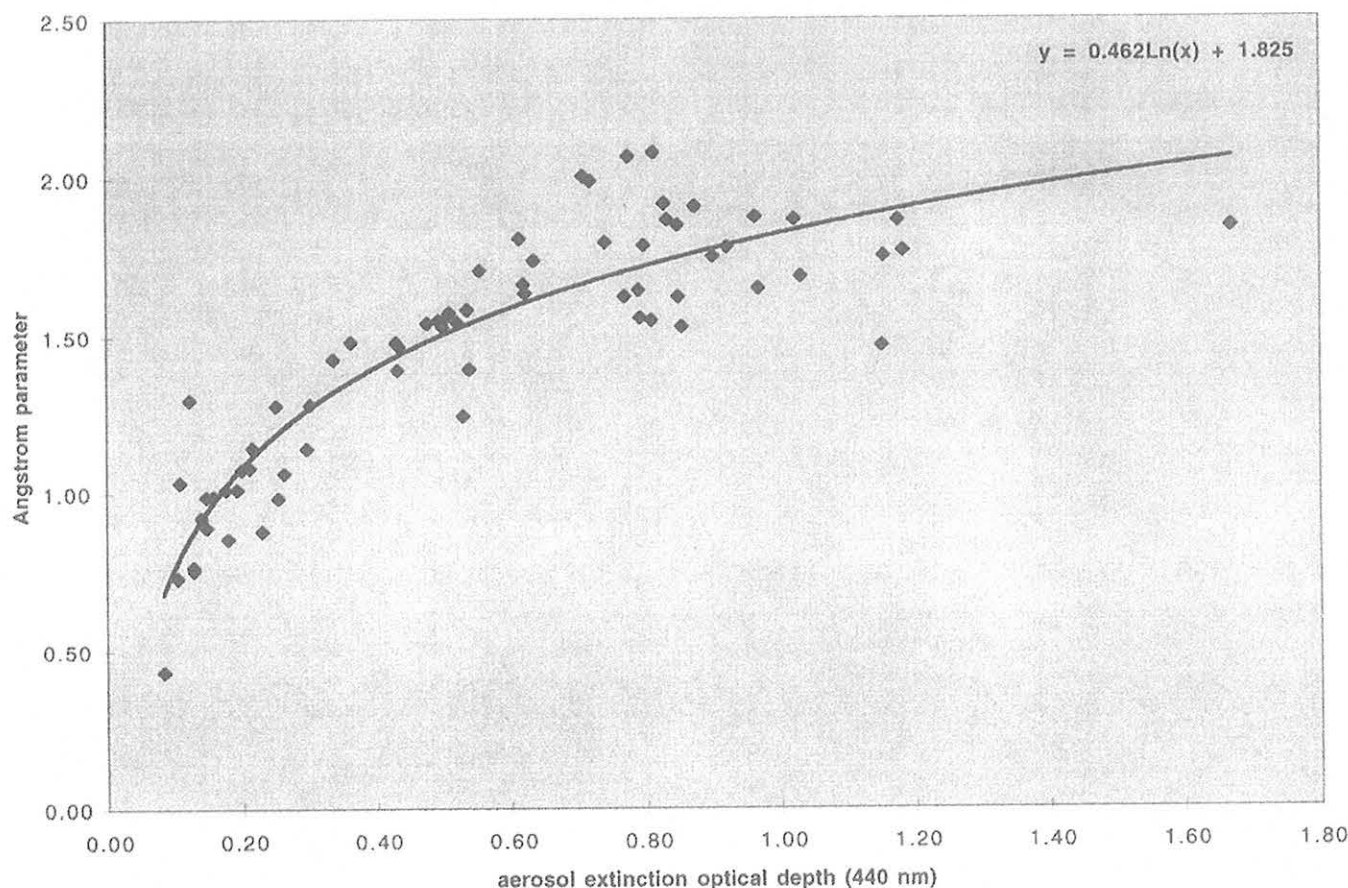


Figure 2. Dependence of the extinction Angstrom exponent on optical thickness for biomass burning aerosol (Cuiabá/Brazil).

wavelength. The bottom row (Figure 4b) contains the values averaged over cases only when successful retrieval was obtained at all four wavelengths. The second case is certainly more suitable for analyzing spectral dependence of the single-scattering albedo; however, it is based on much less data: 17 points for 1993, 16 for 1994, 11 for 1995. In contrast, each point in Figure 4a contains from 50 and up to 100 or more retrievals. The only exceptions are values at 440 nm, where we had less successful retrievals (the minimal number of retrievals was 30 in 1995). It should be noted that the retrievals presented in Figures 4a and 4b agree very well. This fact gives us confidence that the set of the successful retrievals at all four wavelengths is statistically sufficient for detailed analysis of the spectral dependence of single-scattering albedo.

The retrieved values agree well with the single-scattering albedos of biomass burning aerosol given in the literature [Radke *et al.*, 1988; Eck *et al.*, this issue; Hobbs *et al.*, 1997; Miller and O'Neill, 1997; Reid *et al.*, this issue]. For instance, single-scattering albedos estimated from matching measured spectral radiances and model computations ranged from 0.81 to 0.91 at 550 nm [Eck *et al.*, this issue]. The mean single-scattering albedo obtained from airborne nephelometer and absorption photometer measurements by Radke *et al.* [1988] was 0.86 ± 0.07 for visible wavelengths, and in the studies by Hobbs *et al.* [1997], it was 0.82 ± 0.02 at 550 nm (for Cuiabá, $\omega_{0\lambda}$ was 0.80 ± 0.063 at 550 nm). Single-scattering albedo derived from upwelling and downwelling irradiance by Miller and O'Neill [1998] at 672 nm was 0.9 for smoke aerosols from distant fires, whereas for smoke aerosols from nearby fires, a

value of 0.60 was found. Ross *et al.* [1996] modeled single-scattering albedos using complex data: ground-based sky-radiometer measurements together with research aircraft measurements of light scattering and absorption (values range from 0.6 to 0.85, but at 550 nm, $\omega_{0\lambda}$ is equal to 0.8). In the overview by Reid *et al.* [this issue] the range of single scattering albedos at 550 nm is 0.74 to 0.9.

Thus all values retrieved for the Cuiabá fires are in the single-scattering albedo range observed for a similar biomass burning climatic condition. However, the spectral dependence of the retrieved single-scattering albedo shows a different behavior. Namely, Figure 4 illustrates two opposing dependencies: the expected decreasing $\omega_{0\lambda}$ with wavelength (similar to the tendency presented by Hobbs *et al.* [1997] and Ross *et al.* [1996]) and the opposite tendency. To identify these two monotonic dependencies, we will use the linear approximation in similar manner to the Angstrom approximation (eq. (22)):

$$\ln(\omega_{0\lambda}) = \ln(\tau_{\lambda\text{scat}}) - \ln(\tau_{\lambda\text{ext}}) = -\alpha_{\omega} \ln(\lambda) + b_{\omega}. \quad (23)$$

Figure 5a illustrates the time variability of α_{ω} in our data set. The decreasing tendency ($\alpha_{\omega} > 0$) dominates in the data for 1993, and the opposite tendency ($\alpha_{\omega} < 0$) dominates for the data of 1994–1995. At the same time, the extinction Angstrom (see Figure 5b) parameter does not show an essentially different behavior from year to year.

The fact that the increase of $\omega_{0\lambda}$ with wavelength was not found by Hobbs *et al.* [1997] and Ross *et al.* [1996] can be explained by the difference in the retrieval methodologies.

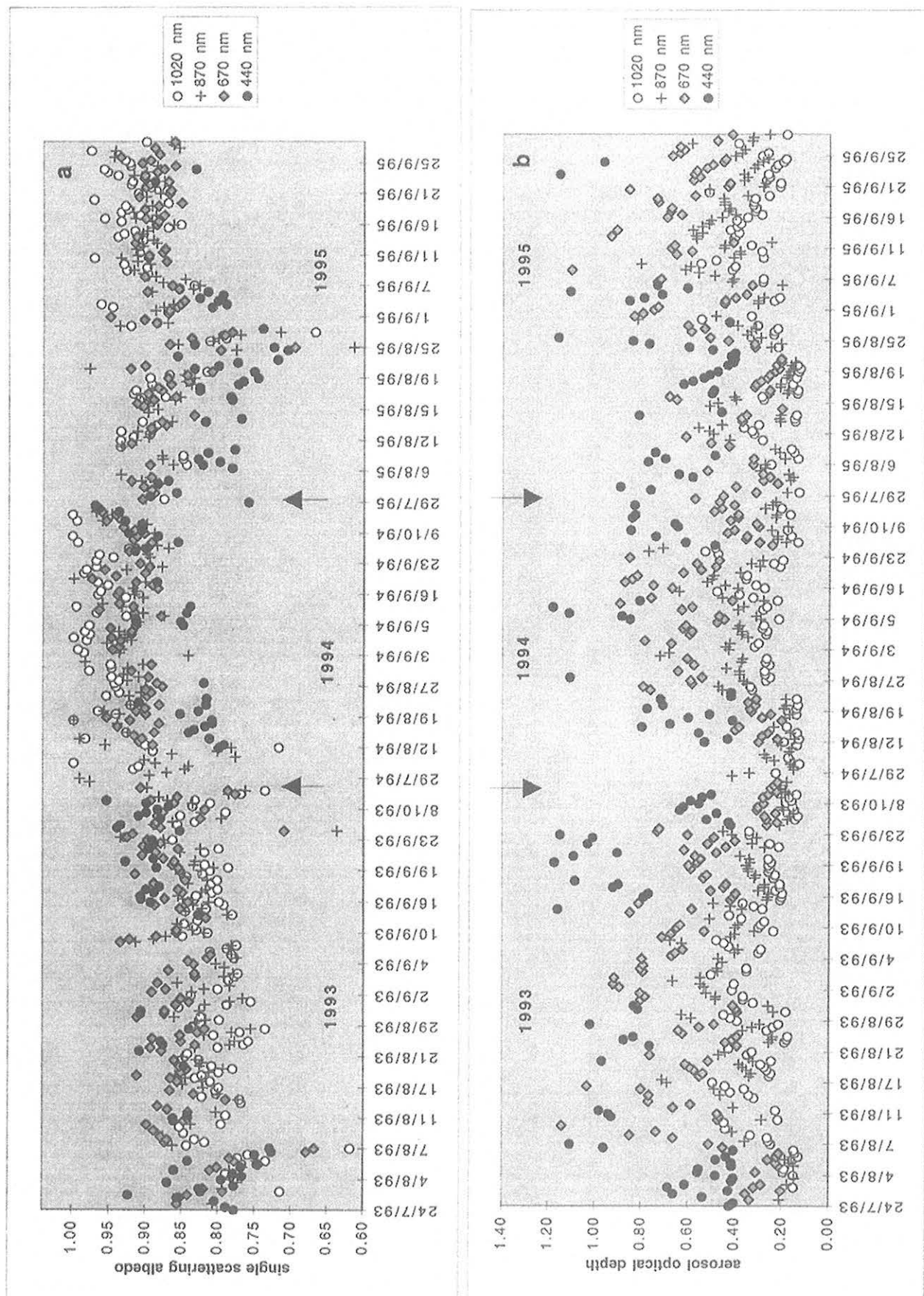


Figure 3. (a) Aerosol single scattering albedo for Cuiabá/Brazil, 1993-1995. The arrows separate the data for different years. (b) Aerosol extinction optical depth for Cuiabá/Brazil, 1993-1995.

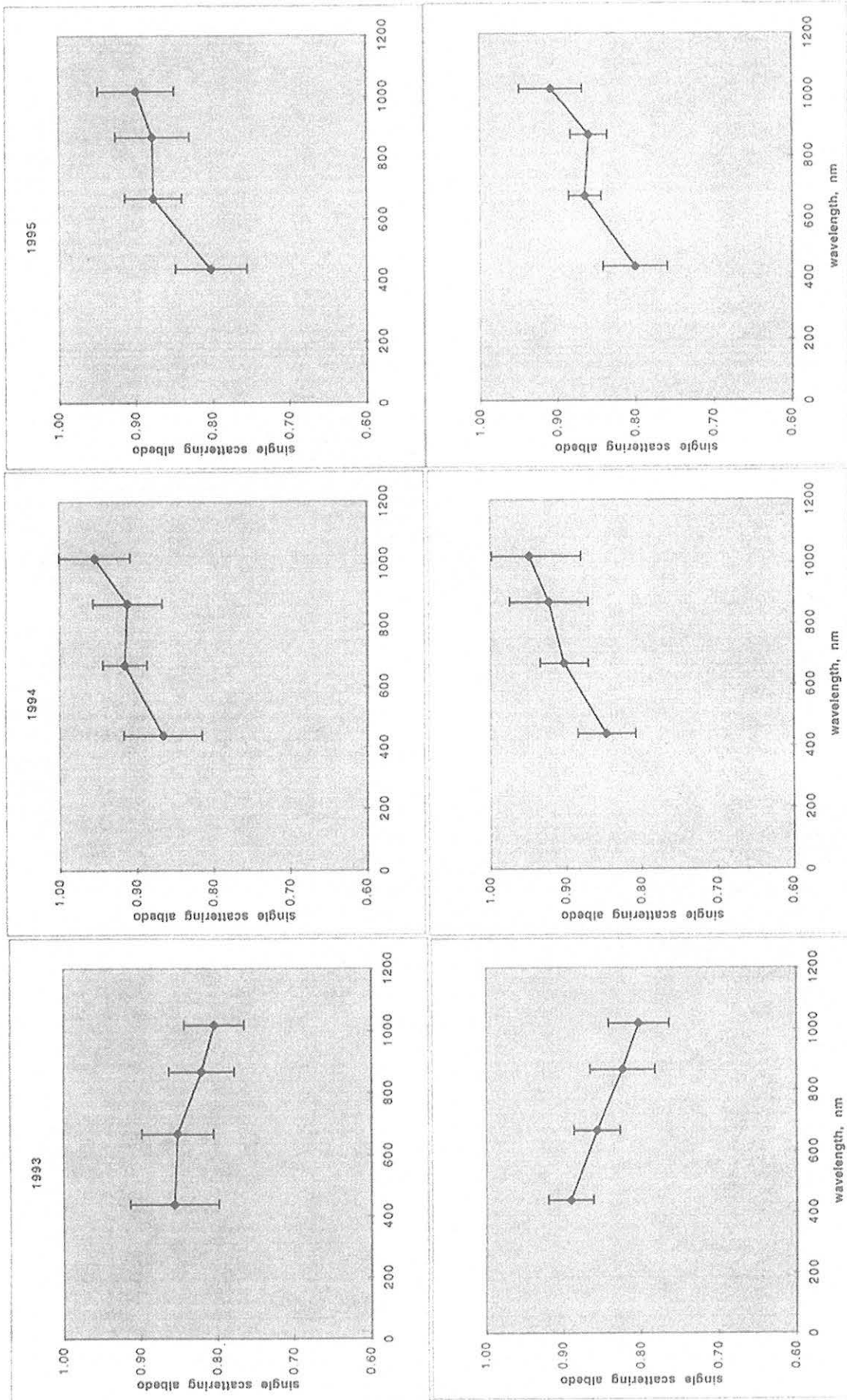


Figure 4. Average aerosol single scattering albedo for Cuiabá/Brazil, 1993-1995. The top panels correspond to values averaged over all retrieved data. The bottom panels correspond to values averaged over a data set containing the cases when successful retrievals were obtained for all four spectral channels.

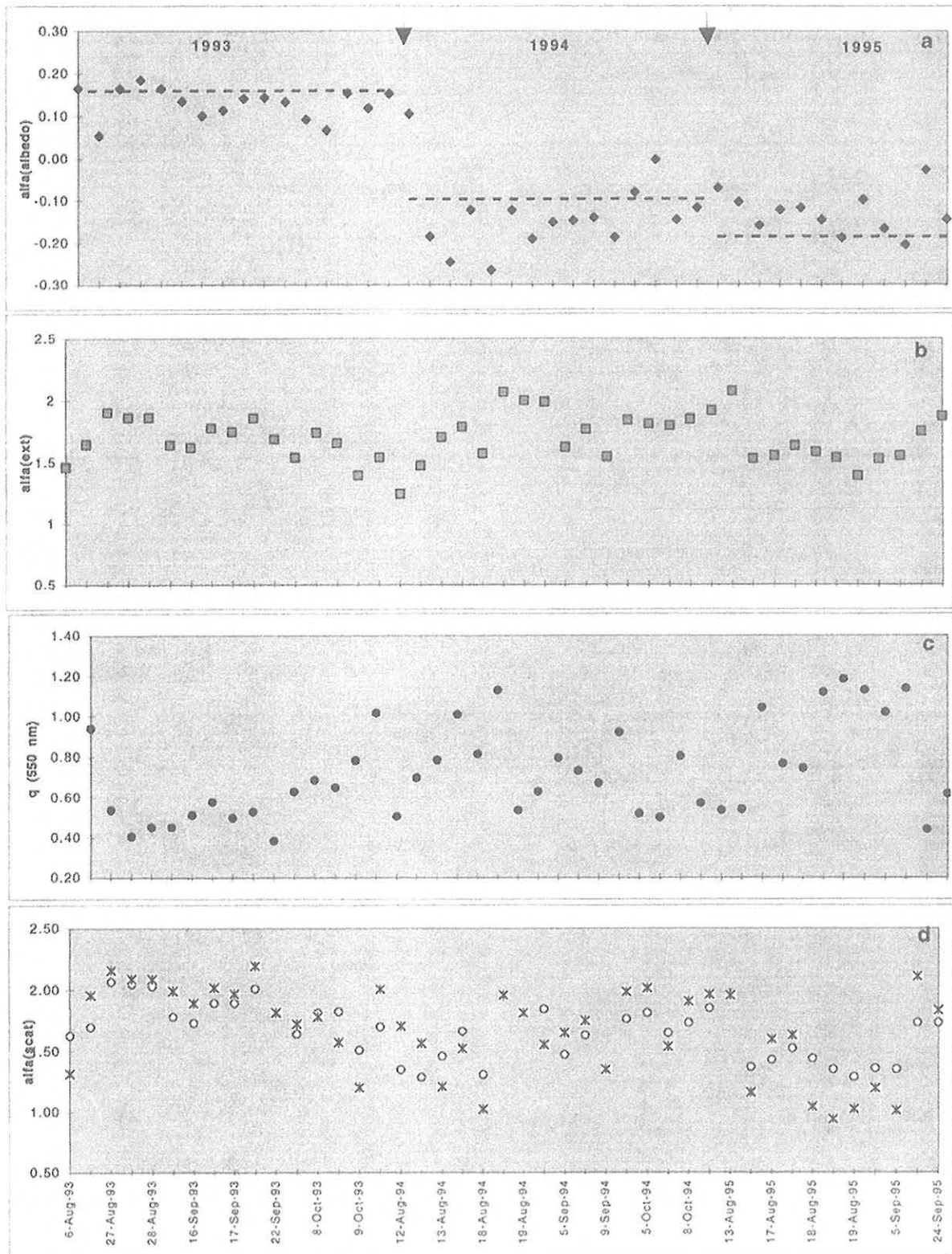


Figure 5. (a) Points correspond to the coefficients α_{ω} (eq. (23)) estimated by sky radiance inversion for Cuiabá/Brazil, 1993–1995. The arrows separate the data for different years. The dashed lines correspond to yearly averaged estimations of α_{ω} derived from aureole angular dependence using regression of eq.(28). (b) Angstrom parameter α_{ext} for Cuiabá/Brazil, 1993–1995. (c) Parameter q (eq. (27)) illustrate the angular dependence of the aureole radiance. (d) Comparison of the parameters α_{scat} obtained by sky radiance inversion (circles) and obtained from aureole angular dependence using regression of eq.(28) (asterisks).

Namely, in our retrieval, single-scattering albedo is considered for the aerosol in a whole atmospheric column. In the papers of *Hobbs et al.* [1997], the single-scattering albedo is derived from the measurement by an airborne nephelometer and absorption photometer. *Ross et al.* [1996] calculated the single-scattering albedo from the aerosol microstructure model formulated on the basis of a closure experiment. Besides, in both of the above studies black carbon absorption was assumed independent of wavelength. As is shown below, in some situations this assumption may force $\omega_{0\lambda}$ to decrease with wavelength.

4.1. Single-scattering albedo Calculations for Externally Mixed Aerosols

Analysis of the literature shows that in general the single-scattering albedo behavior can display rather different characteristics. However, increasing single-scattering albedo with wavelength is usually caused by the aerosol microstructure, for example, by the domination of coarse particle mode [e.g., *Ackerman and Toon*, 1981]. This is why an indication of the presence of any such conditions in our data set could confirm and help explain the retrieval results. Numerical calculations were therefore carried out to outline relationships between single-scattering albedo wavelength dependence and aerosol microstructure. In order that the retrieval technique be compatible with model calculations, we will use a previous model of externally mixed absorbing and nonabsorbing particles.

To analyze the single-scattering albedo wavelength dependence, i.e., the behavior of α_ω in the assumed linear regression of eq. (23), the simple equation (following from equations (22)-(23)) can be helpful:

$$\alpha_\omega = \alpha_{\text{sct}} - \alpha_{\text{ext}} \quad (24)$$

This equation is obtained from eq. (1) and eq. (22)-(23) under an additional assumption of a similar linear regression for the following scattering optical thickness: $\ln(\tau_{\lambda\text{sct}}) = -\alpha_{\text{sct}} \ln(\lambda) + b_{\text{sct}}$. According to eq. (24) the increase of $\omega_{0\lambda}$ with wavelength ($\alpha_\omega < 0$) may take place only in the case when the Angstrom parameter for the scattering is less than for extinction ($\alpha_{\text{sct}} < \alpha_{\text{ext}}$). The difference between α_{ext} and α_{sct} can be explained only by the absorption wavelength dependence. Therefore, if we again apply the linear regression for the absorption ($\ln(\tau_{\lambda\text{abs}}) = -\alpha_{\text{abs}} \ln(\lambda) + b_{\text{abs}}$), the condition for the single-scattering albedo to increase with wavelength can be expressed in terms of the Angstrom coefficients by the following condition:

$$\alpha_{\text{sct}} < \alpha_{\text{ext}} < \alpha_{\text{abs}} \quad (25)$$

We calculated the scattering Angstrom parameters for spherical particles with the refractive index $\bar{m} = 1.45 + i 0.00$ and $\bar{m} = 1.55 + i 0.00$ with the sizes lognormally distributed:

$$\frac{dV}{d \ln r} = \frac{C_v}{\sqrt{2\pi} \ln \epsilon} \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{\ln r - \ln r_v}{\ln \epsilon}\right)^2\right) \quad (26)$$

where C_v is volume concentration, $\ln \epsilon$ is the variation, and $\ln r_v$ is the mean of $dV/d \ln r$. The soot absorption Angstrom parameters was calculated in a similar manner with refractive

indices from *Shettle and Fenn* [1979] for which $\bar{m} = 1.76 + i 0.45$. Figure 6 illustrates the variability of α_{sct} and α_{abs} with the mode radius ($C_v = 1$ and $\epsilon = 2$ are fixed). As well, $\omega_{0\lambda}$ was calculated for a model of 5% soot by volume and a bimodal distribution of nonabsorbing particles (two lognormal functions $C_{v1} + C_{v2} = 0.95$ for the fine ($r_v \approx 0.1 \mu\text{m}$) and coarse ($r_v \approx 1 \mu\text{m}$) modes). Such bimodal size distributions for scattering particles are more realistic for real aerosols [*Nakajima et al.*, 1996; *Remer et al.*, this issue]. The results are presented in Figure 7a.

Thus the increase of $\omega_{0\lambda}$ with λ is not explained by the assumed carbon-absorbing aerosol model. This contradiction can be explained by unaccounted experimental uncertainties or by the approximate character of the optical model. The experimental uncertainties are controlled by the error criteria (eq. (21)) chosen to justify the agreement of the optical model with the measurements. However, as was noted in section 2.4, the established criterion may not be sensitive to sphere calibration errors. Therefore verifying the results by a method independent of the sphere calibration uncertainty is desirable. Such a verification attempt is presented in the next section 4.2. As for the approximations of the optical model, some additional considerations are presented in section 4.3.

4.2. Aureole Data Interpretation

The angular dependence of the radiance in one particular spectral channel does not depend on the intercalibration of the different spectral channels, and therefore it is suitable for validating the spectral dependence of the single-scattering albedo. We restrict our studies to the aureole region only, which is variable and particularly sensitive to aerosol size distribution. Also, there are some simple relationships between the angular variability of the radiance in the aureole and the spectral dependence of the optical thickness.

The aureole radiance in the solar almucantar can be approximated [*Van de Hulst*, 1980] by the relationship

$$E(\Theta) \sim \Theta^{-q} \quad (27)$$

where Θ is the scattering angle, and q is the parameter describing the sharpness of the solar aureole. Equation (27) describes the angular variations of light scattering fairly well in an angular range from 2° to 10° . The relationships between parameter q and Angstrom parameter α_{ext} have been previously studied by a number of researchers [*Yershov et al.*, 1990; *O'Neill and Royer*, 1993; *Sviridenkov*, 1993]. Generally, such relationships can be explained by the fact that both parameters q and α_{ext} depend on the value of the mean radius. However, the parameters show the opposite tendencies (higher q values correspond to smaller α_{ext}), because q is sensitive mainly to coarse particles (large particles), while large α_{ext} indicates domination by fine aerosol particles. Statistically significant linear anticorrelation between α_{ext} (considered α_{ext} varied in a rather wide range) and q has been found by *Yershov et al.* [1990] for maritime aerosols and by *Sviridenkov* [1993] for dust aerosols:

$$\alpha_{\text{ext}} = -a q + b \quad (28)$$

The regression coefficients a and b for eq. (28) are slightly different in the two papers. This difference is probably caused by the different nature of aerosols. Since the above regression was obtained for nonabsorbing or weakly absorbing aerosols,

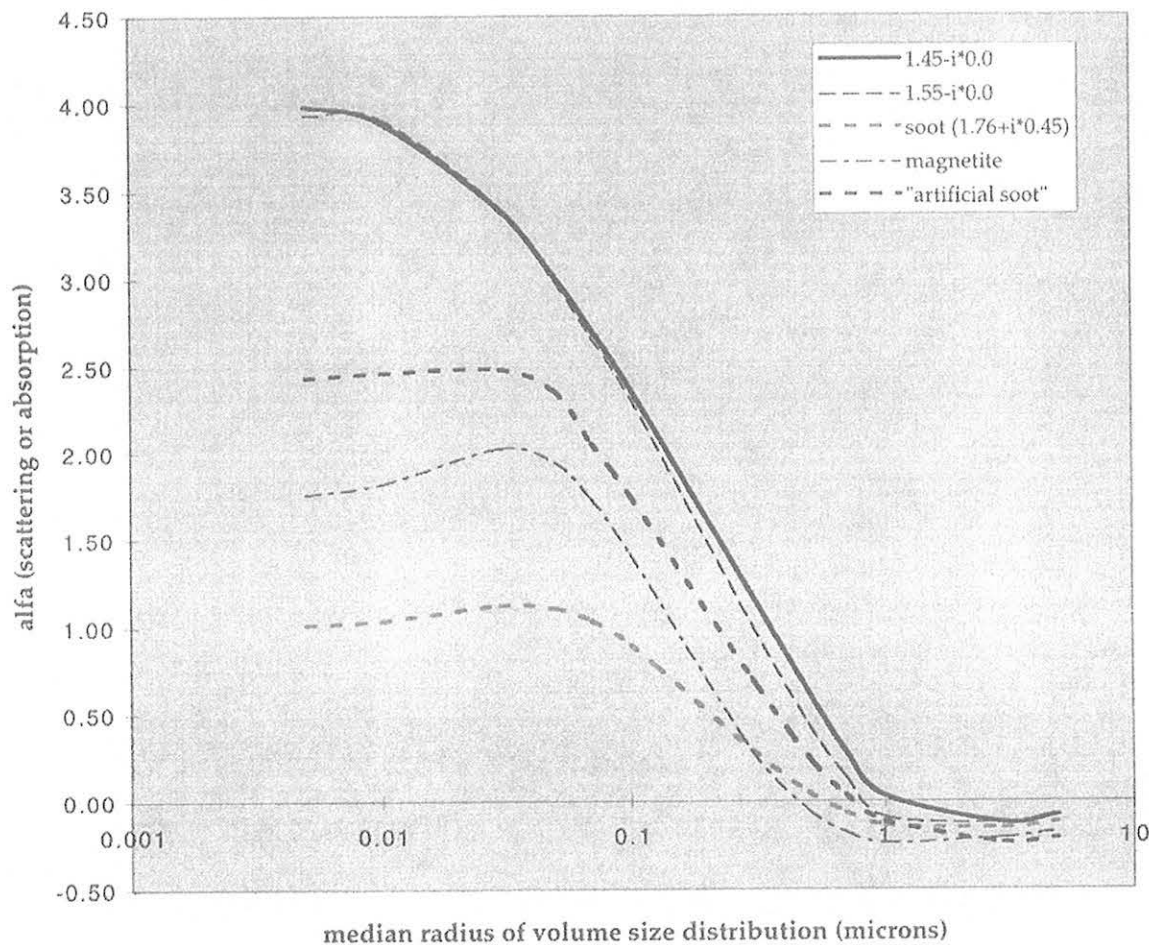


Figure 6. Dependence of α_{scl} for nonabsorbing particles and α_{abs} for absorbers on modal radius of the size distribution. Optical constants: for nonabsorbing particles (1.45 -i*0.00 and 1.55 -i*0.00); for soot (1.76 -i*0.45); for magnetite [Ackerman and Toon, 1981] (2.40- i*0.83 at 400 nm), (2.56- i*0.47 at 700 nm), (2.40- i*0.36 at 900 nm), (2.32- i*0.41 at 1000 nm) and for "artificial" soot (1.76- i*0.8 at 440 nm), (1.76- i*0.43 at 670 nm), (1.76- i*0.29 at 870 nm), (1.76- i*0.23 at 1020 nm)

the parameter q derived from aureole radiance measurements can be used (for externally mixed absorbing and nonabsorbing particles) to estimate the Angstrom parameter α_{ext} associated only with the scattering particles. Correspondingly, the single-scattering albedo spectral dependence can be estimated using eq. (24).

Since scattering by biomass burning aerosol does not belong to any of the maritime or dustlike models, the coefficients for the parameters q of eq. (28) were chosen as the average between the ones in the papers [Yershov *et al.*, 1990; Sviridenkov, 1993]. The parameters q were derived from log-log regressions of the almucantar radiance versus scattering angle. In order to apply the above-mentioned regressions (originally formulated at 550 nm), the parameter q (Fig. 5c) was estimated by interpolation between the values obtained at 440 and 670 nm.

Figure 5d contains α_{scl} estimated by sky radiance inversion and by aureole regression of eq. (28). The correlation between these two estimations of α_{scl} is high. The correlation coefficient is equal to 0.83 (statistically significant value at the 99% confidence level is 0.39 according to Crow *et al.* [1960]). The regression coefficients α_{ω} of Fig. 5a are estimated using eq. (24) from α_{scl} obtained from the aureole measurements. The yearly averaged α_{ω} are illustrated

in Fig. 5a. They show a similar character to α_{ω} estimated by sky radiance inversion. As for the values of α_{ω} for each individual case, the correlation coefficient between α_{ω} , obtained by means of two different techniques, is also fairly high (0.74). The fact that the above correlation coefficients are only moderately strong can be explained by the approximate statistical character of the established regression between q and α (eq. 28). Thus, the reasonable agreement between the results from sky radiance inversions and from aureole interpretation shows that the observed spectral dependence of aerosol single scattering is not an artifact of the intercalibration of the spectral channels.

4.3. Aerosol Absorption Spectral Dependence

The increase of single-scattering albedo with wavelength was obtained both by the multiparametric inversion of the sky radiance and by applying the aureole angular regression technique (eq. 28). Thus in spite of the conclusion of section 4.1 and the absence of any clear confirmations in other biomass burning aerosol studies, our work shows the possibility of an increase in single-scattering albedo.

This spectral increase could be explained by introducing an absorption spectral dependence different than that expected for

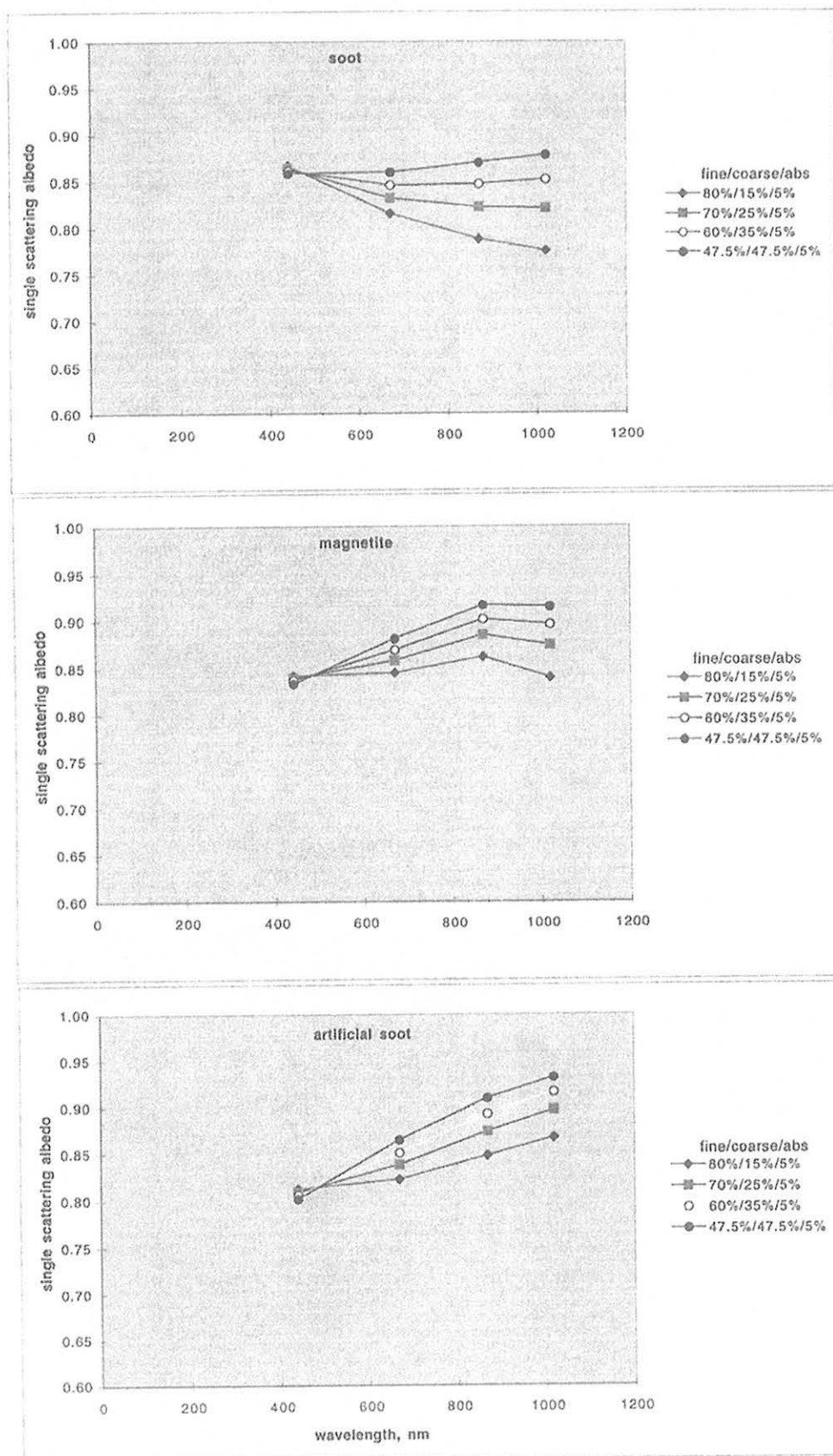


Figure 7. Calculated single-scattering albedo for externally mixed nonabsorbing particles 95% (in volume) and 5% absorbing particles. Nonabsorbing particles ($r_{V1} = 0.07 \mu\text{m}$, $\epsilon = 2$) and coarse ($r_{V2} = 1.0 \mu\text{m}$, $\epsilon = 2$) mode particles. Absorbing particles are monolognormally distributed ($r_V = 0.05 \mu\text{m}$, $\epsilon = 2$) of fine absorbing particles; α_{ext} follows for the successive models shown on the figure: soot (top), $\alpha_{\text{ext}} = 1.73; 1.44; 1.2; 0.94$; magnetite (middle), $\alpha_{\text{ext}} = 1.9; 1.59; 1.34; 1.07$; "artificial soot" (bottom); $\alpha_{\text{ext}} = 1.96; 1.64; 1.38; 1.11$.

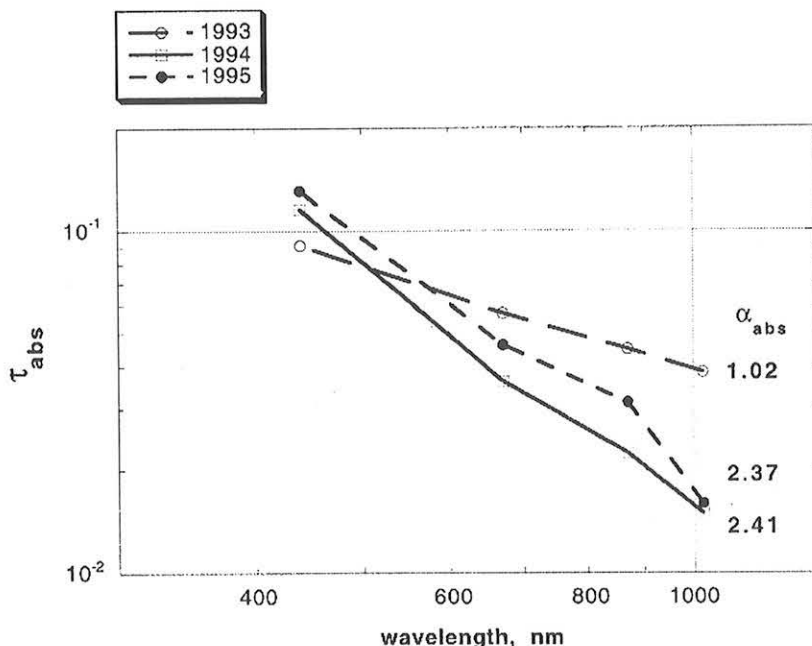


Figure 8. Spectral dependence of the aerosol absorption obtained from Sun/sky radiometer measurements in Cuiabá/Brazil, 1993-1995.

small particles of soot with wavelength independent refractive index. According to laboratory measurements [Patterson and McMahon, 1984] of smoke absorption, the absorption wavelength dependence can substantially vary depending on combustion regimes. For instance, absorption wavelength dependence is weak for flaming combustion and much stronger for smoldering combustion. For our retrievals, if we present the yearly average spectral dependence of the absorption coefficient for those data (Fig. 8), we have a very clear difference between the data of 1993 and 1994-1995, which can be related to the spectral behavior of the refractive index.

The linear approximation in log-log space gives $\alpha_{\text{abs}} \approx 1$ for 1993, which agrees very well with our consideration of section 4.1. Namely, according to Fig. 6, small soot particles ($r_v < 0.08 \mu\text{m}$, $\bar{m} = 1.76 - i0.76$) have $\alpha_{\text{abs}} \approx 1$ (i.e., $\sigma_{\text{abs}}(\lambda) \sim \lambda^{-1}$). Correspondingly, for such spectral slopes of absorption and observed α_{ext} (all Angstrom parameters α_{ext} are larger than 1 (Fig. 5b), we always have $\alpha_{\text{sct}} > \alpha_{\text{ext}}$, and therefore $\alpha_{\omega} > 0$ (see eq. (24)).

The Angstrom parameter for the absorption curves of 1994-1995 presented in Figure 8 is $\alpha_{\text{abs}} \approx 2.4$. This value of α_{abs} is consistent if eq. (25) is to be satisfied for all situations observed in 1994-1995. Indeed, in the measurements we have $\alpha_{\text{ext}} < 2.4$ (see Fig. 5b). The value of α_{sct} is not expected to be larger than 2.4, because only very small particles $r_v \leq 0.02 \mu\text{m}$ have $\alpha_{\text{sct}} \geq 2.4$. At the same time, coarse mode particles are very common for biomass burning aerosol [e.g. Remer *et al.*, this issue] and α_{sct} should essentially decrease in the case of a minor presence of coarse mode particles $r_{v2} \approx 1 \mu\text{m}$, which have $\alpha_{\text{sct}} \approx 0$ (see Fig. 6).

Thus the different (increasing or decreasing) tendencies of single-scattering albedo dependencies are related with the different spectral behavior of absorption. Below we will discuss how the different spectral behavior of absorption can possibly be explained by changes in the microstructure of absorbing particles.

The dependence $\alpha_{\text{abs}} \approx 1$ (i.e., $\sigma_{\text{abs}}(\lambda) \sim \lambda^{-1}$) is mainly caused by the assumption of spherical particles of soot with wavelength independent refractive index $\bar{m} = 1.76 - i0.76$. The soot particle size distribution does not significantly change the situation. Some increase of the absorption spectral selectivity up to $\alpha_{\text{abs}} = 1.2$ can be observed in calculations for the case of a specific narrow size distribution and relatively large soot particle size (which probably do not exist in the real smoke). In any case, even this increase in α_{abs} would not be sufficient to explain the situation.

The strong absorption selectivity, $\alpha_{\text{abs}} \approx 2.4$ for 1994-1995, can be explained (in the scope of the particle model we use) only by the presence of spectral dependence of the imaginary part of the refractive index. Indeed, the extinction coefficient for very small, strongly absorbing particles is practically equal to the absorption coefficient and can be written [Shifrin, 1988] as

$$\sigma_{\text{abs}} = \frac{36\pi nk}{|\bar{m}^2 + 2|^2} \frac{v}{\lambda} \quad (29)$$

where v is the volume of the particle. Thus the spectral dependence $\alpha_{\text{abs}} \approx 1$ (i.e., $\sigma_{\text{abs}}(\lambda) \sim \lambda^{-1}$) is always present for a case of small absorbing spheres (n and k constant). The increase of absorption selectivity can only be explained by the presence of the spectral selectivity in the refractive index.

A spectral dependence in the real part of the refractive index is not expected to play any major role in forming spectral dependence of absorption, because the real part of the refractive index is not strongly variable in general. For example, the strong growth of the real part of the refractive index from 1.4 at 400 nm to 2.0 at 1000 nm ($n(\lambda) \sim \lambda^{-0.4}$) increases the wavelength dependence of absorption up to $\alpha_{\text{abs}} \approx 1.4$ (i.e. $\sigma_{\text{abs}}(\lambda) \sim \lambda^{-1.4}$). This value of α_{abs} is much less than $\alpha_{\text{abs}} \approx 2.4$, which we obtained for our data in 1994-

1995 (Fig. 8). Correspondingly, neglecting a possible spectral dependence in the real part of the refractive index, the absorption spectral dependence can be expressed as

$$\sigma_{\text{abs}}(\lambda) \sim \frac{k(\lambda)}{\lambda}, \quad (30)$$

and the spectral selectivity in the imaginary part of the refractive index, which could explain the high spectral dependence of absorption, is

$$k(\lambda) \sim \lambda^{-(\alpha_{\text{abs}}-1)}. \quad (31)$$

Therefore to obtain $\alpha_{\text{abs}} \approx 2.4$ for 1994-1995, we should assume the absorber $k(\lambda) \sim \lambda^{-1.4}$ or stronger wavelength dependence. In the case of iron oxides (magnetite), for example, which can be considered as possible absorbers in the atmospheric aerosol [Ackerman and Toon, 1981], our calculation gave $\alpha_{\text{abs}} \geq 1.9$ (Fig. 6). While it is very unlikely that such iron oxides are significantly present in the submicron biomass burning aerosol in Cuiabá (Brazil), it is possible that they could cause the observed increasing wavelength dependence of the single-scattering albedo. The results of the single-scattering albedo simulation for a bilognormal size distribution of externally mixed scattering particles with 5% magnetite are presented in Fig. 7b. It should be noted that the composition of coarse and fine scattering particles, assumed in this simulation, agrees well with the smoke observations described by Remer *et al.* [this issue], with the aureole sky radiance inversions, and with the microstructure estimations ($r_{V1} \approx 0.2 \mu\text{m}$, $r_{V2} \approx 1 \mu\text{m}$) by the approach of O'Neill and Royer, [1993]. Figure 7b shows that for the calculated situation even a minor coarse mode presence with $r_{V2} \approx 1 \mu\text{m}$ would result in $\alpha_{\omega} < 0$. However, the Angstrom parameter $\alpha_{\text{ext}} < 1.9$ is relatively low to explain all observed situations (see experimental Angstrom parameter in Fig. 5b).

The last aspect, which we would like to note, concerns the accuracy of available values of refractive indices. For example, Horvath [1993] discussed a discrepancy of the complex refractive index of grafitic carbon, since its experimental determination is difficult. The values of imaginary parts given in the literature vary from -1.0 to -0.1. Depending on how the carbon particles are generated, they may consist of different substances. Besides, as we mentioned above Patterson and McMahon [1984] experimentally observed some absorption wavelength dependence for smoldering combustion. Therefore if we suppose the particles with an imaginary part of the carbon refractive index spectrally dependent as $k(\lambda) \sim \lambda^{-1.5}$ (which corresponds to $\alpha_{\text{abs}} \approx 2.4$), the presence of such carbon particles would explain the observed wavelength dependence of the single-scattering albedo. The results of the modeling with such "artificial soot" are presented on Figures 6 and 7c.

In conclusion, it should be noted that all processes of smoke particle generation in the atmosphere are very complicated and can be significantly different from the model of externally mixed spherical particles we used. Moreover,

even the most advanced mathematical models of internally mixed particles have limits and may not describe all possible smoke particles. In contrast, the Sun/sky radiometer measurements are directly related to the light-scattering characteristics of the real atmospheric aerosol (total extinction optical thickness and total scattering optical thickness). Furthermore, possible influences of the chosen optical model are minimized according to the chosen methodology. The experimental uncertainties are the subject of both systematic instrument calibrations and theoretical verifications (e.g., by sorting by eq. (21)). Therefore the interpretation of the experiment gives valuable assessments of the single-scattering albedo characteristics of the real biomass-burning columnar aerosol, even if some results do not fit fairly well to theoretical expectations.

5. Conclusion

In this paper we have discussed a method of retrieving the single-scattering albedo from Sun/sky radiometer data. Namely, we used measured aerosol extinction optical thickness and scattering optical thickness obtained by inverting sky radiation measured in the solar almucantar. The main idea of such retrievals is that the sky radiance measured in the whole solar almucantar (from $\Theta \approx 2^{\circ}$ to double the solar zenith angle, i.e., $\Theta \approx 2\Theta_0$) is sufficient for obtaining the scattering optical thickness provided that a good measurement fitting can be achieved in the inversion. The inversion was implemented using the Nakajima *et al.* [1983] code with particular attention to the quality of the fitting between measured and simulated radiances. To increase the flexibility of the model and the number of cases where measurements fit the theoretical model successfully, we do not use the wavelength independent real part of the refractive index and invert radiances at different wavelengths separately varying the real part of the refractive index. In such an approach the particle size distribution considered in the used inversion code is not fixed, and retrieved size distributions can be slightly different for different wavelength due to the presence of random noise and optical model inaccuracy. Therefore we did not try to discuss the retrieved microphysical parameters (size distribution, refractive index). At the same time, the use of size distributions (20 points quadrature) in the retrievals helps to keep variations of retrieved phase functions physically reasonable.

We have analyzed the single-scattering albedo retrieval and the effect on the retrieval of possible uncertainties (both experimental measurements and atmospheric scattering optical model). As a result of the analysis we established the criteria which constrain the quality of the retrieval to the range of 10% errors in single-scattering albedo retrieval.

The method was applied to the analysis of AERONET sky radiometer data obtained in Cuiabá/Brazil in 1993-1995 during the biomass burning season. Comparison of the single-scattering albedo with other results shows reasonable agreement with the average values. However, the spectral dependence of single-scattering albedo in 1994-1995 shows a rather unexpected character. These measurements show an increase of single-scattering albedo with wavelength, which was not confirmed by any other independent experiments.

Therefore we analyzed the possibility of a miscalibration of the spectral sky channels being responsible for an artificial effect in the $\omega_{0\lambda}$ spectral dependency. For this we tested the validity of a known statistical relationship between the Angstrom parameter of $\tau_{\lambda_{\text{ext}}}$ and the slope of the aureole angular dependence at one wavelength (this dependence is independent of the intercalibration of sky-channels). The good statistical agreement (correlation coefficient is 0.83), indicates that the observed spectral dependence of the single-scattering albedo is not the effect of calibration uncertainty.

We studied possible implications of the above spectral dependence on models of externally mixed absorbing and nonabsorbing spherical particles. The studies show the existence of strong absorption selectivity, a condition which is usually not expected for atmospheric carbon. According to the literature, similar absorption selectivity is characteristic of metal oxides which could be present in the aerosol. However, a large quantity of metal oxides could hardly be expected in the smoke characteristic of this study. A last potential explanation of the phenomenon can be related with the limited knowledge about atmospheric aerosol absorption. For example, it is shown that the observed absorption could be modeled by assuming spectral selectivity of the imaginary part of carbon refractive index. Such selectivity is not commonly considered, but the uncertainty existing in the literature for the imaginary part of carbon refractive index does not allow us to eliminate the possibility of such carbon particle existence.

In any case, this increasing wavelength dependence of the smoke single-scattering albedo was observed in the timely and locally limited data set and requires further detailed verification and analysis.

Acknowledgments. The authors are grateful to Robert S. Fraser for many valuable discussions and help in improving the paper. The authors thank Diane Wickland and Robert Curran of NASA headquarters and Michael King of the EOS Project Science Office for their support. Additional thanks to the AERONET staff and Alberto Setzer and his in-country field support staff for data collection and calibration. The authors also thank Philip B. Russell and one anonymous reviewer for their detailed and constructive comments.

References

- Ackerman, P. and O. B. Toon, Absorption of visible radiation in atmosphere containing mixtures of absorbing and nonabsorbing particles, *Appl. Opt.*, **20**, 3661-3668, 1981.
- Adams, C. N., and G. W. Kattawar, Solution of the equations of radiative transfer by an invariant imbedding approach, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.*, **10**, 341-356, 1970.
- Aranuvachapun, S., The atmospheric optical depth spectrum determined from CZCS radiance, *Int. J. Remote Sens.*, **7**, 105-118, 1986.
- Bohren, C. F., and D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, John Wiley, New York, 1983.
- Crow, E. L., F.A. Devis, and M.W. Maxfield, *Statistical Manual*, Dover, Mineola, New York, 1960.
- Dave, J. V., Importance of higher order scattering in a molecular atmosphere, *J. Opt. Soc. Am.*, **54**, 307-315, 1964.
- Dave, J. V., and J. Gazdag, A modified Fourier transform method for multiple scattering calculations in plane parallel Mie atmosphere, *Appl. Opt.*, **9**, 1457-1466, 1970.
- Dubovik, O. V., T. V. Lapyonok, and S. L. Oshchepkov, Improved technique for data inversion: optical sizing of multicomponent aerosols, *Appl. Opt.*, **34**, 8422-8436, 1995.
- Eck, T. F., B. N. Holben, I. Slutsker, and A. Setzer, Measurements of irradiance attenuation and estimation of aerosol single-scattering albedo for biomass burning aerosols in Amazonia, *J. Geophys. Res.*, this issue.
- Hobbs, P. V., J. S. Reid, R. A. Kotchenruther, R. Ferek and R. Weiss, Direct radiative forcing by smoke from biomass burning, *Science*, **275**, 1776-1778, 1997.
- Holben, B. N., A. Setzer, T. F. Eck, A. Pereira, and I. Slutsker, Effect of dry season biomass burning on Amazon Basin aerosol concentrations and optical properties, *J. Geophys. Res.*, **101**, 19,465-19,481, 1996.
- Holben, B. N., et al., AERONET-A federated instrument network and data archive for aerosol characterization, *Rem. Sens. Environ.*, in press, 1998, (Available on the AERONET home page (<http://spamer.gsfc.nasa.gov>)).
- Horvath, H., Atmospheric light absorption - a review, *Atmos. Environ.*, **27(A)**, 293-317, 1993.
- Kaufman, Y. J., A. Gitelson, A. Karnieli, E. Ganor, R. S. Fraizer, T. Nakajima, S. Matoo, and B. N. Holben, Size distribution and scattering phase function of aerosol particles retrieved from sky brightness measurements, *J. Geophys. Res.*, **99**, 10,341-10,356, 1994.
- Kaufman Y.J., D. Tanre, H. R. Gordon, T. Nakajima, J. Lenoble, R. Frouin, H. Grassl, B. M. Herman, M. D. King, and P. M. Teillet, Passive remote sensing of tropospheric aerosol and atmospheric correction for the aerosol effect, *J. Geophys. Res.*, **102**, 16,815-16,830, 1997.
- King, M. D., Sensitivity of constrained linear inversions to the selection of Lagrange multiplier, *J. Atmos. Sci.*, **39**, 1356-1369, 1982.
- Koepke, P., and M. Hess, Scattering functions of tropospheric aerosols: The effects of nonspherical particles, *Appl. Opt.*, **27**, 2422-2430, 1988.
- Martins, J. V., P. V. Hobbs, R. E. Weiss, and P. Artaxo, Sphericity and morphology of smoke particles from biomass burning in Brazil, *J. Geophys. Res.*, this issue.
- Mc Cartney, E. J., *Optics of the Atmosphere*, John Wiley, New York, 1977.
- Miller, J. R., and N. T. O'Neill, Multialtitude airborne observations of the insolation effects of forest fire smoke aerosols at BOREAS: Estimates of aerosol optical parameters, *J. Geophys. Res.*, **102**, 29,726-29,136, 1998.
- Mishchenko, M. I., and L. D. Travis, Light scattering by polydispersions of randomly oriented spheroids with sizes comparable to wavelengths of observation, *Appl. Opt.*, **33**, 7206-7224, 1994.
- Mishchenko, M. I., L. D. Travis, R. A. Kahn, and R. A. West, Modeling phase function for dustlike tropospheric aerosols using shape mixture of randomly oriented polydisperse spheroids, *J. Geophys. Res.*, **102**, 16,831-16,847, 1997.
- Nakajima, T., M. Tanaka, and T. Yamauchi, Retrieval of the optical properties of aerosols from aureole and extinction data, *Appl. Opt.*, **22**, 2951-2959, 1983.
- Nakajima, T., G. Tonna, R. Rao, P. Boi, Y. Kaufman, and B. Holben, Use of sky brightness measurements from ground for remote sensing of particulate polydispersions, *Appl. Opt.*, **35**, 2672-2686, 1996.
- O'Neill, N. T., and A. Royer, Extraction of bimodal aerosol-size distribution radii from spectral and angular slope (Angstrom) coefficients, *Appl. Opt.*, **32**, 1642-1645, 1993.
- Patterson, E. M., and C.K. McMahon, Absorption characteristic of forest fire particular matter, *Atmos. Environ.*, **18** (N11), 2541-2551, 1984.
- Pueschel, R. F. and J. M. Livingston, Aerosol spectral optical depths: Jet fuel and forest fire smokes, *J. Geophys. Res.*, **95**, 22,417-22,422, 1990.
- Pueschel, R. F., J. M. Livingston, P. B. Russell, D. A. Colburn, T. P. Ackerman, D.A. Allen, B.D. Zak, and W. Einfeld, Smoke optical depth: magnitude, variability, and wavelength dependence, *J. Geophys. Res.*, **93**, 8388-8402, 1988.
- Radke, L. F., D. A. Hegg, J. H. Lyons, C. A. Brock and P. V. Hobbs, Airborne measurements of smokes from biomass burning, in *Aerosol and Climate*, edited by P.V. Hobbs and P. McCormick, pp. 411-422, A. Deepak, Hampton, Va., 1988.
- Reid, J. S., P. V. Hobbs, R. J. Ferek, D. R. Blake, J. V. Martins, M. R. Dunlap and C. Liousse, Physical, chemical and optical properties of regional hazes dominated by smoke in Brazil, *J. Geophys. Res.*, this issue.
- Remer, L. A., Y. Kaufman, and B. N. Holben, A. M. Thompson, and D. P. McNamara, Biomass burning aerosol size distribution and modeled optical properties, *J. Geophys. Res.*, this issue.
- Ross, J. L., P. V. Hobbs, and B. N. Holben, Direct radiative closure experiments on smoke from biomass burning in Brazil, in *SCAR-B Proceedings*, edited by V. Kirchoff ed., pp. 177-182, Transtec Edit., São Paulo, Brazil, 1996.

- Russell, P. B., et al., Pinatubo and pre-Pinatubo optical depth spectra: Mauna Loa measurements, comparisons, inferred particle size distributions, radiative effects, and relationship to lidar data, *J. Geophys. Res.*, 98, 22,969-22,985, 1993.
- Shettle, E. P., and R. W. Fenn, Models of aerosols of lower troposphere and the effect of humidity variations on their optical properties, *AFCRL Tech. Rep. 79 0214*, Air Force Cambridge Lab., Hanscom, Air Force Base, Mass., 1979.
- Shifrin, K. S., *Physical Optics of Ocean Water*, Am. Inst. of Phys., New York, 1988.
- Sviridenkov, M. A., Van de Hulst approximation and dust aerosol microstructure, *Izv. Russ. Acad. Sci. Atmos. Oceanic Phys.*, Engl. Transl., 29, 203-206, 1993.
- Tanaka, M., Nakajima T., and T. Takamura, Simultaneous determination of complex refractive index and size distribution of airborne and water-suspended particles from light scattering measurements, *J. Meteorol. Soc. Jpn.*, 60, 1259-1272, 1982.
- Van de Hulst, H., *Light Scattering by Small Particles*. John Wiley, New York, 1980.
- Wang, M., and H. Gordon, Retrieval of the columnar aerosol phase function and single-scattering albedo from sky radiance over the ocean: Simulations., *Appl. Opt.*, 32, 4598-4609, 1993.
- Wendish, M., and W. von Hoyningen-Huene, Possibility of refractive index determination of atmospheric aerosol particles by ground-based solar extinction and scattering measurements, *Atmos. Environ.*, 28, 785-792, 1994.
- Yamasoe, M. A., Y.J. Kaufman, O. Dubovik, L.A. Remer, B. N. Holben, and P. Artaxo, Retrieval of the real part of the refractive index of smoke particles from Sun/sky measurements during SCAR-B, *J. Geophys. Res.*, this issue.
- Yershov, O. A., A. V. Smirnov, and K. S. Shifrin, Studies of spectral transmittance and solar halo in the atmosphere over the ocean, *Izv. Acad. Sci. USSR Atmos. Oceanic Phys.*, Engl. Transl., 26, 287-292, 1990.
-
- O. Dubovik, B. N. Holben, I. Slutsker and A. Smirnov, Biospheric Sciences Branch, NASA Goddard Space Flight Center, Greenbelt, MD 20771. (e-mail: dubovik@spamer.gsfc.nasa.gov)
- Y.J. Kaufman, Laboratory for Atmospheres, NASA Goddard Space Flight Center, Greenbelt, MD 20771.
- D. Tarré, Laboratoire d'Optique Atmosphérique, Bat. P5, U.S.T. de Lille, 59655 - Villeneuve, d'Ascq, Cedex, France.
- M. Yamasoe, Instituto de Física, Universidade de São Paulo, Caixa Postal 66318, CEP 05315-970, São Paulo, Brazil.

(Received December 4, 1997; revised June 22, 1998; accepted June 22, 1998.)

Apêndice C - Artigo publicado:

Long-term monitoring of atmospheric aerosols in the Amazon Basin: Source identification and apportionment

Por: Echalar, F. Artaxo, P., Martins, J.V., Yamasoe, M., Gerab, F., Maenhaut, W. e Holben, B. *Journal of Geophysical Research* **103 D24**, 31849-31864, 1998.

Long-term monitoring of atmospheric aerosols in the Amazon Basin: Source identification and apportionment

Francisco Echalar, Paulo Artaxo, José Vanderlei Martins, Márcia Yamasoe, and Fábio Gerab

Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brazil

Willy Maenhaut

Institute for Nuclear Sciences, University of Gent, Gent, Belgium

Brent Holben

NASA Goddard Space Flight Center, Greenbelt, Maryland

Abstract. Continuous sampling of atmospheric aerosols was carried out at two different sites in the Amazon Basin: Cuiabá (16°S, 56°W), since July 1990, and Alta Floresta (09°S, 56°W), since August 1992. Aerosols were collected on polycarbonate filters mounted in stacked filter units (SFU). Particle-induced X ray emission (PIXE) was used to measure concentrations of up to 26 elements (Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Rb, Sr, Zr, Au, and Pb). Black carbon (BC) and gravimetric mass analyses were also performed. Inhalable particle ground concentrations showed a marked seasonality, with maxima of more than $100 \mu\text{g m}^{-3}$ in the dry season. The high aerosol optical thickness (AOT) values in this period (up to 4.0 at $\lambda = 0.440 \mu\text{m}$) indicate that the whole air column has a significant aerosol load. Three main types of aerosol sources were identified: biomass burning, natural biogenic emissions, and soil dust resuspension. During the dry season the fine mode aerosol originated predominantly from biomass burning emissions (they were responsible for about 73% of fine aerosol mass), while the coarse mode was dominated by soil dust particles (50 to 60% of the aerosol mass). Crustal elements exhibited a unimodal coarse mode size distribution, while the pyrogenic elements showed a clear submicrometer mode. Black carbon had a submicrometer mode centered at $0.175 \mu\text{m}$. During the wet season, biogenic aerosols were the dominant particle type and also the main source of atmospheric P in the region.

1. Introduction

During the past two decades it has become increasingly evident that tropical regions are of major importance for the global atmosphere [Andreae and Crutzen, 1997]. Large amounts of biogenic gases and particles are emitted by the tropical rain forest [Harriss *et al.*, 1988; 1990]. Also, more than 80% of biomass burnt worldwide each year originates from tropical regions, and the burning leads to emissions of particles and gases that may affect atmospheric chemistry and climate [Crutzen and Andreae, 1990; Crutzen and Goldammer, 1993; Gash *et al.*, 1996].

The world's largest rain forest is located in the Amazon Basin. Its ecosystems are characterized by intense internal recycling, but they also depend on atmospheric input of certain mineral nutrients [Salati and Vose, 1984; Vitousek and Sanford, 1986]. In the past 20 years, several parts of the Amazon Basin have been under strong pressure by intense immigration and a rapid change of land cover. Forests and adjacent savannas are being cleared, most of the time with the use of fire, and converted into pasture and agricultural fields at a substantial rate [Kaufman *et al.*, 1990; Feamside, 1991]. The pyrogenic and

natural biogenic emissions from the Amazon Basin may have an impact on global tropospheric chemistry, because the region exhibits intense convective activity [Garstang *et al.*, 1988] which may inject gases and aerosols to high altitudes where they can be transported over long distances. Earlier studies in the region were characterized by short-term intensive sampling campaigns. They focused either on the natural release of biogenic aerosols by tropical rain forests [Lawson and Winchester, 1979; Orsini *et al.*, 1982; Artaxo and Orsini, 1986, 1987; Artaxo *et al.*, 1988, 1990, 1993; Artaxo and Hansson, 1995] or on the characterization of pyrogenic aerosols [Leslie, 1981; Andreae *et al.*, 1988; Ward *et al.*, 1991, 1992; Artaxo *et al.*, 1993; Kaufman *et al.*, this issue].

To increase our knowledge of the chemical processes that determine the composition of the atmosphere in background areas and to understand how changes in land use in tropical forests affect the atmospheric aerosol composition of the region, the Group for Studies of Air Pollution (GEPA) of the University of São Paulo started a long-term monitoring program in July 1990. In its initial phase the program involved the operation of a long-term aerosol sampling station in Cuiabá, a city south of the Amazon Basin. In August 1992 a second monitoring station was added, i.e., in Alta Floresta, a small city in southern Amazonia. Both sites are heavily affected by biomass burning emissions during the dry season (June to October). Parts of the data sets obtained have been presented and

Copyright 1998 by the American Geophysical Union.

Paper number 98JD01749.
0148-0227/98/98JD-1749\$09.00



Figure 1. Location of the sites in Brazilian Amazonia where continuous monitoring of aerosol particles is being carried out.

discussed previously. Using samples collected up to March 1993, Artaxo et al. [1994] performed a preliminary identification of the main sources of the fine particles at Cuiabá and at Alta Floresta and derived source profiles for the fine size fraction. Maenhaut et al. [1996a] made a source apportionment for both the fine and the coarse fractions of the Cuiabá aerosol, but they restricted their study to samples collected from July 1992 to September 1993.

The objective of this work is to present a comprehensive picture of the atmospheric aerosol types, their size distribution, and radiative impact in disturbed areas of the Amazon Basin. First, a source identification and up-to-date estimation of the contributions of the main aerosol sources are carried out. In this analysis, use is made of the longest continuous time series available for Cuiabá (samples from July 1990 to August 1995) and for Alta Floresta (samples from August 1992 to March 1995). Results are presented for both the fine and the coarse size fractions, separated by season and by site, covering the whole sampling period to 1995. To provide a more detailed picture of the atmospheric aerosols in the Amazon Basin during the dry season, size distributions obtained during intensive sampling campaigns at Cuiabá and Alta Floresta are also presented. Results from a network of spectral Sun photometers and sky radiometers operated by NASA are also included and discussed in order to extend the ground-based results to the whole atmospheric column and provide evidences of the radiative impact of the aerosol burden in the region.

2. Pyrogenic and Natural Biogenic Emission of Particles

Natural emissions of particulate matter by the forests include primary particles, such as pollen, spores, and fragments of leaves, and secondary organic particles formed by gas-to-particle conversion of biogenic trace gases. The primary particles are mostly coarse in size (particle diameter (dp) $> 2 \mu\text{m}$),

while the secondary aerosol tends to be of submicrometer size. The particle emission mechanisms are still not fully understood but probably include mechanical abrasion by wind, biological activity of microorganisms on plant surfaces and forest litter, and plant physiological processes such as transpiration and guttation. These processes may generate particles which contain elements such as Na, Mg, P, S, K, Ca, Zn, and Rb [Ferry and Ward, 1959; Nemeruyk, 1970; Beauford et al., 1975, 1977]. The biogenic particles can act as cloud condensation nuclei and potentially affect cloud formation mechanisms and cloud dynamics [Maki and Willoughby, 1978; Schnell, 1982; Saxena et al., 1995]. Previous studies have shown that the vegetation is an important natural source of airborne particles [Artaxo et al., 1988, 1990, 1994] and that the biogenic aerosol is responsible for a significant part of the atmospheric phase of the biogeochemical cycles of elements such as carbon [Marenco and Delauney, 1980; Cachier et al., 1985], sulfur [e.g., Lodge et al., 1974; Orsini et al., 1982; Delmas and Servant, 1982, 1983], and potassium [Croizat, 1979].

Every year large amounts of biomass are burnt worldwide, and this leads to significant emissions of gases and particles into the atmosphere. The pyrogenic particles are mainly of submicrometer size and contain high concentrations of organic compounds and black carbon [Cachier et al., 1991; Ward et al., 1992; Artaxo et al., 1993, this issue]. Black carbon emissions by fires are estimated at 5.65 Tg yr^{-1} and account for about 45% of the total anthropogenic emissions of black carbon [Lioussé et al., 1996]. These emissions could result in regionally significant direct radiative forcing [Holben et al., 1991, 1996a; Hobbs et al., 1997]. The fires are also important sources of aerosol potassium, sulfur, silicon, zinc, halogens, and organic matter [Ward et al., 1992; Artaxo et al., 1993; Cachier et al., 1995; Gaudichet et al., 1995; Maenhaut et al., 1996b]. The trace element fluxes from biomass burning can be significant on a global scale [Echalar et al., 1995]. The pyrogenic particles can be active as cloud condensation nuclei (CCN) [Rogers et al., 1991; Dinh et al., 1994; Kaufman and Fraser, 1997]. They may affect the concentrations and sizes of cloud droplets and thus lead to changes in cloud radiative properties and precipitation patterns [Kaufman and Tarré, 1994; Kaufman et al., this issue].

3. Experiments and Analytical Methods

Figure 1 shows the location of the sampling sites. The first one is in Cuiabá (16°S , 56°W), south of the Amazon rain forest, in a cerrado (savanna) region. This sampling site is heavily affected by regional savanna biomass burning. Samples have been continuously collected at this site since July 1990. Data from samples collected until August 1995 were used for the current paper. The second sampling site is in the region of Alta Floresta (09°S , 56°W), near the border of Mato Grosso and Amazonas States. Alta Floresta is located in a primary forest region which is heavily stressed by land clearings and gold mining [Hacon et al., 1995]. The nearest major urban area is more than 500 km away. Samples have been continuously collected at this site since August 1992. Data from samples collected before April 1995 were used in this work. At both sites, wet (austral summer) and dry (austral winter) seasons succeed each other in alternation. The dry season is assumed to begin every year on June 1 and end October 31. Although the actual onset of the dry season varies from year to year, this 5 month period includes the driest months, when most of the deforestation and agricultural fires take place.

Bulk aerosol samples were collected using stacked filter units (SFU) [Parker et al., 1977] fitted with a PM_{10} inlet [Hopke et al., 1997]. The collection substrates in the SFU consist of 47-mm diameter polycarbonate membrane filters. An 8- μm pore size filter is used for the collection of the coarse particles ($2.0 < dp < 10 \mu\text{m}$), while a 0.4- μm pore size filter collects the fine particles ($dp < 2.0 \mu\text{m}$) [John et al., 1983]. The flow rate was typically 16 L/min, and the sampling time varied from 24 hours during the burning season to a week during the wet season. Particle bounce-off from the filters is not a problem in the Amazon Basin due to the high relative humidity (70–95%). In addition to the SFU samplings, aerosol collections with higher size segregation were performed in different periods at Alta Floresta and at Cuiabá with the aid of cascade impactors. In August 1993, a multi-orifice uniform deposit impactor (MOUDI) was used in Alta Floresta. The eight stages of the MOUDI have d_{50} size cuts of 18, 3.2, 1.8, 1.0, 0.56, 0.33, 0.175, and 0.093- μm equivalent aerodynamic diameter (EAD); a 0.4- μm pore size Teflon backup filter was used to collect the particles smaller than 0.093 μm . Only the samples from the MOUDI stages with submicrometer size cuts were analyzed. In August 1995, during the Smoke, Clouds, and Radiation–Brazil (SCAR-B) experiment, a Battelle-type, seven-stage, single-orifice, electrically conductive plastic cascade impactor (PIXE International Corp., Tallahassee, Florida) was used in Cuiabá. The seven stages of the particle-induced X-ray emission (PIXE) cascade impactor have d_{50} size cuts of 16, 8, 4, 2, 1, 0.5, and 0.25 μm EAD; the particles smaller than 0.25 μm were collected on a 0.4 μm pore size polycarbonate filter. The raw elemental size data of the Cuiabá cascade impactor samples were inverted into smooth size distributions, and lognormal curves were then fitted to the latter. The procedures used were described by Hillamo et al. [1993] and Havránek et al. [1996].

Elemental concentrations were determined by the PIXE spectrometry [Johansson et al., 1995]. Concentration data were obtained for up to 26 elements (Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Rb, Sr, Zr, Au, and Pb). Most of the PIXE analyses were performed at the dedicated SSDH tandem Pelletron accelerator facility of the University of São Paulo LAMFI (Laboratório de Análise de Materiais por Feixes Iônicos). Detection limits were typically 5 ng m^{-3} for elements in the range $13 < Z < 22$ and 0.4 ng m^{-3} for elements with $Z > 22$. These detection limits were calculated on the basis of a sampling flow rate of 16 L/min, sampling time of 48 hours and irradiation time of 600 s. The precision of elemental concentration measurements is typically better than 10% but increases up to 20% or more for elements with concentrations near the detection limit.

Aerosol mass concentrations were obtained through gravimetric analysis. Both fine and coarse filters were weighed before and after sampling in a Mettler M3 electronic microbalance with 1 μg sensitivity. Before weighing, filters were kept for 24 hours at 50% relative humidity and 20°C. Electrostatic charges were controlled by means of ^{210}Po radioactive sources. The detection limit for the aerosol mass concentration is 0.3 $\mu\text{g m}^{-3}$. Precision is estimated at about 15%. Black carbon concentrations were obtained by a light reflectance technique [Andreae, 1983; Andreae et al., 1984; Reid et al., this issue (a)].

From 1992 to 1994, NASA operated a network of spectral Sun photometers and sky radiometers at selected sites in the Amazon Basin [Holben et al., 1996b, 1996c]. Direct Sun measurements were performed at 340, 440, 670, 870, 940, and 1020 nm every 15 min and sky radiance measurements hourly,

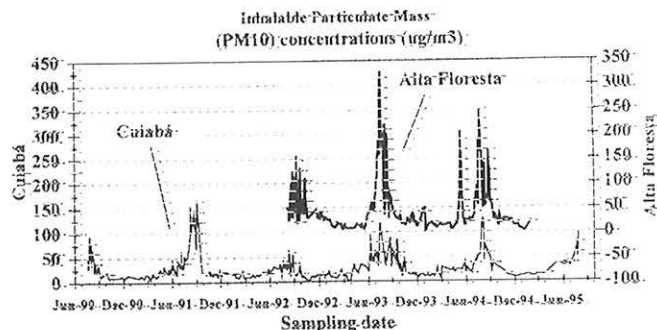


Figure 2. Inhalable particle ($dp < 10 \mu\text{m}$) mass concentrations at Cuiabá and Alta Floresta.

weather permitting. Using precalibrated instruments, direct Sun measurements were converted to aerosol optical thickness (AOT) at each wavelength. AOT values at 440 nm, representing the effect of the aerosol burden over the whole atmospheric column, are compared in this paper with ground-based measurements of aerosol fine particle mass (FPM) concentration.

A multivariate statistical technique, principal component analysis (PCA) [Harman, 1976; Henry, 1991], was used to identify the different sources which contribute to the atmospheric aerosol of Alta Floresta and Cuiabá. First, a model of the variability of the trace element concentrations is constructed so that the set of interrelated measured variables is transformed into a set of independent variables, the principal components. Each variable, measured or resulting from the PCA, is responsible for part of the variance in the data set. The principal components that explain less than one unit of variance are supposed to represent only noise and are excluded before VARIMAX rotation. The PCA gives, on the one hand, "component loadings," which are the correlation coefficients between the original measured variables and the new principal components and, on the other hand, "component scores," which are a measure of the relative importance of a component in each sample. The stability of PCA depends strongly on the number of samples included in the analysis [Ito et al., 1986]. Henry [1991] recommends that there should be enough samples to have at least 30 degrees of freedom. We fully complied with this criterion in this work. In our worst case we still had 69° of freedom. The PCA results are quantified using the absolute principal component analysis (APCA) approach developed by Thurston and Spengler [1985]. In APCA, quantitative estimates of the contribution from each component to the atmospheric concentration of an element or of the aerosol are obtained through regressions of the measured concentrations on previously calculated "absolute principal component scores" (APCS). Thus APCA provides an aerosol source apportionment [Thurston and Spengler, 1985].

4. Results and Discussion

4.1. Bulk Aerosol Concentrations

Figure 2 shows that the inhalable particle mass concentration (IPM, particles with $dp < 10 \mu\text{m}$) is strongly seasonal at both sampling sites, with maxima during August and September every year. In these months the levels are well above the wet season concentrations; they usually peak to over 100 $\mu\text{g m}^{-3}$, with a maximum of more than 300 $\mu\text{g m}^{-3}$ in August 1993 for Alta Floresta. The IPM levels are highest late in the

Table 1. Averages and Standard Deviations for Atmospheric Concentration (in ng m^{-3}) of Particulate Mass, Black Carbon, and Aerosol Trace Elements in Samples Collected in Alta Floresta From August 1992 to March 1995

Var.	Dry Season						Wet Season					
	Fine Mode			Coarse Mode			Fine Mode			Coarse Mode		
	Mean	s.d.	N^a	Mean	s.d.	N^a	Mean	s.d.	N^a	Mean	s.d.	N^a
Mass ^b	47	41	126	34	21	124	5.5	3.5	75	16.4	9.4	77
BC ^b	5.73	6.84	126	0.66	0.41	75
Mg	460	460	42	670	990	75	103	110	37	103	105	46
Al	340	530	126	2200	2200	124	27	23	75	230	240	77
Si	520	440	63	2100	2200	124	74	57	37	270	230	77
P	32	17	46	90	69	124	4.6	7.4	12	86	56	77
S	950	910	126	180	150	124	170	130	75	140	103	77
Cl	67	75	24	58	75	58	2.3	1.3	6	41	24	68
K	1200	1800	126	390	330	124	94	74	75	270	180	77
Ca	40	37	126	230	360	124	8.0	7.2	75	44	28	77
Ti	22	31	126	140	135	124	2.1	1.7	75	17	15	77
V	1.3	1.3	3	5.7	4.6	49	1.05	0.76	20
Cr	37	66	6	4.6	...	1	5.5	3.2	3	2.21	...	1
Mn	3.8	3.5	56	15	20	124	0.53	0.46	45	3.0	3.1	77
Fe	223	330	126	1400	1300	124	24	23	75	190	190	77
Ni	1.6	1.0	42	3.0	4.1	46	1.2	1.7	9	0.49	0.48	28
Cu	2.5	2.9	61	5.4	7.2	44	0.69	0.99	17	1.2	1.7	41
Zn	8.4	9.2	126	4.7	4.2	124	1.19	0.72	75	2.3	1.6	75
Ga	0.86	0.89	29	1.5	1.5	44	0.10	0.12	16	0.59	0.76	20
Ge	0.68	0.69	15	1.5	1.9	18	0.12	0.10	9	0.233	0.015	3
As	0.90	0.75	25	1.8	2.4	31	0.19	0.08	14	0.24	0.17	7
Se	0.62	0.53	38	0.95	0.99	46	0.12	0.16	25	0.21	0.30	19
Br	17	16	27	2.0	2.0	11	1.37	0.42	7	0.68	0.46	17
Rb	6.9	12.3	42	3.1	3.2	53	0.53	0.43	16	0.80	0.54	58
Sr	1.1	1.3	17	4.3	6.8	78	0.21	0.14	10	0.67	0.54	57
Zr	3.8	2.5	2	4.4	3.6	17	0.81	0.68	3	0.90	0.29	12
Au	1.7	1.6	35	1.6	2.0	23	0.18	0.13	20	0.29	0.18	13
Pb	3.3	3.2	126	2.6	2.9	49	0.52	0.30	75	1.0	1.4	47

^a N is the number of samples in which the element was observed above its detection limit.

^bAerosol mass and black carbon (BC) are expressed in $\mu\text{g m}^{-3}$.

dry season, when extensive forest and savanna fires are taking place. The lowest dry season peaks are noticed in 1992 for both sites. In that year, one of the longest continuous El Niño-Southern Oscillation (ENSO) events was recorded. The ENSO caused cool and wet conditions over parts of central South America [Bachmeier and Fuelberg, 1996] and thus changed relative humidity and air temperature, which are important parameters affecting fire efficiency [Lobert and Warnatz, 1993].

Table 1 gives the Alta Floresta average particle mass, black carbon (BC), and trace element concentrations for each size fraction and each season. The elements listed account on average for 7% of the fine particle mass and for up to 21% of the coarse particle mass. The remainder of the mass is made up by light elements, black carbon, organic compounds, and water. All trace element concentrations are higher in the dry season than in the wet season. The seasonal difference is most pronounced for the crustal (e.g., Al, Ti, and Fe) and pyrogenic elements (e.g., K, Zn) in the fine size fraction (dry/wet season ratio of 10 or more). In the coarse fraction, there is a large seasonal difference for the crustal elements (dry/wet season ratio larger than 6) but not for the typical pyrogenic elements.

Table 2 presents the Cuiabá average particle mass, BC, and trace element concentrations for each size fraction and each season. Most of the aerosol mass consists of light elements, BC, organic compounds, and water, since the trace elements account only for about 10% of the fine particle mass and for about 23% of the coarse particle mass. The concentrations are higher in the dry season than in the wet season. The differences

are largest for K, Cl, and Br, due to biomass burning emissions. For fine Cl the average concentration is almost 12 times higher in the dry season than in the wet season. For coarse Cl, on the other hand, similar average values are noted in both seasons. The differences for the crustal elements are lower than at Alta Floresta, suggesting that the crustal source has a less marked seasonality in Cuiabá than in Alta Floresta. A comparison of the data from the two locations shows that the particle mass and trace element levels are similar in the coarse size fraction. In the fine fraction, on the other hand, higher concentrations are observed at Alta Floresta than at Cuiabá, especially during the dry season. For both coarse and fine P, average levels are higher at Alta Floresta than at Cuiabá, probably due to the large extent of forested areas in the region of Alta Floresta.

At each of the two sites (Tables 1 and 2), the dry season averages of fine and coarse particulate matter concentrations are substantially larger than the wet season averages. Low precipitation rates, which reduce wet deposition and are favorable for soil dust resuspension, coupled with the maximum intensity of an important aerosol source in the region, i.e., the deforestation and agricultural fires [Artaxo et al., 1994; Maenhaut et al., 1996a], are responsible for the large dry season values. Dry season FPM average concentration is higher at Alta Floresta than at Cuiabá, suggesting that the impact from the fires on the atmosphere is more important at Alta Floresta than at Cuiabá. Average concentrations of FPM and coarse particle mass (CPM) are higher than those observed during the ABLE (Amazon Boundary Layer Experiment) 2A and 2B ex-

Table 2. Averages and Standard Deviations for Atmospheric Concentration (in ng m⁻³) of Particulate Mass, Black Carbon, and Aerosol Trace Elements in Samples Collected in Cuiabá From July 1990 to August 1995

Var.	Dry Season						Wet Season					
	Fine Mode			Coarse Mode			Fine Mode			Coarse Mode		
	Mean	s.d.	N ^a	Mean	s.d.	N ^a	Mean	s.d.	N ^a	Mean	s.d.	N ^a
Mass ^b	17	14	149	32	24	154	3.9	1.8	127	11.7	5.7	131
BC ^b	2.6	1.7	149	0.72	0.33	127
Al	102	72	149	1240	740	154	33	30	127	407	270	131
Si	230	160	149	2700	1600	154	96	67	127	970	590	131
P	4.7	3.4	41	17	12	154	2.3	1.4	80	18	13	131
S	400	260	149	160	180	154	170	110	127	65	39	131
Cl	12	19	58	24	20	154	1.03	0.93	13	14.3	9.1	131
K	440	310	149	580	440	154	80	44	127	200	100	131
Ca	29	18	149	460	330	154	12.0	6.5	127	180	120	131
Ti	10.8	6.9	149	120	78	154	3.4	2.6	127	36	26	131
V	1.17	0.99	46	5.2	3.8	111	0.49	0.43	43	1.6	1.4	91
Cr	2.4	1.5	14	2.2	1.8	29	1.2	2.3	20	1.16	0.88	25
Mn	1.5	1.0	149	15	11	154	0.57	0.37	127	3.4	2.5	131
Fe	190	120	149	1800	1000	154	82	60	127	790	470	131
Ni	0.39	0.53	50	1.09	0.78	34	0.19	0.10	39	0.55	0.40	25
Cu	1.11	0.80	149	4.8	5.3	129	0.73	0.72	127	2.4	3.5	94
Zn	5.25	3.04	149	6.6	6.6	151	2.0	1.1	127	4.5	8.3	107
Se	0.27	0.14	45	0.104	0.062	30
Br	3.5	2.5	94	2.5	2.8	81	0.64	0.30	35	0.68	0.51	42
Rb	1.5	1.1	56	3.3	2.4	120	0.32	0.21	20	0.91	0.68	81
Sr	0.34	0.31	33	3.0	2.0	110	0.16	0.14	22	0.96	0.68	77
Zr	0.56	0.34	32	5.3	3.6	67	0.104	0.055	12	1.44	0.92	33
Pb	3.0	2.2	149	5.8	4.2	154	1.24	0.86	127	3.8	3.0	131

periments [Artaxo et al., 1988, 1990]. Cuiabá and Alta Floresta are heavily disturbed sites, whereas the ABLE measurements were carried out in undisturbed areas.

Black carbon concentrations in the fine fraction during the dry season are high at both sites (Tables 1 and 2), in agreement with the great number of fires in this period. Wet season values are nonetheless significant (about 700 ng m⁻³ at both sites). It has been argued that this equivalent black carbon corresponds to other light-absorbing material, such as naturally emitted

humic-like substances [Andreae and Crutzen, 1997]. It is important to stress, however, that biomass burning may occur throughout the year. Wood burning is still an important energy source in developing countries [Lioussé et al., 1996] and is used as such in several regions of Brazil [Andreae, 1991]. Though wet season black carbon optical measurements should be confirmed by data from other independent methods when available, emissions from wood burning may explain the high BC concentrations observed in the wet season. Figure 3 shows the time series of the BC/FPM ratio. At Cuiabá this ratio shows a high variability, oscillating between 10 and 37%, with an average value of 17.9 ± 5.9%. Alta Floresta BC/FPM values are approximately in the same range, but they show a smaller variability and exhibit a roughly linearly growing trend with time. This trend suggests an increase of light-absorbing material in the atmosphere of Alta Floresta throughout the sampling period. A possible explanation for the increase of black carbon could be an increase in biofuel consumption. However, this was not the case for the region around Alta Floresta. Besides black carbon, other possible light-absorbing materials in atmospheric particles are minerals such as magnetite, or naturally emitted humic-like substances [Andreae and Crutzen, 1997]. The latter are certainly emitted by the rain forest into the atmosphere of Alta Floresta, but there is no reason for a steady increase of these materials. Thus the temporal increase of the BC/FPM ratio at Alta Floresta remains unexplained and deserves further research.

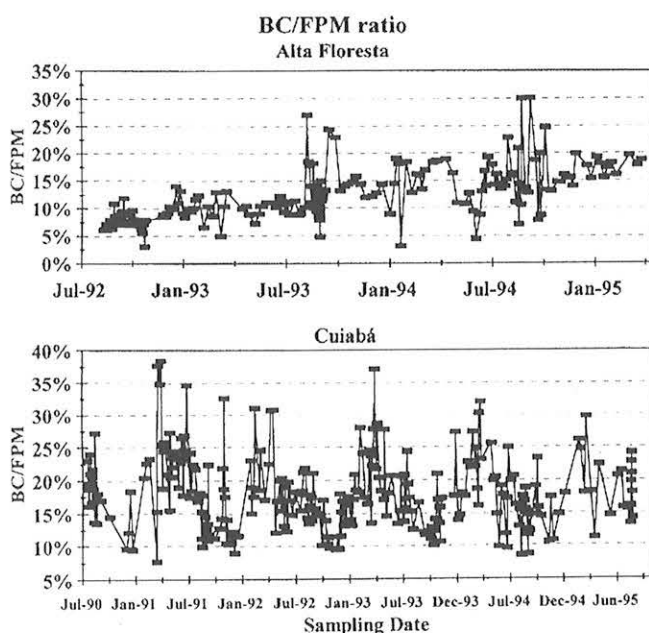


Figure 3. Black carbon to fine particle mass concentration ratio (BC/FPM) at Cuiabá and Alta Floresta.

4.2. Aerosol Source Identification and Source Apportionment

The aerosol data sets were analyzed by absolute principle component analysis (APCA). For each site, the data set was divided by season (fine/wet) and by size fraction (fine/coarse). In a first step, aerosol sources for each subset were identified

Table 3. VARIMAX-Rotated Principal Component Loading Matrix for Alta Floresta Dry Season Samples

Var.	Dry Season						
	Fine Mode			Coarse Mode			
	Biomass Burning	Soil Dust	Comm. ^a	Soil Dust	Biomass Burning	Biogenic Aerosol	Comm. ^b
Mass	0.82	0.30	0.76	0.76	0.09	0.48	0.82
BC	0.92	0.32	0.95
Al	0.23	0.96	0.98	0.91	0.36	0.03	0.97
Si	0.89	0.40	0.05	0.95
P	-0.08	0.13	0.96	0.94
S	0.95	0.06	0.90	0.28	0.56	0.65	0.81
K	0.93	0.26	0.93	0.41	0.68	0.57	0.95
Ca	0.81	0.42	0.82	0.30	0.87	0.23	0.90
Ti	0.33	0.94	0.99	0.93	0.34	0.04	0.98
Mn	0.54	0.79	0.12	0.94
Fe	0.22	0.97	0.98	0.92	0.31	0.06	0.95
Zn	0.94	0.24	0.95
Pb	0.86	0.27	0.81
λ^b	5.77	3.31		4.55	2.68	1.96	

^aComm. is the communality of the variable.

^b λ is the eigenvalue of the principal component.

with principal component analysis (PCA), only including variables with less than 20% of the data below the detection limit (missing values). Then, APCA was used to quantitatively apportion the source contributions.

4.2.1. Alta Floresta aerosols in the dry season. Table 3 shows the PCA results for the Alta Floresta dry season aerosols. In the fine fraction, two components were identified, which together explain 91% of the total variance in the data set. The communalities listed in the table indicate which fraction of the variance is explained for each variable. For the fine particles, most variables have communalities higher than 0.80.

The variables S, Zn, K, BC, Pb, Mass, and Ca are associated with the first component in the fine fraction, and Fe, Al, and Ti with the second one (Table 3). The second component clearly represents soil dust resuspension, as indicated by the typical crustal elements associated with it. The first one is associated with biomass burning emissions: S, K, and Zn can be related

with both biomass burning [Artaxo *et al.*, 1993; Yamasoe, 1994; Gaudichet *et al.*, 1995; Echalar *et al.*, 1995; Maenhaut *et al.*, 1996b] and biogenic emissions [Artaxo *et al.*, 1988, 1990], but the presence of BC in this component clearly points to an association with biomass burning. Calcium has also been found in emissions of fires [Yamasoe, 1994; Gaudichet *et al.*, 1995; Echalar *et al.*, 1995; Maenhaut *et al.*, 1996b]. The Pb in the fine mode aerosol from Alta Floresta is probably associated with the gold mining activity [Hacon *et al.*, 1995; Fernandes, 1997; Gerab *et al.*, 1998]. This is confirmed by the significant correlation between Pb and Au (correlation coefficient = 0.74; significance level = 0.001).

Figure 4 shows the average APCA source apportionment for the fine and coarse Alta Floresta aerosol during the dry season. The model explained 89% of the Fine Particle Mass concentration (FPM). The results show the importance of the biomass burning emissions. APCA attributed 75% of the FPM to bio-

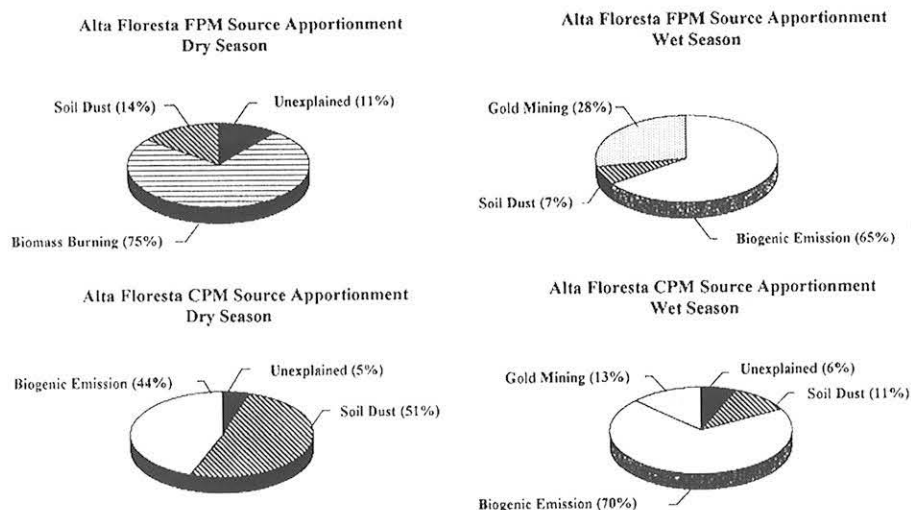


Figure 4. Source apportionment for Alta Floresta fine (FPM) and coarse (CPM) mode aerosol in terms of average percentage of the observed aerosol mass. Average results for the entire sampling period.

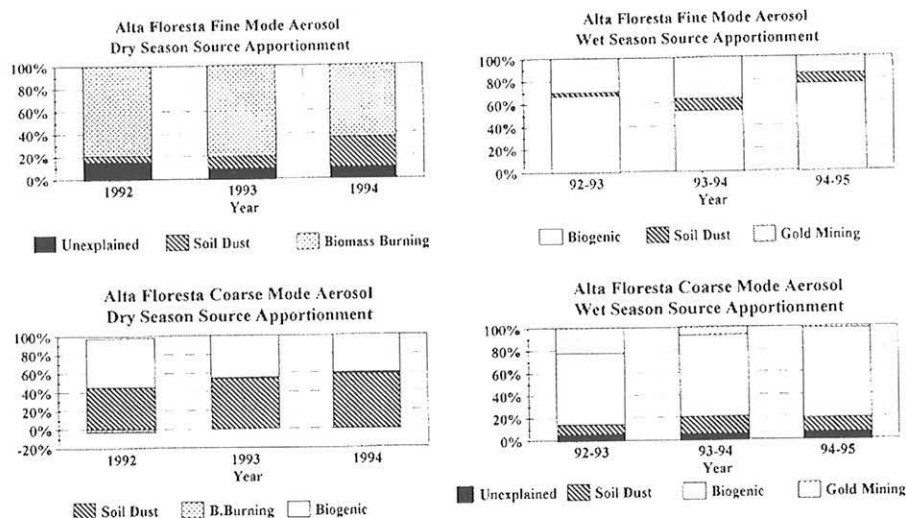


Figure 5. Source apportionment for Alta Floresta fine and coarse mode aerosol in terms of average percentage of the observed aerosol mass. Results separated per year.

mass burning emissions and 14% to soil dust (Figure 4). Though the estimated biomass burning contribution may include some contributions from gold mining and from biogenic aerosol, it is certainly the main source of fine particles during the dry season. As far as the trace elements during the dry season are concerned, biomass burning was the main source of fine particulate S, with more than 80% of the fine S, on average, attributed to it. APCA allowed us also to estimate the seasonal source contributions for each year, as shown in Figure 5 for Alta Floresta. It can be seen that the biomass burning contributions to FPM are similar in the 1992 and 1993 dry seasons (about 80% of FPM) and decrease to about 60% of FPM in the 1994 dry season.

In the coarse fraction of the Alta Floresta dry season aerosol, three components were identified (Table 3); together they explained 92% of the total data variance. As seen in Table 3, the first component has high loadings for typical crustal elements (Al, Si, Ti, and Fe); it clearly represents soil dust resuspension. Calcium, potassium, and sulfur are associated with

the second component. The presence of K and S suggests biomass burning emissions, which contain also Ca and Mn [Yamasoe, 1994; Echalar et al., 1995]. Besides, the second component was significantly correlated with fine BC (correlation coefficient = 0.62, significance level = 0.001); this allows a clear identification as emissions from biomass burning. The third component is highly loaded with P, S, and K and was attributed to biogenic emissions.

Figure 4 shows the APCA results for the Alta Floresta dry season coarse mode aerosol (CPM). The contribution from biomass burning to the CPM is very small (<0.01%); CPM is dominated almost equally by biogenic and crustal aerosol. The yearly seasonal estimates show, however, a slight increase of soil dust importance since 1992 (Figure 5). With regard to the trace elements, one quarter of the coarse S average concentration was attributed to soil dust particles, and three quarters to biogenic emissions. This latter source alone explained about 93% of the coarse P average concentration.

4.2.2. Alta Floresta aerosol in the wet season. Table 4

Table 4. VARIMAX-Rotated Principal Component Loading Matrix for Alta Floresta Wet Season Samples

Var.	Wet Season							
	Fine Mode				Coarse Mode			
	Biogenic Aerosol	Soil Dust	Gold Mining	Comm. ^a	Soil Dust	Biogenic Aerosol	Gold Mining	Comm. ^a
Mass	0.85	0.12	0.39	0.88	0.22	0.83	0.40	0.90
BC	0.85	0.35	0.14	0.87
Al	0.14	0.93	0.02	0.88	0.98	0.10	0.04	0.96
Si	0.90	0.27	0.14	0.91
P	0.03	0.95	0.22	0.95
S	0.85	-0.11	0.33	0.84	-0.02	0.66	0.63	0.83
K	0.93	0.20	0.13	0.92	0.16	0.94	0.14	0.93
Ca	0.86	0.23	0.13	0.82	0.47	0.79	0.11	0.86
Ti	0.24	0.92	0.15	0.92	0.98	0.09	0.07	0.97
Mn	0.14	0.30	0.90	0.92
Fe	0.18	0.92	0.20	0.93	0.96	0.14	0.04	0.95
Zn	0.85	0.35	-0.11	0.85
Pb	0.27	0.26	0.90	0.94
λ^b	4.67	2.99	1.19	...	3.97	3.73	1.48	...

Table 5. VARIMAX-Rotated Principal Component Loading Matrix for Cuiabá Dry Season Samples

Variable	Dry Season								
	Fine Mode					Coarse Mode			
	Soil Dust	Biomass Burning	Urban 1	Urban 2	Comm. ^a	Soil Dust	Biomass Burning	Biogenic Aerosol	Comm. ^a
Mass	0.28	0.92	0.09	0.03	0.93	0.67	0.55	0.45	0.95
BC	0.40	0.85	0.11	0.19	0.92
Al	0.91	0.26	0.17	0.01	0.93	0.85	0.47	0.14	0.96
Si	0.82	0.13	-0.02	0.32	0.80	0.79	0.48	0.27	0.93
P	0.16	0.09	0.92	0.89
S	0.09	0.90	0.10	0.14	0.84	0.36	0.46	0.72	0.86
Cl	0.21	0.90	0.16	0.89
K	0.31	0.92	0.14	0.05	0.96	0.64	0.52	0.51	0.94
Ca	0.67	0.51	0.12	0.16	0.75	0.64	0.49	0.31	0.75
Ti	0.88	0.33	0.23	0.05	0.93	0.85	0.40	0.26	0.95
Mn	0.68	0.44	0.38	0.07	0.80	0.60	0.59	0.41	0.88
Fe	0.91	0.23	0.20	0.10	0.93	0.91	0.32	0.16	0.95
Cu	0.20	0.20	0.15	0.93	0.97
Zn	0.42	0.69	0.41	0.20	0.86
Pb	0.25	0.19	0.92	0.14	0.97	0.86	-0.04	0.26	0.81
λ^b	4.65	4.46	1.36	1.13	...	5.46	2.92	2.38	...

presents the PCA results for the Alta Floresta wet season aerosol. In the fine fraction, three components could be identified, explaining 92% of the data variance. The first component is highly loaded with K, Ca, BC, Mass, S, and Zn. The trace elements may be associated with biomass burning but also with biogenic emissions. The presence of BC would relate this component to biomass burning. However, this source is certainly much less intense during the wet season than during the dry season (as shown by the BC seasonal averages in Table 1), whereas biogenic emissions by the forest are very significant [Artaxo *et al.*, 1990]. It was therefore concluded that the first component is mainly associated with biogenic emissions. The presence of BC indicates either that the biogenic aerosol component has light-absorbing characteristics or that a small biomass burning component is always present at Alta Floresta, even during the wet season. The second component represents clearly soil dust resuspension, as only crustal elements (Al, Ti, and Fe) are related to it. The third component is loaded mainly with Pb. This component was significantly correlated with Au (correlation coefficient = 0.70, significance level = 0.01) and seems thus associated with gold mining. This activity is not seasonal and a component associated with it should also exist during the dry season. However, during the dry season, biomass burning provides a much larger contribution to the atmospheric aerosol burden, so no separate gold-mining-related component could be distinguished.

Figure 4 shows the wet season average source contributions estimated by APCA. There is clearly a strong domination of biogenic emissions, with an average contribution of 65% to FPM. Emissions from gold mining activities contribute with about 28% to FPM, while the soil dust contribution is small (about 7% of FPM). As shown in Figure 5, gold mining contributions represented about 35% of the FPM in 1992 and 1993 and decreased to 14% in 1994. This is linked to the reduction of gold mining activities in the region [Fernandes, 1997]. As far as the trace elements are concerned, the natural emissions by the forest were the main source of particulate fine sulfur; they were responsible for about 70% of the average fine S concentration.

The PCA for the Alta Floresta wet season coarse mode aerosol resulted in three components (Table 4), explaining 92% of the data variance. The first component can be associated with soil dust resuspension, as crustal elements (Ti, Fe, Al, Si, and Ca) are correlated with it. The second component is highly loaded with P, K, mass, S, and Ca. The presence of P suggests biogenic emissions, which may contain also S, K, and Ca [Artaxo *et al.*, 1990]. The second component was therefore attributed to the natural biogenic emissions of coarse particles. The third component is mainly loaded with Mn and S. The latter element is present in emissions from gold mining facilities in Alta Floresta [Gerab, 1996]. Besides, this component was significantly correlated with Au (correlation coefficient = 0.67, significance level = 0.01). Thus it was attributed to emissions from gold mining.

The APCA for the wet season coarse aerosol indicated that the biogenic emissions are dominating, with an average contribution of 70% to CPM (Figure 4). Soil dust and gold mining have similar contributions, 11 and 13% of CPM, respectively. There is a clear decrease of gold mining contributions from 1992 to 1995 wet season (Figure 5), due to the reduction of gold mining activities in the Alta Floresta region. Coarse mode S was, on average, for about one quarter attributed to soil dust. Biogenic emissions were responsible for three quarters of the average coarse S concentration and for about 90% of the average coarse P concentration.

4.2.3. Cuiabá aerosol in the dry season. Table 5 gives the PCA results for fine and coarse mode dry season Cuiabá aerosol. In the fine fraction data set, four components were identified, explaining 89% of the data variance. The first component is highly loaded with crustal elements (Fe, Si, Ti, Ca, and Mn) and is attributed to soil dust resuspension. The second component is loaded with K, mass, S, BC, Zn, and Ca and can be associated with biomass burning, as discussed for the first component of the Alta Floresta dry season fine fraction PCA. The third component is related to Pb and Zn, and the fourth to Cu. These components are almost certainly associated with emissions from the nearby urban area of Cuiabá.

Figure 6 shows the average contribution estimated by APCA

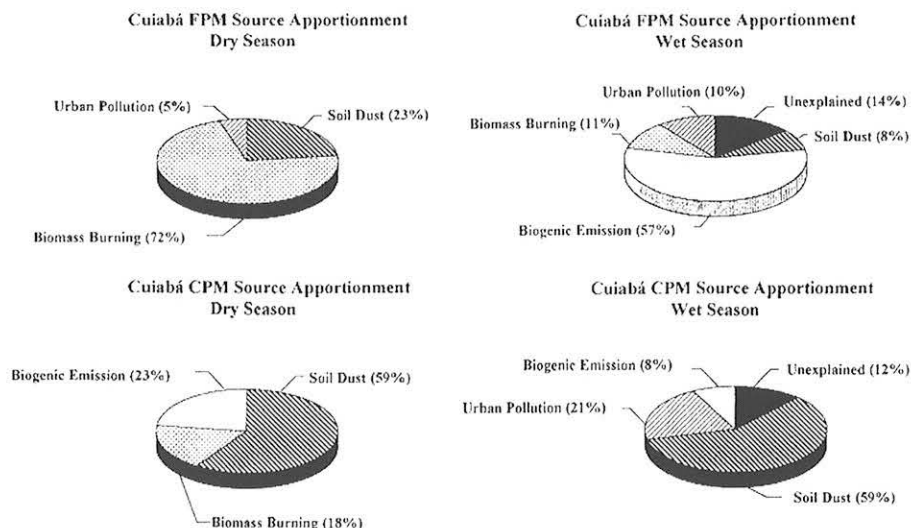


Figure 6. Source apportionment for Cuiabá fine (FPM) and coarse (CPM) mode aerosol in terms of average percentage of the observed aerosol mass. Average results for the entire sampling period.

for each component to the FPM. The urban components account for only some 5% of FPM. As at Alta Floresta, biomass burning is clearly the dominant source, with an average contribution of about 72% to FPM. Soil dust is responsible, on average, for about one fifth of FPM. Similarly, as at Alta Floresta, biomass burning was the main source for fine particulate sulfur (62% on average). Figure 7 shows the APCA Cuiabá source contribution estimates in each season, for each year, and each size fraction. The contribution from biomass burning to the fine mode aerosol is quite constant over the various years, while the contributions from urban pollution have been increasing with time, though they are always lower than 10% of FPM.

PCA identified three components in the coarse size fraction, explaining 90% of the data variance (Table 5). The first com-

ponent is highly loaded with crustal elements (Fe, Al, Si, and Ti) and is attributed to soil dust resuspension. Also Pb, K, Ca, mass, and Mn are correlated with this component. The presence of Pb suggests that pollution aerosol from the urban area of Cuiabá may also be included in this component. The other three elements (K, Ca, Mn) are present in soil dust, but also in biomass burning or biogenic emissions. Values attributed to this component should be considered as an upper limit for the soil dust contribution. Mass, Cl, K, and Mn are associated with the second component. This component is attributed to biomass burning emissions, but it must be noted that it may have some contribution from biogenic emissions. The third component is loaded with P, S, K, and Mn. The presence of P indicates that this component should be attributed to biogenic emissions.

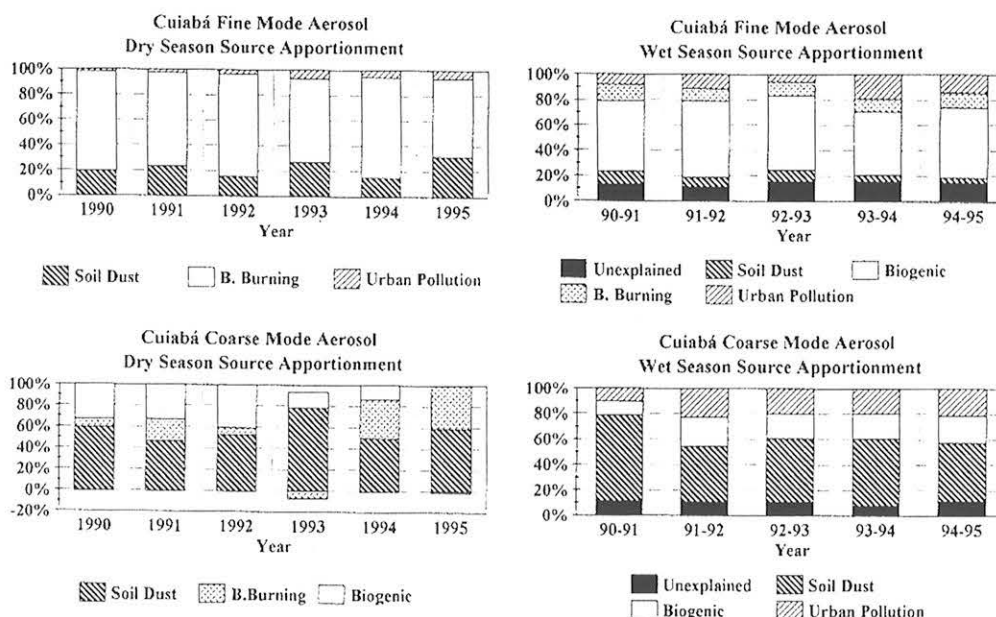


Figure 7. Source apportionment for Cuiabá fine and coarse mode aerosol in terms of average percentage of the observed aerosol mass. Results separated per year.

Table 6. VARIMAX-Rotated Principal Component Loading Matrix for Cuiabá Wet Season Samples

Variable	Wet Season										
	Fine Mode						Coarse Mode				
	Soil Dust	Biogenic Aerosol	Biomass Burning	Urban 1	Urban 2	Comm. ^a	Soil Dust	Urban 1	Biogenic	Urban 2	Comm. ^a
Mass	0.25	0.86	0.18	0.18	0.14	0.89	0.89	0.24	0.11	0.25	0.92
BC	0.28	0.46	0.69	0.21	0.14	0.83
Al	0.92	0.16	0.10	0.28	-0.03	0.96	0.97	0.10	-0.04	0.12	0.96
Si	0.77	0.15	0.22	-0.05	0.38	0.81	0.95	0.09	0.02	0.14	0.94
P	-0.22	0.29	0.86	-0.11	0.89
S	0.17	0.85	0.26	0.11	0.18	0.86	0.55	0.03	0.70	0.20	0.83
Cl	0.17	0.90	0.29	0.03	0.92
K	0.35	0.75	0.43	0.09	0.05	0.89	0.92	0.18	0.27	0.06	0.95
Ca	0.54	0.34	0.20	0.47	0.15	0.69	0.63	0.58	0.02	0.15	0.76
Ti	0.87	0.27	0.22	0.28	0.01	0.96	0.97	0.08	-0.01	0.17	0.97
Mn	0.58	0.29	0.62	0.15	-0.03	0.82	0.88	0.28	-0.01	0.16	0.87
Fe	0.90	0.24	0.18	0.15	0.05	0.93	0.95	0.08	-0.03	0.20	0.95
Cu	0.08	0.20	0.16	0.07	0.93	0.94
Zn	0.14	0.31	0.79	0.24	0.26	0.86
Pb	0.31	0.18	0.28	0.85	0.05	0.93	0.26	0.07	0.00	0.96	0.99
λ^b	4.05	2.78	2.04	1.30	1.18	...	6.92	1.44	1.40	1.19	...

As seen in Figure 6, soil dust resuspension is the main source of the Cuiabá dry season coarse aerosol. It is, on average, responsible for about 59% of the CPM. Biogenic emissions and biomass burning contribute about 23 and 18%, respectively. The evolution from year to year of the source apportionment (Figure 7) shows that the contribution from soil dust has remained constant and close to 50% since 1990, with the exception of the 1993 dry season, when it was almost 89%. The estimated contribution from biomass burning in the coarse mode is small (up to 16% of CPM) compared to the fine fraction results, but it is higher than for the Alta Floresta dry season data set (Figure 5). Usually, more than 80% of the biomass burning particle mass is found in the fine fraction [e.g., *Artaxo et al.*, this issue]. The coarse pyrogenic aerosol at Cuiabá may predominantly originate from savanna fires nearby Cuiabá or even from local sources using wood as fuel.

4.2.4. Cuiabá aerosol in the wet season. Table 6 shows the PCA results for the Cuiabá aerosol in the wet season. In the fine mode, five components were identified, explaining 87% of the data variance. The first component is heavily loaded with crustal elements (Al, Fe, Ti, Si, Mn, and Ca) and is attributed to soil dust resuspension. The second component is associated with FPM, S, and K, and also BC, while the third one is correlated with Zn, BC, Mn, and K. The trace elements of these two components can be associated with biomass burning and with biogenic emissions. BC, which normally enables one to discriminate between the two types of emissions, is present in both components. During the wet season, FPM variability is controlled by biogenic aerosol rather than by biomass burning. For this reason, the second component was attributed to biogenic emissions, with a small contribution from biomass burning. Since BC is mostly correlated with the third component, this component was attributed to biomass burning; it probably represents the local utilization of wood as fuel. The fourth component is loaded with Pb and Ca, and the fifth with Cu. Both are associated with pollution emissions from the nearby Cuiabá urban area.

Figure 6 shows the APCA results for the Cuiabá fine and coarse mode aerosol during the wet season. It is evident that biogenic emissions are the dominant source of fine particles,

with a contribution of about 60% to FPM. Soil dust, urban pollution, and biomass burning are responsible for 8, 10, and 11% of FPM, respectively. However, the contribution from Cuiabá urban pollution may reach up to 20% of FPM in some years (Figure 7). About 80% of the fine sulfur was, on average, attributed to the second and third fine fraction components (biogenic emissions and biomass burning).

The PCA of the Cuiabá wet season coarse mode aerosol resulted in four components, explaining 92% of the data variance (Table 5). The first component is clearly associated with soil dust resuspension, as it is highly loaded with crustal elements (Al, Ti, Fe, K, Mn, and Si). It is also strongly loaded with CPM, and S and Ca are also correlated with it. The second component is loaded with Cl and Ca. From this result, it is unclear which source should be assigned to this component. However, as the second component was weakly, but significantly, correlated with the first urban pollution component of the fine fraction (correlation coefficient = 0.44, significance level = 0.001), it was assigned to urban pollution. The third component is correlated with P and S and is associated with biogenic emissions. The fourth component is only highly loaded with Pb and represents a second urban pollution component. The APCA results (Figure 6) show that also in the wet season, soil dust is the dominant source of coarse particles, with an average contribution of almost 60% of CPM. Urban pollution is responsible, on average, for one fifth of the coarse particle mass. Coarse S was mainly apportioned to soil dust and biogenic emissions; their average contributions were about 40 and 50%, respectively. Biogenic emissions were responsible for more than 80% of the average coarse P concentration.

4.2.5. Cuiabá results compared to a previous source apportionment. For the Cuiabá aerosol, a source apportionment was already performed by *Maenhaut et al.* [1996a]. These authors restricted their study to samples collected in the 14-month continuous period from July 1992 to September 1993, while the results presented here refer to a 5-year period, separated in wet and dry seasons. On the other hand, the data sets of *Maenhaut et al.* [1996a] comprised more elements than in the current work, and besides APCA, also chemical mass balance (CMB) [*Gordon*, 1988] was used for the source apportionment.

tionment. *Maenhaut et al.* [1996a] identified five components in the fine size fraction. The first component was associated with soil dust; the second one essentially represented biomass burning, but some contribution from natural biogenic emissions could not be excluded. Then, there were two urban pollution components, one characterized by V, S, and Pb and the other by As; and finally, there was a unique component associated only with Na. These results are similar to the Cuiabá fine aerosol fraction results presented in this paper: for the dry season, components associated with soil dust, biomass burning, and urban pollution. The longer time series and the separation between wet and dry season enabled us to identify the biogenic component in the wet season. Our analysis could not identify a Na component, because Na was not measured in the current work. Overall, the APCA results of *Maenhaut et al.* [1996a] agree well with ours, especially for the dry season, though the biomass burning contribution (56% of FPM) is probably underestimated by *Maenhaut et al.* [1996a], while possibly our work underestimates soil dust contributions during the wet season. In their CMB apportionment, *Maenhaut et al.* [1996a] found that biomass burning contributed 72% of FPM, which agrees well with our dry season APCA estimate.

In the coarse mode, *Maenhaut et al.* [1996a] identified four components: a soil dust component, a Ca + Mg component, an urban pollution component, and a Na unique component, counterpart of the fine Na component. The source of the Ca + Mg component was unclear, but one suggestion was that it may be related to natural biogenic emissions. Our PCA indicated the possibility of a Ca unique component in the coarse mode (Mg was not included for the PCA), but this component had an eigenvalue of only about 0.80 (in both wet and dry season), and it was therefore not retained. *Maenhaut et al.* [1996a] estimated that the contribution from soil dust to CPM was 75% (CMB result). Our APCA estimates for the soil dust contribution to CPM are 59% in both seasons. Thus both studies agree that soil dust accounts for most of the coarse aerosol mass at Cuiabá.

4.3. Aerosol Elemental Mass Size Distributions

Aerosol collections with cascade impactors require much more local logistics than SFU samplings. Therefore such collections were only performed during two short periods, i.e., in August 1993 (at Alta Floresta) with a MOUDI and in August 1995 (at Cuiabá) with a PIXE cascade impactor. Results from the MOUDI samplings at Alta Floresta are presented in Figure 8. For each cascade impactor sample, the size distribution of black carbon and some trace elements are shown. Concentrations are available only for the stages with $d_{s0} \leq 1 \mu\text{m}$. The size distributions of the species that are related to biomass burning emissions (black carbon, K, S, Cl, and Zn) exhibit a clear fine mode, which peaks at either $0.175 \mu\text{m}$ or $0.33 \mu\text{m}$. This result is in agreement with airborne observations of fire plumes during the SCAR-B experiment [*Artaxo et al.*, this issue]. The size distributions of the crustal elements (Al, Si, and Fe), on the other hand, are monotonically ascending, suggesting a mode with aerodynamic diameter larger than $1 \mu\text{m}$. Phosphorous, an element typically associated with biogenic emissions, could not be detected. Figure 9 presents results from the PIXE cascade impactor samplings at Cuiabá. The size distributions shown were obtained by inversion of the raw impactor data and subsequent fitting of multimodal lognormal curves. The five curves for each element represent five different samples. For four of the elements shown, i.e., K, S, Cl, and

Zn, biomass burning is the main contributor to the submicrometer size fraction. The size distributions for three of these elements (K, S, Cl) exhibit a fine mode centered at about $0.10\text{--}0.13 \mu\text{m}$ and another one centered at $0.60\text{--}0.70 \mu\text{m}$. For Zn there are also submicrometer modes but with peak shifts from sample to sample. A possible explanation for this behavior is that fine Zn at Cuiabá is not only associated with biomass burning emissions but also with urban pollution emissions. It is further noteworthy that the size distributions of K, Cl, and Zn exhibit a significant coarse mode, which is centered at about $7.5 \mu\text{m}$ and is probably due to biogenic and/or soil dust particles. The crustal elements (Al, Si, and Fe) are present in a single coarse mode, centered at about $6.5\text{--}7.8 \mu\text{m}$. Phosphorous also exhibits only a single coarse mode, which is centered at about $8.0 \mu\text{m}$.

4.4. Aerosol Optical Thickness (AOT)

Figure 10 shows an intercomparison between AOT at $\lambda = 0.440 \mu\text{m}$ and FPM concentrations at ground level in Cuiabá and in Alta Floresta. At each site the measurements of the two parameters were performed in parallel. AOT measurements were made with 15 min time resolution along the daily solar cycle, whereas FPM measurements represent averages over one or more days and nights, depending on the filter loading. The AOT and FPM results for Cuiabá and Alta Floresta show a well-marked biomass burning season, with good agreement between both types of measurements. At Alta Floresta, AOT and FPM are nicely correlated with each other, indicating a well-mixed aerosol burden in the mixing layer. It is important to note that the Sun photometer measures the AOT integrated over the entire vertical atmospheric column, while FPM is measured exclusively at ground level. The good agreement between FPM and AOT throughout the sampling period associates the aerosol ground measurements to the aerosol load of the whole atmospheric column and suggests that these local measurements reflect the situation of a larger scale.

During the biomass burning season the AOT values ($\lambda = 0.440 \mu\text{m}$) at Cuiabá were up to 2.5, while even higher values (up to 4.0) were observed at Alta Floresta. At both sites the dry season AOT values were much higher than the usual background values of the wet season (which were below 0.3). The dry season values of AOT are significantly important in terms of the radiative balance of the atmosphere; they suggest a significant backscattering by aerosols of solar radiation back to space and also a possible influence on the spectral redistribution of energy at the surface. During the dry season, biomass burning particles constitute the main fraction of fine mode aerosols in the region. *Reid et al.* [this issue] found that the single-scattering albedo of biomass burning aerosols is about 0.82; that is, they absorb 18% of the incident radiation. This fact, together with the observed high values of optical depth, suggests that there may be a possibly significant radiative heating of the atmosphere by biomass burning aerosols over the Amazon Basin during the dry season.

5. Summary and Conclusions

Reflecting the seasonal pattern of rainfall in the region, the atmospheric concentrations of inhalable particles in the Amazon Basin exhibit a marked seasonality, with maximum values up to $300 \mu\text{g m}^{-3}$ or more during August/September every year. Trace element concentrations also show this seasonality, with higher values in the dry season.

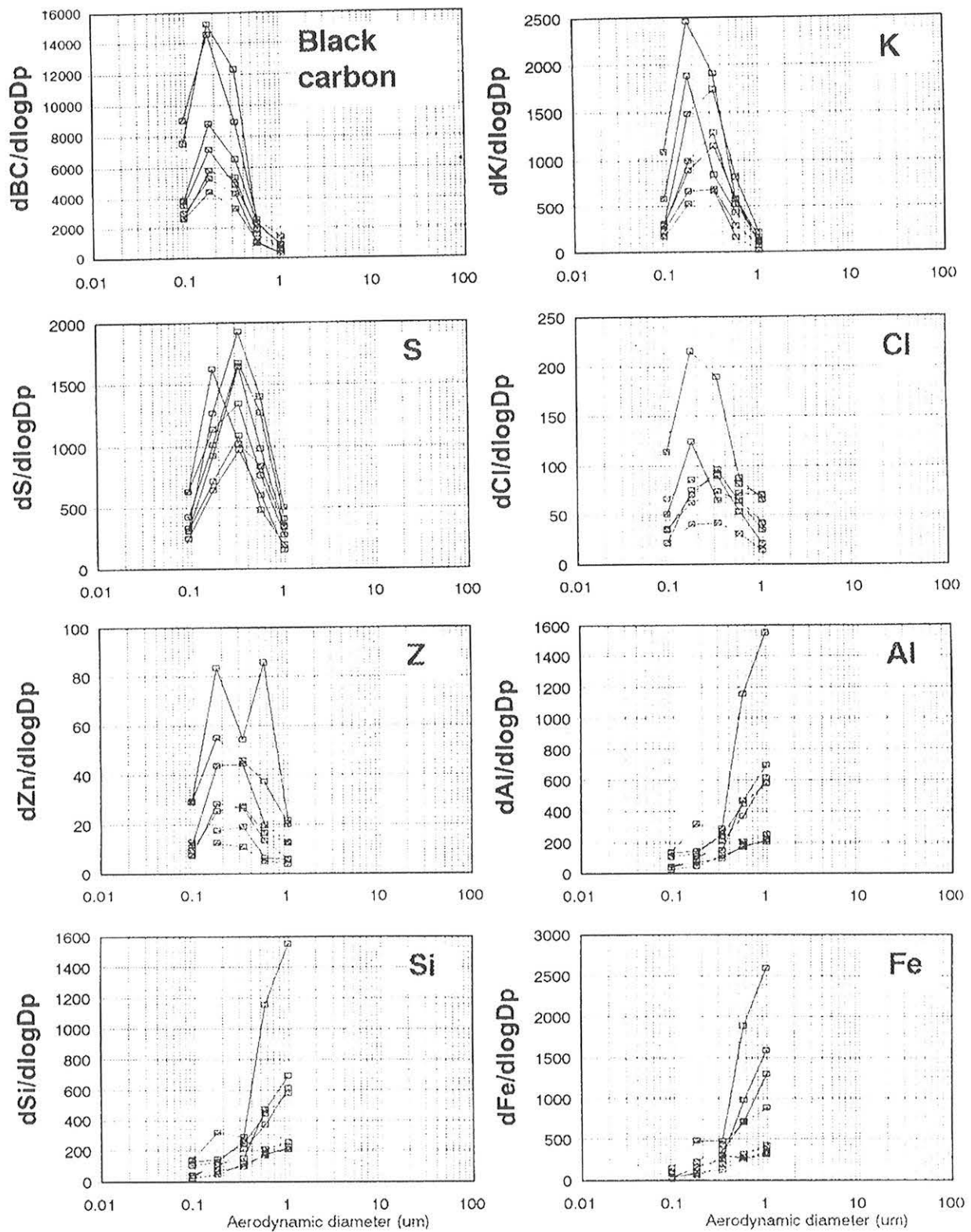


Figure 8. Size distribution of black carbon and trace elements at Alta Floresta, August 1993. MOUDI samples.

Three main types of aerosol sources were identified: biomass burning, natural biogenic emission by the vegetation, and soil dust resuspension. These are the main sources identified by previous ground-based studies [Artaxo *et al.*, 1988, 1990, 1994; Maenhaut *et al.*, 1996a] and also by an airborne large-scale

source apportionment study [Artaxo *et al.*, this issue] in the region. In the current study we also identified minor contributions from local urban sources, which may account for up to 30% of the aerosol mass in the wet season of some years. A comparison with other quantitative results [Maenhaut *et al.*,

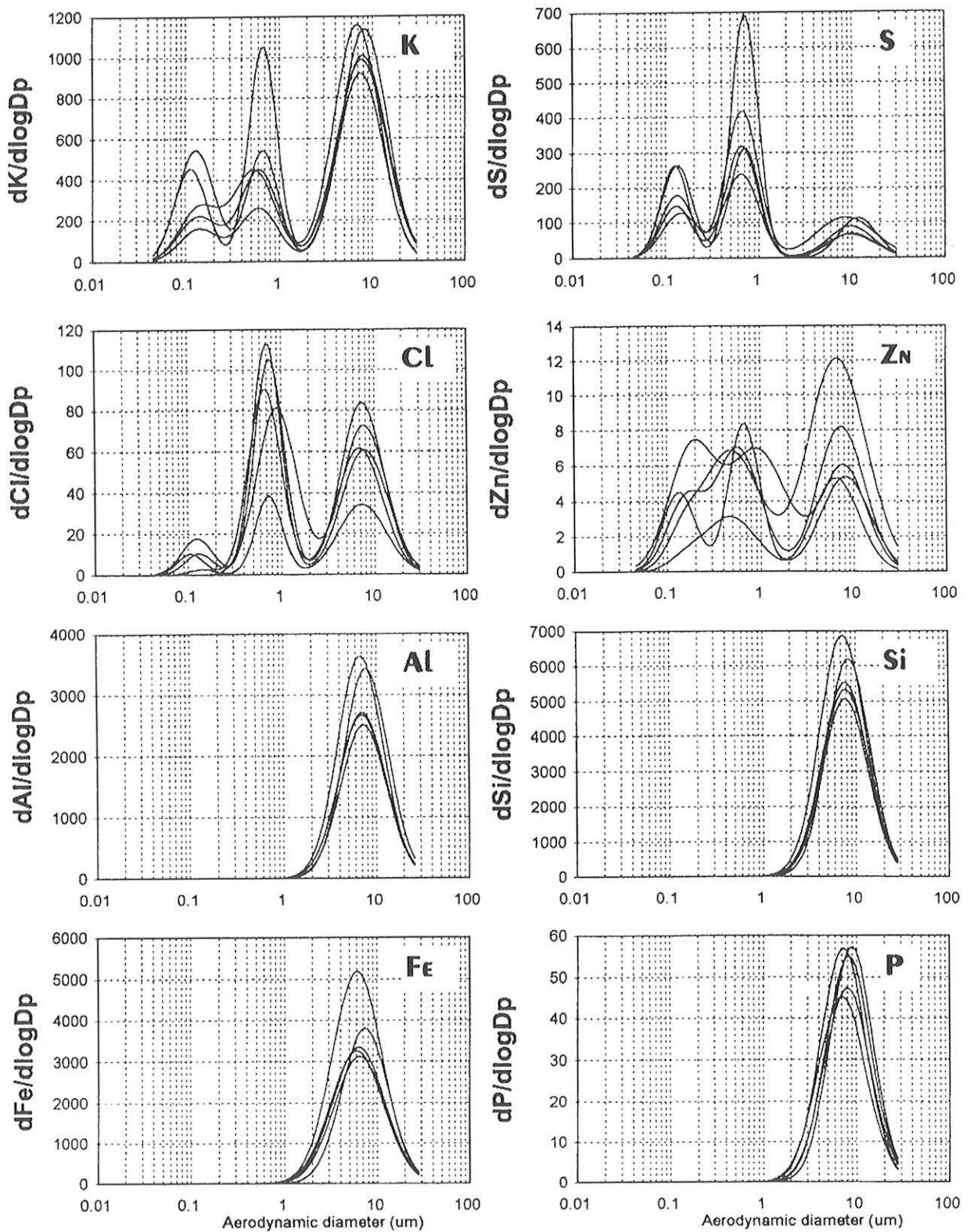


Figure 9. Size distribution of trace elements at Cuiabá, August 1995. PIXE cascade impactor data.

1996a] obtained for one of the sites studied in this work (Cuiabá) showed agreement in the estimates of the main source contributions. The longer time series and the separation of the analysis by season allowed us to identify with more detail the main aerosol sources at Cuiabá.

The contributions from each source to the atmospheric

aerosol were different in the dry and wet seasons and for the fine and coarse size fractions, and they showed also some variation from year to year. Biomass burning emissions dominate the fine mode aerosol at both sites during the dry season, which is the period of extensive fires. During this season, the coarse mode at both sites is dominated by soil dust particles.

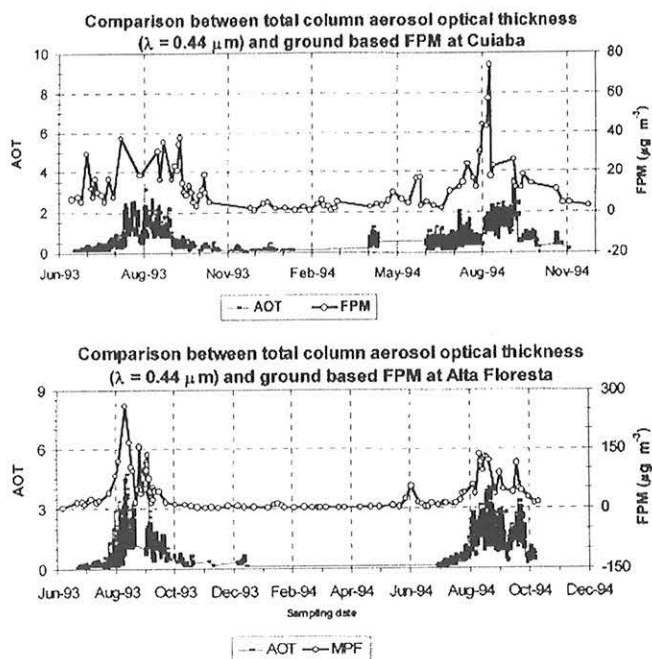


Figure 10. Comparison between aerosol optical thickness at $\lambda = 0.440 \mu\text{m}$ and fine particle mass (FPM) concentration at ground level in Cuiabá and Alta Floresta.

Biogenic aerosols are the dominant particle type in both size fractions during the wet season, except for the Cuiabá coarse aerosol, where soil dust predominates. The biogenic aerosols are the result of natural emissions by the vegetation. Both fine and coarse particulate sulfur originated mainly from biomass burning and natural biogenic emissions. Phosphorous was mainly present in the coarse mode and originated in most cases from the biogenic source. Internal recycling should thus be important for the supply of this nutrient in the ecosystems of the Amazon Basin.

The cascade impactor results for the dry season were consistent with the picture of aerosol sources obtained from bulk analysis. The crustal elements were present in a single coarse mode, while the elements with important contributions from biomass burning exhibited clear submicrometer modes.

Aerosol optical thickness (AOT) values showed a temporal evolution similar to the evolution of the fine particle mass concentrations measured in parallel. AOT values during dry season were significantly high to have an effect on the atmospheric radiative balance. The high values suggest significant backscattering of solar radiation by aerosols and possibly also a radiative heating of the atmosphere, due to the absorbing properties of the biomass burning particles.

Acknowledgments. We would like to thank José Roberto Chagas, Saturnino José da Silva Filho, Edilson Bernardino de Andrade, and INPE for support during the sampling program in the Amazon Basin. We thank Alcides C. Ribeiro, Ana L. Loureiro, and Tarsis Germano for assistance during sampling and PIXE analysis. This work was financed through grant 90/2950-2 and 96/2672-9 from FAPESP-Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo. F. Echalar acknowledges a postdoctoral grant from CNPq (process 150048/96-3). W. Maenhaut acknowledges the financial support from the Belgian State—Prime Minister's Service—Federal Office for Scientific, Technical and Cultural Affairs (OSTC) and from the "Fonds voor Wetenschappelijk Onderzoek—Vlaanderen."

References

- Andreae, M. O., Soot carbon and excess fine potassium: Long-range transport of combustion derived aerosols, *Science*, **230**, 1148–1151, 1983.
- Andreae, M. O., Biomass burning: Its history, use and distribution and its impact on environmental quality and global climate, in *Global Biomass Burning: Atmospheric, Climatic and Biospheric Implications*, edited by J. S. Levine, pp. 3–21, MIT Press, Cambridge, Mass., 1991.
- Andreae, M. O., and P. J. Crutzen, Atmospheric aerosols: Biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry, *Science*, **276**, 1052–1058, 1997.
- Andreae, M. O., T. W. Andreae, R. J. Ferek, and H. Raemdonck, Long-range transport of soot carbon in the marine atmosphere, *Sci. Total Environ.*, **36**, 73–80, 1984.
- Andreae, M. O., et al., Biomass burning emissions and associated haze layers over Amazonia, *J. Geophys. Res.*, **93**, 1509–1527, 1988.
- Artaxo, P., and H.-C. Hansson, Size distribution of biogenic aerosol particles from the Amazon Basin, *Atmos. Environ.*, **29**, 393–402, 1995.
- Artaxo, P., and C. Orsini, The emission of aerosol by plants revealed by three receptor models, in *Aerosols: Formation and Reactivity*, edited by G. Israel, pp. 148–151, Pergamon, New York, 1986.
- Artaxo, P., and C. Orsini, PIXE and receptor models applied to remote aerosol source apportionment in Brazil, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, **B22**, 259–263, 1987.
- Artaxo, P., H. Storms, F. Bruynseels, R. Van Grieken, and W. Maenhaut, Composition and sources of aerosols from the Amazon Basin, *J. Geophys. Res.*, **93**, 1605–1615, 1988.
- Artaxo, P., W. Maenhaut, H. Storms, and R. Van Grieken, Aerosol characteristics and sources for the Amazon Basin during the wet season, *J. Geophys. Res.*, **95**, 16,971–16,985, 1990.
- Artaxo, P., M. Yamasoe, J. V. Martins, S. Kocinas, S. Carvalho, and W. Maenhaut, Case study of atmospheric measurements in Brazil: Aerosol emissions from Amazon Basin biomass burning, in *Fire in the Environment: The Ecological, Atmospheric, and Climatic Importance of Vegetation Fires*, edited by P. J. Crutzen and J.-G. Goldammer, pp. 139–158, John Wiley, New York, 1993.
- Artaxo, P., F. Gerab, M. A. Yamasoe, and J. V. Martins, Fine mode aerosol composition in three long-term atmospheric monitoring sampling stations in the Amazon Basin, *J. Geophys. Res.*, **99**, 22,857–22,868, 1994.
- Artaxo, P., E. T. Fernandes, J. V. Martins, M. A. Yamasoe, P. V. Hobbs, W. Maenhaut, K. M. Longo, and A. Castanho, Large-scale aerosol source apportionment in Amazonia, *J. Geophys. Res.*, this issue.
- Bachmeier, A. S., and H. E. Fuelberg, A meteorological overview of the TRACE A period, *J. Geophys. Res.*, **101**, 23,881–23,888, 1996.
- Beauford, W., J. Barber, and A. R. Barringer, Heavy metal release from plants into the atmosphere, *Nature*, **256**, 35–37, 1975.
- Beauford, W., J. Barber, and A. R. Barringer, Release of particles containing metals from vegetation into the atmosphere, *Science*, **195**, 571–573, 1977.
- Cachier, H., P. Buat-Ménard, M. Fontugne, and J. Rancher, Source terms and source strengths of the carbonaceous aerosol in the tropics, *J. Atmos. Chem.*, **3**, 469–489, 1985.
- Cachier, H., J. Ducret, M. P. Brémond, V. Yoboué, J. P. Lacaux, A. Gaudichet, and J. Baudet, Biomass burning in a savanna region of the Ivory Coast, in *Global Biomass Burning: Atmospheric, Climatic and Biospheric Implications*, edited by J. S. Levine, pp. 174–180, MIT Press, Cambridge, Mass., 1991.
- Cachier, H., C. Liousse, P. Buat-Ménard, and A. Gaudichet, Particulate content of savanna fire emissions, *J. Atmos. Chem.*, **22**, 123–148, 1995.
- Crozat, G., Sur l'émission d'un aérosol riche en potassium par la forêt équatoriale, *Tellus*, **31**, 52–57, 1979.
- Crutzen, P., and M. O. Andreae, Biomass burning in the tropics: Impact on atmospheric chemistry and biogeochemical cycles, *Science*, **250**, 1669–1678, 1990.
- Crutzen, P. J., and J. G. Goldammer (Eds.), *Fire in the Environment: the Ecological, Atmospheric and Climatic Importance of Vegetation Fires*, John Wiley, New York, 1993.
- Delmas, R., and J. Servant, The origins of sulfur compounds in the atmosphere of a zone of high productivity (Gulf of Guinea), *J. Geophys. Res.*, **87**, 11,019–11,026, 1982.
- Delmas, R., and J. Servant, Atmospheric balance of sulfur above an equatorial forest, *Tellus, Ser. B*, **35**, 110–120, 1983.

- Dinh, P. V., J. P. Lacaux, and R. Serpouly. Cloud-active particles from African savanna combustion experiments. *Atmos. Res.*, **31**, 41–58, 1994.
- Echalar, F., A. Gaudichet, H. Cachier, and P. Artaxo. Aerosol emissions by tropical forest and savanna biomass burning: Characteristic trace elements and fluxes. *Geophys. Res. Lett.*, **22**, 3039–3042, 1995.
- Fearnside, P. M., Greenhouse gas contributions from deforestation in Brazilian Amazonia, in *Global Biomass Burning: Atmospheric, Climatic and Biospheric Implications*, edited by J. S. Levine, pp. 92–105, MIT Press, Cambridge, Mass., 1991.
- Fernandes, E., *Mercúrio Atmosférico na Amazônia e Estudo de Caso em Alta Floresta*, (in Portuguese), M.S. thesis, Inst. of Phys., Univ. of São Paulo, São Paulo, Brazil, 1997.
- Ferry, J. F., and H. S. Ward, *Fundamentals of Plant Physiology*, Macmillan, Indianapolis, Indiana, 1959.
- Garstang, M., et al., Trace gas exchanges and convective transports over the Amazonian rain forest. *J. Geophys. Res.*, **93**, 1528–1550, 1988.
- Gash, J. H. C., C. A. Nobre, J. M. Hoberts, and R. L. Victoria (Eds.), *Amazon Deforestation and Climate*, John Wiley, New York, 1996.
- Gaudichet, A., F. Echalar, B. Chatenet, J. P. Quisefit, G. Malingre, H. Cachier, P. Buat-Ménard, P. Artaxo, and W. Maenhaut, Trace elements in tropical African savanna biomass burning aerosols. *J. Atmos. Chem.*, **22**, 19–39, 1995.
- Gerab, F., *Técnicas Analíticas Nucleares Aplicadas à Medida em Larga Escala de Aerossóis Atmosféricos na Região Amazônica*, (in Portuguese), Ph.D. thesis, Inst. of Phys., Univ. of São Paulo, São Paulo, Brazil, 1996.
- Gerab, F., P. Artaxo, E. Swietlicki, and J. Pallon, Scanning proton microprobe applied to analysis of individual aerosol particles from Amazon Basin. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, in press, 1998.
- Gordon, G. E., Receptor models. *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 1132–1142, 1988.
- Hacon, S., P. Artaxo, F. Gerab, M. A. Yamasoe, R. C. Campos, L. F. Conti, and L. D. Lacerda, Atmospheric mercury and trace elements in the region of Alta Floresta in the Amazon Basin. *Water Air Soil Pollut.*, **80**, 273–283, 1995.
- Harman, H., *Modern Factor Analysis*, Univ. of Chicago Press, Chicago, Ill., 1976.
- Harriss, R. C., et al., The Amazon Boundary Layer Experiment: Wet season 1987. *J. Geophys. Res.*, **95**, 16,721–16,736, 1990.
- Havráněk, V., W. Maenhaut, G. Ducastel, and J. E. Hanssen, Mass size distributions for atmospheric trace elements at the Zeppelin background station in Ny Ålesund, Spitsbergen. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, **109/110**, 465–470, 1996.
- Henry, R. C., Multivariate receptor models, in *Receptor Modeling for Air Quality Management*, edited by P. K. Hopke, pp. 117–147, Elsevier, New York, 1991.
- Hillamo, R. E., V.-M. Kerminen, W. Maenhaut, J.-L. Jaffrezo, S. Balachandran, and C. I. Davidson, Size distributions of atmospheric trace elements at Dye 3, Greenland, I, Distribution characteristics and dry deposition velocities. *Atmos. Environ.*, **27A**, 2787–2802, 1993.
- Hobbs, P. V., J. S. Reid, R. A. Kotchenruther, R. J. Ferek, and R. Weiss, Direct radiative forcing by smoke from biomass burning. *Science*, **275**, 1776–1778, 1997.
- Holben, B. N., Y. J. Kaufman, D. Tanré, and D. Ward, Optical properties of aerosol from biomass burning in the tropics: BASE-A, in *Global Biomass Burning*, edited by J. S. Levine, pp. 403–411, MIT Press, Cambridge, Mass., 1991.
- Holben, B. N., T. F. Eck, A. Pereira, and I. Slutsker, Effect of dry season biomass burning on Amazon Basin aerosol concentrations and optical properties, 1992–1994. *J. Geophys. Res.*, **101**, 19,455–19,464, 1996a.
- Holben, B. N., A. Setzer, T. F. Eck, A. Pereira, and I. Slutsker, Effect of dry-season biomass burning on Amazon Basin aerosol concentrations and optical properties, 1992–1994. *J. Geophys. Res.*, **101**, 19,465–19,481, 1996b.
- Holben, B. N., et al., Automatic sun and sky scanning radiometer system for network aerosol monitoring. *Remote Sens. Environ.*, in press, 1996c.
- Hopke, P. K., Y. Xie, T. Raunemaa, S. Biegalski, S. Landsberger, W. Maenhaut, P. Artaxo, and D. Cohen, Characterization of the Gent stacked filter unit PM₁₀ sampler. *Aerosol Sci. Technol.*, **27**, 726–735, 1997.
- Ito, K., T. J. Kneip, and P. J. Lioy, The effects of number of samples and random errors on the factor analysis/multiple regression (FA/MR) receptor modelling technique. *Atmos. Environ.*, **20**, 1433–1440, 1986.
- Johansson, S. A. E., J. L. Campbell, and K. G. Malmqvist (Eds.), *Particle-Induced X-Ray Emission (PIXE) Spectrometry*, John Wiley, New York, 1995.
- John, W., S. Hering, G. Reischel, and G. Sasaki, Characteristics of Nuclepore filters with large pore size, II, Filtration properties. *Atmos. Environ.*, **17**, 373–382, 1983.
- Kaufman, Y. J., and R. S. Fraser, Confirmation of the smoke particles effects on clouds and climate. *Science*, in press, 1997.
- Kaufman, Y. J., and D. Tanré, Variations in cloud supersaturation and the aerosol indirect effect on climate. *Nature*, **369**, 45–48, 1994.
- Kaufman, Y. J., C. J. Tucker, and I. Fung, Remote sensing of biomass burning in the tropics. *J. Geophys. Res.*, **95**, 9927–9939, 1990.
- Kaufman, Y. J., et al., Smoke, Clouds, and Radiation–Brazil (SCAR-B) experiment. *J. Geophys. Res.*, this issue.
- Lawson, D. R., and J. W. Winchester, Atmospheric sulfur aerosol concentrations and characteristics from the South American continent. *Science*, **205**, 1267–1269, 1979.
- Leslie, A. C. D., Aerosol emissions from forest and grassland burnings in the southern Amazon Basin and central Brazil. *Nucl. Instrum. Methods*, **181**, 345–351, 1981.
- Liousse, C., J. E. Penner, J. J. Walton, H. Eddleman, C. Chuang, and H. Cachier, Modeling biomass burning aerosols, in *Biomass Burning and Global Change*, edited by J. S. Levine, pp. 492–508, MIT Press, Cambridge, Mass., 1996.
- Lobert, J. M., and J. Warnatz, Emissions from the combustion process in vegetation, in *Fire in the Environment: The Ecological, Atmospheric, and Climatic Importance of Vegetation Fires*, edited by P. J. Crutzen and J. G. Goldammer, pp. 15–37, John Wiley, New York, 1993.
- Lodge, J. P., P. A. Machado, J. B. Pate, D. C. Sheesley, and A. F. Wartburg, Atmospheric trace chemistry in the American humid tropics. *Tellus*, **26**, 250–259, 1974.
- Maenhaut, W., G. Koppen, and P. Artaxo, Long term atmospheric aerosol study in Cuiabá, Brazil: Multielemental composition, sources, and impacts of biomass burning, in *Biomass Burning and Global Change*, edited by Joel Levine, pp. 637–652, MIT Press, Cambridge, Mass., 1996a.
- Maenhaut, W., I. Salma, J. Cafmeyer, H. J. Annegarn, and M. O. Andreae, Regional atmospheric aerosol composition and sources in the eastern Transvaal, South Africa, and impact of biomass burning. *J. Geophys. Res.*, **101**, 23,631–23,650, 1996b.
- Maki, L. R., and K. J. Willoughby, Bacteria as biogenic source of freezing nuclei. *J. Appl. Meteorol.*, **17**, 1049–1053, 1978.
- Marengo, A., and J. C. Delauney, Experimental evidence of natural sources of CO from measurements in the troposphere. *J. Geophys. Res.*, **85**, 5599–5613, 1980.
- Nemeruyk, G. E., Migration of salts into the atmosphere during transpiration. *Sov. Plant Physiol.*, **17**, 560–566, 1970.
- Orsini, C., P. Artaxo, and M. Tabacnicks, Preliminary data on atmospheric aerosols of the Amazon Basin. *Atmos. Environ.*, **16**, 2177–2181, 1982.
- Parker, R. D., G. H. Buzzard, T. G. Dzubay, and J. P. Bell, A two stage respirable aerosol sampler using Nuclepore filters in series. *Atmos. Environ.*, **11**, 617–621, 1977.
- Reid, J. S., P. V. Hobbs, C. Liousse, J. V. Martins, R. E. Weiss, and T. F. Eck, Comparisons of techniques for measuring shortwave absorption and the black carbon content of aerosols from biomass burning in Brazil. *J. Geophys. Res.*, this issue (a).
- Reid, J. S., P. V. Hobbs, R. J. Ferek, D. R. Blake, J. V. Martins, M. R. Dunlap, and C. Liousse, Physical, chemical, and optical properties of regional hazes dominated by smoke in Brazil. *J. Geophys. Res.*, this issue (b).
- Rogers, C. F., J. G. Hudson, B. Zielinska, R. L. Tanner, J. Hallet, and J. G. Watson, Cloud condensation nuclei from biomass burning, in *Global Biomass Burning: Atmospheric, Climatic and Biospheric Implications*, edited by J. S. Levine, pp. 431–440, MIT Press, Cambridge, Mass., 1991.
- Salati, E., and P. B. Vose, Amazon Basin: A system in equilibrium. *Science*, **225**, 129–138, 1984.
- Saxena, P., L. M. Hildemann, P. McMurry, and J. Seinfeld, Organics alter hygroscopic behavior of atmospheric particles. *J. Geophys. Res.*, **100**, 18,755–18,770, 1995.

- Schnell, R. C., Kenyan leaf litter: A source of ice nuclei, *Tellus*, 34, 92-95, 1982.
- Thurston, G. D., and J. D. Spengler, A quantitative assesment of source contributions to inhalable particulate matter pollution in metropolitan Boston, *Atmos. Environ.*, 19, 9-25, 1985.
- Vitousek, P. M., and R. L. Sanford, Nutrient cycling in moist tropical forest, *Annu. Rev. Ecol. Syst.*, 17, 137-167, 1986.
- Ward, D. E., A. W. Setzer, Y. J. Kaufman, and R. A. Rasmussen, Characteristics of smoke emissions from biomass fires of the Amazon region—BASE-A experiment, in *Global Biomass Burning: Atmospheric, Climatic and Biospheric Implications*, edited by J. S. Levine, pp. 394-402, MIT Press, Cambridge, Mass., 1991.
- Ward, D. E., R. Susott, J. Kauffman, R. Babbitt, B. N. Holben, Y. J. Kaufman, A. Setzer, R. Rasmussen, D. Cumming, and B. Dias, Emissions and burning characteristics of biomass fires for cerrado and tropical forest regions of Brazil—BASE-B experiment, *J. Geophys. Res.*, 97, 14,601-14,619, 1992.
- Yamasoe, M. A., *Estudo da composição elementar e iônica de aerossóis emitidos em queimadas na Amazônia*, (in Portuguese), M.S. thesis, Inst. of Phys., Univ. of Sao Paulo, Brazil, 1994.
- P. Artaxo (corresponding author), F. Echalar, F. Gerab, J. V. Martins, and M. Yamasoe, Instituto de Física, Universidade de São Paulo, Caixa Postal 66318, CEP 05315-970, São Paulo, Brazil. (e-mail: artaxo@if.usp.br.)
- W. Maenhaut, Institute for Nuclear Sciences, University of Gent, Proeftuinstraat 86, B-9000 Gent, Belgium. (e-mail: maenhaut@inwchem.rug.ac.be.)
- B. Holben, NASA Goddard Space Flight Center, Greenbelt, MD 20771. (e-mail: brent@kratmos.gsfc.nasa.gov.)

(Received November 10, 1997; revised May 7, 1998; accepted May 13, 1998.)

Apêndice D - Artigo publicado:

Large-scale aerosol source apportionment in
Amazonia

Por: Artaxo, P., Fernandes, E.T., Martins, J.V., Yamasoe, M.A., Hobbs, P.V., Maenhaut, W., Longo, K.M. e Castanho, A. *Journal of Geophysical Research* **103 D24**, 31837-31847, 1998.

Large-scale aerosol source apportionment in Amazonia

Paulo Artaxo,¹ Eduardo T. Fernandes,¹ José V. Martins,¹ Márcia A. Yamasoe,¹ Peter V. Hobbs,² Willy Maenhaut,³ Karla M. Longo,¹ and Andrea Castanho¹

Abstract. Aerosol particles were collected aboard two Brazilian Bandeirante EMB 110 planes, and the University of Washington Convair C-131A aircraft during the Smoke, Clouds, and Radiation–Brazil (SCAR-B) field project in the Amazon Basin in August and September 1995. Aerosols were collected on Nuclepore and Teflon filters. Aerosol size distribution was measured with a MOUDI cascade impactor. Sampling was performed mostly over areas heavily influenced by biomass burning smoke. Particle-induced X ray emission (PIXE) was used to measure concentrations of up to 20 elements (Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, Zr, and Pb). Black carbon (BC) and gravimetric mass analysis were also performed. Instrumental neutron activation analysis (INAA) determined the concentrations of about 15 elements on the Teflon filters. Electron probe X ray microanalysis (EPMA) was used to analyze individual aerosol particles. The average aerosol mass concentration was $105 \mu\text{g m}^{-3}$, with a maximum of $297 \mu\text{g m}^{-3}$. Black carbon (BC) averaged $5.49 \mu\text{g m}^{-3}$, or 1–7% of the aerosol mass load. Five aerosol components were revealed by absolute principal factor analysis: (1) a biomass burning component (responsible for 54% of the aerosol mass and associated with BC, K, Cl, Zn, I, S, Br, Rb, aerosol mass concentration, and other elements); (2) a soil dust aerosol component (15.6% of the aerosol mass); (3) a natural biogenic component (18.7% of the aerosol mass and associated with P, K, S, Ca, Sr, Mg, Mn, Cu and Zn); (4) a second soil dust (5.7% of the aerosol mass and enriched in Si, Ti, and Fe); and (5) a NaCl aerosol component (5.9% of the aerosol mass with Na, Cl, Br, and iodine). Electron microscopy analysis of individual aerosol particles confirmed these five aerosol types. Organic material dominated the aerosol mass and the number concentration of airborne particles. Aerosol size distributions show that the fine mode accounts for 78% of the aerosol mass, centered at $0.33 \mu\text{m}$ aerodynamic diameter. The coarse mode accounts for 22% of the mass, centered at about $3.2 \mu\text{m}$. Black carbon size distributions show a consistent picture, with a mass median diameter centered at about $0.175\text{--}0.33 \mu\text{m}$ aerodynamic diameter. This study suggests that for modeling the optical properties of aerosol in the Amazon Basin, it is essential to use a model that includes the optical and physical properties of at least two aerosol components other than the biomass burning aerosol, namely, natural biogenic aerosol and soil dust.

1. Introduction

Rapid deforestation in tropical regions has the potential to change atmospheric composition, as well as climate, over a large portion of the equatorial region [Crutzen and Andreae, 1990; Crutzen and Goldammer, 1993; Gash et al., 1996]. More than 80% of the worldwide emissions from biomass burning originate in the tropics. The high rate of tropical biomass burning in the last decade is mainly a result of burning of savanna in Africa and deforestation in the Amazon Basin [Setzer and Pereira, 1991]. Estimates of total biomass consumed on a global basis range from 2 to 10 Pg (1 petagram = 10^{15} g) per year [Crutzen and Andreae, 1990]. In terms of total particulate matter (TPM), emissions are around 104 Tg (1 tera-

gram = 10^{12} g) per year [Levine, 1990]. For particulate matter in the fine mode (FPM, $d_p < 2.0 \mu\text{m}$), emissions are estimated as 49 Tg yr^{-1} , which accounts for about 7% of the global emissions of fine-mode aerosol. For elemental carbon, the emission of 19 Tg yr^{-1} could account for a high fraction (86%) of the total anthropogenic emissions [Levine, 1990]. These emissions could have regionally significant direct radiative forcing [Hobbs et al., 1997; Holben et al., 1996].

The emissions of gases during biomass burning affect the global concentrations of many gases, including CO, CO₂, CH₄, CH₃Cl, N₂O, COS [Crutzen et al., 1979]. Much less studied are the effects of aerosol emissions. The composition and size distribution of aerosol particles were measured in smoke from forest fires in Rondonia, Brazil where large emissions of potassium, sulfur, silicon, zinc, and organic matter were reported [Artaxo et al., 1993a]. Elemental carbon associated with potassium was identified as a tracer for biomass burning plumes in remote oceanic areas [Andreae, 1983]. The fluxes of trace elements emitted by biomass burning can be significant on a global scale [Echalar et al., 1995]. Many aerosol particles emitted in tropical biomass burning are cloud condensation nuclei (CCN) and can therefore affect the concentrations and sizes of cloud droplets [Hobbs and Radke, 1969; Rogers et al., 1992;

¹Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brazil.

²Department of Atmospheric Sciences, University of Washington, Seattle.

³Institute for Nuclear Sciences, University of Ghent, Ghent, Belgium.

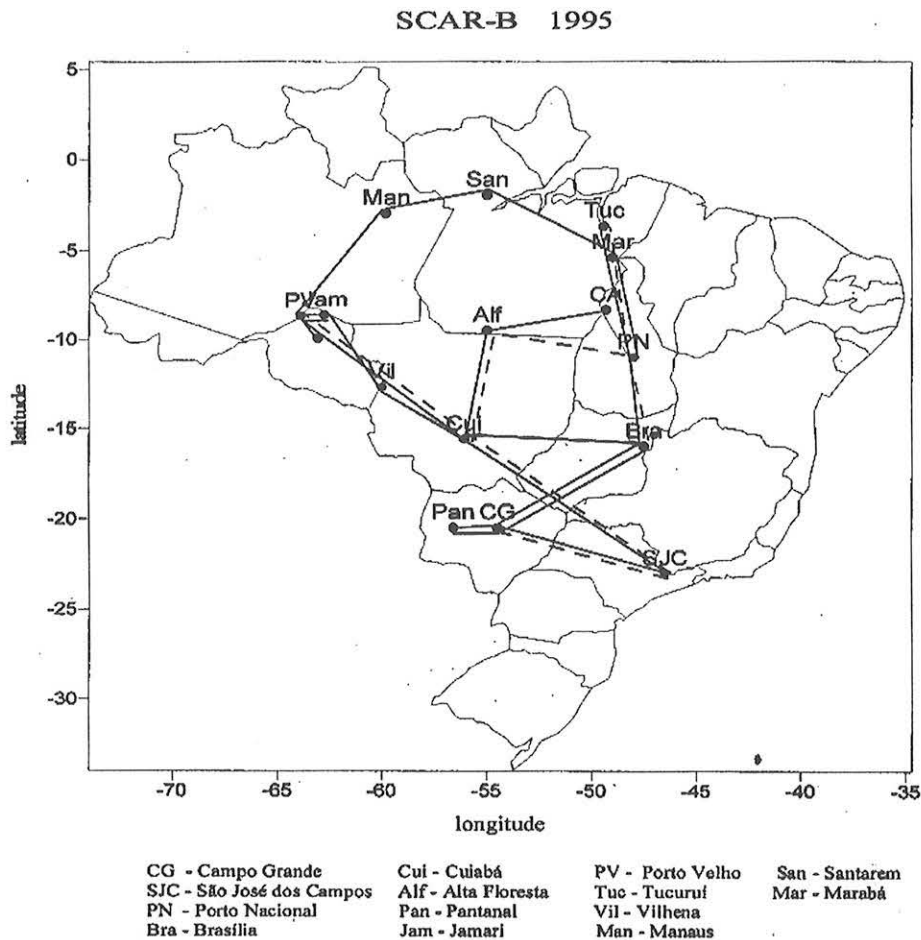


Figure 1. Map of the sampled areas with aircraft flight tracks. Also shown are reference locations codes.

Kaufman and Fraser, 1997]. Therefore the potential exists for changes in precipitation patterns and indirect radiative forcing due to emissions from biomass burning [Kaufman and Tanré, 1994; Kaufman et al., this issue].

Forest vegetation is the principal global source of atmospheric organic particles [Cachier et al., 1985], and in a tropical forest, natural vegetation plays a major role in airborne particle concentrations [Andreae and Crutzen, 1997]. Only a few studies of biogenic aerosols from vegetation in tropical rain forests have been undertaken [Artaxo and Orsini, 1986; Artaxo and Maenhaut, 1990; Artaxo et al., 1988, 1990, 1993b, 1994; Maenhaut et al., 1996a, b]. The natural biogenic aerosols consist of many different types of particles, including pollen, spores, bacteria, algae, protozoa, fungi, fragments of leaves, excrement, and fragments of insects. In addition, a significant fraction of the aerosol is comprised of secondary aerosol, formed by gas-to-particle conversion of organic and sulfur-related biogenic gases. These biogenic particles can be submicrometer in size. Bacteria in forested areas were found in the size range of 0.5 to 2.5 μm [Jaenicke and Mathias-Maser, 1992]. Biological activity of microorganisms on leaf surfaces and forest litter results in airborne particles. Windblown pollens certainly contribute to coarse particles in forested areas. Particulate material containing Zn, Pb, and Cu are produced by higher plants [Beauford et al., 1975, 1977]. The biogenically related elements (e.g., K, P, S, Zn, and Rb) are essential to superior plants. They are present in the fluids circulating in the plant and are released from the leaves to the atmosphere [Nemeruyk, 1970].

The objectives of the present study were to measure aerosol

composition and size distributions over a large area of the Amazon Basin during the biomass burning season and to carry out a quantitative source apportionment study. The use of aircraft for collecting air samples, and the employment of several analytical techniques such as PIXE, INAA, and electron probe X ray microanalysis, allowed a comprehensive study of aerosol characteristics on the large scale in the Amazon Basin.

2. Aerosol Collection and Chemical Analysis

Aerosol particles were collected from three aircraft in various locations in Brazil from August 17 to September 20, 1995, as part of SCAR-B. The flights covered most of the regions of Brazil affected by biomass burning. Two Brazilian Bandeirante EMB 110 aircraft, and the University of Washington Convair C-131A, were used. The Bandeirante is a twin-engine turbo-prop instrumented aircraft that can fly up to 4–5 km altitude and has a range of about 500 km. Most of the samples were collected aboard the INPE Bandeirante aircraft, but some samples were collected on the FUNCEME (Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos) Bandeirante aircraft. Isokinetic inlets were installed in ports on both aircraft and were used to collect aerosol particles on Nuclepore and Teflon filters. On the University of Washington's C131A aircraft, aerosol samples were collected continuously from an isokinetic inlet and also from a grab-bag system for aerosols from individual smoke plumes. Typical sampling flow was 10 L min^{-1} for the Nuclepore filter and 18 L min^{-1} for the Teflon samples. The flow rate was measured with precision mass flowmeters. A multi-orifice uniform deposit impactor (MOUDI)

on the C-131A was used to collect size-segregated aerosol samples. The eight-stages of the MOUDI cascade impactor have d_{50} size cuts at 18, 3.2, 1.8, 1.0, 0.56, 0.33, 0.175, and 0.093 μm equivalent aerodynamic diameter. A Teflon after-filter collected all particles smaller than 0.093 μm . The MOUDI has a flow rate of 28 L min^{-1} . The data on the first stage of the MOUDI cascade impactor should be viewed with caution because of possible aircraft nonisokinetic sampling for such large particles. Figure 1 shows the flight tracks that covered most of the areas where biomass burning is a significant source of aerosols during the dry season in the Amazon Basin.

Elemental concentrations on the Nuclepore filters were measured with the particle-induced X ray emission (PIXE) [Johansson and Campbell, 1988] method. It was possible to determine the concentrations of up to 20 elements (Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, Zr, and Pb). A dedicated 5SDH tandem Pelletron accelerator facility, LAMFI (Laboratório de Análise de Materiais por Feixes Iônicos), from the University of São Paulo was used for the PIXE analysis [Artaxo and Orsini, 1987]. Detection limits are typically 5 ng m^{-3} for elements in the range $13 < Z < 22$ and 0.4 ng m^{-3} for elements with $Z > 23$. The precision of the elemental concentration measurements is typically less than 10%, with 20% for elements with concentration near the detection limit. The aerosol mass concentration was obtained through gravimetric analysis of the Nuclepore and Teflon filters. The filters were weighed before and after sampling in an electronic microbalance with 1 μg sensitivity. Before weighing, the filters were equilibrated for at least 24 hours at 50% relative humidity and 20°C temperature. Electrostatic charges are neutralized by means of ^{210}Po radioactive sources. Detection limit for the aerosol mass concentration is about 0.3 $\mu\text{g m}^{-3}$. Precision is estimated at close to 15%. Black carbon (BC) concentration was measured using a reflectance technique photometer [Andreae, 1983]. A complete description of the method and comparison with other techniques for black carbon determination can be found in the work of Martins *et al.* [this issue]. The INAA analysis procedure is described in detail by Maenhaut *et al.* [1979]. A total of 66 pairs of Nuclepore and Teflon aerosol samples were collected on the three aircraft; and 43 of these were analyzed by PIXE and INAA. Each aerosol sample was collected for a period of 3–4 hours, representing averages of atmospheric concentrations over large areas (100–800 km flight paths).

Individual particle analysis was performed using electron probe X ray microanalysis (EPMA) [Van Grieken *et al.*, 1988, 1991]. The Nuclepore filter loaded with aerosol particles was coated with a thin carbon film and analyzed in a JEOL JSM-T331A scanning electron microscope. The elemental composition was analyzed in a Tracor Noram system, using ZAF correction. A total of 120 particles were analyzed. Cluster analysis of the individual particle data was performed using the IDAS software package [Van Grieken *et al.*, 1988].

3. Absolute Principal Factor Analysis

To separate the different aerosol components, the absolute principal factor analysis (APFA) was used [Thurston and Spengler, 1985; Hopke, 1985]. APFA can provide a quantitative elemental source profile, instead of just a qualitative factor loading matrix as in traditional factor analysis. The absolute elemental source profiles help in the identification of the factors and can be used to quantitatively compare the factor

composition with assumed aerosol sources. The APFA provides the elemental mass contribution of each identified component by calculating the absolute principal factor scores (APFS) for each sample [Artaxo *et al.*, 1988, 1990]. The elemental concentrations are subsequently regressed on the APFS to obtain the contribution of each element for each component. The source profiles thus obtained can be compared with values from the literature to gain information on enrichment and atmospheric chemistry processes [Hopke, 1985]. The measured aerosol mass concentration can be regressed on the APFS to obtain the aerosol total mass source apportionment.

4. Results and Discussions

The aerosol samples represent collection times of 3–4 hours each, and they average atmospheric concentrations over large areas. They do not represent concentrations in individual smoke plumes. Table 1 shows the average, standard deviation, minimum and maximum concentrations of various elements measured in SCAR-B. The sum of the trace elements accounts for 11 to 21% of the aerosol mass. The remaining mass must be organic material, black carbon, water, and other components. The average ratio of black carbon to aerosol mass is 5%, increasing to 8% in areas heavily affected by biomass burning.

For some elements, a wide range of concentrations was observed. Sulphur was observed in concentrations of 59 ng m^{-3}

Table 1. Average, Standard Deviation, Minimum, and Maximum Values of Aerosol Trace Element Concentrations in Airborne Samples During SCAR-B.

Element	Mean, ng m^{-3}	Standard Deviation	N^*	Minimum, ng m^{-3}	Maximum, ng m^{-3}
Na	95.4	59.9	43	30.0	270
Mg	659	385	43	196	2356
Al	2292	1808	43	350	7297
Si	3126	2104	43	713	8673
P	140	136	43	3.50	559
S	1198	900	43	59.0	4333
Cl	222	229	43	27.6	1291
K	1581	1076	43	137.3	5581
Ca	1251	1134	43	36.2	5722
Ti	121	123	43	9.29	533
V	3.67	3.43	43	0.54	14.2
Cr	5.14	1.86	18	2.29	8.16
Mn	67.7	64.4	43	10.8	322
Fe	1132	985	43	76.9	4327
Cu	2.90	1.71	43	0.64	8.77
Zn	10.7	6.3	43	1.92	27.7
Rb	8.82	5.32	43	1.55	25.9
Sr	16.4	14.2	43	1.44	59.5
Br	13.1	8.7	43	2.40	36.9
I	3.83	2.11	43	0.64	9.18
Ga	0.49	0.34	43	0.01	1.46
La	0.78	0.61	43	0.19	2.97
Sm	0.11	0.092	43	0.003	0.42
Th	0.36	0.23	43	0.045	1.17
Sc	0.36	0.35	43	0.041	1.47
As	0.21	0.16	31	0.041	0.85
Sb	0.12	0.06	27	0.025	0.27
Zr	6.10	3.69	24	2.08	15.7
Mass†	107	61	43	8.05	297
BC†	5.49	3.92	43	0.23	17.5

* N is the number of samples where the element was observed above its detection limit.

†Aerosol mass and black carbon (BC) are expressed in $\mu\text{g m}^{-3}$.

Aerosol Mass Concentration - SCAR-B

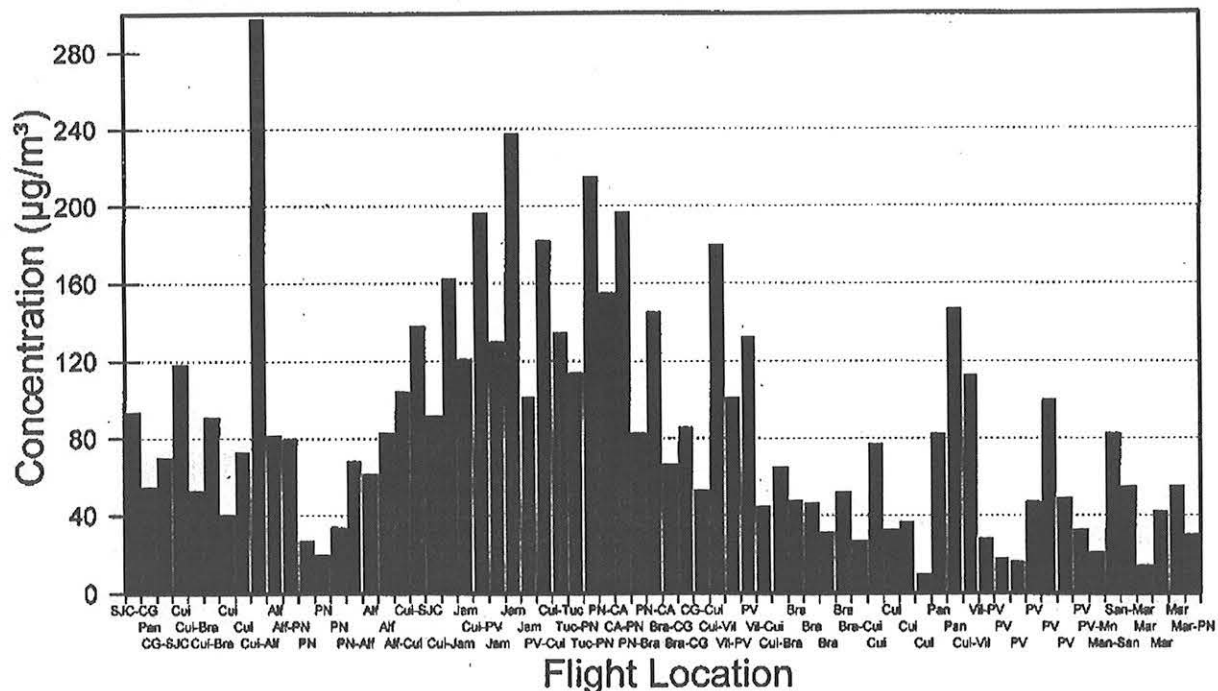


Figure 2. Aerosol mass concentrations observed in each location at the SCAR-B experiment. Maximum concentrations were observed in Rondonia and Alta Floresta regions.

m^{-3} in areas not severely affected by biomass burning and 4330 ng m^{-3} in areas with heavy smoke. Average aerosol mass concentrations up to $297 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ were observed; in areas not heavily affected by biomass burning, the average aerosol mass concentration was about $10\text{--}20 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$. The latter range of values is compatible with aerosol mass concentrations measured in the wet season in Brazil, when no biomass burning occurs [Artaxo et al., 1994, 1997]. The elemental compositions

observed are compatible with ground-based measurements in Cuiabá during the dry season [Maenhaut et al., 1996a]. Very high black carbon concentrations up to $17.5 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ were observed; these values are consistent with the absorption measurements in SCAR-B [Martins et al., this issue; Reid et al., this issue].

Figure 2 shows the individual aerosol mass concentrations observed in SCAR-B. Higher concentrations were observed in

Black Carbon Concentration - SCAR-B

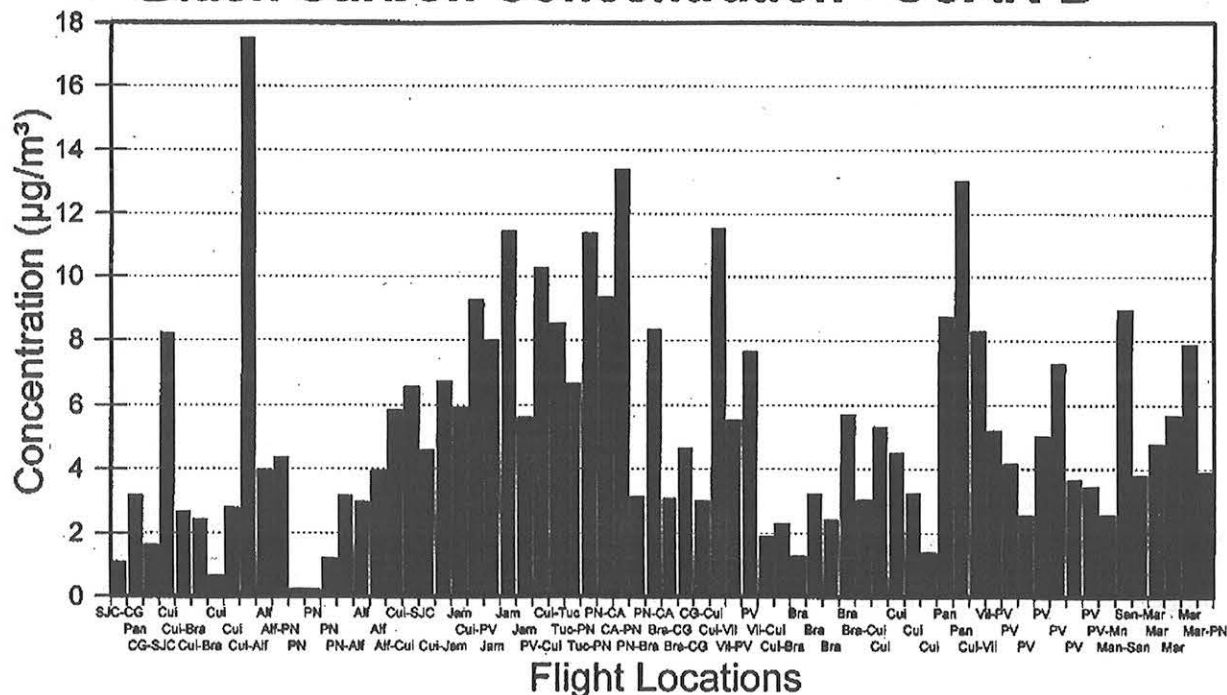


Figure 3. Black carbon concentration observed in each location at the SCAR-B experiment.

Table 2. VARIMAX-Rotated Factor Loading Matrix for Aircraft Aerosol Samples Collected in SCAR-B Experiment

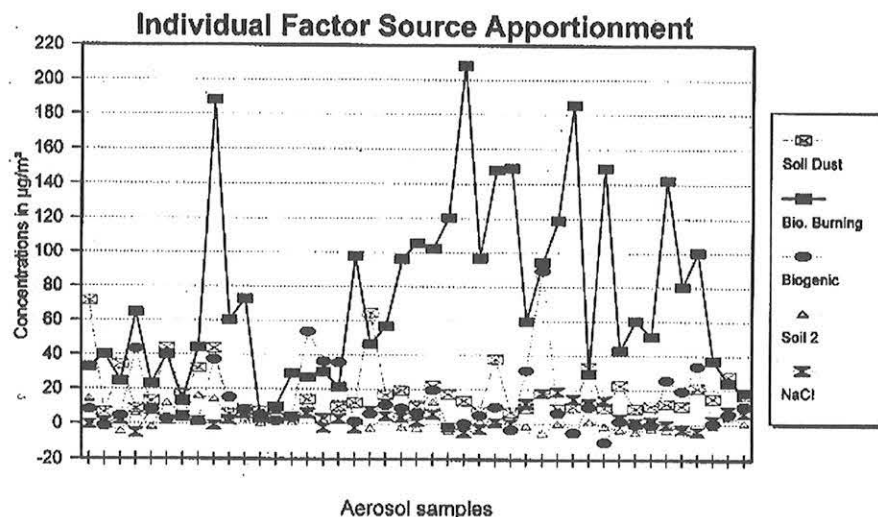
	Factor 1 Soil Dust	Factor 2 Biomass Burning	Factor 3 Natural Biogenic	Factor 4 Soil 2	Factor 5 NaCl	Communalities
Sm	0.97	-0.01	0.06	-0.02	0.09	0.95
Sc	0.97	-0.04	-0.03	0.13	-0.02	0.96
Al	0.96	0.07	0.00	0.20	-0.02	0.97
La	0.95	0.03	0.15	-0.09	0.08	0.94
Th	0.94	0.10	0.01	0.08	-0.11	0.91
V	0.92	-0.05	-0.01	0.13	-0.02	0.87
Ga	0.87	0.22	0.17	0.08	0.25	0.90
Ti	0.74	0.12	0.08	0.63	0.00	0.97
Fe	0.72	0.14	0.01	0.64	-0.02	0.96
BC	0.08	0.91	0.30	0.09	0.10	0.94
S	-0.03	0.90	0.28	0.19	0.01	0.93
I	-0.02	0.87	0.29	0.06	0.32	0.95
Mass	0.28	0.86	0.23	0.05	0.16	0.90
Zn	0.13	0.78	0.51	0.19	0.04	0.92
Br	-0.15	0.75	0.46	-0.09	0.31	0.90
K	-0.03	0.72	0.62	-0.04	0.16	0.93
Rb	0.21	0.67	0.39	0.45	-0.24	0.91
Ca	-0.03	0.30	0.91	0.05	0.02	0.92
Sr	-0.05	0.27	0.87	0.10	-0.16	0.87
P	0.02	0.35	0.86	0.21	-0.00	0.91
Mg	0.25	0.27	0.83	-0.11	0.24	0.89
Mn	0.14	0.35	0.82	0.16	0.13	0.86
Cl	0.01	0.50	0.66	0.01	0.42	0.86
Cu	0.26	0.39	0.59	0.47	-0.07	0.79
Si	0.38	0.31	0.48	0.61	0.25	0.91
Na	0.09	0.37	0.08	0.03	0.86	0.89
Var.	7.7	6.5	6.1	1.9	1.5	

the Rondonia and Alta Floresta areas, where intense deforestation is going on. Low values in Figure 2 of about $10\text{--}20\ \mu\text{g m}^{-3}$ are representative of regions with little impact of smoke, affected mostly by natural biogenic aerosol particles emitted by the forest.

The black carbon concentration for each airborne sample is shown in Figure 3. BC values varied from a low $0.20\ \mu\text{g m}^{-3}$ in areas not heavily affected by biomass burning to values up to $17\ \mu\text{g m}^{-3}$ in areas heavily affected by smoke. Robock [1988] has documented noticeable surface cooling with the presence of even lower levels of forest fire smoke. In general, BC represents 5–10% of the aerosol mass concentration, depending

on the impact of the different aerosol sources, and the age of the smoke [Martins *et al.*, this issue; Reid *et al.*, this issue].

The variability in the concentrations of trace elements, together with the mass and the BC concentrations, were used in a factor analysis model to study the relationship between the observed variables. Table 2 shows the VARIMAX-rotated factor loading matrix. Column 7 in Table 2 shows the communalities of the factor analysis that expresses the percentage of each element variability that was explained by the factor model. The last line in Table 2 gives the variance explained by each retained factor. The first factor has high loadings for Al, Sm, Sc, La, Th, V, Ga, Ti, and Fe and represents soil and dust aerosol particles. The second component is associated with the biomass burning aerosol, with high loadings for BC, S, I, Br, Zn, K, Rb, Cl, and aerosol mass, mainly representing the high organic aerosol component. The third component is loaded with Ca, Sr, P, Mg, K, Mn, Cl, Zn, and Cu. The low black carbon loading, and the presence of phosphorus, indicates that this component represents natural biogenic aerosol particles. Factor 4 is associated with Si, Fe, and Ti, representing a second component of soil dust particles. The last factor has associations with Na and Cl and somewhat with bromine and iodine, indicating that it could be associated with marine aerosol particles. As the Amazon Basin region is composed of several different types of soils, and the area covered by the flights was very large, it is not surprising to find two different soil dust components. Also, the second soil dust component could be associated with a combination of soil resuspension, together with forest litter and ash, causing the separation of soil dust in two different components. As for the NaCl aerosol component, intrusions of Atlantic marine air masses are common in the Amazon Basin. A marine aerosol component was already observed in the Amazon Basin, as described previously by Artaxo *et al.* [1988] and Talbot *et al.* [1990]. The meteorological conditions associated with this transport were characterized by Garstang *et al.* [1990] and by Greco *et al.* [1990]. However, taking in account that this component was also sometimes observed in Rondonia, at 3000 km from the Atlantic Ocean, it is not possible to rule out a local source for the NaCl. Reid *et al.* [this issue] also observed a similar NaCl component in aerosol samples collected at the C-131A aircraft at the SCAR-B experiment. The factor analysis results reported here

**Figure 4.** Absolute aerosol source apportionment for each component and each sample.

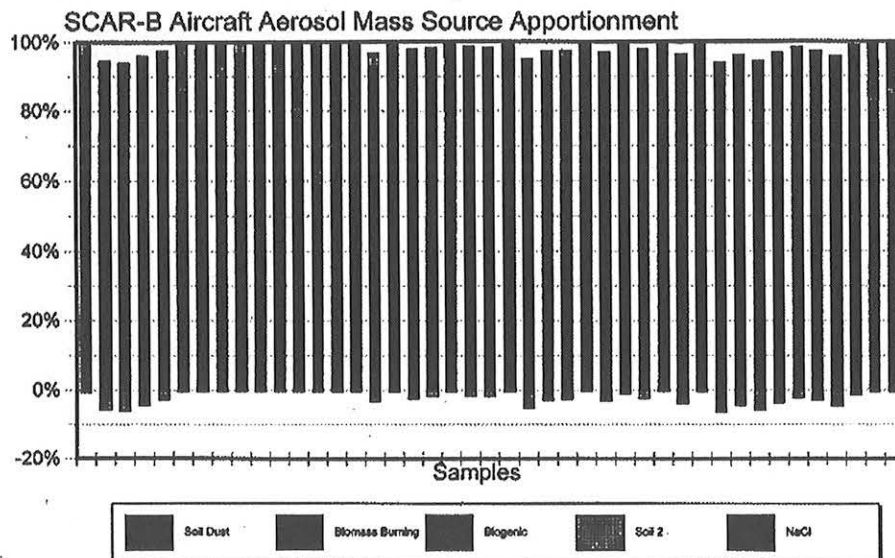


Figure 5. Aerosol source apportionment in terms of percentage of the observed aerosol mass for each sample and each component.

are similar to other ground-based aerosol source apportionment studies in the Amazon Basin [Artaxo *et al.*, 1995, 1997; Maenhaut *et al.*, 1996b, Echalar *et al.*, this issue]. Similar characteristic elements for biomass burning emissions have been associated with biomass burning aerosol in Africa [Lacaux *et al.*, 1993; Gaudichet *et al.*, 1995]. The five component model explains 91% of the data variance, and the first three components account for 78%. The communalities for all variables are, in general, larger than 90%, meaning that the five factors could explain satisfactorily the observed elemental concentrations.

It is surprising to observe a natural biogenic aerosol component in the dry season with such high aerosol loading from biomass burning. The aerosol mass concentration in the Amazon Basin during the wet season (with no biomass burning) range from 10 to 15 $\mu\text{g m}^{-3}$ for particles less than 10 μm [Echalar *et al.*, this issue]. This is a considerable aerosol mass concentration. In the fine mode ($d_p < 2 \mu\text{m}$) the aerosol mass concentration is a significant 2–5 $\mu\text{g m}^{-3}$. There are two main sources for these natural biogenic particles: primary biogenic aerosol particles, rich in organic matter plus P, K, S, Ca, Mn, Zn, Cl, and other elements, and the gas-to-particle conversion from biogenic VOCs. This aerosol component is part of the natural biosphere-atmosphere exchange and is a component of the vegetation metabolism (through the nutrient cycling). This natural component is present all the time in the Amazon, during the dry and wet season. However, in the dry season the aerosol mass concentration is dominated by biomass burning aerosol particles, although the natural biogenic component is always present. The nature and mechanism of emission for part of these particles is unknown.

The quantitative aerosol source apportionment for each observed component and each aerosol sample is shown in Figure 4. The results are indicated as mass concentrations (in $\mu\text{g m}^{-3}$) for each of the five components for each sample. The impacts of biomass burning, soil dust, and biogenic components are of the same order of magnitude for the first seven samples. From the middle of SCAR-B on, biomass burning dominated significantly the atmospheric aerosol loading. The masses associated with the NaCl aerosol and the soil 2 component were very

small during this period. The soil dust component was always present in significant amounts, of the order of 10–40 $\mu\text{g m}^{-3}$. August and September represents the peak of the dry season, with significant fraction of bare soil exposed in the cerrado areas of central Brazil.

The aerosol source apportionment in terms of percentage of the observed aerosol mass for each sample and each component can be observed in Figure 5. For some samples, the biomass burning aerosol accounted for 70–90% of the aerosol mass, but it is noteworthy that for most of the samples, there were significant amounts of soil dust and natural biogenic aerosol. The small negative values in the aerosol source apportionment are always below 7%. Given that the combined analytical uncertainty is around 10% for most of the elements, these small negative values are within the measurement standard deviation. Biogenic aerosol is the most important component for four of the samples, while soil dust is the most important component for five samples. This implies that in order to model the optical properties of aerosol in the Amazon Basin it is essential to include the optical and physical properties of natural biogenic aerosol and soil dust, in addition to

SCAR-B Aerosol Source Apportionment Total Aerosol Mass

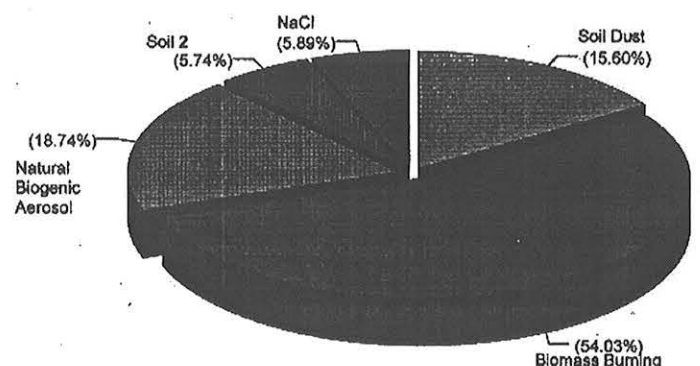


Figure 6. Total aerosol mass source apportionment for the SCAR-B aircraft aerosol samples in Brazil.

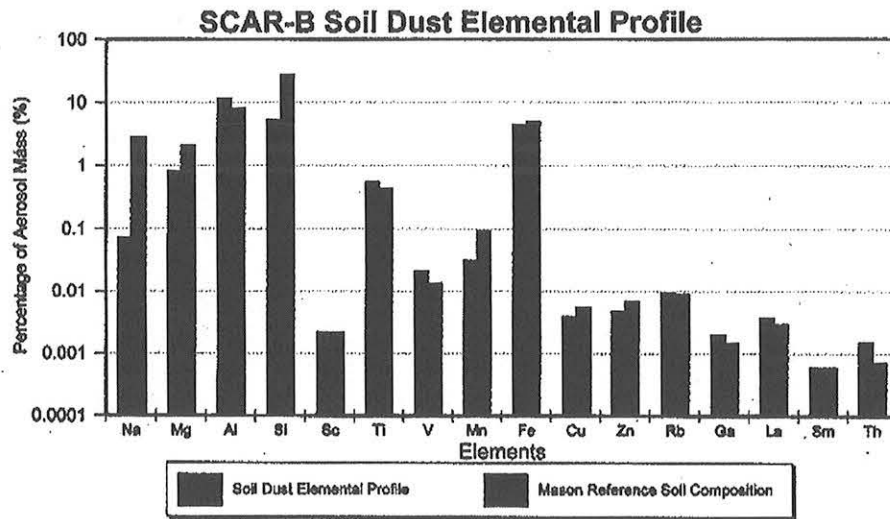


Figure 7. Elemental compositions of the soil dust component measured in SCAR-B. Also shown is the average crustal abundance given by *Mason* [1966].

biomass burning smoke. This is achieved by measuring the properties of regional hazes dominated by smoke from biomass burning.

Figure 6 shows the total aerosol mass source apportionment. For the SCAR-B aircraft samples, 54.0% of the aerosol mass was associated with biomass burning aerosol, 18.7% with natural biogenic aerosol, 15.6% with soil dust, 5.7% with a second soil dust component, and 5.9% with the NaCl aerosol. These values represent the average for all samples collected in SCAR-B.

Using the APFA technique, it is possible to derive absolute elemental profiles for each of the components. Figure 7 shows the elemental source profile for the soil dust component. A comparison with the average crustal abundance given by *Mason* [1966] is included. The elemental profile from the APFA procedure shows a very similar elemental pattern to that of average crustal material. The main discrepancies are for silicon and sodium. It is important to note, however, that there is a second soil dust component discriminated by the APFA model that has silicon as its main element. The elemental source

profile for the biomass burning component is shown in Figure 8. The observed elemental profile was compared with particles collected directly over fires in the cerrado and forest regions of Brazil [*Yamasoe*, 1995]. Potassium was measured in SCAR-B as 1.46% of the aerosol mass, while in direct emissions by *Yamasoe* [1995], it was observed at 1.38%. Black carbon was measured in SCAR-B at 6.3% of the aerosol mass, while in direct emissions, it was measured at 7.6%. Chlorine in SCAR-B was observed at much lower concentrations, due to the volatilization in the atmosphere after the emissions from the fires. Sulphur was observed at higher values than in the direct emissions, probably due to assimilation and incorporation of gaseous sulphur compounds in existing aerosol particles after the emissions. Zinc was observed in similar concentrations, and it was measured in SCAR-B a factor of 2 higher phosphorus concentrations than in the work of *Yamasoe* [1995]. The direct emission measurements by *Yamasoe* [1995] were performed at a few meters away from the fires, so freshly emitted aerosol particles were collected, while the aircraft measurements reported here represent a regional average of

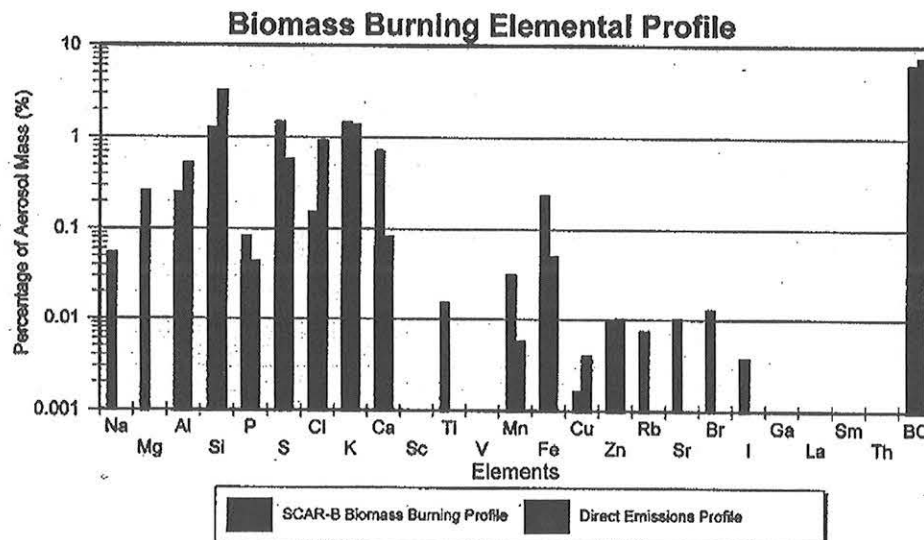


Figure 8. Elemental source profile for the biomass burning component measured in SCAR-B compared with measurements obtained directly over the fires in the forested and cerrado regions of Brazil [*Yamasoe*, 1995].

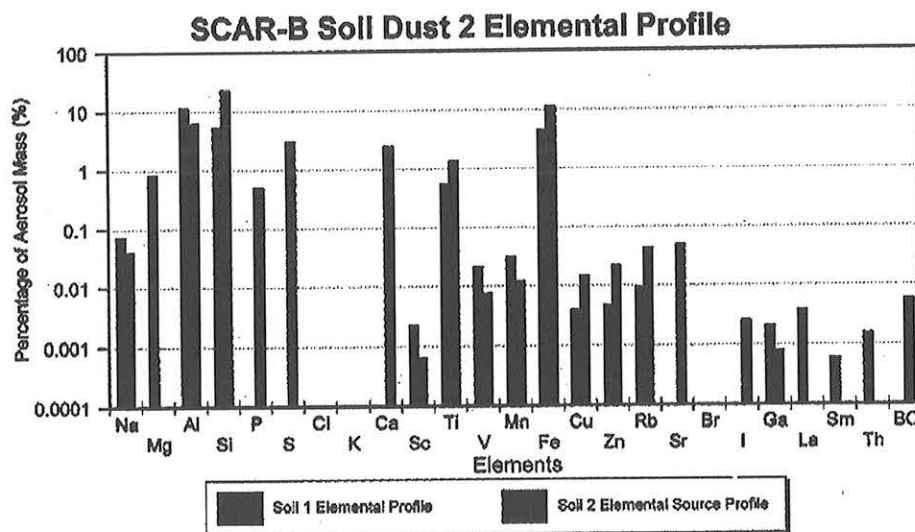


Figure 9. Comparison of the elemental profile for the two soil dust components in SCAR-B.

aged aerosol. Reid *et al.* [this issue] and Reid and Hobbs [this issue] discuss mechanisms for the very rapid evolution of young smoke particles, which can explain the differences in the elemental profiles shown in Figure 8.

Figure 9 compares the elemental profiles for the two soil dust components observed in this study. The second soil dust factor (soil 2) shows higher Si, Ti, and Fe concentrations, as well as the presence of calcium, which was absent in the first soil dust component. In addition, S and P are present in significant amounts, indicating the presence of some biological material in this component. In view of the presence of biogenically related elements, this aerosol component could represent resuspended forest litter. Enrichments of Zn, Rb, Sr, and iodine support this view. The high amount of BC in this component may be associated with resuspension of ash particles deposited on the soil, which may have a significant effect on light absorption. Also, strong atmospheric convection in burning areas could simultaneously loft both soil dust and biomass burning particles into the atmosphere.

The aerosol size distribution was measured with the MOUDI cascade impactor. A total of seven size distribution measurements were made on the C-131A aircraft. The aerosol mass distributions obtained are shown in Figure 10. The mass concentration indicated in the first MOUDI stage should be

viewed with caution because of possible nonisokinetic aircraft sampling for this size range. The peak of the size distribution is at $0.33 \mu\text{m}$ diameter for most of the samples. A small coarse mode component is centered at about $3.2 \mu\text{m}$ diameter. For these seven cascade impactor samples collected over different regions, the average fine mode mass ($d_p < 1 \mu\text{m}$) accounts for 78%, while the coarse mode mass ($d_p > 1 \mu\text{m}$) is 22% of the total mass. These fractions are characteristic of aerosols collected from aircraft in the regional hazes in the Amazon Basin [Pereira *et al.*, 1996]. Also, the average diameter observed is consistent with those of aged natural biogenic aerosol particles measured on the ground [Artaxo and Hanson, 1990].

With the aerosol samples collected with the rotating version of the MOUDI cascade impactor, it is possible to perform a reflectance measurement of the aerosol deposit and obtain black carbon concentrations [Andreae, 1983; Andreae *et al.*, 1984]. Figure 11 shows the black carbon aerosol size distribution for each of the collected MOUDI cascade impactors. The average aerodynamic diameter is between 0.175 and $0.33 \mu\text{m}$. Very little or no black carbon was observed above $1 \mu\text{m}$ diameter.

Some selected samples were subjected to individual particle analysis by EPMA. This analysis allows the study of particle morphology and composition. The EPMA was performed only on particles larger than $0.3 \mu\text{m}$ diameter, due to the resolution

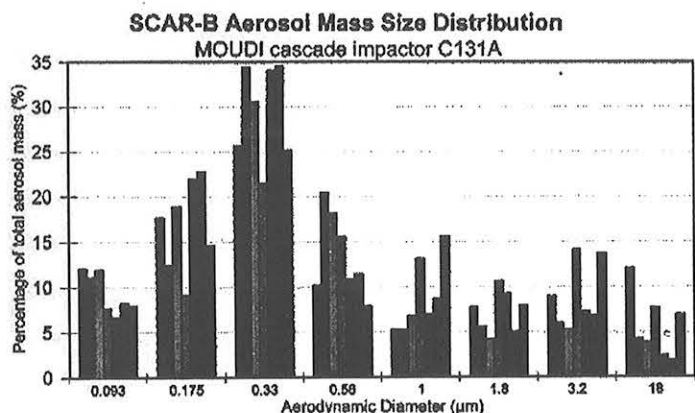


Figure 10. Aerosol mass size distribution for the seven MOUDI cascade impactor samples collected aboard the C-131A aircraft in SCAR-B.

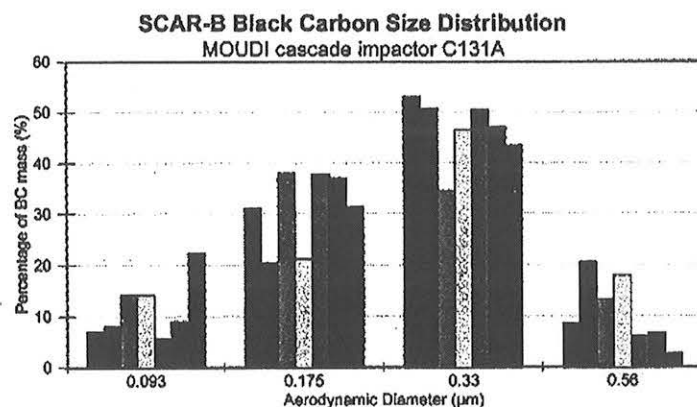


Figure 11. Black carbon size distribution for the seven MOUDI cascade impactor samples collected aboard the C-131A aircraft in SCAR-B.

SCAR-B Individual particle analysis

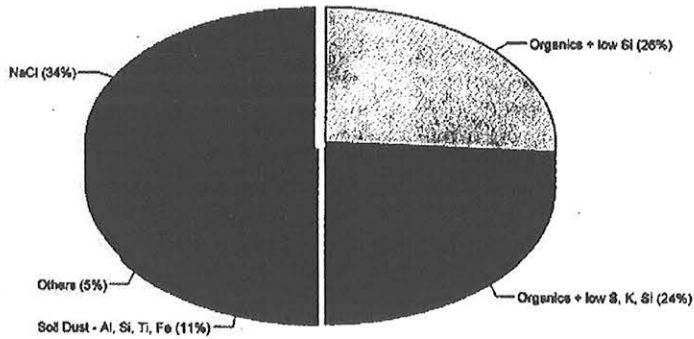


Figure 12. Individual particle analysis by electron probe X ray microanalysis of two aerosol samples collected aboard the C-131A in Jamari, Rondonia, at altitudes from 600 to 4000 m in SCAR-B.

of the instrument and the carbon coating of the particles, that is needed for X ray microanalysis. Figure 12 shows the cluster analysis of two aerosol samples collected near Jamari, Rondonia, at altitudes from 600 to 4000 m. Half of the measured particles were primarily organic, but with small amounts (of the order of 0.5 to 1% in mass) of silicon, sulphur, and potassium. This large organic group represents biomass burning and natural biogenic particles. The elements that could be used for

distinguishing between the two particle groups could not be observed within the detection limit of the EPMA analysis (about 0.5% in mass). These two subgroups of organic particles had average diameters of $1.3 \pm 1.0 \mu\text{m}$ and $0.9 \pm 0.6 \mu\text{m}$, respectively. The group of particles containing NaCl comprised 34% of the measured particles and corresponded to larger particles (average diameter $2.2 \pm 2.6 \mu\text{m}$). This is a surprisingly high abundance, taking into account that the measurements were made 3000 km from the Atlantic Ocean. Talbot *et al.* [1990] and Swap *et al.* [1996] observed strong effects of long-range transport in the Amazon Basin. Aerosol samples collected over the same region in this work show up to 7000 ng m^{-3} for chlorine and 135 ng m^{-3} for bromine. It is not possible unequivocally to conclude whether the NaCl particle class represents marine aerosol particles or instead consists of soil particles rich in NaCl. The soil dust particle accounts for 11% of the number concentration of particles, a value consistent with the APFA results, with a mean diameter of $1.9 \pm 0.8 \mu\text{m}$. A small amount (5%) of the particles, with a mean diameter of $0.7 \pm 0.3 \mu\text{m}$ are mixed groups. This could be the result of processing through clouds, or these particles could represent an internal mixture of different particle types. It is important to emphasize that the EPMA accounts only for particles larger than $0.3 \mu\text{m}$ in diameter, which account for most of the aerosol mass. However, in terms of the number of particles, the majority is below $0.3 \mu\text{m}$ diameter.

One of the important aspects of analyzing aerosols in large

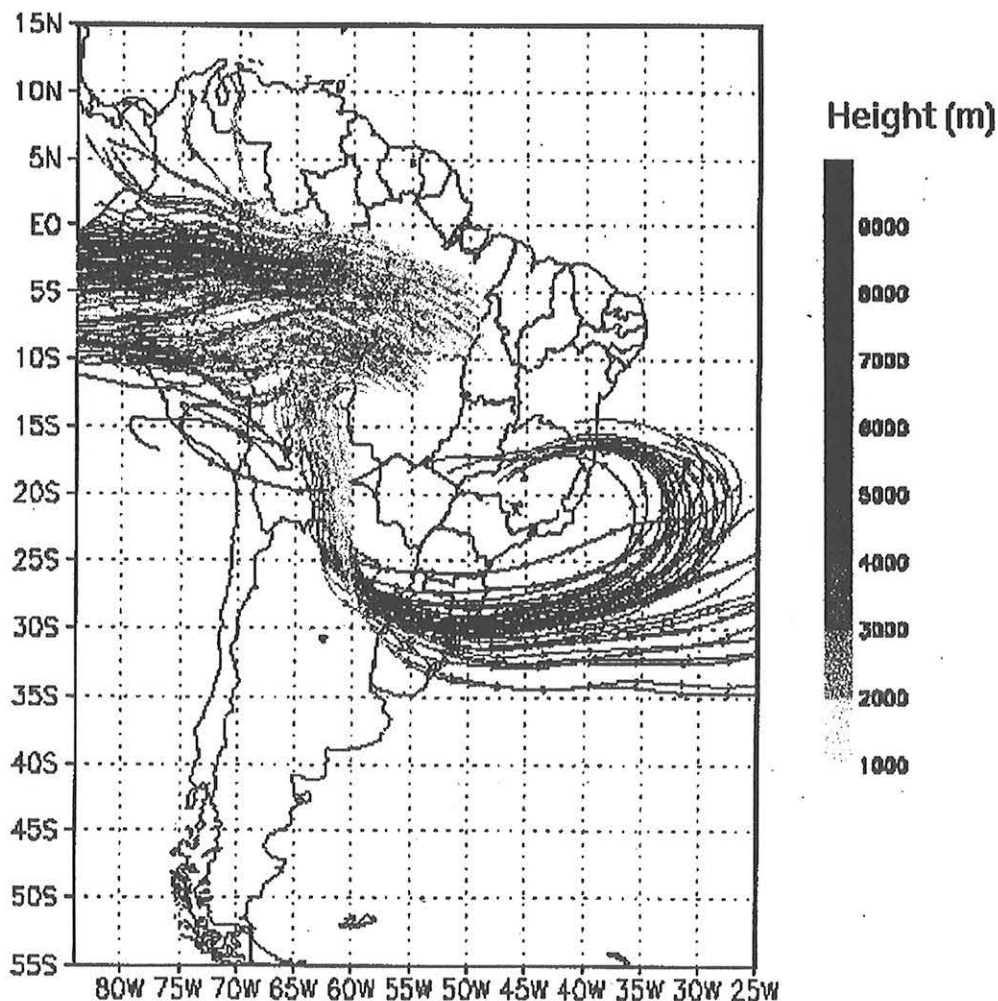


Figure 13. Three-dimensional forward air mass trajectories starting in biomass burning spots on August 22, 1985, during the SCAR-B experiment.

scale is the issue of long-range transport. Three-dimensional (3-D) air mass trajectories were calculated starting from biomass burning spots provided by A. Setzer (INPE) for the latest part of August 1995, during the SCAR-B experiment [Setzer *et al.*, 1994]. Complete details of results and model used can be obtained in the work by Freitas *et al.* [1997]. The 3-D trajectories were determined from the wind fields generated by the Regional Atmospheric Modeling System (RAMS) model described by Pielke *et al.* [1992]. The model is nudged at every time step toward a global analysis available every 12 hours. The model vertical resolution starts at 100 m in lower levels stretching at a rate of 1.2 up to 1200 m and then keeping a constant resolution up to model top located at 15.5 km. It was observed that one approaching cold front in the last week of September 1995 provides a conveyor belt where sloping ascent of the 3-D trajectories takes place. This movement transports gases and aerosol particles up to the upper troposphere. Figure 13 shows the 3-D forward air mass trajectories starting in biomass burning spots on August 22, 1985, during the SCAR-B experiment. It is possible to observe that after 7–8 days the air masses have two preferential flows: along the Andes and in the South Atlantic. The corresponding GOES visible image shows a similar aerosol pattern than the 3-D trajectory model. The TOMS aerosol product also shows higher aerosol concentrations along the southern part of the Atlantic Ocean and in the Pacific, with a similar transport pattern than the one presented in Figure 13. This long-range pattern was observed frequently during the SCAR-B experiment. This long-range transport of gases and aerosol particles may have a significant climate impact in the southern hemisphere as well as important regional impacts in the South American continent.

5. Conclusions

The large-scale picture of aerosols in the Amazon Basin during the biomass burning season described in this paper reveals a variety of particle types. A large variability in the amount of the aerosol particles was observed from site to site. Biomass burning aerosols dominated the aerosol mass in most cases. Surprisingly, natural biogenic aerosol particles show a consistent presence, and for sites with low loading of smoke, the natural biogenic component dominates. Soil dust particles also show a consistent presence, probably due to the dryness of the soil and strong convective movements. A small NaCl component was observed (about 5.9% of the aerosol mass). The origin of this component is unclear; local sources or long-range transport of marine aerosol are both possibilities. Organic material dominated the aerosol mass and the number of particles. Aerosol size distributions showed that the fine mode accounts for 78% of the aerosol mass, centered at 0.33 μm aerodynamic diameter. The coarse mode accounts for 22% of the mass, centered at about 3.2 μm . Black carbon size distribution exhibited a consistent picture, with mass median diameter centered at about 0.175–0.33 μm aerodynamic diameter. Three-dimensional air mass trajectories and satellite images show two main paths, along the Andes and to the South Atlantic Ocean. Significant fluxes of aerosol particles enter the southern atmosphere through these two pathways, at high altitudes.

The results from this work suggest that for modeling the optical properties of aerosol in the Amazon Basin, it is essential to work with an aerosol model that includes optical properties for at least three aerosol components, namely, natural

biogenic aerosol and soil dust, in addition to the biomass burning aerosol.

Acknowledgments. Thanks are due to Ronald Ferek and Jeffrey Reid for help during the C-131A sampling. We thank Alcides C. Ribeiro, Ana L. Loureiro, Manfredo Tabacniks, and Tarsis Germano for assistance during sampling and PIXE analysis. We also thank Volker Kirchhoff, Yoram Kaufman, Dave Mc Dougal, and the SCAR-B team for help in planning and data interpretation. This work was financed through grants 90/2950-2, 96/2672-9, 96/2671-2, 97/00844-0 from FAPESP-Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo. The University of Washington's participation was supported by grants NASA NAGW-3750 and NAG 11709; NSF ATM-9400760, ATM-9412082, and ATM-9408941; NOAA NA37RJ 0198AM09; and EPA CR822077. One of us (W.M.) acknowledges the financial support from the Belgian State, Prime Minister's Service, Federal Office for Scientific, Technical, and Cultural Affairs (OSTC) and from the Fonds voor Wetenschappelijk Onderzoek, Vlaanderen.

References

- Andreae, M. O., Soot carbon and excess fine potassium: Long-range transport of combustion derived aerosols, *Science*, 220, 1148–1151, 1983.
- Andreae, M. O., and P. J. Crutzen, Atmospheric aerosols: Biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry, *Science*, 276, 1052–1058, 1997.
- Andreae, M. O., et al., Biomass burning emissions and associated haze layers over Amazonia, *J. Geophys. Res.*, 93, 1509–1527, 1984.
- Artaxo, P., and H. C. Hansson, Size distribution and trace element concentration of atmospheric aerosols from the Amazon Basin, in *Aerosols: Science, Industry, Health and Environment*, edited by S. Masuda and K. Takahashi, pp. 1042–1045, Elsevier, New York, 1990.
- Artaxo, P., and H.-C. Hansson, Size distribution of biogenic aerosol particles from the Amazon Basin, *Atmos. Environ.*, 29(3), 393–402, 1995.
- Artaxo, P., and W. Maenhaut, Trace element concentrations and size distribution of biogenic aerosols from the Amazon Basin during the wet season, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sec. B*, 49, 366–371, 1990.
- Artaxo, P., and C. Orsini, The emission of aerosol by plants revealed by three receptor models, in *Aerosols: Formation and Reactivity*, edited by G. Israel, pp. 148–151, Pergamon, New York, 1986.
- Artaxo, P., and C. Orsini, PIXE and receptor models applied to remote aerosol source apportionment in Brazil, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sec. B*, 22, 259–263, 1987.
- Artaxo, P., H. Storms, F. Bruynseels, R. Van Grieken, and W. Maenhaut, Composition and sources of aerosols from the Amazon Basin, *J. Geophys. Res.*, 93, 1605–1615, 1988.
- Artaxo, P., W. Maenhaut, H. Storms, and R. Van Grieken, Aerosol characteristics and sources for the Amazon Basin during the wet season, *J. Geophys. Res.*, 95, 16,971–16,985, 1990.
- Artaxo, P., M. Yamasoe, J. V. Martins, S. Kocinas, S. Carvalho, and W. Maenhaut, Case study of atmospheric measurements in Brazil: Aerosol emissions from Amazon Basin biomass burning, in *Fire in the Environment: The Ecological, Atmospheric, and Climatic Importance of Vegetation Fires*, edited by P. J. Crutzen and J.-G. Goldammer, pp. 139–158, John Wiley, New York, 1993a.
- Artaxo, P., F. Gerab, and M. L. C. Rabello, Elemental composition of aerosol particles from two background monitoring stations in the Amazon Basin, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sec. B*, 75, 277–281, 1993b.
- Artaxo, P., F. Gerab, M. A. Yamasoe, and J. V. Martins, Fine mode aerosol composition in three long-term atmospheric monitoring sampling stations in the Amazon Basin, *J. Geophys. Res.*, 99, 22,857–22,868, 1994.
- Artaxo, P., F. Gerab, M. A. Yamasoe, and J. V. Martins, The chemistry of atmospheric aerosol particles in the Amazon Basin, in *Chemistry of the Amazon: Biodiversity, Natural Products and Environmental Concerns*, *Am. Chem. Soc. Book Ser., ACS Symp. Ser. 588*, edited by P. R. Seidl, O. R. Gottlieb, and M. A. C. Kaplan, pp. 265–280, Washington, D. C., 1995.
- Artaxo, P., F. Gerab, and M. A. Yamasoe, Long term atmospheric aerosol characterization in the Amazon Basin, in *Environmental Geochemistry in the Tropics*, edited by J. Wasserman, E. V. Silva Filho, and R. Villas Boas, pp. 227–250, Springer-Verlag, New York, 1997.

- Beauford, W., J. Barber, and A. R. Barringer, Heavy metal release from plants into the atmosphere, *Nature*, 256, 35–37, 1975.
- Beauford, W., J. Barber, and A. R. Barringer, Release of particles containing metals from vegetation into the atmosphere, *Science*, 195, 571–573, 1977.
- Cachier, H., P. Buat-Ménard, M. Fontugne, and J. Rancher, Source terms and source strengths of the carbonaceous aerosol in the tropics, *J. Atmos. Chem.*, 3, 469–489, 1985.
- Crutzen, P., and M. O. Andreae, Biomass burning in the tropics: Impact on atmospheric chemistry and biogeochemical cycles, *Science*, 250, 1669–1678, 1990.
- Crutzen, P. J., and J. G. Goldammer, (Eds.), *Fire in the Environment: The Ecological, Atmospheric and Climatic Importance of Vegetation Fires*, John Wiley, New York, 1993.
- Crutzen, P. J., L. E. Heidt, J. P. Krasnec, W. H. Pollock, and W. Seiler, Biomass burning as a source of the atmospheric gases CO, H₂, N₂O, NO, CH₃Cl and COS, *Nature*, 282, 253–256, 1979.
- Echalar, F., A. Gaudichet, H. Cachier, and P. Artaxo, Aerosol emissions by tropical forest and savanna biomass burning: Characteristic trace elements and fluxes, *Geophys. Res. Lett.*, 22, 3039–3042, 1995.
- Freitas, S. R., K. M. Longo, M. A. F. Silva Dias, and P. Artaxo, Numerical modelling of air mass trajectories from the biomass burning areas of the Amazon Basin, *Ann. Acad. Bras. Cienc.*, 68, 193–206, 1997.
- Garstang, M., R. Swap, S. Greco, R. Harriss, R. Talbot, M. Shipham, V. Connors, and P. Artaxo, The Amazon Boundary Layer Experiment: A meteorological perspective, *Bull. Am. Meteorol. Soc.*, 71, 19–32, 1990.
- Gash, J. H. C., C. A. Nobre, J. M. Hoberts, and R. L. Victoria, Amazon deforestation and climate, John Wiley, New York, 1996.
- Gaudichet, A., F. Echalar, B. Chatenet, J. P. Quisefit, G. Malingre, H. Cachier, P. Buat-Ménard, P. Artaxo, and W. Maenhaut, Trace elements in tropical African savanna biomass burning aerosols, *J. Atmos. Chem.*, 22, 19–39, 1995.
- Greco, S., R. Swap, M. Garstang, S. Ulanski, M. Shipham, R. C. Harriss, R. Talbot, M. O. Andreae, and P. Artaxo, Rainfall and surface kinematic conditions over central Amazonia during ABLE 2B, *J. Geophys. Res.*, 95, 17,001–17,014, 1990.
- Hobbs, P. V., and L. F. Radke, Cloud condensation nuclei from a simulated forest fire, *Science*, 163, 279–280, 1969.
- Hobbs, P. V., J. S. Reid, R. A. Kotchenruther, R. J. Ferek, and R. Weiss, Direct radiative forcing by smoke from biomass burning, *Science*, 275, 1776–1778, 1997.
- Holben, B. N., T. F. Eck, A. Pereira, and I. Slutsker, Effect of dry season biomass burning on Amazon Basin aerosol concentrations and optical properties, 1992–1994, *J. Geophys. Res.*, 101, 19,455–19,464, 1996.
- Hopke, P. K., *Receptor Modeling in Environmental Chemistry*, John Wiley, New York, 1985.
- Jaenicke, R., and S. Mathias-Maser, Natural sources of atmospheric aerosol particles, in *Precipitation Scavenging and Atmosphere-Surface Exchange*, edited by S. E. Schwartz and W. G. N. Slinn, pp. 1617–1639, Hemisphere, Bristol, Pa., 1992.
- Johansson, S. A. E., and J. L. Campbell, *PIXE—A Novel Technique for Elemental Analysis*, John Wiley, New York, 1988.
- Kaufman, Y. J., and R. S. Fraser, The effect of smoke particles on clouds and climate forcing, *Science*, 277, 1636–1639, 1997.
- Kaufman, Y. J., and D. Tanré, Variations in cloud supersaturation and the aerosol indirect effect on climate, *Nature*, 369, 45–48, 1994.
- Kaufman, Y. J., et al., Smoke, Clouds, and Radiation—Brazil (SCAR-B) experiment, *J. Geophys. Res.*, this issue.
- Lacaux, J.-P., H. Cachier, and R. Delmas, Biomass burning in Africa: An overview of its impact on atmospheric chemistry, in *Fire in the Environment: The Ecological, Atmospheric, and Climatic Importance of Vegetation Fires*, edited by P. J. Crutzen and J.-G. Goldammer, pp. 159–191, John Wiley, New York, 1993.
- Levine, J., Global biomass burning: Atmospheric, climatic and biospheric implications, *Eos Trans. AGU*, 71(37), 1075–1077, 1990.
- Maenhaut, W., W. H. Zoller, R. A. Duce, and G. L. Hoffman, Concentrations and size distributions of particulate trace elements in the south polar atmosphere, *J. Geophys. Res.*, 84, 2421–2431, 1979.
- Maenhaut, W., G. Koppen, and P. Artaxo, Long term atmospheric aerosol study in Cuiabá, Brazil: Multielemental composition, sources, and impacts of biomass burning, in *Biomass Burning and Global Change*, edited by Joel Levine, pp. 637–652, MIT Press, Cambridge, Mass., 1996a.
- Maenhaut, W., I. Salma, J. Cafmeyer, H. J. Annegarn, and M. O. Andreae, Regional atmospheric aerosol composition and sources in the eastern Transvaal, South Africa, and impact of biomass burning, *J. Geophys. Res.*, 101, 23,631–23,650, 1996b.
- Martins, J. V., P. Artaxo, C. Lioussé, J. S. Reid, P. V. Hobbs, and Y. J. Kaufman, Effects of black carbon content, particle size, and mixing on light absorption by aerosol particles from biomass burning in Brazil, *J. Geophys. Res.*, this issue.
- Mason, B., *Principles of Geochemistry*, 3rd ed., John Wiley, New York, 1966.
- Nemeruyk, G. E., Migration of salts into the atmosphere during transpiration, *Sov. Plant Physiol.*, 17, 560–566, 1970.
- Penner, J. E., R. E. Dickinson, and C. A. O'Neil, Effects of aerosol from biomass burning on the global radiation budget, *Science*, 256, 1432–1434, 1992.
- Pereira, E. B., A. W. Setzer, F. Gerab, P. Artaxo, M. C. Pereira, and G. Monroe, Airborne measurements of biomass burning aerosols in Brazil related to the TRACE-A experiment, *J. Geophys. Res.*, 101, 23,983–23,992, 1996.
- Pielke, R. A., et al., A comprehensive meteorological modeling system—RAMS, *Meteorol. Atmos. Phys.*, 49, 69–91, 1992.
- Reid, J. S., and P. V. Hobbs, Physical and optical properties of young smoke from individual biomass fires in Brazil, *J. Geophys. Res.*, this issue.
- Reid, J. S., P. V. Hobbs, C. Lioussé, J. V. Martins, R. E. Weiss, and T. F. Eck, Comparisons of techniques for measuring shortwave absorption and the black carbon content of aerosols from biomass burning in Brazil, *J. Geophys. Res.*, this issue.
- Robock, A., Enhancement of surface cooling due to forest fire smoke, *Science*, 242, 911–913, 1988.
- Rogers, C. F., J. G. Hudson, B. Zielinska, R. J. Tanner, J. Hallett, and J. G. Watson, Cloud condensation nuclei from biomass burning, in *Global Biomass Burning: Atmospheric, Climatic, and Biospheric Implications*, edited by J. Levine, pp. 431–438, MIT Press, Cambridge, Mass., 1992.
- Setzer, A. W., and M. C. Pereira, Amazonia biomass burning in 1987 and an estimate of their tropospheric emissions, *Ambio*, 20, 19–22, 1991.
- Setzer, A. W., M. C. Pereira, and A. C. Pereira Jr., Satellite studies of biomass burning in Amazonia—Some practical aspects, *Remote Sens. Rev.*, 10, 91–103, 1994.
- Swap, R., M. Garstang, S. Macko, P. Tyson, W. Maenhaut, P. Artaxo, P. Kallberg, and R. Talbot, The long-range transport of southern African aerosols to the tropical South Atlantic, *J. Geophys. Res.*, 101, 23,777–23,792, 1996.
- Talbot, R. W., M. O. Andreae, H. Berresheim, P. Artaxo, M. Garstang, R. C. Harriss, K. M. Beecher, and S. M. Li, Aerosol chemistry during the wet season in central Amazonia: The influence of long-range transport, *J. Geophys. Res.*, 95, 16,955–16,970, 1990.
- Thurston, G. C., and J. D. Spengler, A quantitative assessment of source contributions to inhalable particulate matter pollution in metropolitan Boston, *Atmos. Environ.*, 19, 9–25, 1985.
- Van Grieken, R., P. Artaxo, P. Bernard, F. Bruynseels, P. Otten, H. Storms, and C. Xhoffer, Characterization of individual environmental particles in *Chemistry for Protection of the Environment, Studies in Environmental Sciences*, vol. 34, edited by L. Pawlowski, E. Mentasti, W. J. Lacy, and C. Sarzanini, Elsevier, New York, 1988.
- Van Grieken, R., C. Xhoffer, L. Wouters, and P. Artaxo, Microanalysis techniques for the characterization of individual environmental particles, *Anal. Sci.*, 7, 1117–1122, 1991.
- Yamasoe, M. A., Estudo da composição elementar e iônica de aerossóis emitidos em queimadas na Amazônia (in Portuguese), M.S. thesis, Inst. of Phys., Univ. of São Paulo, Brazil, 1995.

P. Artaxo, A. Castanho, E. T. Fernandes, K. M. Longo, J. V. Martins, M. A. Yamasoe, Instituto de Física, Universidade de São Paulo, Caixa Postal 66318, CEP 05315-970, São Paulo, Brazil. (e-mail: artaxo@if.usp.br)

P. V. Hobbs, Department of Atmospheric Sciences, University of Washington, Seattle, WA 98195-1640. (e-mail: phobbs@atmos.washington.edu)

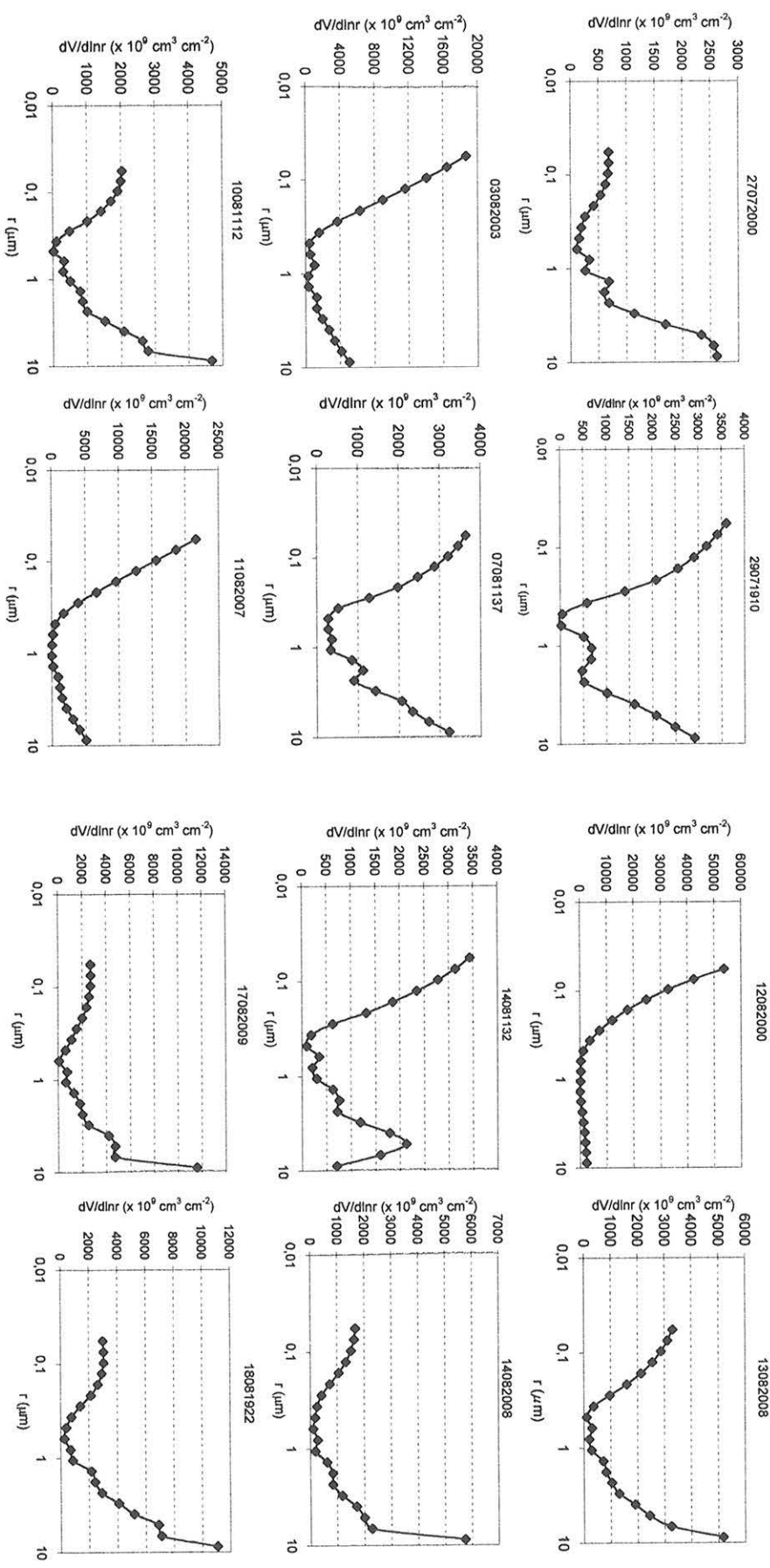
W. Maenhaut, Institute for Nuclear Sciences, University of Ghent, Proeftuinstraat 86, B9000, Belgium. (e-mail: maenhaut@inwchem.rug.be.)

(Received September 10, 1997; revised July 1, 1998; accepted July 9, 1998.)

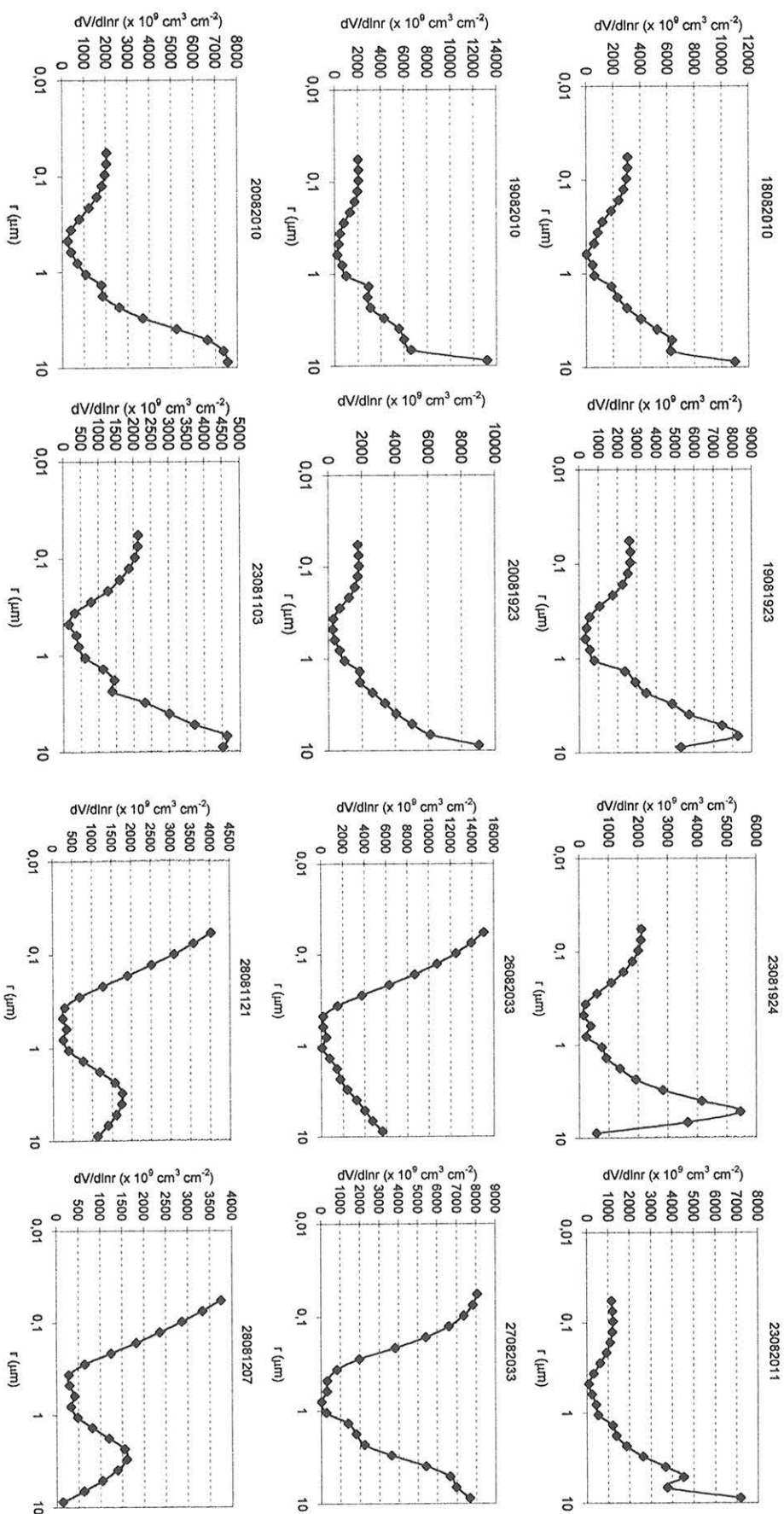
Apêndice E: As distribuições de tamanho obtidas a partir da determinação da parte real do índice de refração para cada caso analisado

a) Cuiabá

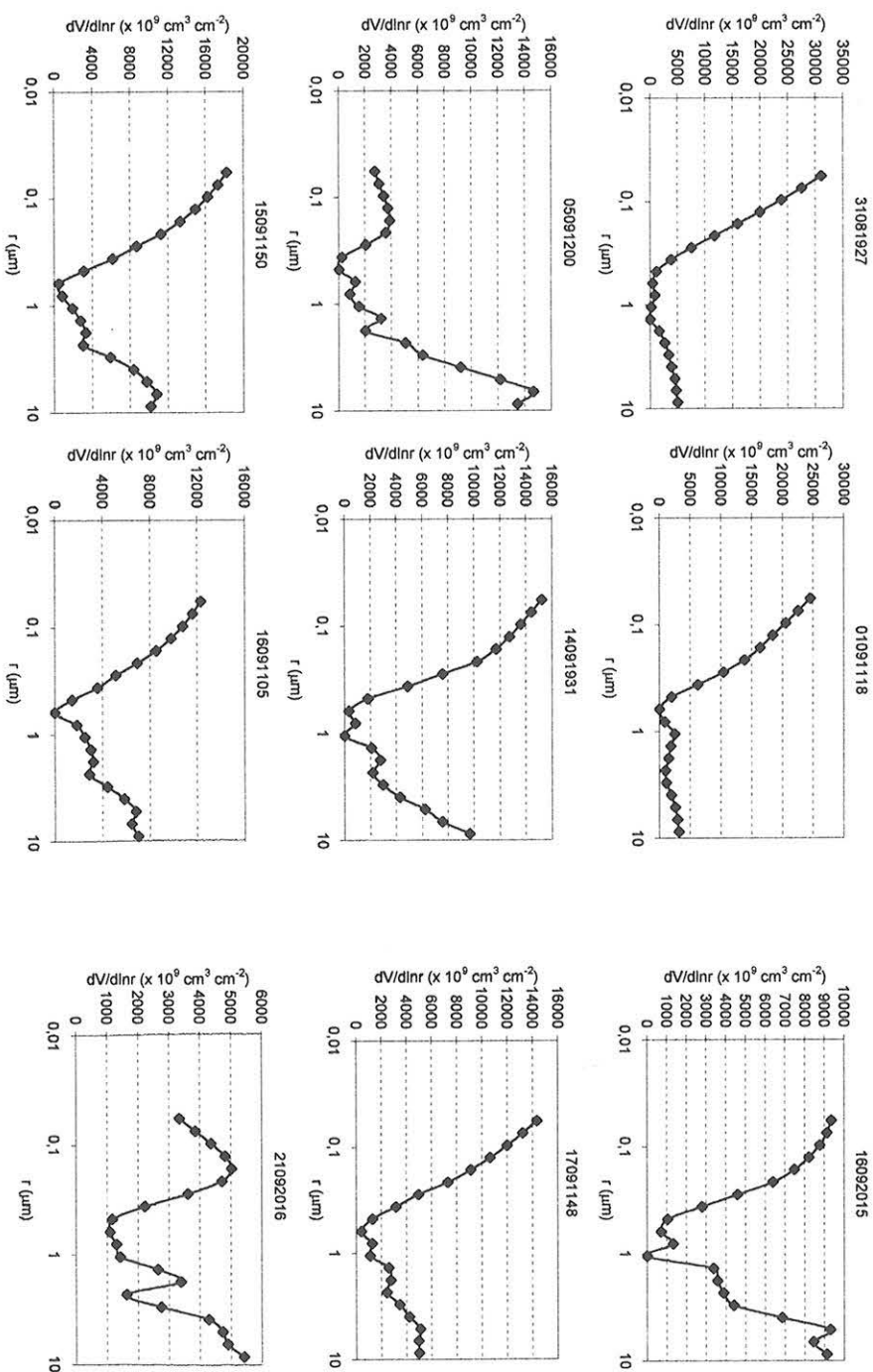
As distribuições de tamanho estão identificadas pela data e horário da realização das medidas: ddmmhhmm – dd: dia, mm: mês, hh: hora e mm: minutos. Exemplo: 27072000 corresponde ao caso 27 de julho adquirido às 20:00 UTC. Os dados referentes a Cuiabá foram coletados em 1995, durante a realização do experimento SCAR-B.



(continuação – distribuições de tamanho derivadas em Cuiabá)

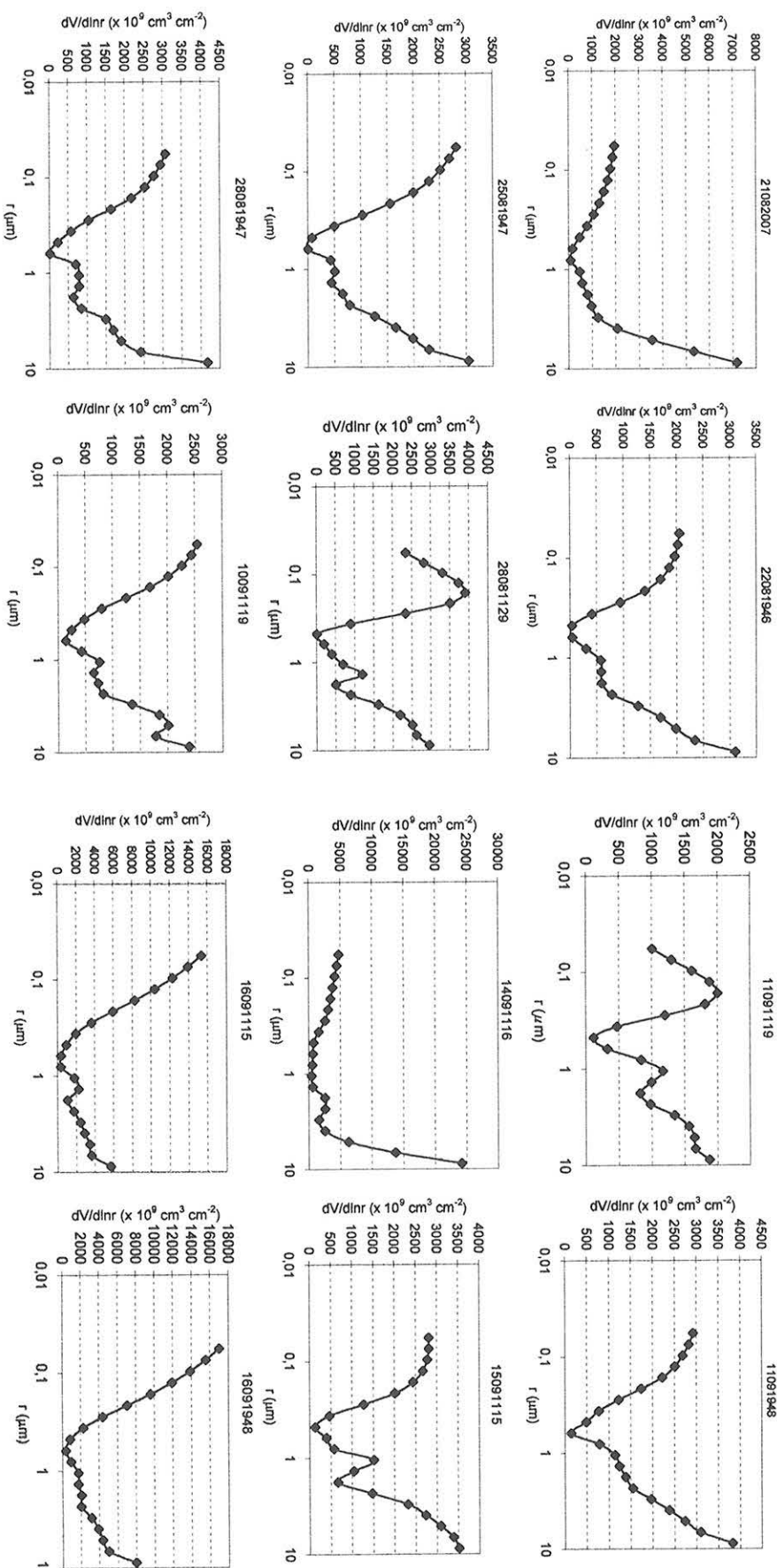


(continuação – distribuições de tamanho derivadas em Cuiabá)



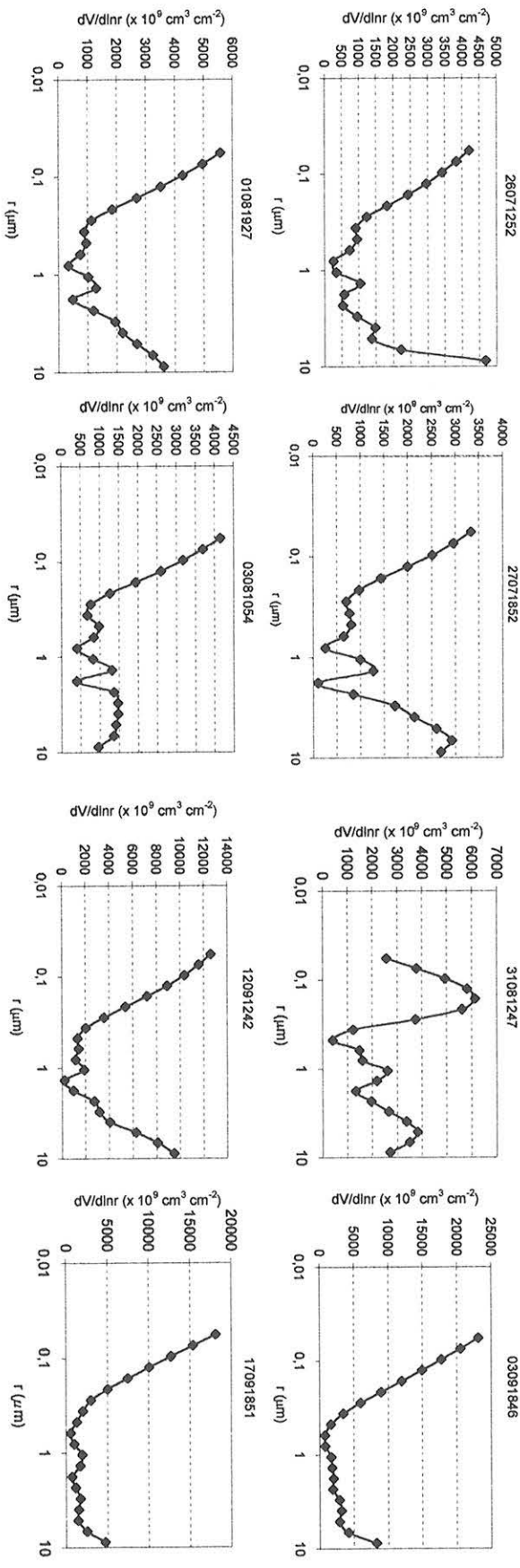
b) Porto Nacional

Os dados referentes a Porto Nacional foram coletados em 1995, durante a realização do experimento SCAR-B.

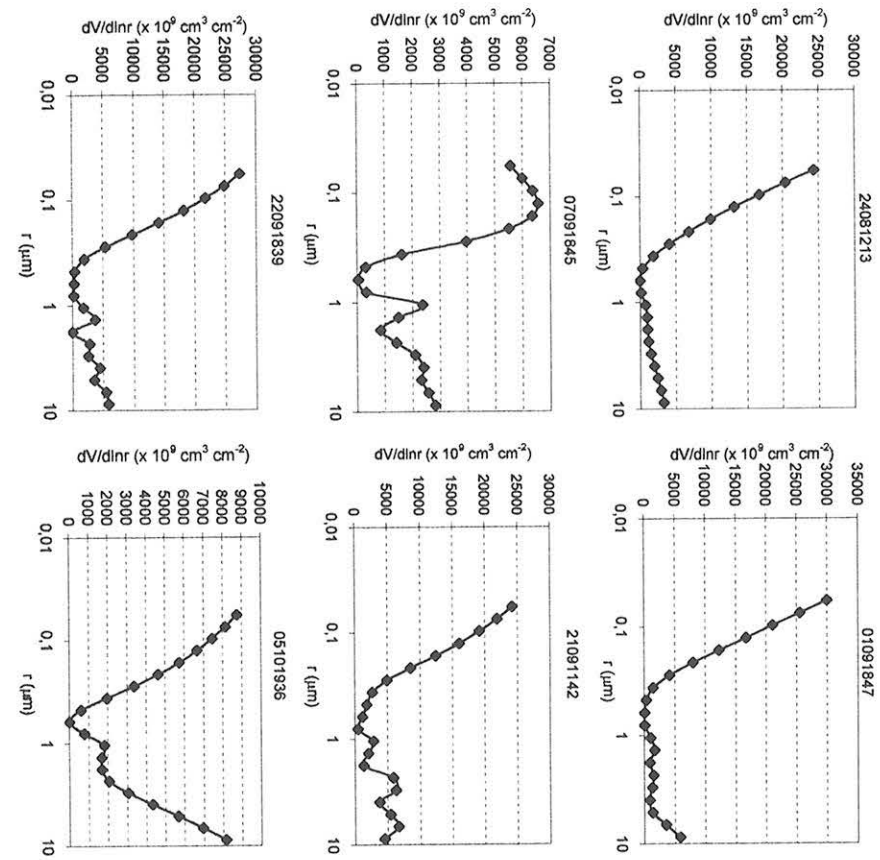


c) Alta Floresta

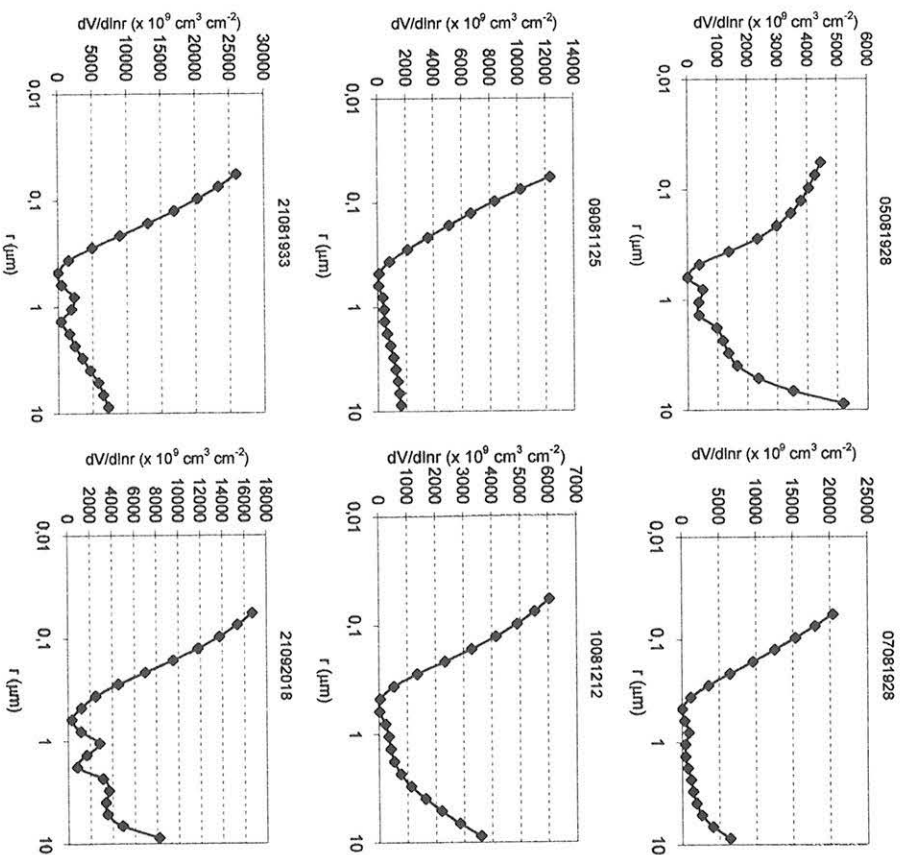
Distribuições de tamanho obtidas a partir de dados coletados em 1993:



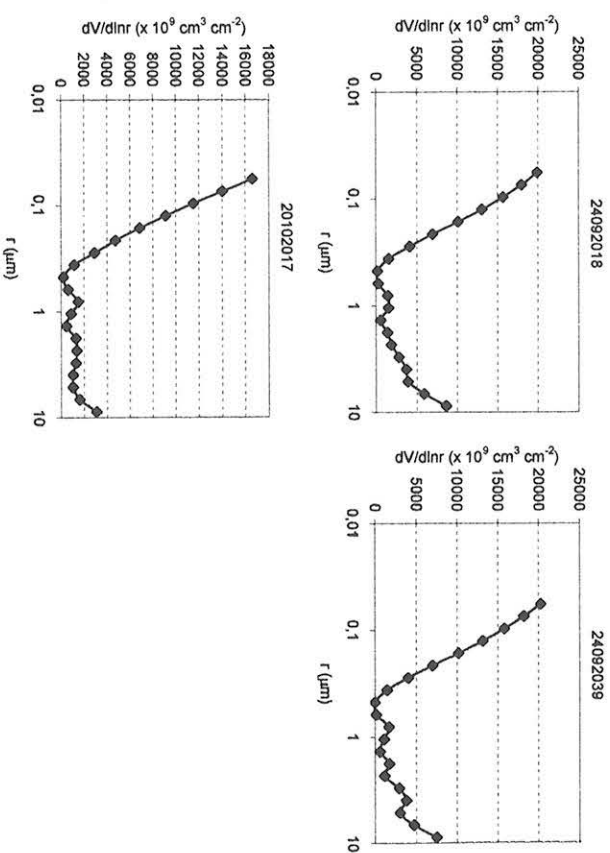
1994:



1995:

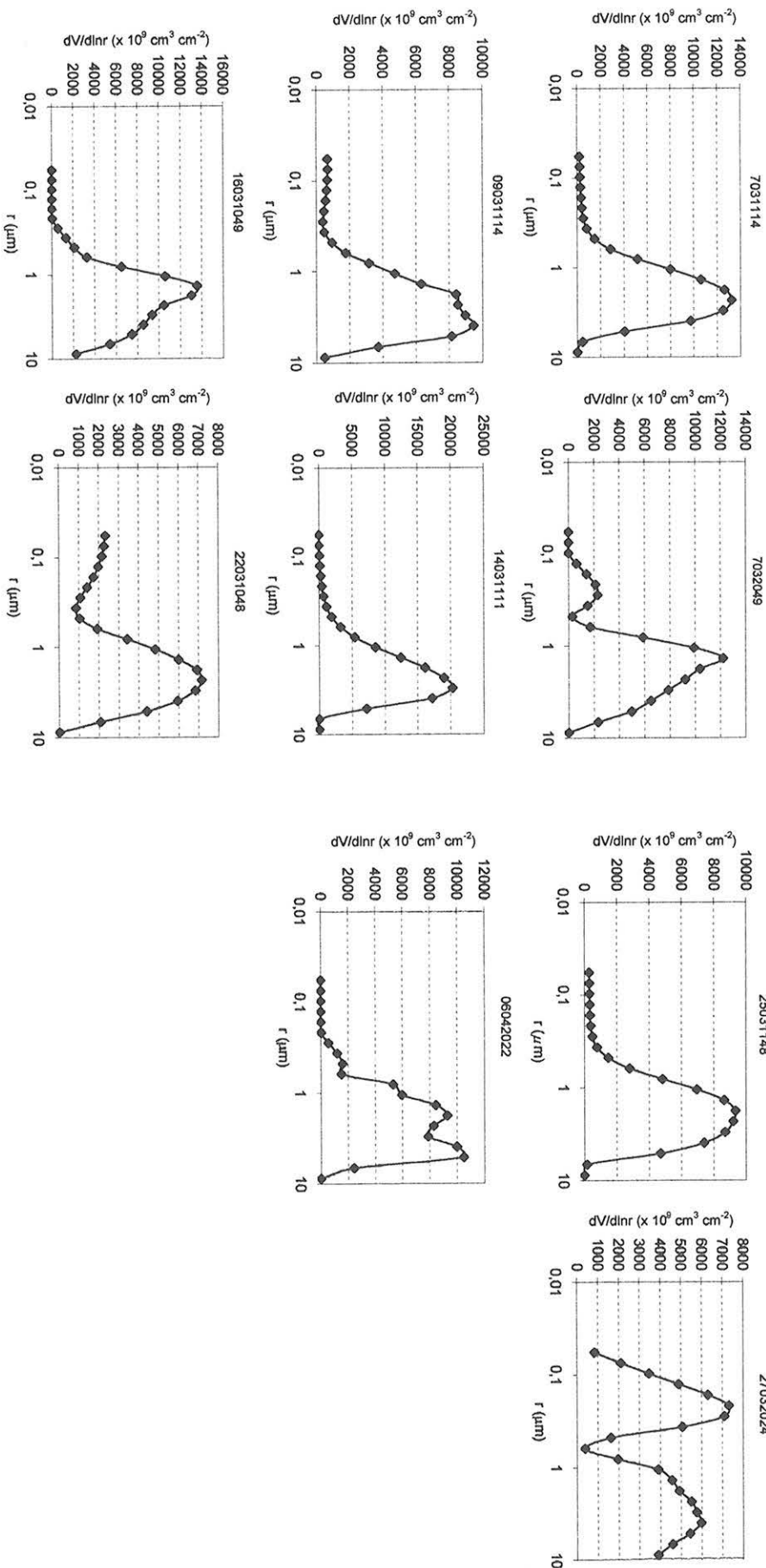


(continuação – distribuições de tamanho derivadas em Alta Floresta em 1995)



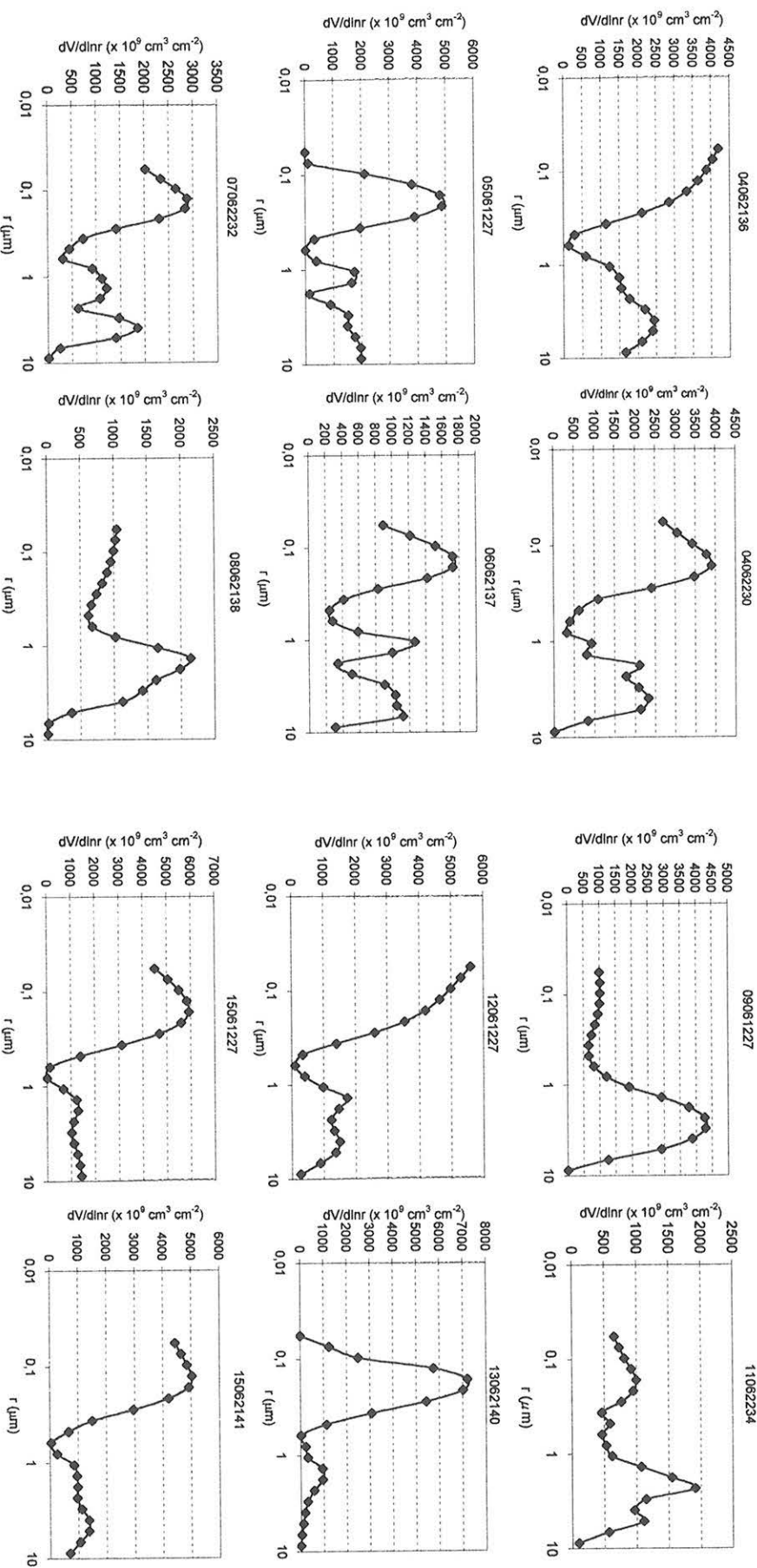
d) Suriname

Os dados do Suriname foram coletados em 1998, durante a realização do experimento CLAIRE/LBA.

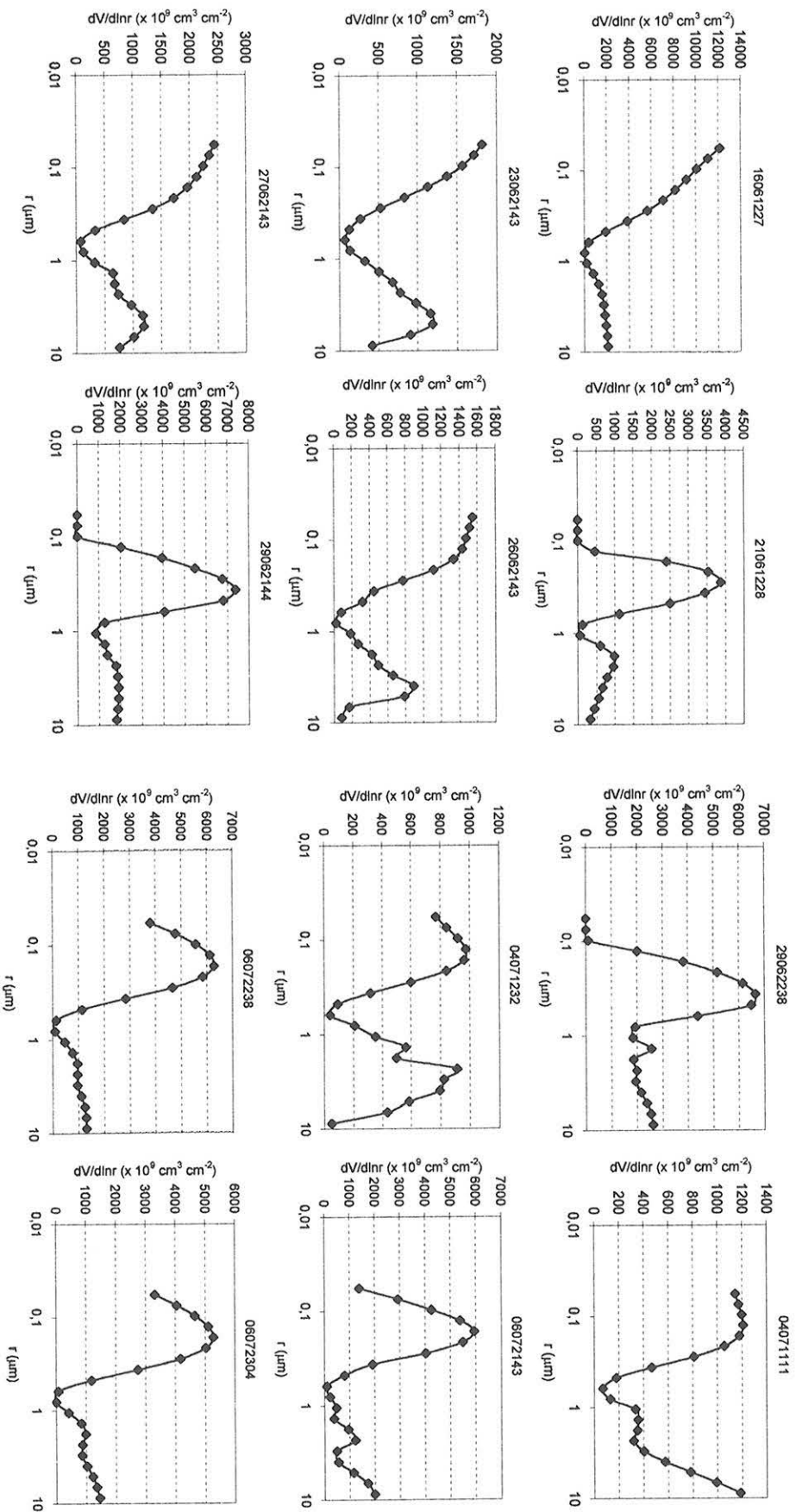


e) Wallops

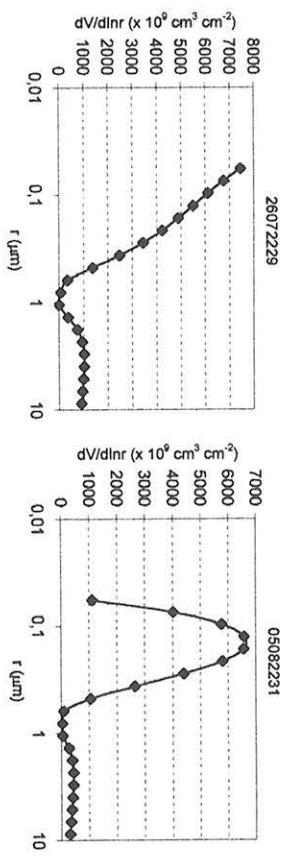
Os dados analisados em Wallops foram coletados em 1996, por ocasião da realização do experimento TARFOX.



(continuação – distribuições de tamanho derivadas em Wallops)



(continuação – distribuições de tamanho derivadas em Wallops)



Apêndice F - Curvas resultantes de parametrizações entre as propriedades intrínsecas das partículas de aerossol e os coeficientes de Ångström

Devido à limitação das medidas de radiância difusa com relação à posição do sol, presença de nuvens e atmosfera não homogênea horizontalmente, o número de medidas realizadas ao longo de um dia é restrito. As medidas de atenuação direta da radiação solar por serem mais simples, são realizadas a cada quinze minutos. A partir das medidas da radiância difusa é possível inferir propriedades intrínsecas das partículas de aerossol como mostrado neste trabalho. Dessa forma, a parametrização de propriedades intrínsecas das partículas de aerossol com variáveis que possam ser obtidas a partir de medidas diretas da atenuação solar, permite um monitoramento mais detalhado dessas propriedades intrínsecas, que pode auxiliar no estudo dos processos de envelhecimento das partículas de aerossol na atmosfera.

a) Alta Floresta – estação seca:

- $r_{ef} = 0,2874 \times \exp[-0,3788 \times \alpha(670, 870)]$; $R^2 = 0,78$
- $r_{ef\text{ fino}} = 0,1276 \times \exp[-0,1211 \times \alpha(870, 1020)]$; $R^2 = 0,49$
- $g(438\text{ nm}) = -0,0447 \times [\alpha(870, 1020)] + 0,6854$; $R^2 = 0,48$
- $g(670\text{ nm}) = -0,1519 \times [\alpha(438, 670)] + 0,7994$; $R^2 = 0,77$
- $g(870\text{ nm}) = -0,2277 \times [\alpha(438, 670)] + 0,8899$; $R^2 = 0,74$
- $g(1020\text{ nm}) = -0,3078 \times [\alpha(438, 670)] + 1,0139$; $R^2 = 0,78$

b) Cuiabá – estação seca:

- $r_{ef} = 1,7527 \times \exp[-1,1233 \times \alpha(870, 1020)]$; $R^2 = 0,74$
- $r_{ef\text{ fino}} = 0,1693 \exp[-0,2487 \times \alpha(438, 670)]$; $R^2 = 0,75$
- $g(438\text{ nm}) = -0,1021 \times \alpha(438, 670) + 0,7951$; $R^2 = 0,46$
- $g(670\text{ nm}) = -0,1523 \times \alpha(438, 670) + 0,8359$; $R^2 = 0,61$

- $g(870 \text{ nm}) = -0,0529 \times [\alpha(670,870)]^2 + 0,0494 \times \alpha(670,870) + 0,6057$; $R^2 = 0,81$

- $g(1020 \text{ nm}) = -0,0626 \times [\alpha(670,870)]^2 + 0,0519 \times \alpha(670,870) + 0,6206$; $R^2 = 0,84$

c) Porto Nacional – estação seca:

- $r_{ef} = 0,8896 \times \exp[-0,8321 \times \alpha(670, 870)]$; $R^2 = 0,77$

- $r_{ef \text{ fino}} = 0,162 \times \exp[-0,2176 \times \alpha(670,870)]$; $R^2 = 0,77$

- $g(670 \text{ nm}) = -0,1043 \times \alpha(670,870) + 0,7796$; $R^2 = 0,78$

- $g(870 \text{ nm}) = -0,1466 \times \alpha(670,870) + 0,7938$; $R^2 = 0,84$

- $g(1020 \text{ nm}) = -0,1814 \times \alpha(670,870) + 0,8416$; $R^2 = 0,86$

Não foram obtidos valores para o parâmetro de assimetria em 438 nm.

d) Suriname – estação úmida – experimento LBA-CLAIRE:

- $r_{ef} = 1,5393 \times \exp[-1,0022 \times \alpha(438,670)]$; $R^2 = 0,78$

- $r_{ef \text{ fino}} = 0,1586 \times [\alpha(438,670)]^{-0,3566}$; $R^2 = 0,43$

- $g(670 \text{ nm}) = -0,052 \times \alpha(670,870) + 0,7166$; $R^2 = 0,62$

- $g(870 \text{ nm}) = -0,0774 \times \alpha(670,870) + 0,7272$; $R^2 = 0,92$

e) Partículas de aerossol de origem urbana medidas em Wallops durante o experimento TARFOX:

- $r_{ef} = 0,9127 \times \exp[-1,0189 \times \alpha(438,670)]$; $R^2 = 0,83$

• $r_{ef \text{ fino}} = 0,0905 \times \exp[3,3843 \times \tau_e(1020 \text{ nm})]$; $R^2 = 0,70$; expressão válida para $0,045 < \tau_e(1020 \text{ nm}) < 0,32$.

- $g(438 \text{ nm}) = 0,0289 \times QAP + 0,6034$; $R^2 = 0,54$

- $g(670 \text{ nm}) = -0,1242 \times \alpha(438,670) + 0,8018$; $R^2 = 0,63$

- $g(870 \text{ nm}) = -0,1859 \times \alpha(438,670) + 0,8572$; $R^2 = 0,93$
- $g(1020 \text{ nm}) = -0,1902 \times \alpha(438,670) + 0,8457$; $R^2 = 0,89$

O raio efetivo da moda fina, apresentou melhor correlação com a espessura óptica das partículas de aerossol em 1020 nm. Uma possível explicação para essa correlação inesperada é o fato de as partículas da moda fina se encontrarem em uma faixa de tamanho em que a eficiência de extinção nesse comprimento de onda aumenta com o crescimento da partícula. A Figura 2.3 apresentada no capítulo 2 ilustra a representação gráfica da eficiência de espalhamento em função do tamanho da partícula. Embora a figura apresente a curva para a eficiência de espalhamento, para valores pequenos da parte imaginária do índice de refração das partículas, as curvas de eficiência de extinção e de espalhamento são semelhantes. Na figura citada, é possível observar que para partículas menores que aproximadamente $0,5 \mu\text{m}$, a eficiência de espalhamento aumenta com o aumento do raio da partícula. Dessa forma, o crescimento das partículas de aerossol na atmosfera resulta em uma maior eficiência de extinção e conseqüentemente maior espessura óptica no comprimento de onda de 1020 nm. Se as partículas continuarem a crescer reverte-se o processo, *ie*, ultrapassa-se o ponto de máxima eficiência de extinção, resultando em eficiência de extinção menor. Isso explica porque a correlação entre o raio efetivo da moda fina e a espessura óptica das partículas de aerossol diminuía à medida que se utilizava a espessura óptica em comprimentos de onda menores. Foram observados os seguintes valores para o R^2 : 0,64 considerando a espessura óptica em 870 nm, 0,51 em 670 nm e 0,26 em 438 nm. Pela Figura 2.3, a eficiência de espalhamento (extinção) apresenta ponto de máximo em raios menores à medida em que se diminui o comprimento de onda. Observe-se que o raio efetivo da moda fina obtido para os casos analisados neste trabalho em Wallops apresentou-se sempre menor que $0,3 \mu\text{m}$. Entretanto novamente por se tratar de uma variável extensiva, o aumento da espessura óptica pode ser causada também por um aumento da concentração de partículas na atmosfera. A aplicabilidade das parametrizações que envolvem grandezas extensivas demanda um estudo de climatologia em que se caracterize as condições de sua validade. Por ora limita-se sua utilização ao intervalo $0,045 < \tau_e(1020 \text{ nm}) < 0,32$, que corresponde aproximadamente ao intervalo de valores observados para os casos analisados neste trabalho.

Apêndice G – Descrição do modelo utilizado para o cálculo de trajetórias de parcelas de massas de ar em Wallops

Neste apêndice é apresentada uma breve descrição do modelo de trajetórias de massas de ar utilizado na análise da influência das origens das parcelas de ar sobre as propriedades ópticas das partículas de aerossol presentes na atmosfera de Wallops, costa leste dos EUA, durante o experimento TARFOX. Foi utilizado o modelo HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) construído pela NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) e que está disponível em <http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>. A partir do acesso a este endereço, é possível o cálculo personalizado de trajetórias de massas de ar, com as especificações fornecidas pelo usuário: trajetórias no modo avançado (do inglês *forward trajectories*) se a integração é realizada em um intervalo de tempo crescente, ou trajetórias retroativas (do inglês *backward trajectories*) se a integração temporal é realizada em um intervalo de tempo decrescente. O usuário fornece a localidade geográfica, data de início e período de integração e níveis de altitude. O modelo possui três opções para descrever o movimento vertical da parcela de ar: modelo cinemático tridimensional, método isobárico e método isentrópico. Basicamente, o modelo cinemático utiliza os campos de velocidade vertical gerados por um modelo meteorológico regional. No modelo isobárico, supõe-se que a parcela de ar é transportada em níveis de pressão constante, e no modelo isentrópico, assume-se que a parcela de ar segue linhas de temperatura potencial constante, isto é, seu movimento vertical ocorre sobre uma curva adiabática seca (sem troca de calor com as parcelas vizinhas).

Neste trabalho utilizou-se o modelo isentrópico para descrever o movimento vertical das parcelas de ar. Foram utilizados os campos de vento do arquivo NGM (*Nested Grid Model*) para o período de interesse (junho a agosto de 1996) que possui resolução de grade de 180 km. As trajetórias foram iniciadas na localização geográfica de Wallops no horário aproximado das medidas experimentais e o cálculo foi realizado considerando-se um período de 72 horas de integração, retroativamente.