

Universidade de São Paulo
Instituto de Física

O perfil vertical de propriedades físico-químicas de aerossóis na Torre ATTO, Amazônia Central

Rafael Valiati dos Santos

Orientador(a): *Prof. Dr. Paulo Eduardo Artaxo Netto*

Dissertação de mestrado apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Paulo Eduardo Artaxo Netto (IF-USP)

Prof. Dr. Rafael da Silva Palacios (UFPA)

Profa. Dra. Maria de Fatima Andrade (IAG-USP)

São Paulo
2022

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

Santos, Rafael Valiati dos

O perfil vertical de propriedades físico-químicas de aerossóis na Torre ATTO, Amazônia Central. São Paulo, 2022.

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

Orientador: Prof. Dr. Paulo Eduardo Artaxo Netto

Área de Concentração: Física.

Unitermos: 1. Amazônia; 2. Propriedades de aerossóis; 3. Perfil vertical; 4. Downdrafts.

USP/IF/SBI-81/2022

University of São Paulo
Institute of Physics

The vertical profile of aerosol physical and chemical properties in the ATTO Tower, Central Amazonia

Rafael Valiati dos Santos

Supervisor: *Prof. Dr. Paulo Eduardo Artaxo Netto*

Dissertation submitted to the Physics Institute of the
University of São Paulo in partial fulfillment of the
requirements for the degree of Master of Science.

Examining Committee:

Prof. Dr. Paulo Eduardo Artaxo Netto (IF-USP)

Prof. Dr. Rafael da Silva Palacios (UFPA)

Profa. Dra. Maria de Fatima Andrade (IAG-USP)

São Paulo
2022

Agradecimentos

Gostaria de agradecer imensamente ao meu orientador, Prof. Paulo Artaxo, pela confiança depositada em mim e pelos conselhos científicos que foram essenciais para o bom desenvolvimento deste trabalho. Realizar minha formação ao lado de uma grande referência na área é um enorme privilégio, que com certeza trará frutos ao longo da minha carreira acadêmica. Estendo o agradecimento ao Dr. Marco Aurélio de Menezes Franco que também foi um grande mentor ao longo dos dois anos dedicados a este estudo. Também sou muito grato aos outros alunos do Laboratório de Física Atmosférica, tanto pelas discussões científicas quanto pelo caloroso e amigável ambiente de trabalho que partilhamos.

Agradeço também o intenso trabalho dos técnicos do grupo na manutenção e operação de grande conjunto de medidas, Fabio Jorge e Fernando Gonçalves Morais. Agradeço também aos pesquisadores do Instituto Max Planck em Mainz, e do INPA – Instituto Nacional de pesquisas da Amazônia, pela manutenção das medidas de longo prazo da torre ATTO.

Não posso deixar de agradecer também aos meus amigos dos grupos Acappolli e DaCapo, por todos os momentos felizes que tivemos, pelo companheirismo e pelo carinho. Estar ao lado dessas pessoas tão especiais, especialmente nos tempos mais difíceis durante a pandemia de Covid-19, foi crucial para superarmos esses momentos de tensão e incerteza. O acolhimento que senti desde que me juntei aos grupos e todo o apoio que tive são inestimáveis para mim. Aos meus grandes amigos que acompanharam essa minha jornada de longe, registro também meu agradecimento por fazerem parte da minha vida.

Por fim, manifesto minha eterna gratidão aos meus pais por todo o amor e carinho depositado em mim. Se fui capaz de chegar até aqui e seguir o caminho que escolhi para minha vida foi por causa de todo o suporte que tive de vocês.

Este trabalho foi realizado com o apoio financeiro da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), através do projeto de número 88887.611308/2021-00. O trabalho de campo foi financiado pelo Projeto Temático FAPESP 2017/17047-0.

Resumo

O Observatório da Torre Alta da Amazônia (ATTO) é o local ideal para o estudo da interação entre a biosfera e a atmosfera, uma vez que as torres instaladas no sítio permitem medidas de variáveis meteorológicas, aerossóis, gases, entre outras, em vários níveis acima do dossel da floresta. Este estudo se propõe a investigar a variabilidade vertical dos aerossóis na Amazônia Central, utilizando medidas de propriedades ópticas das partículas, distribuições de tamanho, e especiação química através de espectrometria de massa. Medidas feitas pelos instrumentos instalados no sítio ATTO foram conduzidas em duas alturas (60 e 325 metros) ao longo dos anos de 2013 a 2022. Estas propriedades foram associadas com o transporte convectivo, e foi analisado o papel das emissões biogênicas controlando as concentrações de gases e propriedades de aerossóis ao longo do perfil na baixa troposfera na Amazônia Central. As análises foram separadas em três etapas, com o objetivo de identificar diferentes processos de evolução e mecanismos de transporte dos aerossóis ao longo do perfil vertical na baixa troposfera. Dessa maneira, as estações chuvosa e seca foram analisadas separadamente, de modo a observar a distribuição vertical das partículas sob diferentes condições atmosféricas, além de investigar como eventos convectivos afetam as populações e propriedades de aerossóis em ambos os níveis de medição. Durante a estação chuvosa, foi identificado que em condições de atmosfera estável, ou seja, sem a ocorrência de *downdrafts*, os aerossóis encontrados a 325 m apresentam uma predominância da moda de acumulação, sendo mais envelhecidos e absorvedores, enquanto próximo ao dossel há uma concentração mais alta na moda sub-50nm, sugerindo uma fonte local biogênica e a ocorrência de processos de formação de novas partículas próximo ao dossel. Foi observado o desacoplamento das camadas da atmosfera entre as duas alturas durante o período noturno, com o desenvolvimento da camada estável próxima ao solo. Foi desenvolvido um algoritmo para identificar eventos convectivos, permitindo analisar o efeito médio dos *downdrafts*, geralmente associados com precipitação, nas propriedades físico-químicas dos aerossóis. Observou-se a injeção de parcelas de ar ricas em ozônio e partículas da moda sub-50nm, durante eventos convectivos, dando início a processos de crescimento e formação de novas partículas na baixa troposfera. Além disso, processos de deposição úmida foram observados e caracterizados na duas alturas, com implicações em alterações também nas propriedades intensivas dos aerossóis. A frequente intrusão de plumas de aerossóis provenientes de queimadas na estação seca afeta a distribuição vertical dos aerossóis observados na Amazônia Central. Os resultados revelam as diferenças intrínsecas entre plumas com aerossóis de queimadas na África e de queimadas regionais, uma vez que as partículas originadas em queimadas africanas formam uma pluma homogênea com alta concentração de minerais e *black carbon*, portanto com SSA e SAE baixos (mediana de 0.81 e 1.42, respectivamente, a 325 m). Em contraste, a pluma regional apresenta mais gradientes de concentrações, e alta concentração de orgânicos, com a presença de *brown carbon*. A variabilidade nas propriedades observadas ao longo da torre ATTO refletem processos químicos diferenciados e transporte atmosférico, que tem impactos no ecossistema. Dessa forma, foi identificado como a formação da camada limite, eventos convectivos e processos fotoquímicos de evolução das partículas afetam as populações de aerossóis em dois níveis da baixa troposfera.

Palavras-Chave: Amazônia, propriedades de aerossóis, perfil vertical, *downdrafts*.

Abstract

The Amazon Tall Tower Observatory (ATTO) is the ideal place to study the interaction between the atmosphere and the biosphere since the towers installed on the site allow measurements of meteorological variables, aerosols, and gases, among others, at various levels above the forest canopy. This study aims to investigate the behavior of the vertical profile of aerosols in Central Amazonia, using measurements of optical properties of particles, size distributions, and chemical speciation through mass spectrometry. Measurements made by these instruments installed at the ATTO site were carried out at two heights (60 and 325 meters) over the years from 2013 to 2022. These properties were associated with convective transport, and it was analysed the role of biogenic emissions by controlling the concentrations of gases and aerosol properties along the lower troposphere profile in Central Amazonia. The analyses were separated into three stages to identify different evolution processes and transport mechanisms of aerosols along the vertical profile in the lower troposphere: the wet and dry seasons were studied separately to observe the vertical distribution of the particles under different atmospheric conditions and investigate how convective events affect the populations and properties of aerosols at both measurement levels. During the rainy season, it was identified that under conditions of a stable atmosphere, that is, without the occurrence of downdrafts, the aerosols found at 325 m present a predominance of the accumulation mode, being more aged and absorbing, while near the canopy, there is a higher concentration in the sub-50nm fashion, suggesting a local biogenic source and the occurrence of new particle formation processes close to the canopy. It was observed the decoupling of the layers of the atmosphere between the two heights during the night period, with the development of the stable layer close to the ground. An algorithm was developed to identify convective events, allowing the analysis of the average effect of downdrafts, generally associated with precipitation, on the physical and chemical properties of aerosols. Injection of ozone-rich air parcels and sub-50nm fashion particles was observed during convective events, initiating processes of growth and formation of new particles in the lower troposphere. Beyond that, wet deposition processes were observed and characterized in both heights, also with implications in changes in the aerosols intensive properties. The frequent intrusion of aerosol plumes from dry season fires affect the vertical distribution of aerosols observed in Central Amazonia. The results reveal the intrinsic differences between plumes with aerosols from fires in Africa and regional fires since the particles originated in African fires form a homogeneous plume with a high concentration of minerals and black carbon, therefore with low SSA and SAE (median of 0.81 and 1.42, respectively, at 325 m). In contrast, the regional plume has more concentration gradients and a high concentration of organics, with the presence of brown carbon. The variability in properties observed along the ATTO tower reflects differentiated chemical processes and atmospheric transport, which impacts the ecosystem. This way, it was identified how the development of the boundary layer, convective events and photochemical processes of particle evolution affect the aerosol populations in two height levels in the lower troposphere.

Keywords: Amazon Forest, aerosol properties, vertical profile, downdrafts.

Lista de Tabelas

4.1	Detalhes dos instrumentos e medidas utilizadas para as análises neste estudo durante a estação chuvosa. A cobertura de dados do período total é baseada em médias a cada 30 minutos.	30
4.2	Detalhamento da cobertura de dados por instrumento para o período analisado da estação seca de 2019, baseada em médias a cada 30 minutos.	31
5.1	Valores da anomalia da temperatura potencial para diferentes condições estatísticas de precipitação no período de abril e maio de 2019.	52
5.2	Resumo estatístico dos valores medianos e intervalos interquartis das propriedades dos aerossóis medidas durante a estação seca. Apenas períodos em que ocorreram medidas simultâneas nas duas alturas foram considerados.	60
5.3	Resumo estatístico dos valores medianos e intervalos interquartis das propriedades ópticas dos aerossóis medidas durante eventos de advecção de plumas de poluição de origem Sul-americana e Africana.	70

Lista de Figuras

1.1	(a) Ilustração dos diferentes processos que influenciam no ciclo de vida dos aerossóis e das nuvens, e suas influências no clima (Extraído de ASR 2022). (b) Modelo conceitual do ciclo de vida dos aerossóis naturais sobre a Amazônia e seu processamento na troposfera e em grandes altitudes. Fonte: Andreae et al. (2018).	2
1.2	Comparação entre (a) o número de focos de incêndio registrados por ano no bioma amazônico, (b) a área desmatada por ano na Amazônia Legal brasileira, e (c) a espessura óptica dos aerossóis medida a 500 nm no sítio ATTO (verde) e em Rio Branco (vermelho).	3
1.3	Comparação entre as normais climatológicas mensais de precipitação na estação meteorológica do INMET em Manaus entre 1991 e 2020 (linha azul) e os acumulados mensais médios registrados no ATTO entre 2013 e 2021 (barras vermelhas).	4
1.4	Ciclo de vida, fontes e processos de evolução dos aerossóis na Amazônia Central. Em (a) o perfil vertical da concentração numérica de aerossóis, fração de partículas na moda ultrafina e o diâmetro médio das partículas medidos por diversos estudos anteriores na Amazônia e sobre o oceano. Em (b) as fontes e mecanismos de processamento atmosférico das partículas. Fonte: (Franco et al., 2022).	5
1.5	Eventos de crescimento de partículas e NPF na Amazônia relacionando as distribuições de tamanho dos aerossóis a 60 m de altura que apresentam os chamados “banana-plots” amazônicos com eventos meteorológicos entre os dias 15 e 17 de abril de 2018.	7
3.1	Em (a) a subdivisão da troposfera em camada limite e troposfera livre, e em (b) a evolução diurna da camada limite sobre regiões continentais. Fonte: adaptado de Wallace and Hobbs (2006).	13
3.2	Ciclo diurno da altura da camada limite medida através da utilização de diferentes instrumentos ao longo de períodos representativos das estações (a) chuvosa e (b) seca no ano de 2014. Fonte: Carneiro and Fisch (2020).	13
3.3	Pluma de poluição urbana na camada limite sobre a cidade de São Paulo no dia 19 de setembro de 2022. Créditos: Arthur Murta.	14

3.4	Perfil vertical da temperatura potencial equivalente calculada através de medidas de radiossonda lançada no Aeroporto de Curitiba, em São José dos Pinhais, no dia 29 de julho de 2021 às 0 UTC.	15
3.5	Exemplo de uma distribuição de tamanho de uma população de aerossóis (preto) com três log-normais ajustadas para representar as modas sub-50nm, Aitken e acumulação. Fonte: Franco et al. (2022).	18
4.1	Localização da torre ATTO, destacando a localização da cidade de Manaus, o lago de Balbina e os rios Amazonas e Uatumã.	20
4.2	Fotos ilustrativas do sítio ATTO. Em (a) a torre de 325 metros, vista da copa das árvores, com região de floresta densa em torno, e em (b) a Campina com solo arenoso e o contêiner onde estão localizados os instrumentos do local.	20
4.3	Instrumentação localizada dentro do contêiner A1 no sítio ATTO. Créditos: Marco Franco.	21
4.4	Modelo esquemático de um nefelômetro, instrumento utilizado neste estudo em medidas de espalhamento de radiação por aerossóis. Extraído de TSI Inc.	22
4.5	Modelo esquemático do Q-ACSM, espectrômetro de massa com detector do tipo quadrupolo, para especificação química de aerossóis atmosféricos. Fonte: Ng et al. (2011).	24
4.6	Curva de eficiência de transmissão para os <i>inlets</i> de 60 (preto) e 325 metros (azul) no ATTO. Fonte: Franco (2021).	26
4.7	Exemplos de aplicação do algoritmo desenvolvido para detecção de <i>downdrafts</i> , com o período entre 25 e 30 de abril de 2020 selecionado para visualização. No gráfico (a) o método com todos os eventos e no gráfico (b) apenas com os eventos mais intensos selecionados acima do limiar estabelecido. Em ambas as imagens, a curva azul representa a média móvel da anomalia na temperatura potencial e os picos alaranjados indicam os períodos que o código considerou como pertencentes a um evento convectivo. A linha preta horizontal indica $\Delta\theta = 0$	27
4.8	Histograma do horário de início dos eventos convectivos intensos detectados.	28
5.1	Caracterização temporal da precipitação no sítio ATTO. Em cima, séries temporais de precipitação durante as estações (a) chuvosa e (b) seca do ano de 2018. Embaixo, (c) ciclo diurno de precipitação entre os anos de 2013 e 2018 em ambas as estações e (d) precipitação diária por ano, discriminando as estações chuvosa e seca.	33

5.2	Ciclos diurnos de temperatura (em cima) e umidade relativa (em baixo) comparando medidas tomadas entre as alturas de 60 e 325 m durante a estação chuvosa (esquerda) e entre as estações seca e chuvosa com dados medidos somente a 325 m (direita). As linhas sólidas representam os valores médios e as áreas sombreadas indicam o desvio-padrão da média. A região cinza representa o período noturno.	34
5.3	Variação diurna da direção e velocidade do vento. Em cima, ciclos diurnos de velocidade do vento comparando as estações seca e chuvosa com medidas tomadas a (a) 60 m e (b) 325 m de altura. As linhas sólidas representam os valores médios e as áreas sombreadas indicam o desvio-padrão da média. Embaixo, rosa dos ventos para 325 m nas estações (c) chuvosa e (d) seca. A escala de cores indica a velocidade do vento e as porcentagens nas figuras indicam a cobertura de dados.	35
5.4	Análise do possível impacto do gerador nas medidas na torre ATTO. Gráficos de correlação entre as modas (a) sub-50nm e (b) Aitken e o coeficiente de absorção observado a 325 m de altura na torre ATTO para a estação chuvosa de 2019. A escala de cores indica a data da observação.	36
5.5	Análise do coeficiente de absorção dos aerossóis em 637 nm, excluindo condições de <i>downdraft</i> , na estação chuvosa. Os <i>boxplots</i> comparam nas duas alturas as populações de aerossóis considerando (a) os períodos diurno e noturno e (b) o período completo e apenas os instantes com $\Delta\theta > 0$	37
5.6	Análise do coeficiente de absorção dos aerossóis em 637 nm, excluindo condições de <i>downdraft</i> , na estação chuvosa. Em (a) o ciclo diurno nas duas alturas, onde a linha sólida representa o valor médio e as áreas sombreadas representam o desvio-padrão da média. A região cinza indica o período noturno. Em (b) uma comparação das duas alturas, com pontos coloridos pela hora do dia.	38
5.7	Coefficiente de espalhamento em 525 nm medido a 60 m de altura no sítio ATTO durante a estação chuvosa. Em (a) a comparação entre os dados totais e os períodos excluindo <i>downdrafts</i> , em (b) segregando períodos diurno e noturno, e em (c) o ciclo diurno, onde a linha sólida indica o valor médio e a área sombreada representa o desvio-padrão da média. A região cinza indica o período noturno.	38
5.8	Ciclo diurno das concentrações numéricas das modas de aerossóis durante as estações chuvosas de 2019 e 2020 no sítio ATTO. Apenas condições de >0 foram consideradas. Em (a) a moda sub-50 nm, em (b) a moda de Aitken e em (c) a moda de acumulação. As linhas sólidas representam os valores médios e as áreas sombreadas indicam o desvio-padrão da média. As regiões em cinza indicam o período noturno.	40

5.9	Distribuição de tamanho dos aerossóis da moda fina (10 a 400 nm) medidos nos níveis de 60 m (azul) e 325 m (vermelho) durante a estação chuvosa dos anos de 2019 e 2020.	41
5.10	Série temporal das concentrações em massa das diferentes espécies químicas medidas no sítio ATTO com o ACSM (orgânicos e inorgânicos) e com o MAAP (<i>Black Carbon</i>) a 60 m de altura durante a estação chuvosa de (a) 2019 e (b) 2020.	42
5.11	Composição química dos aerossóis no sítio ATTO medidos a 60 m de altura durante as estações chuvosas de 2019 e 2020. As espécies químicas foram medidas com o ACSM e a estimativa de BC foi feita utilizando o MAAP.	43
5.12	Comparação das concentrações em massa de espécies orgânicas e inorgânicas na estação chuvosa, em (a) discriminando condições de <i>downdraft</i> e atmosfera estável, e em (b) separando os períodos diurno e noturno.	44
5.13	Boxplots das propriedades intensivas dos aerossóis discriminando condições de <i>downdraft</i> na estação chuvosa. Em (a) o coeficiente de Ångström de espalhamento, em (b) o coeficiente de Ångström de absorção e em (c) o albedo de espalhamento único.	45
5.14	Coeficiente de espalhamento a 60 m em função das concentrações de orgânicos e inorgânicos medidos na estação chuvosa de 2019, excluindo condições de <i>downdraft</i> . Em (a) os pontos são coloridos pela concentração numérica total de partículas, e em (b) pelo volume total dos aerossóis.	46
5.15	Ajuste linear entre a concentração em massa total de PM ₁ e o coeficiente de espalhamento a 525 nm, ambos medidos a 60 m de altura, durante a estação chuvosa de 2019 na torre ATTO. As cores indicam o dia da medição, onde o dia 1 é o início da estação chuvosa.	47
5.16	Comparação entre as concentrações de (a) <i>black carbon</i> e (b) SSA a 637 nm, através de simulação feita com o modelo WRF-Chem para três alturas no período de 09 a 14 de março de 2014 em torno do sítio ATTO e dados medidos in situ utilizando o MAAP e o nefelômetro.	49
5.17	(a) Ciclo diurno da concentração de ozônio no ATTO simulada em três alturas pelo modelo WRF-Chem e medida no local através de instrumentação em solo no período de 9 a 14 de março de 2014. (b) Série temporal das concentrações de ozônio para o ATTO no mesmo período, comparando simulação com o WRF-Chem a 76 m e medidas em solo.	50

5.18	Acumulado de precipitação medido no ATTO a cada meia hora, em azul, e a anomalia da temperatura potencial para o período entre 8 e 18 de maio de 2019, em laranja.	51
5.19	Análise de <i>ensemble</i> para (a) anomalia na temperatura potencial (azul) e taxa de precipitação (vermelho) e (b) concentração de ozônio (azul) e temperatura de brilho (vermelho), considerando um período de 8 horas antes e depois do início dos eventos convectivos. As linhas sólidas são os valores médios e as áreas sombreadas representam o desvio-padrão da média.	53
5.20	Comparação de análise de <i>ensemble</i> para o coeficiente de (a) absorção em 637 nm, para 60 e 325 m de altura, e (b) espalhamento a 525 nm, medido a 60 m do chão. As linhas sólidas representam a média e as áreas sombreadas representam o desvio-padrão da média. Em (a), as áreas sombreadas não foram mostradas para facilitar a visualização.	54
5.21	Análises de <i>ensemble</i> para o (a) albedo de espalhamento único (SSA) a 637 nm e (b) expoente de Ångström de espalhamento (SAE) a 60 m.	55
5.22	Distribuição de tamanhos dos aerossóis para um período representativo da estação chuvosa de 2020 (28/abr a 01/mai). Em (a) a distribuição de tamanho colorida pela concentração de cada intervalo de diâmetros, medidos entre 10 e 400 nm a 60 m de altura. Em (b) os parâmetros meteorológicos medidos: $\Delta\theta$ em azul e precipitação em laranja. Em (c) as concentrações numéricas de cada moda (sub-50 nm em azul, Aitken em laranja, acumulação em amarelo) e total (em roxo).	56
5.23	Análise de <i>ensemble</i> para a estação chuvosa nos anos de 2019 e 2020, aplicada às concentrações numéricas das modas (a) Sub-50 nm, (b) Aitken e (c) acumulação. As linhas sólidas representam os valores médios e as áreas sombreadas indicam o desvio-padrão da média.	58
5.24	Análise de <i>ensemble</i> para a estação chuvosa nos anos de 2019 e 2020, aplicada (a) à concentração numérica total da moda fina e (b) ao volume total das partículas. As linhas sólidas representam os valores médios e as áreas sombreadas indicam o desvio-padrão da média.	58
5.25	Distribuição de tamanho dos aerossóis da moda fina ao longo do ano de 2019 medidos a 60 m de altura no sítio ATTO, colorida pela concentração numérica em cada intervalo de diâmetros.	59
5.26	Ciclo diurno do (a) albedo de espalhamento único e (b) expoente de Ångström de espalhamento para as duas alturas de medição na estação seca. A linha cheia representa os valores médios e a área sombreada indica o desvio-padrão da média. A região cinza indica o período noturno.	61

5.27	Ciclo diurno do (a) coeficiente de Ångström de absorção para as duas alturas de medição na estação seca, e (b) da fração em massa correspondente ao <i>black carbon</i> equivalente a 60 m. A linha cheia representa os valores médios e a área sombreada indica o desvio-padrão da média. A região sombreada indica o período noturno.	61
5.28	Ciclo diurno das frações de (a) orgânicos e (b) sulfato medidas a 60 m na estação seca. A linha cheia representa os valores médios e a área sombreada indica o desvio-padrão da média. A região cinza indica o período noturno.	62
5.29	Ciclos diurnos dos coeficientes de (a) espalhamento e (b) absorção durante a estação seca dos anos analisados para as alturas de 60 (azul) e 325 (vermelho) metros. As linhas cheias indicam valores médios e as áreas sombreadas o desvio-padrão da média. A região cinza ressalta o período noturno.	62
5.30	Contribuições das diferentes modas de tamanho para a concentração numérica total de aerossóis na moda fina por altura (à esquerda 60 m e à direita 325 m) e estação do ano (em cima na estação chuvosa e embaixo na estação seca).	63
5.31	Ciclo diurno da concentração numérica de partículas na moda de acumulação durante a estação seca no sítio ATTO a 60 m (azul) e a 325 m (vermelho) de altura. As linhas cheias representam os valores médios e a área sombreada indica o desvio-padrão da média. A região cinza corresponde ao período noturno.	64
5.32	Comparação direta entre o coeficiente de espalhamento medido e reconstruído para a estação seca de 2019. Em (a) a série temporal e em (b) o gráfico de correlação.	65
5.33	Gráficos de correlação entre o coeficiente de espalhamento e (a) a concentração numérica de partículas na moda de acumulação e (b) a concentração em massa de <i>black carbon</i> equivalente medidas a 60 m de altura durante a estação seca de 2019. A escala de cores indica a data da medição.	66
5.34	Série temporal da espessura óptica dos aerossóis no ano de 2019 na Ilha da Ascensão.	67
5.35	Identificação das contribuições africana e sul-americana para a massa de <i>black carbon</i> medida no ATTO. Fonte: Holanda et al. (2022, in prep.) . . .	67
5.36	Séries temporais do (a) coeficiente de absorção a 637 nm e (b) albedo de espalhamento único a 637 nm para as duas alturas de medição entre os dias 06 e 11 de agosto de 2019.	68

5.37	Albedo de espalhamento único medido no ATTO a 637 nm em duas alturas, durante um evento de transporte de pluma de poluição com aerossóis provenientes de queimadas na África.	69
5.38	Composição química dos aerossóis medidos no ATTO a 60 m de altura nos eventos de advecção de uma pluma de queimadas (a) regional e (b) africana.	70
5.39	Retro trajetórias de massas de ar simuladas pelo modelo HYSPLIT para as parcelas de ar que chegaram ao ATTO nos dias (a) 06 e (b) 27 de agosto de 2019 a uma altura de 325 metros, correspondendo às plumas regional e africana, respectivamente. A simulação feita em (a) durou 4 dias e em (b) 10 dias.	71

Índice

Lista de Tabelas	vi
Lista de Figuras	vii
1 Introdução	1
1.1 Condições meteorológicas na Amazônia Central	3
1.2 Os mecanismos de formação de novas partículas	5
1.3 Características físico-químicas dos aerossóis na Amazônia Central	6
2 Objetivos	10
3 A meteorologia e os aerossóis na Amazônia	12
3.1 Camada limite planetária	12
3.2 Aerossóis atmosféricos	16
4 Material e métodos	19
4.1 O Observatório da Torre Alta da Amazônia - ATTO	19
4.2 A instrumentação de medidas em operação no ATTO	21
4.2.1 Medidas de parâmetros meteorológicos	21
4.2.2 Medidas de espalhamento de radiação por aerossóis utilizando nefelômetros	22
4.2.3 A medida de absorção de radiação por aerossóis, com MAAP e Aetalômetro	22
4.2.4 Medidas da distribuição de tamanho dos aerossóis	23
4.2.5 Especificação química das partículas através de espectrometria de massa	24
4.3 Medidas complementares	24
4.4 Métodos	25
4.4.1 Coleta de partículas e seus efeitos nas medidas realizadas	25
4.4.2 A detecção de eventos de <i>downdraft</i>	26
4.4.3 A simultaneidade das medidas por propriedade físico-química em duas alturas na torre ATTO	29
5 Resultados e discussão	32
5.1 Caracterização meteorológica do sítio ATTO	32

5.2	Propriedades físicas e químicas dos aerossóis durante a estação chuvosa excluindo condições de convecção	35
5.2.1	A composição química dos aerossóis na estação chuvosa em condições de atmosfera estável	41
5.2.2	As propriedades intensivas dos aerossóis na estação chuvosa	44
5.2.3	Estimativa da eficiência de espalhamento em massa para estação chuvosa	45
5.2.4	Simulação do perfil vertical dos aerossóis utilizando o modelo WRF-Chem	47
5.2.5	Considerações sobre os resultados na estação chuvosa	50
5.3	Efeito de eventos convectivos durante a estação chuvosa nas propriedades físico-químicas dos aerossóis	51
5.3.1	Propriedades ópticas medidas nos dois níveis da torre ATTO sob condições de <i>downdraft</i>	53
5.3.2	A variabilidade das distribuições de tamanho dos aerossóis ao longo da altura na torre ATTO	55
5.4	Variabilidade vertical dos aerossóis durante a estação seca	59
5.4.1	Estimativa da eficiência de espalhamento em massa para estação seca	63
5.4.2	Estudo de caso com eventos de transporte de plumas	65
5.4.3	Últimas considerações sobre as análises da estação seca	71
6	Conclusões e Perspectivas Futuras	72
6.1	Perspectivas futuras	74
	Referências	76

Capítulo 1

Introdução

A Amazônia é um ambiente singular entre os ecossistemas terrestres, com uma área de mais de 5.5 milhões de km² cobertos por florestas tropicais, e é onde se encontra a maior diversidade de espécies animais e vegetais do planeta (Artaxo et al., 2022). As interações entre a biosfera amazônica e a atmosfera têm sido objeto de diversos estudos nos últimos anos, devido à influência que a floresta exerce sobre o clima regional e global. Durante os períodos mais chuvosos, as condições atmosféricas sobre a Amazônia Central se assemelham às encontradas em épocas pré-industriais (Pöhlker et al., 2018), sendo esta uma das únicas regiões continentais onde isto ocorre (Roberts et al., 2001). Nessas condições, as interações entre a floresta e a atmosfera consistem basicamente de processos naturais, com pouca ou nenhuma influência antrópica na composição química das partículas encontradas na região (Artaxo et al., 2013). Por outro lado, durante os períodos mais secos há ocorrência de queimadas, especialmente na região chamada de Arco do Desmatamento, localizado principalmente na parte sul e leste da Amazônia, que alteram radicalmente a população de aerossóis atmosféricos em toda a bacia. Além disso, o transporte de longa distância de outros tipos de partículas como sal marinho e poeira do Saara ocorre ao longo do ano, com maior intensidade na estação chuvosa (Moran-Zuloaga et al., 2018). Queimadas na África também são uma fonte importante de partículas detectadas na Amazônia, podendo chegar à Amazônia Central, com magnitude significativa (Holanda et al., 2020).

As emissões biogênicas de gases e partículas orgânicas compõem uma grande parcela dos aerossóis detectados na Amazônia Central (Artaxo et al., 1988). Essas partículas em suspensão na atmosfera sofrem diversos processos físicos e químicos através de rotas complexas de evolução e processamento atmosférico. Essas partículas interagem com a radiação solar, alterando o balanço radiativo do planeta através de influências direta e indireta. Os aerossóis são partículas espalhadoras de radiação, contribuindo com uma forçante radiativa direta de resfriamento da ordem de $(-0.45 \pm 0.50) \text{ W m}^{-2}$ (IPCC, 2021), enquanto também agem como núcleos de condensação de nuvens (CCN), contribuindo em processos críticos ao ciclo hidrológico da região. Aerossóis de origem antrópica afetam o equilíbrio dos processos naturais, podendo absorver ou espalhar mais radiação e modificar as propriedades dos aerossóis, coibindo ou intensificando o processo de formação e desenvolvimento de nuvens (Figura 1.1), sendo este um efeito indireto dos aerossóis na alteração no balanço radiativo do planeta.

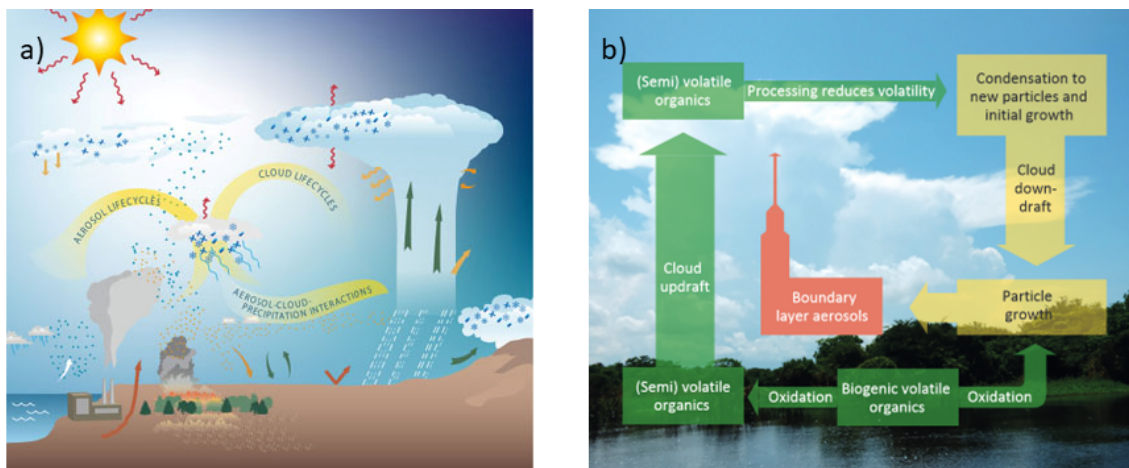


Figura 1.1: (a) Ilustração dos diferentes processos que influenciam no ciclo de vida dos aerossóis e das nuvens, e suas influências no clima (Extraído de ASR 2022). (b) Modelo conceitual do ciclo de vida dos aerossóis naturais sobre a Amazônia e seu processamento na troposfera e em grandes altitudes. Fonte: [Andreae et al. \(2018\)](#).

Recentemente, grandes extensões territoriais da Amazônia, especialmente na parte sul da bacia, nos estados de Rondônia, Pará, Mato Grosso e Acre, têm sido desmatadas para promover o avanço das áreas agrícolas. Comumente se faz uso de queimadas após o desmatamento, para remover a biomassa mais rapidamente, e embora o número de focos de incêndio registrados esteja estável nos últimos anos, a tendência recente mostrada na Figura 1.2b aponta para um crescimento da área desmatada a cada ano, conforme a fronteira agrícola se expande para o interior da floresta. ([Davidson et al., 2012](#)) As variações na espessura óptica dos aerossóis (AOD, na sigla em inglês), mostrada na Figura 1.2c, ilustra como as condições atmosféricas se alteram radicalmente entre as estações seca e chuvosa na região amazônica, reforçando que mesmo regiões remotas da floresta, longe das áreas onde mais ocorrem queimadas e desmatamento, como o sítio ATTO (*Amazon Tall Tower Observatory*), registram um grande aumento do AOD durante os meses em que há menor precipitação. Além disso, estudos recentes apontam que com o aumento de temperatura e as alterações nos regimes de precipitação (estação seca mais duradoura e chuvosa mais intensa), decorrentes das mudanças climáticas, combinado com o avanço do desflorestamento, algumas regiões da Amazônia estão passando a funcionar como fonte de carbono para a atmosfera ao invés do sumidouro que caracterizou o balanço de carbono até recentemente ([Gatti et al., 2021](#); [Sullivan et al., 2020](#)).

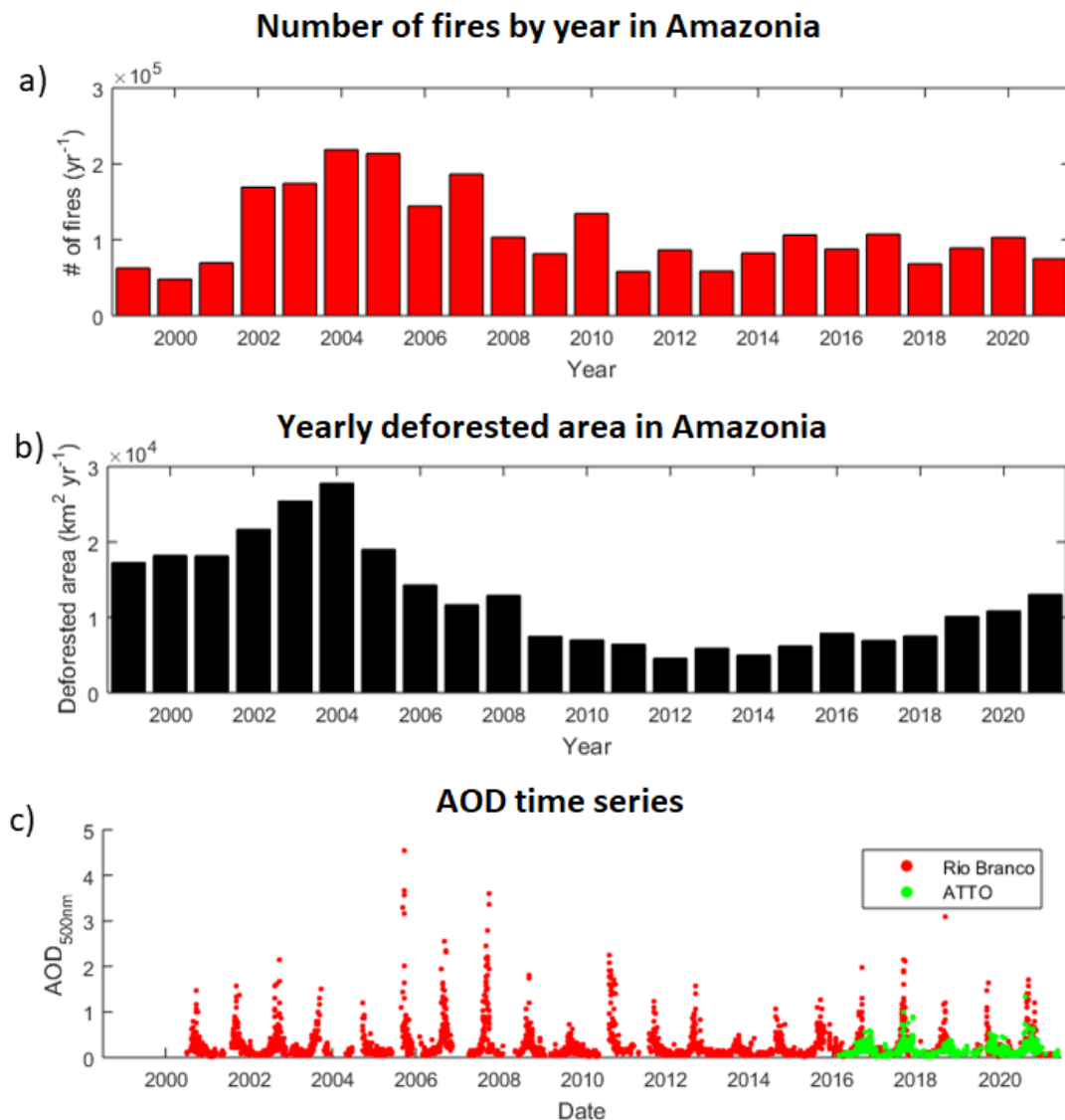


Figura 1.2: Comparação entre (a) o número de focos de incêndio registrados por ano no bioma amazônico, (b) a área desmatada por ano na Amazônia Legal brasileira, e (c) a espessura óptica dos aerossóis medida a 500 nm no sítio ATTO (verde) e em Rio Branco (vermelho).

1.1 Condições meteorológicas na Amazônia Central

A meteorologia na Amazônia Central foi caracterizada por vários autores (Machado et al., 2002; Nobre et al., 2009; Rizzo et al., 2013; Andreae et al., 2015), que observaram uma grande variabilidade sazonal e espacial na precipitação. Há uma estação chuvosa, com máximo de precipitação ocorrendo entre os meses de março e abril, e um mínimo centrado entre os meses de agosto e setembro. A Figura 1.3 apresenta uma comparação entre as normais climatológicas de precipitação em Manaus e os valores registrados no sítio ATTO desde sua construção, mostrando como as estações são bem definidas e há em média poucas diferenças entre as duas localidades, o que indica que os fatores climáticos que

regulam a precipitação na região apresentam pouca variabilidade espacial (Biscaro et al., 2021). Também é conhecido que episódios intensos relacionados ao fenômeno ENSO (El Niño-Oscilação Sul, na sigla em inglês) afetam a precipitação de maneira significativa em regiões tropicais, incluindo a Amazônia (Kousky et al., 1984; Ropelewski and Halpert, 1987). De maneira geral na região amazônica, cheias mais intensas acontecem na fase de La Niña, porém Yoon and Zeng (2010) também encontraram evidências de que oscilações de temperatura da superfície do Oceano Atlântico tropical afetam o regime de chuvas especialmente na parte sul da Amazônia durante a estação seca.

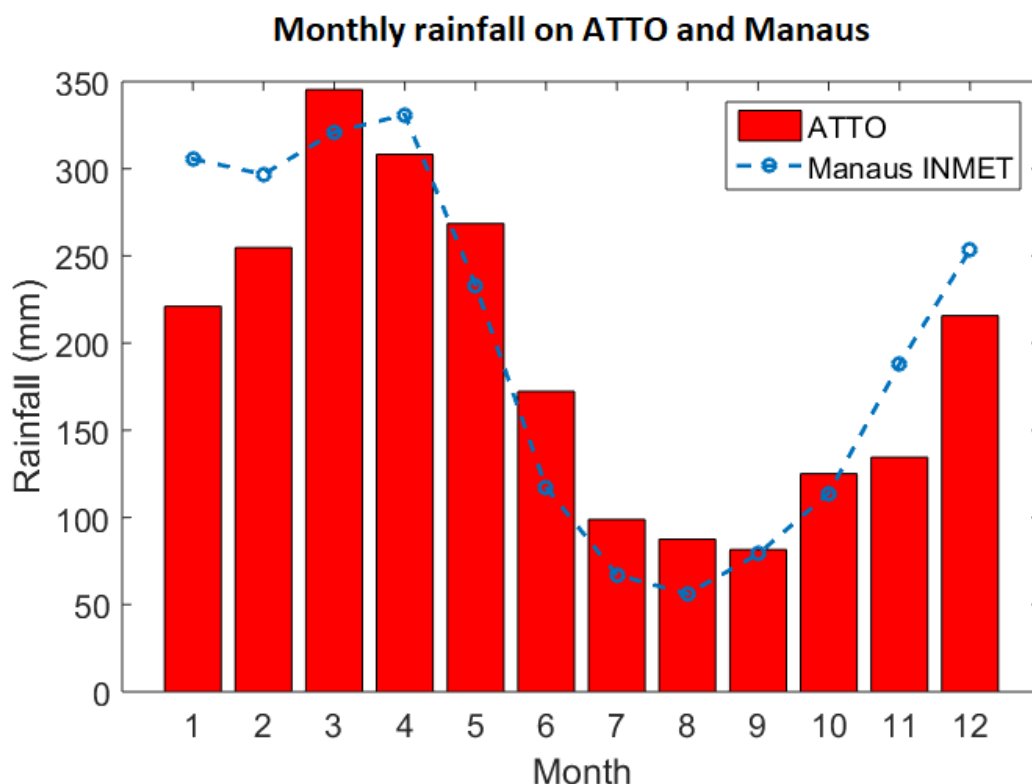


Figura 1.3: Comparação entre as normais climatológicas mensais de precipitação na estação meteorológica do INMET em Manaus entre 1991 e 2020 (linha azul) e os acumulados mensais médios registrados no ATTO entre 2013 e 2021 (barras vermelhas).

A grande disponibilidade de radiação e umidade presente na atmosfera amazônica durante a estação chuvosa dão origem a grandes células convectivas, frequentemente associadas com precipitação. O aquecimento do ar úmido gera intensas correntes ascendentes de ar, que ao resfriarem conforme atingem grandes altitudes, formam nuvens convectivas que podem ultrapassar os 10 km de altitude. Eventos convectivos deste tipo são capazes de quebrar momentaneamente a barreira que existe entre a camada limite e a troposfera livre, pois as parcelas de ar envolvidas no processo apresentam velocidades consideráveis, portanto o movimento ascendente (*updraft*) carrega ar da camada limite para o interior da troposfera livre, e os movimentos descendentes associados, chamados de *downdrafts*, transportam ar da troposfera livre para a superfície (Dias-Junior et al., 2017;

Bardakov et al., 2022). Essa troca de parcelas de ar de camadas da atmosfera geralmente separadas gera uma assinatura química que revela a ocorrência de eventos convectivos. Em especial, a concentração de ozônio superficial pode sofrer um súbito aumento quando da ocorrência de fenômenos de *downdraft* (Betts et al., 2002; Gerken et al., 2016; Machado et al., 2021), pois na média troposfera a concentração de O_3 é maior que na superfície (Kirchhoff et al., 1990).

1.2 Os mecanismos de formação de novas partículas

O ambiente da alta troposfera também é favorável para a ocorrência de processos de formação de novas partículas (NPF, na sigla em inglês), que se refere à nucleação de partículas a partir de gases voláteis emitidos pela vegetação. Isso se reflete no perfil vertical mostrado na Figura 1.4a, onde observamos um grande aumento na concentração numérica total de aerossóis acima de 8 km de altitude, e um crescimento da fração de partículas na moda ultrafina com a altitude (Zhao et al., 2020). Assim, eventos convectivos que frequentemente estão associados com precipitação, além de modificar a química de gases e partículas da baixa troposfera, promovem uma alteração da distribuição de tamanho dos aerossóis em superfície, removendo partículas maiores através de deposição úmida e aumentando a concentração de partículas finas e ultrafinas, com diâmetro inferior a 50 nm, abundantes em camadas mais altas da atmosfera (Andreae et al., 2018; Rizzo et al., 2018).

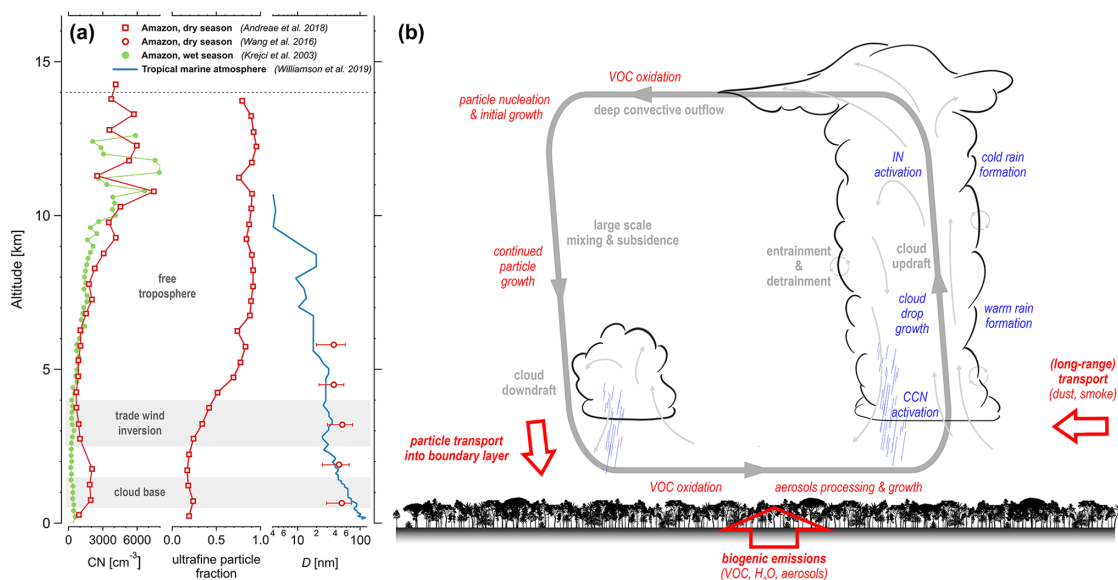


Figura 1.4: Ciclo de vida, fontes e processos de evolução dos aerossóis na Amazônia Central. Em (a) o perfil vertical da concentração numérica de aerossóis, fração de partículas na moda ultrafina e o diâmetro médio das partículas medidos por diversos estudos anteriores na Amazônia e sobre o oceano. Em (b) as fontes e mecanismos de processamento atmosférico das partículas. Fonte: (Franco et al., 2022).

Frequentemente as partículas injetadas por *downdrafts* na camada limite sofrem

processos de crescimento através de coagulação, aglutinação e condensação de gases voláteis, gerando o que é conhecido na literatura como “banana plots” das distribuições de tamanho dos aerossóis (Figura 1.5) (Kulmala et al., 2012). Esses eventos de crescimento foram observados nos mais diversos locais do planeta em áreas remotas e urbanas (Kerminen et al., 2018), onde tais partículas surgem em superfície com diâmetros de poucos nanômetros, e crescem até a faixa de tamanho opticamente ativa em algumas horas, passando a ser relevantes para condensação em nuvens e absorção e espalhamento de radiação (Kulmala et al., 2004). Na Amazônia, esse fenômeno é observado com menos frequência do que em outras regiões. Rizzo et al. (2018) observaram eventos de NPF e crescimento em apenas 3% dos dias, acontecendo majoritariamente na estação chuvosa, em um local remoto vento acima de Manaus, enquanto Wimmer et al. (2018) registraram apenas 8 eventos de crescimento em 3 anos e meio de medidas tomadas em um sítio em área de pastagem vento abaixo de Manaus. Isso representa uma grande diferença para o observado em florestas boreais, por exemplo, onde Mäkelä et al. (1997) reportaram uma frequência de ocorrência de aproximadamente 18% em um local remoto na Finlândia. Possíveis causas para essa baixa frequência de eventos de formação e crescimento de novas partículas na Amazônia foram levantadas em diversos estudos anteriores, a principal delas sendo uma possível supressão por isopreno (Kiendler-Scharr et al., 2009), composto orgânico volátil (VOC, na sigla em inglês) mais abundante na atmosfera amazônica (Artaxo et al., 2022). Mais recentemente, Franco et al. (2022) mostraram que a ocorrência de NPF na Amazônia não é tão baixa quanto se pensava, chegando a alcançar cerca de 14% dos dias, com uma maior frequência na estação chuvosa, porém os diâmetros das partículas no início do processo de crescimento são maiores do que o observado em outras regiões, na faixa de 20 nm.

1.3 Características físico-químicas dos aerossóis na Amazônia Central

Diversos estudos quantificaram as propriedades físicas e químicas dos aerossóis na Amazônia Central em diversos locais remotos e em outros próximos de centros urbanos e de áreas impactadas por ação humana (Chand et al., 2006; Rizzo et al., 2013; Andreae et al., 2015; Artaxo et al., 2022). Em regiões isoladas durante a estação chuvosa, as concentrações de partículas frequentemente ficam abaixo de 300 cm^{-3} nos períodos mais limpos, ou seja, com menor influência antrópica na população dos aerossóis da região. Nessas condições, as modas de Aitken e de acumulação apresentam contribuições semelhantes, enquanto em situações de transporte de pluma e nos meses de menor precipitação a moda de acumulação é predominante (Pöhlker et al., 2016). Entre os meses de fevereiro e maio, as propriedades ópticas (como espalhamento e absorção) apresentam valores

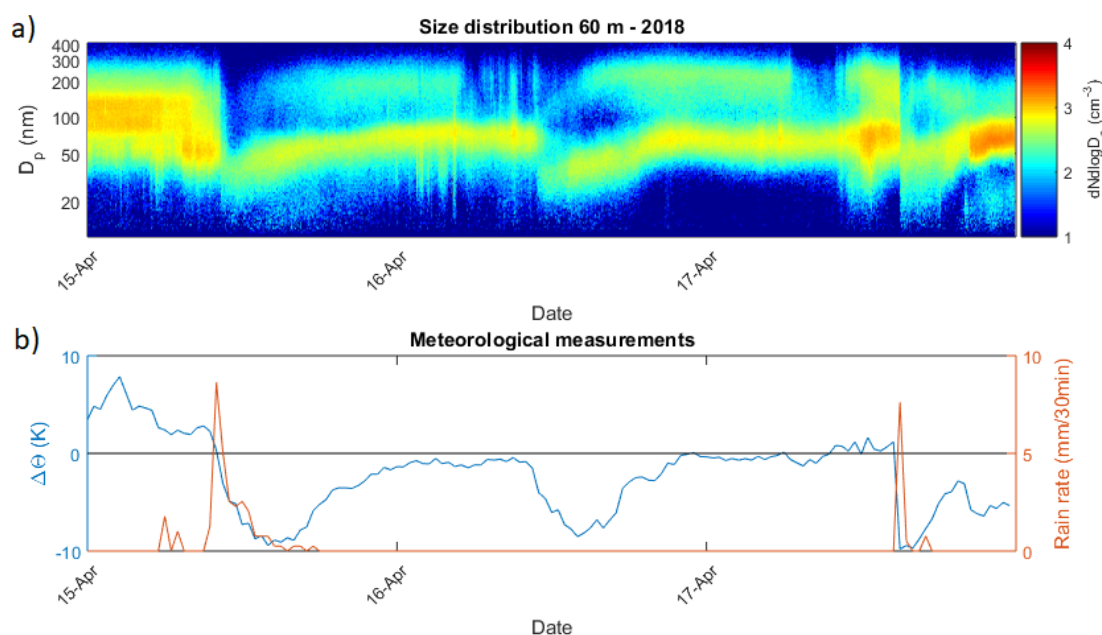


Figura 1.5: Eventos de crescimento de partículas e NPF na Amazônia relacionando as distribuições de tamanho dos aerossóis a 60 m de altura que apresentam os chamados “banana-plots” amazônicos com eventos meteorológicos entre os dias 15 e 17 de abril de 2018.

baixos devido à baixa concentração de aerossóis, com valores médios de absorção e espalhamento de 0.68 e 7.5 Mm^{-1} , respectivamente, no sítio ATTO (Saturno et al., 2018), e com resultados similares (1.0 e 8.1 Mm^{-1}) sendo observados por Rizzo et al. (2013) no sítio ZF2, localizado a aproximadamente 140 km a oeste da torre ATTO. Em média os aerossóis durante a estação chuvosa são pouco absorvedores, devido à baixa concentração de *black carbon*, com o baixo índice de queimadas locais e regionais e a alta taxa de precipitação (Artaxo et al., 2013). Logo, o albedo de espalhamento único tem seu máximo durante esses meses, atingindo valores médios de 0.93 , quando medido no comprimento de onda de 637 nm , de acordo com Saturno et al. (2018).

A estação chuvosa também é o período com maior frequência de advecção de massas de ar contendo plumas de poeira do deserto do Saara, sal marinho e fumaça de queimadas provenientes do oeste da África, por conta da posição da Zona de Convergência Intertropical mais ao sul durante o início do ano (Wang and Fu, 2007). Durante esses eventos a concentração de aerossóis na moda grossa aumenta drasticamente, alterando a composição dos aerossóis nessa faixa de tamanho geralmente dominada por partículas de origem biológica, que não apresentam uma sazonalidade tão marcante quanto os demais tipos de partículas (Moran-Zuloaga et al., 2018). Em regiões vento abaixo de grandes cidades, é comum observar o deslocamento de plumas de poluição geradas por emissões urbanas, que interagem com aerossóis biogênicos e geram impacto no ecossistema como um todo. Recentemente, Nascimento et al. (2021) observou um enriquecimento de aerossóis

orgânicos secundários (SOA, na sigla em inglês) devido à interação entre compostos orgânicos voláteis (VOCs, na sigla em inglês) emitidos pela floresta com aerossóis de emissões da cidade de Manaus.

Por outro lado, nos meses que compõem a estação seca (julho a outubro) os aerossóis são dominados por plumas de partículas provenientes de queimadas, tanto regionais quanto africanas, trazidas por eventos de transporte de longa distância (Holanda et al., 2020). As concentrações de aerossóis na moda fina aumentam significativamente, mesmo em locais remotos, distantes das principais áreas de desflorestamento, e os valores médios de absorção e espalhamento alcançam 3.5 e 31 Mm^{-1} , respectivamente, (Andreae et al., 2015) representando um aumento de aproximadamente 4 vezes com relação às médias da estação chuvosa. Por conta da maior quantidade de *black carbon* na atmosfera, em relação aos aerossóis naturais, devido à ocorrência de queimadas, os aerossóis na estação seca também são mais absorvedores, com um albedo de espalhamento único a 637 nm da ordem de 0.82 a 0.87. A influência dessas partículas de fonte antrópica no equilíbrio natural da atmosfera sobre florestas tropicais ainda é pouco entendida (Zaveri et al., 2022), porém resultados recentes de Liu et al. (2020) mostram que o impacto de aerossóis provenientes de queimadas podem suprimir a formação de nuvens capazes de gerar precipitação e facilitar a formação de cristais de gelo em altitude.

Em estudos feitos também no sítio ATTO, Saturno et al. (2018) estimaram a eficiência de absorção em massa (MAE, na sigla em inglês) a 637 nm. O valor mais comumente utilizado na literatura é de 6.6 m^2/g para a absorção por partículas de *black carbon* (Bond and Bergstrom, 2006), porém as medidas tomadas na Amazônia Central revelaram que os valores médios são mais altos, de cerca de 11.4 m^2/g durante a estação chuvosa e 12.3 m^2/g para a estação seca, ambos muito acima do sugerido anteriormente. A eficiência de espalhamento em massa (MSE) também foi avaliada em diversos sítios experimentais, em muitos casos separando as espécies químicas para analisar separadamente as componentes orgânicas e inorgânicas e como interagem com a radiação. Ponczek et al. (2022) obtiveram valores de 3.36 m^2/g durante a estação seca em Rio Branco, numa região com grande incidência de queimadas, compatível com valores sugeridos para fumaça fresca (entre 3 e 4 m^2/g) (IPCC, 2001). Em ambientes sem influência de aerossóis provenientes de queimadas, Franco (2021) calculou valores de 2.2 m^2/g para as espécies orgânicas.

A composição química dos aerossóis menores que 1 μm (PM1) na Amazônia Central é notoriamente constante ao longo do ano, com pouca variação sazonal, apesar das grandes diferenças observadas em termos de concentração total de partículas (Artaxo et al., 2022). Segundo Pöhlker et al. (2018), aerossóis orgânicos compõem cerca de 90% da massa de aerossóis na moda fina em condições de atmosfera limpa na estação chuvosa, e em condições poluídas da estação seca com forte influência de queimadas. Apenas em eventos de poluição de origem mista e eventos de transporte de plumas a fração orgânica diminui

para aproximadamente 70%.

Nos diversos estudos citados acima, as medidas foram realizadas de maneira geral em apenas uma única altura, obtendo resultados para os aerossóis próximos à copa das árvores. Dessa forma, existe uma lacuna no conhecimento atual a respeito da variabilidade vertical dos aerossóis em regiões de floresta tropical, uma vez que as torres instaladas na Amazônia Central permitem medidas em mais de um nível, assim podendo caracterizar fenômenos de transporte vertical e os processos que diferenciam as populações de aerossóis em diferentes alturas. [Franco \(2021\)](#) analisou a variabilidade vertical dos aerossóis no sítio ATTO durante a estação chuvosa, focando em condições de atmosfera sem influência antrópica. Este estudo visa contribuir analisando a relação entre eventos meteorológicos e as diferenças encontradas entre as propriedades dos aerossóis em duas alturas, ao longo do perfil vertical da torre (60 e 325 metros) além de complementar com análises detalhadas realizadas para a estação seca.

Capítulo 2

Objetivos

Este estudo tem como objetivo caracterizar o perfil vertical das propriedades físico-químicas dos aerossóis na baixa troposfera na Amazônia Central. Em particular, queremos estudar as diferenças nas populações de aerossóis em dois níveis da torre ATTO nas estações chuvosa e seca e fazer a conexão com eventos meteorológicos e transporte advectivo e convectivo. As principais questões científicas a serem respondidas nesta dissertação são:

1. Existem diferenças relacionadas às propriedades físicas e concentração dos aerossóis no perfil vertical da torre ATTO? Se sim, quais são os fatores que causam essas diferentes concentrações?
2. Qual a ligação entre a variabilidade vertical e os processos de geração e evolução química e física dos aerossóis?
3. Como eventos convectivos intensos na estação chuvosa modificam as propriedades físicas dos aerossóis no perfil vertical da torre ATTO?

Essas são questões de fundamental importância para se estudar os mecanismos de transporte de partículas na Amazônia e aprofundar o conhecimento sobre evolução e formação dos aerossóis na baixa troposfera. Fatores como a disponibilidade de radiação solar, a direção e velocidade das massas de ar e eventos convectivos modificam as populações de aerossóis de maneira desigual ao longo do perfil vertical da atmosfera. Além disso, as fontes de partículas na região estudada são diversas, envolvendo emissões biogênicas da floresta, plumas de poeira do Saara e de queimadas locais, regionais e de longa distância que chegam através de transporte advectivo, partículas de camadas superiores da atmosfera movidas para camadas inferiores através de eventos convectivos, e possível influência antrópica de aerossóis emitidos no acampamento próximo à torre. Essa diversidade de fontes e processos que ocorrem na Amazônia Central torna a dinâmica ainda mais complexa, reforçando a relevância do presente estudo. A análise do papel dos eventos meteorológicos convectivos na distribuição vertical dos aerossóis é uma componente inédita deste trabalho.

Para responder as perguntas citadas acima, os seguintes objetivos específicos foram estabelecidos:

1. Caracterizar as condições meteorológicas nas duas alturas na torre ATTO (60 e 325 metros) durante os períodos em questão, analisando as estações seca e chuvosa.
2. Investigar as propriedades físicas e químicas dos aerossóis no perfil vertical durante a estação chuvosa em condições de atmosfera estável, ou seja, excluindo eventos de convecção.
3. Estudar o efeito dos *downdrafts* nas propriedades físicas dos aerossóis em ambas as alturas de medição.
4. Caracterizar o perfil vertical dos aerossóis na estação seca, sob influência de emissões de queimadas, e estudar possíveis diferenças entre as alturas em eventos de transporte de plumas de poluição.

Capítulo 3

A meteorologia e os aerossóis na Amazônia

Nesta seção estamos fazendo uma introdução sobre conceitos básicos de física atmosférica, importantes para o desenvolvimento deste trabalho, como as propriedades ópticas dos aerossóis, distribuições de tamanho e suas propriedades intrínsecas. Além disso, é necessária também uma breve discussão sobre a camada limite planetária e eventos convectivos.

3.1 Camada limite planetária

A atmosfera terrestre é composta por uma mistura complexa de gases e partículas em suspensão, chamadas de aerossóis. A dinâmica desses gases e partículas é bastante complicada, pois há vários fatores que afetam as propriedades atmosféricas, como disponibilidade de radiação solar, cobertura de nuvens, a própria rotação da Terra, há fontes e sumidouros de partículas e gases, e tudo isso deve ser estudado e levado em conta para se tentar explicar o funcionamento do sistema climático terrestre.

A interação da atmosfera com a radiação solar incidente leva a uma estratificação em camadas de acordo com as diferentes respostas de cada parcela de ar à radiação, seja por motivos químicos ou físicos. Durante o período diurno, o aquecimento da superfície promovido pelo Sol faz com que o ar em contato com o solo se aqueça e dê origem a correntes de convecção e turbulência (Kaimal and Finnigan, 1994). A presença de movimento turbulento é muito eficiente em transportar momento, massa, e misturar o ar ao longo de uma grande camada da atmosfera (Wang and Wang, 2014), portanto a camada limite diurna é comumente referida de camada de mistura. No topo dessa camada, que pode atingir até 2 km de altitude no meio do dia, há uma zona de entranhamento que a separa da troposfera livre logo acima, e frequentemente essa região é onde se formam as bases das nuvens convectivas (Rémillard et al., 2012). Com o pôr do sol, o resfriamento da superfície causa também uma diminuição da temperatura na parcela de ar em contato com o solo, eliminando a convecção em baixos níveis e gerando uma camada de ar estável. Com o passar das horas essa camada noturna estável cresce até algumas centenas de metros de altura, enquanto acima desse patamar ainda há turbulência residual da camada de mistura gerada no dia anterior (Stull, 1988), como mostrado na Figura 3.1. A camada limite é, portanto, a camada da atmosfera mais sujeita a influências de processos que

ocorrem na superfície terrestre. Plumas de poluição urbana, por exemplo, em geral ficam restritas à camada limite (Figura 3.3) e mais intensas à noite, quando diminui a turbulência na camada estável noturna. Em estudos realizados na Amazônia, [Carneiro and Fisch \(2020\)](#) caracterizaram o ciclo diurno da altura da camada limite, observando um maior crescimento ao longo do dia na estação seca, devido à maior disponibilidade de radiação (Figura 3.2).

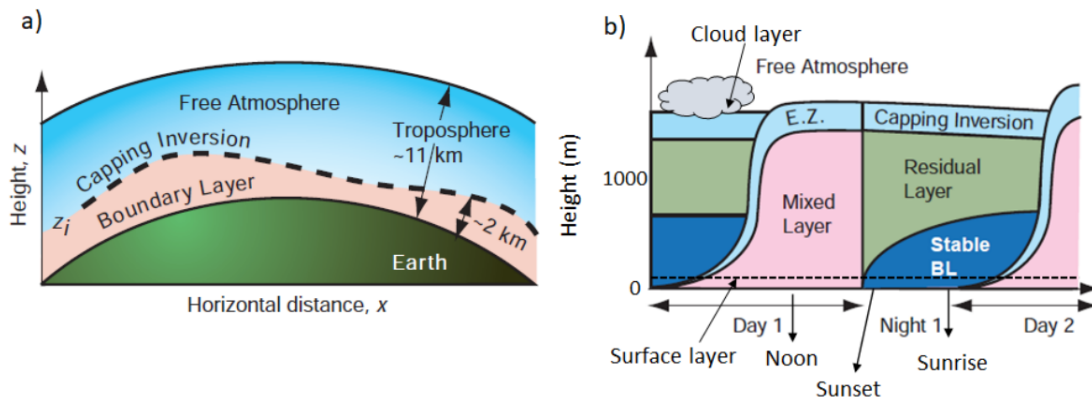


Figura 3.1: Em (a) a subdivisão da troposfera em camada limite e troposfera livre, e em (b) a evolução diurna da camada limite sobre regiões continentais. Fonte: adaptado de [Wallace and Hobbs \(2006\)](#).

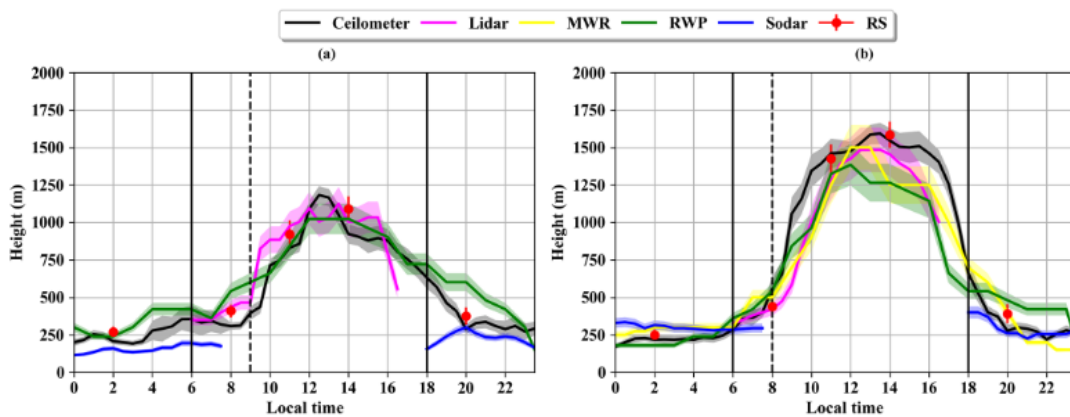


Figura 3.2: Ciclo diurno da altura da camada limite medida através da utilização de diferentes instrumentos ao longo de períodos representativos das estações (a) chuvosa e (b) seca no ano de 2014. Fonte: [Carneiro and Fisch \(2020\)](#).

A separação entre a camada limite e a troposfera livre é, geralmente, bem definida, porém eventos meteorológicos frequentemente promovem a injeção de parcelas de ar provenientes de camadas superiores para o interior da camada limite. Esses eventos, conhecidos como *downdrafts*, estão relacionados a intensas correntes de convecção que geralmente ocorrem no interior de nuvens altas. O parâmetro meteorológico mais utilizado na literatura para avaliar o movimento vertical de parcelas de ar e o acontecimento de



Figura 3.3: Pluma de poluição urbana na camada limite sobre a cidade de São Paulo no dia 19 de setembro de 2022. Créditos: Arthur Murta.

eventos de *downdraft* é a temperatura potencial equivalente na superfície (Rizzo et al., 2018). Ela é calculada a partir das medidas de temperatura, pressão e umidade relativa do ar feitas in situ e utilizando as Eqs. 3.1 e 3.2. Diversos estudos anteriores (Machado et al., 2002; Betts et al., 2002; Wang et al., 2016a; Gerken et al., 2016; Franco et al., 2022) utilizaram esse método, descrito a seguir.

A temperatura potencial equivalente é definida como a temperatura que uma parcela de ar teria caso fosse levantada pseudo-adiabaticamente até a altura onde todo o vapor de água contido nela se condensa, e posteriormente levada adiabaticamente até o nível de pressão 1000 *mbar* (Bolton, 1980). A expressão utilizada aqui para o cálculo de θ_e é:

$$\theta_e = T \left(\frac{1000}{p} \right)^{0.2854(1-0.00028r)} \times \exp\left(\left(\frac{3.376}{T_L} - 0.00254 \right) r (1 + 0.00081r) \right) \quad (3.1)$$

$$T_L = \left(\frac{1}{T - 55} - \frac{\ln\left(\frac{RH}{100}\right)}{2840} \right)^{-1} + 55 \quad (3.2)$$

onde T é a temperatura ambiente em Kelvin, p é a pressão ambiente em *mbar*, r é a razão de mistura em *g/kg*, RH é a umidade relativa do ar em % e T_L é a temperatura do nível de condensação em Kelvin.

Dada a definição de temperatura potencial equivalente apresentada, toda a camada de mistura onde há turbulência deve ter θ_e constante, pois as movimentações verticais adiabáticas são compensadas pelo termo de pressão que há na Eq. 3.1. Isso ocorre na

prática, como apresentado na Figura 3.4 com dados medidos por radiossonda, onde é possível observar que a temperatura potencial equivalente se mantém aproximadamente constante do solo até o nível de altitude de 2500 metros, onde se encontra o topo da camada limite. A partir desse ponto, e passa a aumentar a uma taxa de aproximadamente $6.9 K/km$, compatível com o valor esperado para a troposfera livre no caso de uma atmosfera seca.

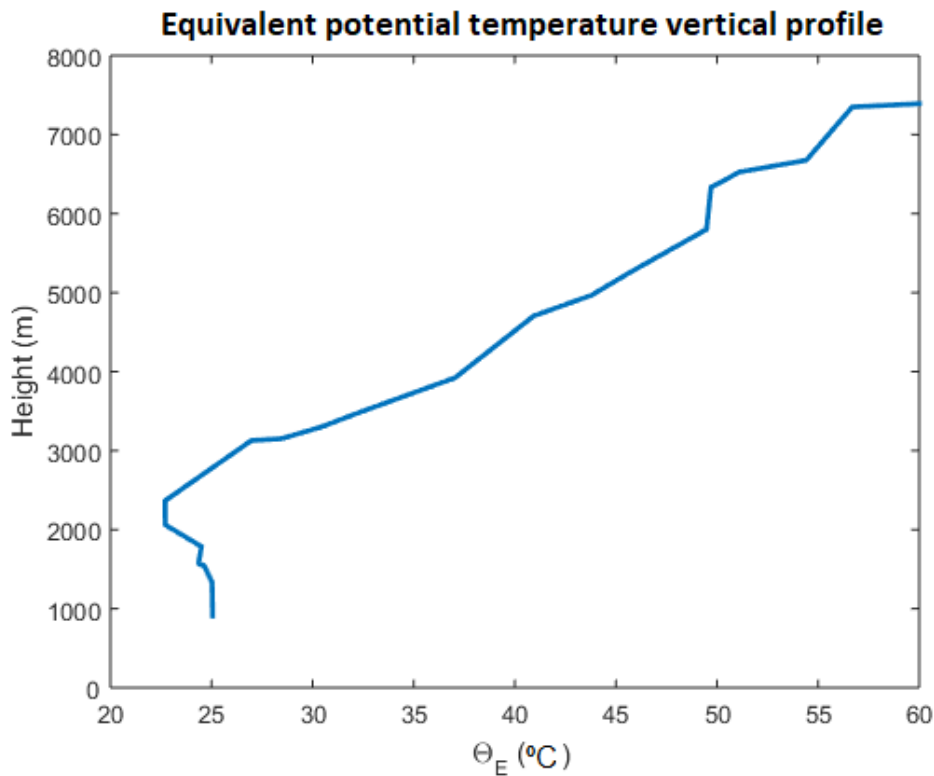


Figura 3.4: Perfil vertical da temperatura potencial equivalente calculada através de medidas de radiossonda lançada no Aeroporto de Curitiba, em São José dos Pinhais, no dia 29 de julho de 2021 às 0 UTC.

Inferimos pelas expressões apresentadas acima que a temperatura potencial equivalente sofre uma diminuição quando há aumento de umidade e queda de temperatura. Portanto, é útil utilizar esse parâmetro para identificar ocorrência de sistemas convectivos e movimento descendente de ar, pois quando isso ocorre é comum a temperatura diminuir e a umidade relativa aumentar, causando uma queda repentina em θ_e .

No capítulo 5, será discutido como a umidade relativa e a temperatura apresentam um claro ciclo diurno, decorrentes da incidência solar, e isso implica em uma variação diurna bem definida para a temperatura potencial equivalente também. Não somente, há variações sazonais de θ_e causadas pelo aumento de temperatura e diminuição de umidade relativa médias durante a estação seca. Por conta dessas variações naturais definimos $\Delta\theta = \theta_e - \theta_{e,med}$ onde $\theta_{e,med}$ é o valor médio de temperatura potencial equivalente para determinado dia do ano e hora do dia. Assim, utilizamos $\Delta\theta$ como um traçador de *downdraft*, indicando quando há eventos convectivos no local. Daqui em diante, chamamos

$\Delta\theta$ de anomalia da temperatura potencial.

3.2 Aerossóis atmosféricos

Aerossóis são partículas sólidas ou líquidas em suspensão em um meio gasoso. No caso da atmosfera da Terra, alguns dos tipos de aerossóis mais comuns são partículas de sal marinho, compostos orgânicos emitidos pela vegetação, poeira, fuligem, cinza vulcânica, pólen, compostos de origem antrópica, entre outros, lançados diretamente na atmosfera a partir de fontes como o atrito do vento na superfície dos oceanos, queima de matéria vegetal, plantas e fungos (Calvo et al., 2013). Além dessas fontes primárias, as partículas podem sofrer algum tipo de processamento atmosférico, via aglutinação de outras partículas, *coating*, crescimento higroscópico, e reações químicas, gerando o que chamamos de aerossóis secundários (Salby, 1996).

Os aerossóis interagem com a luz espalhando uma parcela da radiação incidente e absorvendo o restante. O balanço desses dois processos se dá através das equações 3.3 e 3.4, que descrevem como a radiação se comporta ao atravessar um meio translúcido, contendo uma população de partículas potencialmente absorvedores e espalhadoras.

$$I(x) = I_0 e^{-\sigma_{ext} x} \quad (3.3)$$

$$\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{scat} \quad (3.4)$$

onde $I(x)$ é a intensidade de radiação na posição x dentro de um meio, em unidades de Wm^{-2} , I_0 é a intensidade inicial de radiação incidente, e σ_{ext} , σ_{abs} e σ_{scat} são os coeficientes de extinção, absorção e espalhamento, respectivamente, em unidades de m^{-1} . Vale ressaltar que esses coeficientes são também funções do comprimento de onda incidente, e é comum utilizar valores padrão para os comprimentos de onda dependendo da análise a ser feita. Podemos também definir a espessura óptica dos aerossóis (AOD), calculada integrando o coeficiente de extinção ao longo da camada.

$$AOD = \int_{z_0}^{z_1} \sigma_{ext}(z) dz \quad (3.5)$$

onde z_0 é a altura da superfície e z_1 é o topo da atmosfera, e o albedo de espalhamento único (SSA, na sigla em inglês), que é uma propriedade intrínseca das partículas, não sendo proporcional à concentração numérica de aerossóis. Definimos o SSA através da razão entre os coeficientes de espalhamento e extinção.

$$SSA = \frac{\sigma_{scat}}{\sigma_{ext}} = \frac{\sigma_{scat}}{\sigma_{abs} + \sigma_{scat}} \quad (3.6)$$

Como citamos, todos os coeficientes definidos acima são dependentes do comprimento

de onda incidente utilizado nas medidas. Essa dependência pode ser expressa através de uma lei de potências da forma:

$$\sigma_{\lambda} = K \lambda^{-\alpha} \quad (3.7)$$

onde σ_{λ} é o coeficiente de absorção ou espalhamento em função do comprimento de onda λ , K é uma constante de proporcionalidade e α é o expoente de Ångström médio. É comum linearizar a equação 3.7 utilizando logaritmos e construir um ajuste linear a partir de medidas dos coeficientes de absorção ou espalhamento em múltiplos comprimentos de onda, utilizando a expressão:

$$\ln \sigma_{\lambda} = -\alpha \ln(\lambda) + C \quad (3.8)$$

O expoente de Ångström de espalhamento médio está associado com a distribuição de tamanho dos aerossóis, sendo sensível à fração de partículas da moda fina (Schuster et al., 2006). Distribuições de aerossóis com moda grossa dominante tendem a ter coeficientes de Ångström de espalhamento baixos (entre 0 e 1), enquanto populações dominadas por aerossóis na moda fina apresentam em geral o expoente de Ångström próximo ou acima de 2.

Classificamos os aerossóis em modas, de acordo com o diâmetro das partículas, sendo a principal subdivisão chamada de moda fina (diâmetros menores que 1 μm) e de moda grossa (maiores que 1 μm). A moda fina é em geral subdividida em outras três categorias: a moda de acumulação (partículas maiores que 100 nm), a moda de Aitken (diâmetros entre 50 e 100 nm) e a moda sub-50 nm , às vezes definida como moda ultrafina, que contém as menores partículas. Também temos a nomenclatura de partículas menores que um certo diâmetro, como PM2.5 e PM10, que se referem a partículas com diâmetros menores que 2.5 e 10 μm , respectivamente. Essas subdivisões são feitas pois as partículas dentro de diferentes modas interagem de maneira diferente com a radiação e com os gases da atmosfera terrestre, produzindo diferentes efeitos secundários.

As distribuições de tamanho dos aerossóis são descritas como uma função densidade de probabilidade, onde a concentração medida em cm^{-3} é resultado da integração da distribuição dentro de um intervalo de diâmetros, de acordo com a Eq. 3.9.

$$N_{12} = \int_{D_1}^{D_2} n(D_p) dD_p \quad (3.9)$$

A função que melhor descreve as distribuições de tamanho dos aerossóis encontrados na natureza é uma distribuição log-normal (Heintzenberg, 1994), definida como uma distribuição gaussiana onde a variável é um logaritmo natural, ou seja:

$$n(D_p) = \frac{N_T}{\sqrt{2\pi \ln \sigma_g}} \exp\left(-\frac{(\ln D_p - \ln \bar{D}_p)^2}{2 \ln^2(\sigma_g)}\right) \quad (3.10)$$

$$N_{12} = \int_{\ln D_1}^{\ln D_2} n(\ln D_p) d\ln D_p \quad (3.11)$$

onde N_T é a concentração total de aerossóis, D_p é o diâmetro geométrico médio e σ_g é o desvio-padrão dos diâmetros. Derivando a equação 3.11 temos que $n(D_p) = \frac{dN}{d\ln D_p}$.

Comumente, essas distribuições são muito utilizadas e representativas para as populações de aerossóis dentro de uma mesma moda apenas, então o caso geral que representa melhor uma população qualquer de partículas é um somatório de distribuições log-normais, uma para cada moda presente, como representado na Figura 3.5. O mínimo local entre as modas de Aitken e acumulação, também representado na figura, é chamado de mínimo de Hoppel (Hoppel et al., 1986), caracterizado por uma menor concentração de aerossóis na faixa entre 80 e 120 nm.

Também é possível calcular a área superficial total dos aerossóis e o volume total de partículas a partir da distribuição de tamanhos, através das seguintes integrais:

$$S_T = \pi \int_{-\infty}^{\infty} D_p^2 n(\ln D_p) d\ln D_p \quad (3.12)$$

$$V_T = \frac{\pi}{6} \int_{-\infty}^{\infty} D_p^3 n(\ln D_p) d\ln D_p \quad (3.13)$$

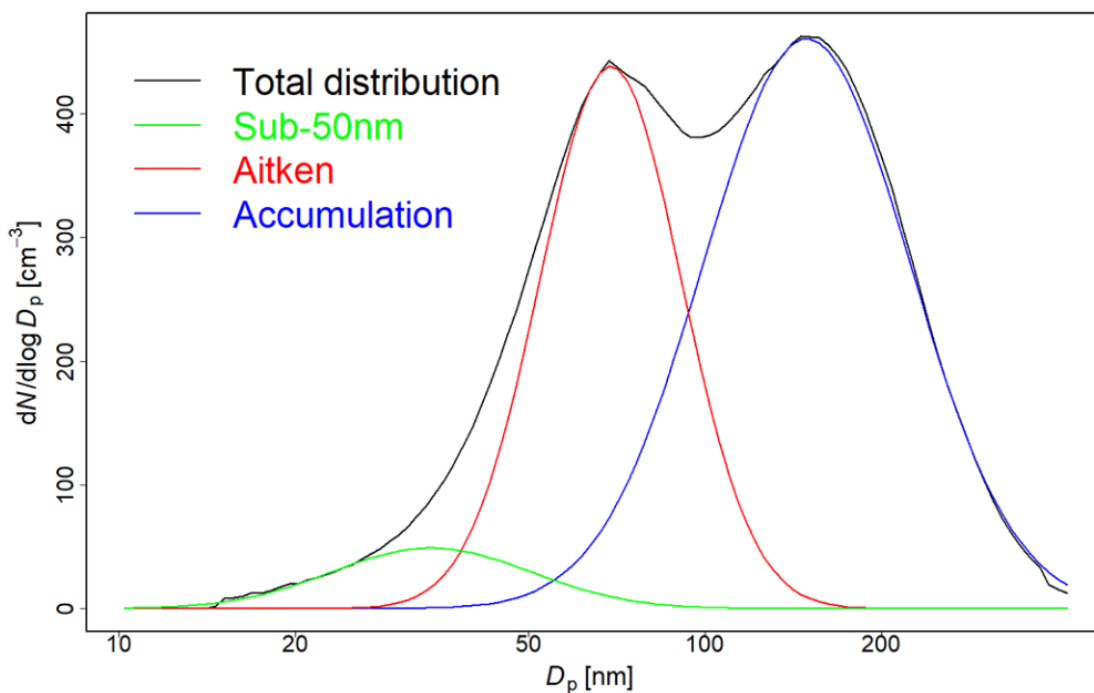


Figura 3.5: Exemplo de uma distribuição de tamanho de uma população de aerossóis (preto) com três log-normais ajustadas para representar as modas sub-50nm, Aitken e acumulação. Fonte: Franco et al. (2022).

Capítulo 4

Material e métodos

Para o desenvolvimento deste estudo, foi necessário o uso de uma grande diversidade de medidas tomadas na torre ATTO, desde parâmetros meteorológicos até propriedades físicas dos aerossóis, além de medidas de satélite e uma componente de modelagem. Esta seção introduz o sítio ATTO, faz uma descrição dos equipamentos utilizados e seus princípios de funcionamento, e discrimina os períodos utilizados para análise com uma discussão sobre a cobertura de dados de cada instrumento.

4.1 O Observatório da Torre Alta da Amazônia - ATTO

Os estudos realizados neste trabalho contam primariamente com medidas tomadas em na torre ATTO (Observatório da Torre Alta da Amazônia), um sítio experimental localizado em um local remoto na Amazônia Central aproximadamente 150 km a nordeste do centro de Manaus (coordenadas S 02° 08.9', W 59° 00.2', 120 m de altitude), dentro da Reserva de Desenvolvimento Sustentável Uatumã (Figura 4.1). O sítio conta com uma torre de 325 metros de altura, em funcionamento desde 2017, e outras duas de 80 metros, medindo continuamente parâmetros meteorológicos, físicos, químicos e biológicos na atmosfera local desde sua construção em 2013. Além disso, há instrumentos localizados em uma área descampada próxima, chamada de Campina, com medidas sendo realizadas desde 2021. O sítio é alimentado por energia elétrica fornecida por um gerador a diesel localizado a aproximadamente 3 km de distância do mastro mais alto, e tanto o gerador quanto as acomodações ficam vento abaixo das torres, para evitar possíveis contaminações. A Figura 4.2 mostra a torre ATTO e a vegetação ao redor, além do local onde se encontra o sítio da Campina.

O local onde foi construído o sítio ATTO foi escolhido pois está em uma área de proteção ambiental longe de centros urbanos e de regiões onde é frequente a prática de queimadas e desmatamento. A direção predominante do vento é de ENE ao longo do ano inteiro por conta da Zona de Convergência Intertropical (ZCIT), portanto as massas de ar que atingem o local percorrem trechos longos de floresta intocada. Isto aliado aos altos índices de precipitação que ocorrem na estação chuvosa faz com que este seja um dos únicos locais continentais no mundo onde as condições atmosféricas são similares às encontradas previamente à revolução industrial. O clima da região é considerado equatorial

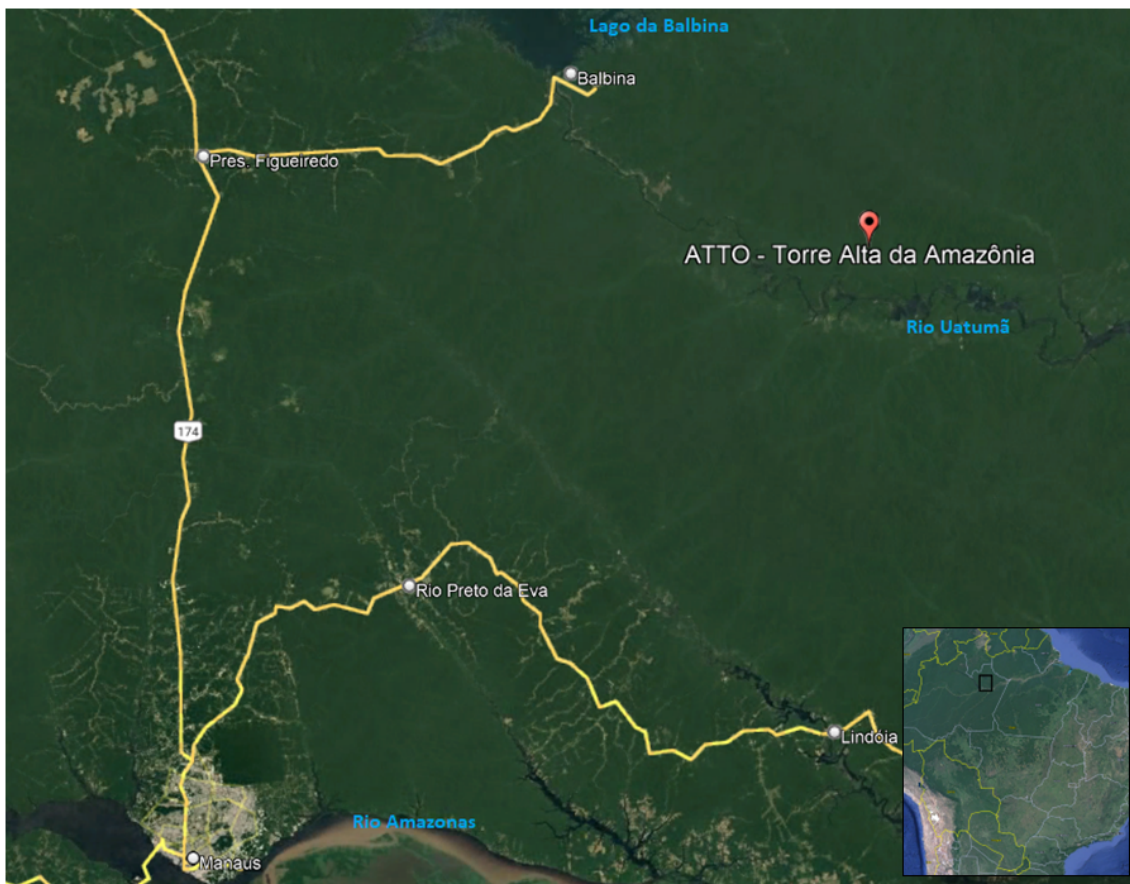


Figura 4.1: Localização da torre ATTO, destacando a localização da cidade de Manaus, o lago de Balbina e os rios Amazonas e Uatumã.

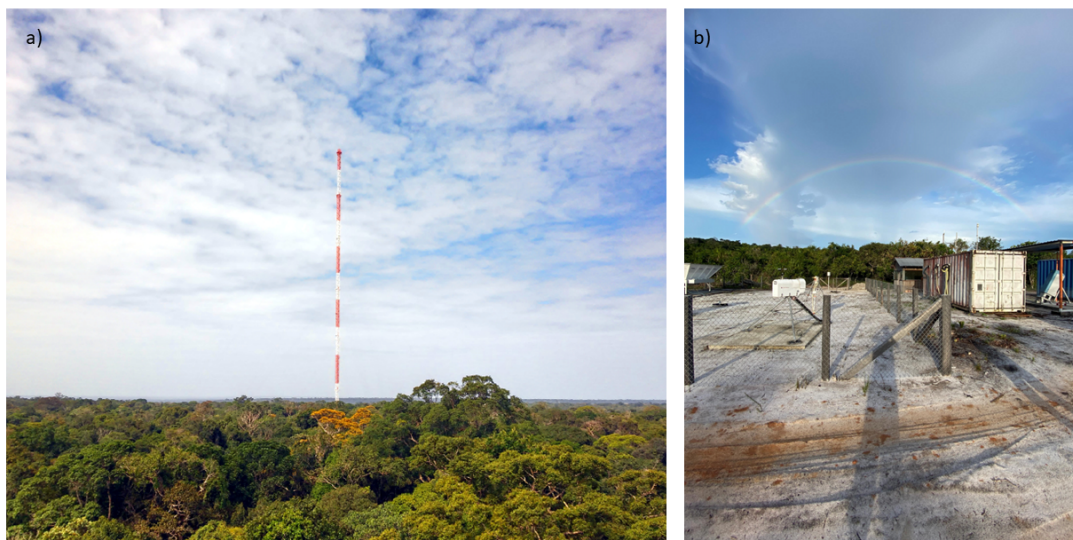


Figura 4.2: Fotos ilustrativas do sítio ATTO. Em (a) a torre de 325 metros, vista da copa das árvores, com região de floresta densa em torno, e em (b) a Campina com solo arenoso e o contêiner onde estão localizados os instrumentos do local.

úmido, com a estação chuvosa compreendendo os meses de fevereiro a maio e a estação seca se estendendo de agosto a novembro. Os meses de dezembro, janeiro, julho e julho são considerados de transição (Pöhlker et al., 2018).

4.2 A instrumentação de medidas em operação no ATTO

Os instrumentos em operação no sítio ATTO, ficam dentro de contêineres localizados ao pé das torres. O fluxo de ar para os equipamentos é fornecido por um tubo metálico conectado a um *inlet* posicionado na altura de medição desejada, porém devido à limitação da quantidade de ar possível de ser transferida através do sistema, as medidas simultâneas realizadas nas duas alturas não são conduzidas na mesma torre. Assim, o *inlet* localizado a 325 m fica na torre ATTO e os respectivos instrumentos instalados no contêiner A1 (Figura 4.3), enquanto as medidas tomadas a 60 m são feitas em uma torre de 80 metros de altura localizada a 1.5 km de distância, e os respectivos instrumentos são agrupados no contêiner C4.

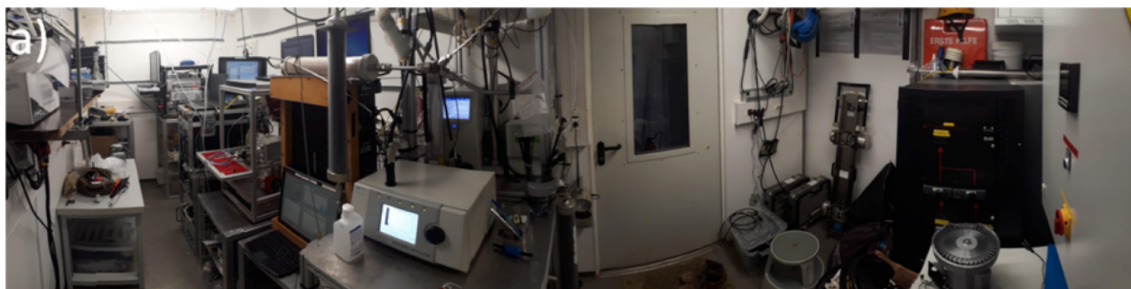


Figura 4.3: Instrumentação localizada dentro do contêiner A1 no sítio ATTO. Créditos: Marco Franco.

4.2.1 Medidas de parâmetros meteorológicos

Os parâmetros meteorológicos utilizados neste trabalho foram medidos na torre de 80 metros entre 2013 e 2018, com sensores de temperatura e pressão instalados a 55 metros do chão, enquanto medidas de precipitação, radiação e umidade relativa eram tomadas a 81 m de altura. A partir de 2018, os dados meteorológicos passaram a ser medidos também a 325 metros na torre ATTO por uma estação meteorológica compacta modelo Lufft WS600-LMB. Essas medidas são necessárias para a caracterização meteorológica do sítio ATTO nas duas alturas, e no cálculo da temperatura potencial equivalente, utilizada como traçador de eventos convectivos.

4.2.2 Medidas de espalhamento de radiação por aerossóis utilizando nefelômetros

O nefelômetro é um instrumento destinado a medir o espalhamento da radiação pelas partículas de aerossóis em uma amostra de ar. Os nefelômetros utilizados no sítio ATTO são do modelo Aurora Ecotech 3000, que utiliza os comprimentos de onda de 450, 525 e 635 nm, todos na faixa do visível. Com os valores do coeficiente de espalhamento em três diferentes frequências, é possível inferir também o coeficiente de Ångström de espalhamento médio dos aerossóis. O princípio de funcionamento do nefelômetro se baseia na iluminação de uma câmara fechada onde o ar é injetado através de uma entrada conectada ao *inlet* (Figura 4.4). O feixe espalhado é medido em um detector ótico e o sinal transmitido para um computador, onde são subtraídas as contribuições para o espalhamento conhecidas dos gases atmosféricos. Dessa maneira, apenas a componente de espalhamento causada pelos aerossóis é contabilizada. Mais detalhes sobre o funcionamento interno do nefelômetro pode ser obtida em [Meller \(2021\)](#). Calibrações são realizadas utilizando dióxido de carbono (CO_2), e foram feitas frequentemente, quando possível a cada poucos meses, para garantir a qualidade das medidas.

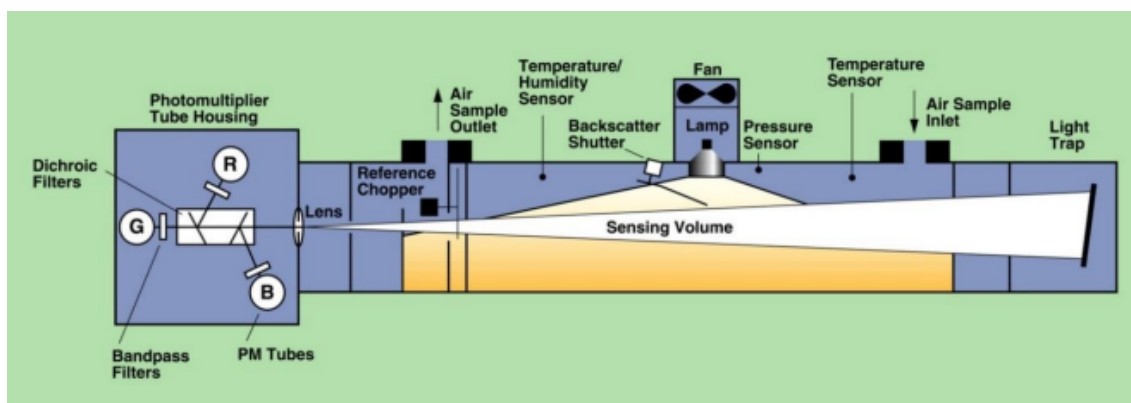


Figura 4.4: Modelo esquemático de um nefelômetro, instrumento utilizado neste estudo em medidas de espalhamento de radiação por aerossóis. Extraído de TSI Inc.

4.2.3 A medida de absorção de radiação por aerossóis, com MAAP e Aetalômetro

O *Multi-Angle Absorption Photometer* (MAAP) e o aetalômetro, modelo AE33 ([Drinovec et al., 2015](#)), são os dois instrumentos utilizados para medir a absorção dos aerossóis em uma determinada amostra de ar. Há a necessidade de se ter os dois instrumentos medindo a mesma propriedade pois enquanto o MAAP tem sido reconhecido como a referência para estimativas de *black carbon* equivalente ([Petzold and Schönlinner, 2004](#)), o aetalômetro mede a atenuação de um feixe luminoso em 7 comprimentos de onda

(370, 470, 520, 590, 637, 880 e 950 nm), cobrindo o espectro visível e o infravermelho próximo. Dessa maneira, é possível obter também o coeficiente de Ångström de absorção através de um algoritmo usando regressão linear (Eq. 3.8).

Além disso, o princípio de funcionamento do MAAP e Aetalômetro é diferente. O MAAP utiliza um filtro de partículas onde uma amostra de aerossóis é irradiada por uma luz monocromática de comprimento de onda igual a 637 nm. Uma série de fotômetros detecta a radiação transmitida, a espalhada e a refletida, e um modelo computacional calcula a intensidade absorvida pela amostra, assim obtendo seu coeficiente de absorção. A concentração de *black carbon* equivalente é obtida através da equação 4.1.

$$[eBC] = \frac{\sigma_{abs}}{\alpha_{BC}} \quad (4.1)$$

onde σ_{abs} é coeficiente de absorção medido e α_{BC} é o coeficiente de absorção em massa para o *black carbon*. No software do MAAP o coeficiente de absorção de massa é estabelecido como $6.6 \text{ m}^2/\text{g}$. O aetalômetro, por outro lado, mede a atenuação da intensidade da radiação incidente causada pela presença dos aerossóis e converte para absorção através da Lei de Beer-Lambert.

Comparações entre os dois instrumentos para períodos simultâneos foram feitas por Franco (2021), tanto na estação chuvosa quanto na seca. Ambas as comparações resultaram em valores de absorção dentro dos desvios-padrão, reforçando a utilização de ambos os equipamentos para avaliar a componente absorvedora das partículas no local.

4.2.4 Medidas da distribuição de tamanho dos aerossóis

As medidas das distribuições de tamanho dos aerossóis na moda fina são feitas com o *Scanning Mobility Particle Sizer* (SMPS). As partículas presentes em uma amostra de ar entram no equipamento, onde as maiores partículas (maiores que $2.5 \mu\text{m}$) são removidas. Na sequência, elas atingem uma fonte radioativa de Kr-85 que neutraliza as cargas elétricas presentes nos aerossóis. Em seguida, por conta do movimento térmico das partículas, elas colidem com íons presentes na massa de ar, atingindo uma distribuição elétrica previsível. As partículas são então transferidas para um *Differential Mobility Analyser* (DMA), que separa as partículas em canais de acordo com a sua mobilidade elétrica Z_p , dada pela equação 4.2.

$$Z_p = \frac{neC}{3\pi\mu D_p} \quad (4.2)$$

onde n é o número de elétrons na partícula, e é a carga do elétron, C é o fator de correção de Cunningham, μ é a viscosidade do gás e D_p é o diâmetro da partícula.

Por fim, as partículas selecionadas passam por um *Condensation Particle Counter* (CPC) para que sejam contadas em uma determinada faixa de tamanhos. O SMPS utilizado

no sítio ATTO separa as partículas em 104 canais, com diâmetros variando entre 10 e 414 nm.

4.2.5 Especificação química das partículas através de espectrometria de massa

A especificação química dos aerossóis foi feita utilizando um *Quadrupole Aerosol Chemical Speciation Monitor* (Q-ACSM) fabricado pela Aerodyne Inc. Esse instrumento mede as concentrações em massa de nitrato (NO_3^-), sulfato (SO_4^{2-}), amônio (NH_4^+), cloreto (Cl^-) e espécies orgânicas do particulado fino (PM1). O ACSM mede a composição do aerossol vaporizando as partículas presentes em uma amostra de ar ao colidir com um filamento aquecido a aproximadamente $600\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 4.5). A fração de partículas que não se vaporizam instantaneamente (*black carbon* e minerais) não é medida pelo instrumento. O gás é então ionizado por um feixe de elétrons e transferido para um detector de quadrupolo, onde um campo eletromagnético é aplicado para separar as partículas pela razão m/z , que tem um valor diferente para cada espécie química citada (Ng et al., 2011). As medidas são então subtraídas da componente devida aos gases da atmosfera, calculando então o sinal devido somente às partículas.

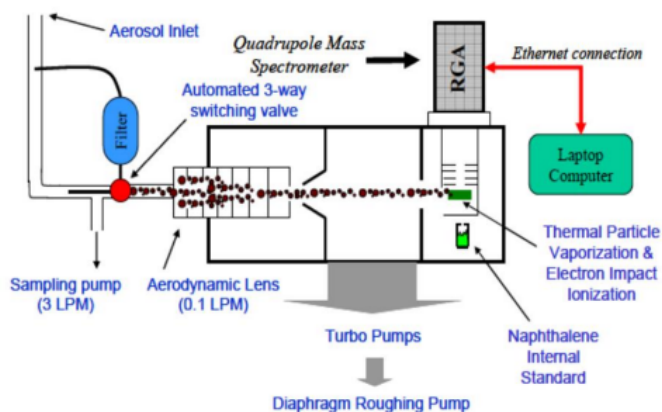


Figura 4.5: Modelo esquemático do Q-ACSM, espectrômetro de massa com detector do tipo quadrupolo, para especificação química de aerossóis atmosféricos. Fonte: Ng et al. (2011).

4.3 Medidas complementares

Medidas feitas por satélite foram utilizadas para estimar a temperatura de brilho (TIR), obtidas através do *Geostationary Operational Environmental Satellite* (GOES-16), localizado na longitude 75°W desde abril de 2019. O instrumento utilizado a bordo do satélite foi o ABI (*Advanced Baseline Imager*), um radiômetro de 16 bandas, medindo

radiâncias a cada 30 minutos em uma grande área do globo terrestre. Medidas tomadas na faixa do infravermelho distante (comprimento de onda de $10.3\mu\text{m}$) permitem estimar a temperatura do topo das nuvens. Foi selecionada uma área de 3×3 pixels, centrada no ATTO, representando uma área de aproximadamente $6 \times 6 \text{ km}^2$.

Foram também utilizadas medidas de espessura óptica dos aerossóis (AOD) provenientes da rede de radiômetros da NASA, *Aerosol Robotic Network* (AERONET), que utiliza radiômetros solares e lunares modelo CIMEL Electronic 318. No ATTO, o radiômetro fica instalado no topo da torre de 80 metros. Essa base de dados do ATTO foi necessária para realizar uma caracterização completa das condições atmosféricas no sítio, e medidas realizadas na Ilha de Ascensão foram utilizadas na identificação de eventos de transporte de longa distância com plumas de aerossóis vindas da África.

Por fim, o presente trabalho utiliza dados simulados através do modelo regional WRF-Chem (*Weather Research and Forecasting Model with Chemistry*), que trabalha a meteorologia regional em conjunto com a química atmosférica incluindo aerossóis. Simulações numéricas são amplamente utilizadas na literatura para quantificar propriedades atmosféricas especialmente em regiões com baixa disponibilidade de medidas *in situ*. Neste trabalho, o modelo WRF-Chem foi aplicado em comparação com medidas feitas na torre ATTO para avaliar se a simulação representa o perfil vertical das propriedades atmosféricas estudadas. Mais detalhes sobre as configurações utilizadas na simulação WRF-Chem podem ser obtidos em [Nascimento et al. \(2021\)](#).

4.4 Métodos

Esta seção detalha os métodos de processamento e análise dos dados utilizados neste trabalho.

4.4.1 Coleta de partículas e seus efeitos nas medidas realizadas

Todos os dados utilizados na realização deste trabalho foram processados seguindo os protocolos internacionais, que são adotados pelo Laboratório de Física Atmosférica da USP. A amostra de ar passa por um secador até atingir 40% de umidade relativa antes de entrar nos instrumentos localizados nos contêineres. Isso é feito pelo fato de que a água no aerossol afeta o tamanho e as propriedades ópticas das partículas. Todas as medidas foram padronizadas para condições normais de temperatura e pressão (0°C e 1013 hPa), que é a referência nestas determinações. Além disso, deve-se levar em conta que por conta da distância entre a entrada de ar e os instrumentos, pode ocorrer uma perda de partículas no tubo de transmissão por conta de sua geometria. A Figura 4.6 é o resultado de um estudo da eficiência de transmissão do sistema das torres no sítio ATTO, realizado por [Franco \(2021\)](#), levando em conta os fatores geométricos. Com isso, é

possível perceber que as partículas da moda sub-50nm são as mais afetadas por perdas no sistema de transmissão, portanto as concentrações nessa moda foram corrigidas de acordo com os fatores calculados para a Figura 4.6. O tamanho das partículas de aerossóis que afetam as propriedades ópticas medidas por outros instrumentos pertencem às modas de Aitken e acumulação, e para diâmetros acima de 100 nm a eficiência de transmissão se aproxima de 100%, não necessitando de correções.

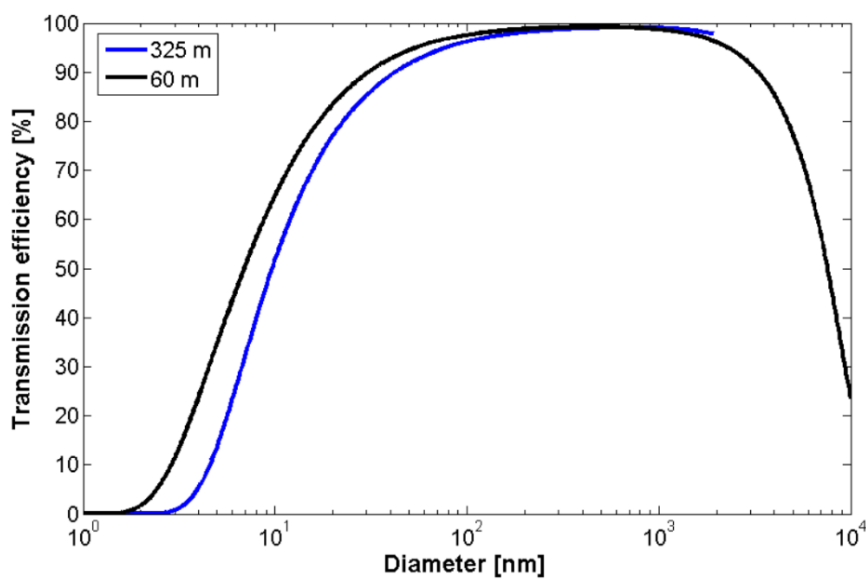


Figura 4.6: Curva de eficiência de transmissão para os *inlets* de 60 (preto) e 325 metros (azul) no ATTO. Fonte: Franco (2021).

4.4.2 A detecção de eventos de *downdraft*

A temperatura potencial é utilizada de modo geral para analisar a estabilidade do perfil vertical da atmosfera. Assim, quando há uma queda repentina da temperatura potencial, interpretamos isso como um evento convectivo, associado à queda de temperatura e aumento da umidade relativa do ar, ou seja, um evento de *downdraft*. Em geral, os eventos mais intensos estão relacionados a sistemas convectivos associados com precipitação, portanto há uma grande correlação entre períodos de anomalia negativa da temperatura potencial e ocorrência de chuva.

Para estudar a influência dos eventos meteorológicos nas propriedades analisadas dos aerossóis, desenvolvemos um método de detecção de *downdrafts* e o aplicamos para os meses da estação chuvosa, utilizando os períodos adequados de cada instrumento, de acordo com a Tabela 4.1. O método desenvolvido para detectar eventos convectivos parte da série temporal de anomalia na temperatura potencial ($\Delta\theta$), considerada um traçador adequado para este tipo de evento. Para este estudo, o método foi construído levando em consideração a série temporal derivada a partir de uma média móvel de 90 minutos do valor de $\Delta\theta$ (ou seja, média de 3 pontos, pois os dados são medidos a cada 30 minutos), que aqui

chamaremos de $\Delta\theta_{mov}$, com o objetivo de suavizar a curva e diminuir a sensibilidade do algoritmo a eventos curtos e de fraca intensidade. A partir daí, consideramos que o início de um evento convectivo se dá quando $\Delta\theta_{mov}$ cai abaixo do valor dado pelo percentil 25 da série inteira ($\Delta\theta_{25}$). Este valor geralmente está entre -1 e -2 K para diferentes períodos de análise, o que também diminui a sensibilidade do algoritmo, descartando eventos de muito fraca intensidade. Além disso, definimos também que o evento convectivo se encerra quando $\Delta\theta_{mov} > \Delta\theta_{25}$. A Figura 4.7 mostra um exemplo de aplicação do algoritmo para um período de 6 dias, onde houve vários eventos convectivos detectados.

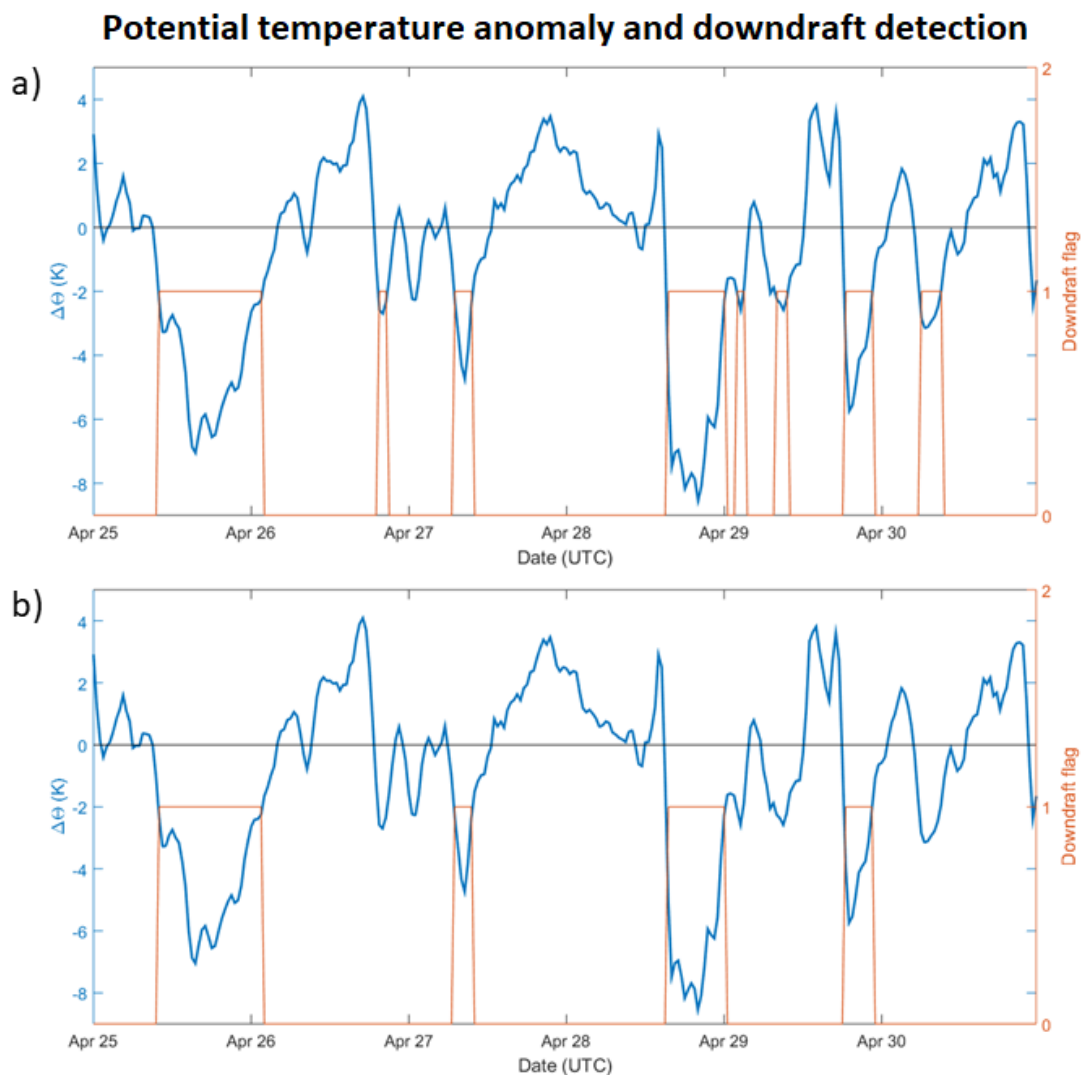


Figura 4.7: Exemplos de aplicação do algoritmo desenvolvido para detecção de *downdrafts*, com o período entre 25 e 30 de abril de 2020 selecionado para visualização. No gráfico (a) o método com todos os eventos e no gráfico (b) apenas com os eventos mais intensos selecionados acima do limiar estabelecido. Em ambas as imagens, a curva azul representa a média móvel da anomalia na temperatura potencial e os picos alaranjados indicam os períodos que o código considerou como pertencentes a um evento convectivo. A linha preta horizontal indica $\Delta\theta = 0$.

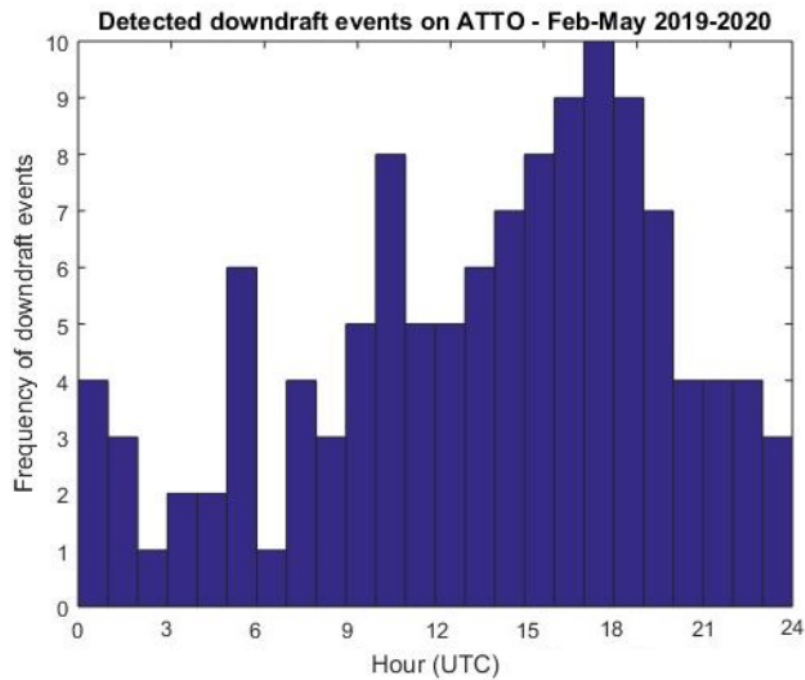


Figura 4.8: Histograma do horário de início dos eventos convectivos intensos detectados.

Biscaro et al. (2021) mostraram que a disponibilidade de umidade na estação chuvosa gerando convecção é o fator predominante para ocorrência de precipitação na Amazônia, então aplicando o algoritmo detalhado acima para as estações chuvosas de 2019 e de 2020, foram identificados 188 eventos de *downdraft*, com duração média de 7 horas e $\Delta\theta_{min}$ médio de $-5.7 K$. Por fim, pode-se fazer uma seleção de eventos, de modo a eliminar aqueles com $\Delta\theta_{min}$ mais elevados e considerar apenas os eventos mais intensos nas análises posteriores. Por exemplo, para o mesmo período de dados, excluindo os eventos com $\Delta\theta_{min} > \Delta\theta_{10}$, (onde $\Delta\theta_{10}$ é o valor dado pelo percentil 10 da série inteira, geralmente entre -4 e $-5 K$), ficamos com 120 eventos, com duração média de 9.5 horas e $\Delta\theta_{min}$ médio de $-7.1 K$. A comparação mostrada na Figura 4.7 indica os tipos de eventos tipicamente eliminados por esse filtro. As análises apresentadas na seção 5.3 foram feitas utilizando-se o filtro de eventos intensos, com o objetivo de atenuar o ruído causado por *downdrafts* fracos e curtos, e entender as mudanças nas propriedades observadas na baixa troposfera provocadas por grandes parcelas de ar se movimentando durante eventos convectivos fortes. Além disso, a Figura 4.8 mostra que os horários mais comuns de se detectar o início de um evento convectivo coincidem aproximadamente com os máximos de precipitação. Apenas 32% dos eventos se iniciam no período noturno.

4.4.3 A simultaneidade das medidas por propriedade físico-química em duas alturas na torre ATTO

A Tabela 4.1 apresenta uma compilação estatística dos instrumentos e variáveis analisadas na estação chuvosa. Para a maior parte das análises realizadas nesta estação, o período analisado foi a estação chuvosa dos anos de 2019 e 2020, período no qual a maioria dos instrumentos apresentou uma quantidade de medidas satisfatória, e em que as condições meteorológicas foram favoráveis pois houve significativa taxa de precipitação, garantindo longos períodos de atmosfera limpa. O valor mediano de AOD a 500 nm foi de 0.11 (0.08 – 0.17) (mediana e intervalo interquartil) durante os meses estudados, indicando a ausência de impactos significativos de aerossóis de queimadas. Para os instrumentos que possuem medidas feitas em duas alturas diferentes, utilizamos apenas os períodos em que ambos mediram simultaneamente, permitindo comparações no perfil vertical. O nefelômetro, por outro lado, é um instrumento que necessita de calibração com frequência, o que foi impossibilitado pela pandemia de COVID-19 no ano de 2020. Além disso, durante períodos de atmosfera muito limpa, frequentemente os coeficientes de espalhamento dos aerossóis estão abaixo do limite mínimo de detecção do equipamento, reduzindo ainda mais a quantidade de dados válidos para o ano de 2019. Por esse motivo, julgamos ser necessário estender o período de análise para os anos anteriores, iniciando em 2014, de modo a ter medidas suficientes para não comprometer a validade das conclusões. Para cada variável analisada foi aplicado ao período escolhido um algoritmo de detecção de eventos convectivos. A Tabela 4.1 também mostra o número de eventos convectivos detectados utilizando o método desenvolvido, que contenham quantidade satisfatória de medidas em um período de 16 horas centrado no início de cada evento.

A Tabela 4.2 apresenta a mesma comparação para a estação seca, onde não foi aplicado o algoritmo de detecção de *downdrafts*, pois a contribuição de eventos convectivos locais para a ocorrência de precipitação nos meses de agosto a novembro é menor. [Biscaro et al. \(2021\)](#) mostraram que a chuva durante a estação seca é causada majoritariamente por circulação de média e longa escala, portanto a discriminação de pontos experimentais em relação à anomalia de temperatura potencial não é tão relevante para o estudo dos aerossóis nesse período.

Para a estação seca, também foi necessário excluir os dados de 2020 dos nefelômetros, assim como fizemos na estação chuvosa. Outro problema identificado foi uma configuração de calibração automática do nefelômetro instalado na altura de 60 m que esteve ativa durante a estação seca de 2019, comprometendo a validade das medidas tomadas às 0 UTC. Portanto foi necessário remover da base de dados utilizada as medidas realizadas nesses horários. Além disso, percebemos inconsistências nas medidas de SMPS para as concentrações de todas as modas durante a estação seca de 2020, então a comparação entre as alturas também foi feita utilizando apenas medidas de 2019. Dados de temperatura de

Tabela 4.1: Detalhes dos instrumentos e medidas utilizadas para as análises neste estudo durante a estação chuvosa. A cobertura de dados do período total é baseada em médias a cada 30 minutos.

Propriedade medida	Anos utilizados	Cobertura de dados (%)	Número de eventos detectados
$\sigma_{scat,525nm}$ e SAE (60 m)	2014-2019	65.4	140
$\sigma_{abs,637nm}$ (60 m)	2019-2020	68.5	76
$\sigma_{abs,637nm}$ (325 m)		99.6	
SSA_{637nm} (60 m)	2014-2019	57.9	126
AAE (60 m)	2019-2020	25.8	17
AAE (325 m)		54.5	54
TIR	2019-2020	99.1	120
O_3 (60 m)	2019-2020	99.6	119
N_{conc} (60 m)	2019-2020	70.5	75
N_{conc} (325 m)		91.8	
Orgânicos e inorgânicos (60 m)	2019-2020	46.9	51

brilho (TIR) através de medidas feitas por satélite também não estavam disponíveis para o ano de 2020. O restante das medidas teve quantidade satisfatória de dados ao longo dos dois anos durante a estação seca, períodos nos quais o AOD ficou em $0.22(0.17 - 0.29)$, novamente mediana e intervalo interquartil.

Tabela 4.2: Detalhamento da cobertura de dados por instrumento para o período analisado da estação seca de 2019, baseada em médias a cada 30 minutos.

Propriedade medida	Anos utilizados	Cobertura de dados (%)
$\sigma_{scat,525nm}$ (60 m)	2019	96.1
$\sigma_{scat,525nm}$ (325 m)		93.5
SAE (60 m)		85.8
SAE (325 m)		93.3
$\sigma_{abs,637nm}$ (60 m)	2019-2020	82.7
$\sigma_{abs,637nm}$ (325 m)		96.9
AAE (60 m)	2019-2020	88.6
AAE (325 m)		85.7
TIR	2019	98.8
O_3 (60 m)	2019-2020	89.2
N_{conc} (60 m)	2019	65.2
N_{conc} (325 m)		59.5
Orgânicos e inorgânicos (60 m)	2019-2020	84.3

Capítulo 5

Resultados e discussão

5.1 Caracterização meteorológica do sítio ATTO

Esta seção se dedica a caracterizar as condições meteorológicas registradas no local em duas alturas (60 e 325 m) durante as estações chuvosa e seca, definidas anteriormente de acordo com [Pöhlker et al. \(2016\)](#). As medidas tomadas a 60 m de altura correspondem aos anos de 2013 a 2018, enquanto nos anos de 2018 a 2022 houveram medidas tomadas a 325 m de altura.

A precipitação varia consideravelmente ao longo do ano, com uma pluviosidade média de 9.3 mm/dia na estação chuvosa e de 3.5 mm/dia na estação seca. A Figura 5.1 mostra as séries temporais de precipitação para as duas estações em 2018, considerado um ano representativo da climatologia do local. Nela, vemos que embora os picos de precipitação em geral tenham intensidades parecidas entre as duas estações, a ocorrência de chuva diariamente é mais rara entre os meses de agosto e novembro, resultando em acumulados totais mais baixos. Analisando os ciclos diurnos, observamos picos de precipitação no início da manhã (entre 6:00 e 7:00 hora local) e no meio da tarde (entre 14:00 e 16:00 hora local), também reportados por [Franco et al. \(2022\)](#) para a estação chuvosa. Aqui, percebemos que esses máximos também ocorrem na estação seca, com importância relativa similar. Em geral, a precipitação noturna é bastante reduzida, correspondendo a apenas 31% do total registrado em ambas as estações. A Figura 5.1d mostra a variabilidade anual da precipitação nas estações, onde é possível observar que a estação chuvosa é relativamente estável e com pouca variação de ano para ano. Por outro lado, a estação seca apresenta grandes variações, sendo os menores volumes registrados nos anos de 2015 e 2016, durante períodos de um intenso El Niño.

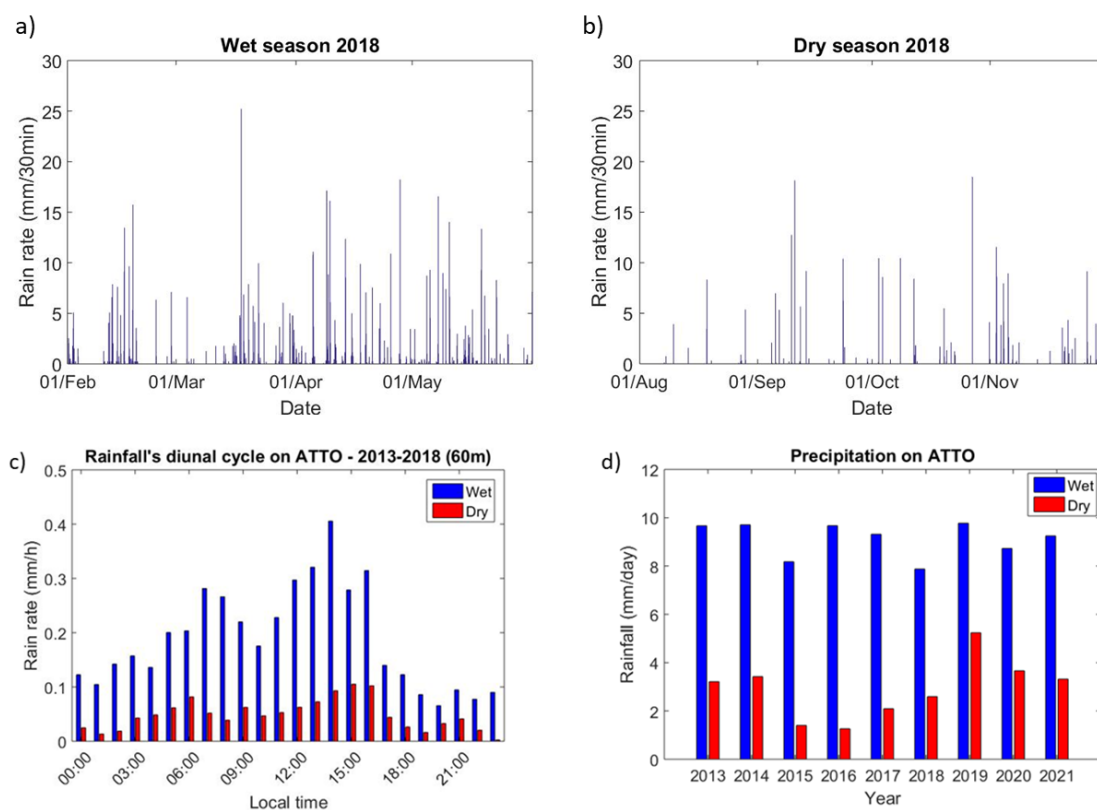


Figura 5.1: Caracterização temporal da precipitação no sítio ATTO. Em cima, séries temporais de precipitação durante as estações (a) chuvosa e (b) seca do ano de 2018. Embaixo, (c) ciclo diurno de precipitação entre os anos de 2013 e 2018 em ambas as estações e (d) precipitação diária por ano, discriminando as estações chuvosa e seca.

A temperatura e umidade relativa do ar apresentam perfis diurnos similares entre as estações, porém, há diferenças significativas comparando as duas alturas. Na Figura 5.2 vemos que a estação seca é em média $1.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ mais quente que a chuvosa, e a umidade relativa fica geralmente 10 pontos percentuais mais baixa, o que é esperado devido à menor precipitação. Observou-se também que a temperatura durante a tarde, a 60 m, chega a ser $2\text{ }^{\circ}\text{C}$ mais alta que a 325 m, porém, durante o período noturno, essa diferença diminui, chegando a inverter de madrugada com o surgimento da camada noturna estável. Além disso, nota-se que a temperatura logo acima da vegetação começa a aumentar assim que o sol nasce, porém leva, em média, aproximadamente 3 horas para que o início do acréscimo de temperatura seja registrado no topo da torre. Algumas dessas mesmas características são representadas também no ciclo diurno da umidade relativa, no qual observamos que, da mesma forma, a queda de umidade de manhã se dá logo após o nascer do sol na altura de 60 m, mas apenas após as 9:00 na altura de 325 m. Curiosamente, desse momento até o meio da tarde, as curvas de umidade relativa se assemelham muito, evidenciando como a turbulência da camada limite diurna é eficiente em misturar o ar. Em contraste, a queda mais intensa de temperatura na altura mais baixa, que ocorre a partir das 16:00, promove um aumento da umidade relativa do ar, que perdura até o amanhecer.

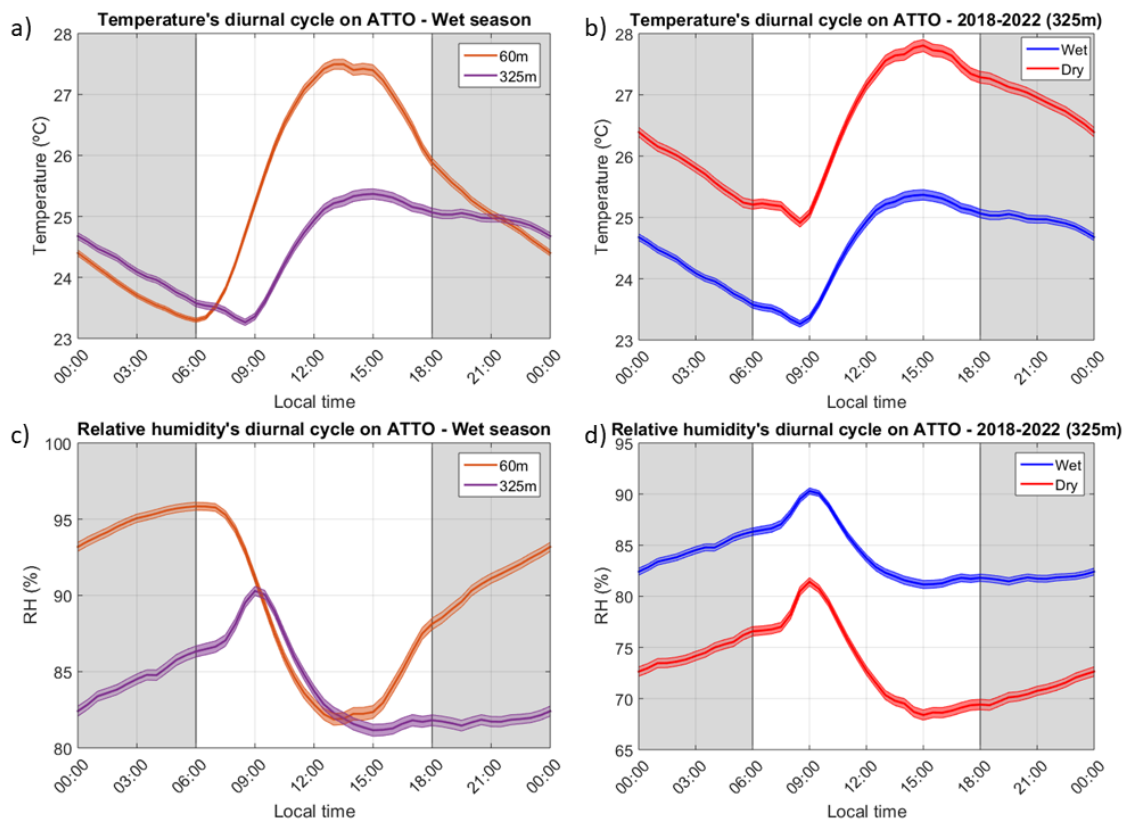


Figura 5.2: Ciclos diurnos de temperatura (em cima) e umidade relativa (em baixo) comparando medidas tomadas entre as alturas de 60 e 325 m durante a estação chuvosa (esquerda) e entre as estações seca e chuvosa com dados medidos somente a 325 m (direita). As linhas sólidas representam os valores médios e as áreas sombreadas indicam o desvio-padrão da média. A região cinza representa o período noturno.

A velocidade do vento medida a 60 m de altura apresenta um máximo às 5:00 (hora local) em ambas as estações seguido de uma rápida diminuição, e um segundo máximo próximo às 14:00 durante a estação chuvosa e às 19:00 durante a estação seca (Figura 5.3a). De maneira geral, as velocidades médias do vento próximo à copa das árvores são razoavelmente constantes ao longo do ano e relativamente baixa. Por outro lado, as medidas tomadas a 325 m indicam velocidades muito mais altas, com uma variabilidade diurna marcante. As maiores velocidades são registradas durante a madrugada, e principalmente ao amanhecer, ultrapassando os 6 m/s em média, com uma diminuição logo na sequência, a partir das 8:00 da manhã. Isso indica que a camada limite estável noturna é, em geral, mais baixa que 325 m, sustentando turbulência logo acima, onde as medidas foram tomadas. Esse resultado é consistente com o observado por [Carneiro et al. \(2018\)](#) durante o experimento GoAmazon, onde foi concluído que a CLN tem espessura tipicamente da ordem de 300 metros. Há uma pequena variação sazonal, com valores ligeiramente maiores sendo registrados durante a estação chuvosa, o que também era esperado, devido à maior incidência de precipitações convectivas. A direção predominante do vento a 325 m é de ENE, com uma leve inclinação para nordeste durante a estação chuvosa e para leste na

estação seca, de acordo com a posição da Zona de Convergência Intertropical (ZCIT), que se localiza mais ao norte durante a primavera no Hemisfério Sul.

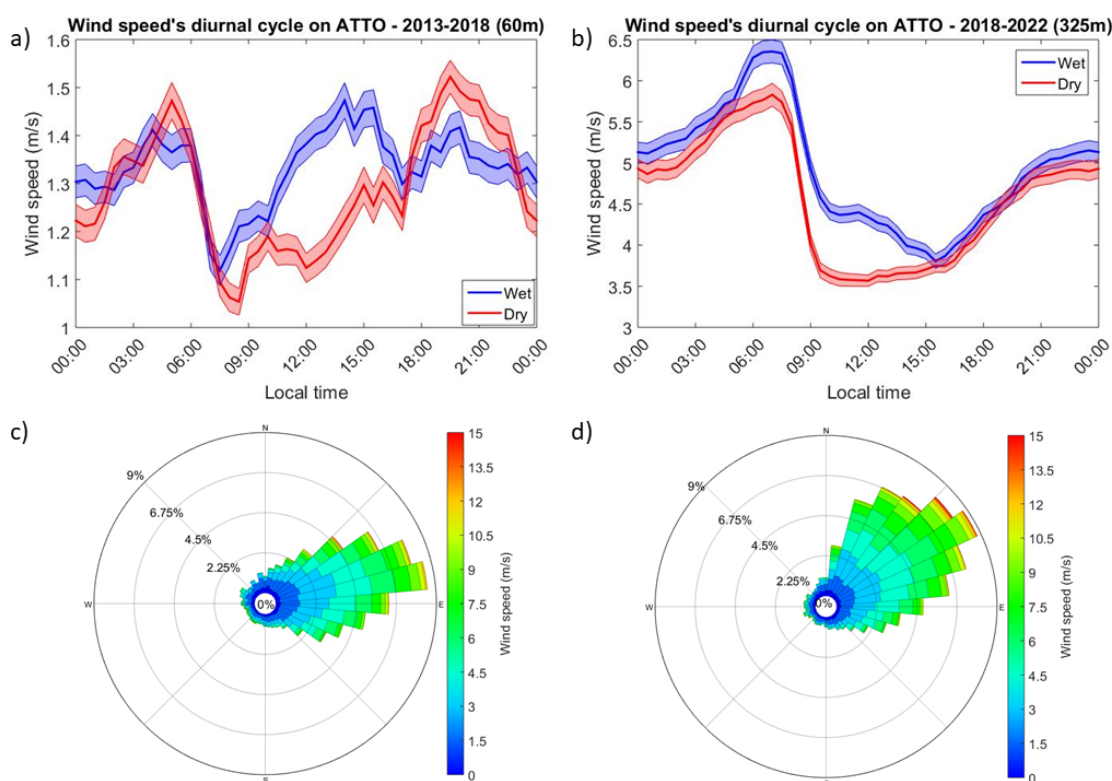


Figura 5.3: Variação diurna da direção e velocidade do vento. Em cima, ciclos diurnos de velocidade do vento comparando as estações seca e chuvosa com medidas tomadas a (a) 60 m e (b) 325 m de altura. As linhas sólidas representam os valores médios e as áreas sombreadas indicam o desvio-padrão da média. Embaixo, rosa dos ventos para 325 m nas estações (c) chuvosa e (d) seca. A escala de cores indica a velocidade do vento e as porcentagens nas figuras indicam a cobertura de dados.

Os resultados apresentados nesta seção representam uma extensão do trabalho realizado por [Andreae et al. \(2015\)](#), onde foi feita uma primeira caracterização das condições meteorológicas registradas no sítio ATTO com poucos anos de funcionamento. Atualmente, com medidas realizadas em duas alturas em uma série temporal estendida, foi possível observar as diferenças no perfil vertical da baixa troposfera e estabelecer normais sazonais dos últimos anos.

5.2 Propriedades físicas e químicas dos aerossóis durante a estação chuvosa excluindo condições de convecção

Nesta seção, analisamos as principais diferenças entre as medidas de propriedades físicas e químicas dos aerossóis conduzidas nas duas alturas (60 e 325 m) discriminando condições estáveis (sem *downdraft*) e situações de convecção na estação chuvosa. Além

disso, caracterizamos o perfil vertical das mesmas variáveis na estação seca como um todo.

Primeiramente, é necessário garantir que os dados medidos na torre ATTO não sofrem contaminação devido ao gerador a diesel que fornece energia elétrica para o sítio. Por conta da pequena distância entre o gerador e a torre, as partículas de *Black Carbon* (fuligem) emitidas pelo equipamento, caso sejam detectadas pelos instrumentos, devem ser da faixa de tamanho sub-50nm, uma vez que o tempo de viagem entre o gerador e os *inlets* é muito pequeno, não sendo suficiente para ocorrer algum crescimento significativo de diâmetro via processamento atmosférico. Assim, construímos os gráficos mostrados na Figura 5.4, onde é possível perceber que não há indícios de correlação entre o coeficiente de absorção a 325 m de altura e a concentração de partículas da moda sub-50nm, ou seja, as partículas nesta faixa de tamanho não são absorvedoras, e portanto descartamos a hipótese de que haja contaminação significativa do gerador. A moda de Aitken (Figura 5.4b) também é pouco correlacionada com a absorção, então as partículas que contribuem para a concentração de *Black Carbon* no local são majoritariamente pertencentes à moda de acumulação, o que é incompatível com poluição produzida pelo gerador a uma distância tão próxima das medidas. Os gráficos foram produzidos considerando dados da estação chuvosa de 2019 apenas, porém o padrão é o mesmo para o ano de 2020, reforçando nossas conclusões.

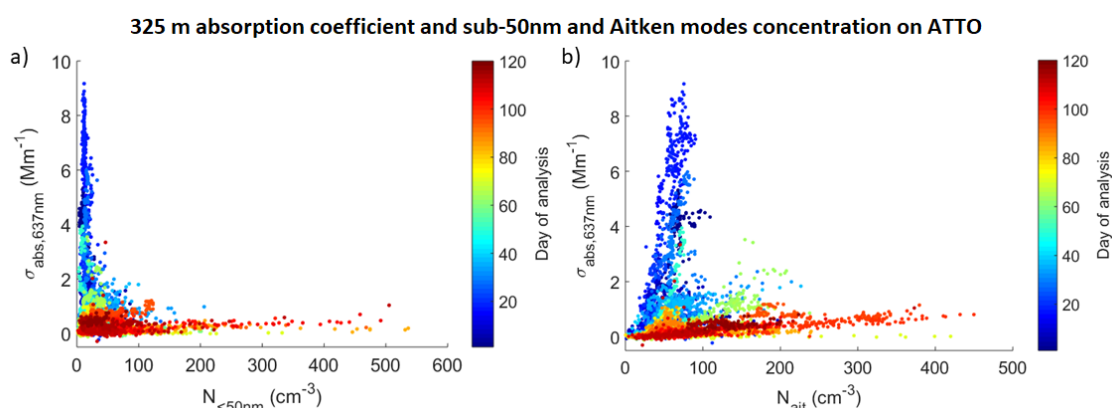


Figura 5.4: Análise do possível impacto do gerador nas medidas na torre ATTO. Gráficos de correlação entre as modas (a) sub-50nm e (b) Aitken e o coeficiente de absorção observado a 325 m de altura na torre ATTO para a estação chuvosa de 2019. A escala de cores indica a data da observação.

Nas Figuras 5.5 e 5.6 é apresentada uma análise de como o coeficiente de absorção varia no perfil vertical em condições de atmosfera estável. Ao excluir as condições de convecção, perdem-se os valores mais baixos de absorção em ambas as alturas, pois estes estão relacionados com precipitação, geralmente associadas a eventos convectivos. Além disso, vemos que as diferenças encontradas na absorção medida a 325 m entre os períodos diurno e noturno não são estatisticamente significativas, como indicado pelo teste estatístico de soma de Wilcoxon, que resultou em um valor de 0.323. Os valores medianos e intervalos interquartis calculados foram de $0.27(0.13 - 0.57) Mm^{-1}$ para o

período noturno e de $0.25(0.13 - 0.54) Mm^{-1}$ para o diurno. Por outro lado, a 60 m de altura, o coeficiente de absorção é de fato menor durante a noite ($0.19(0.09 - 0.40) Mm^{-1}$) do que durante o dia ($0.25(0.12 - 0.53) Mm^{-1}$), dentro de um intervalo de confiança de 95%, o que sugere o desacoplamento das duas populações de aerossóis à noite pela altura da camada limite estável. As mesmas conclusões são atingidas analisando o ciclo diurno, onde percebe-se que os comportamentos são muito semelhantes durante o dia e se separam à noite. Além disso, a Figura 5.6b mostra que os coeficientes de absorção nas duas alturas apresentam alta correlação (coeficiente de determinação $R^2 = 0.78$), com os pontos correspondentes ao período noturno geralmente localizados acima da reta ajustada, ou seja, os maiores valores são registrados a 325 m de altura. Convertendo os coeficientes de absorção para massa de *Black Carbon* equivalente, de acordo com Saturno et al. (2018), obtivemos valores compatíveis com os encontrados em estudos anteriores (Moran-Zuloaga et al., 2018; Pöhlker et al., 2018), com valores típicos de $0.02(0.01 - 0.05) \mu gm^{-3}$.

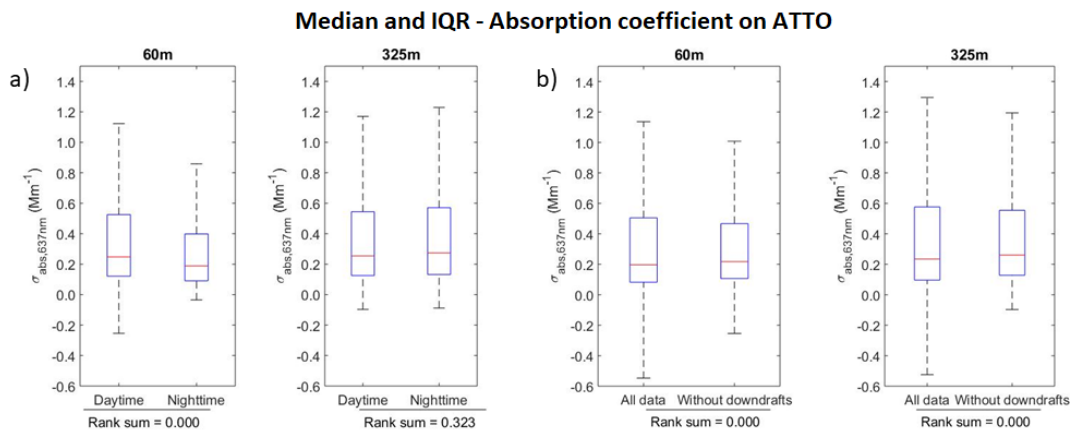


Figura 5.5: Análise do coeficiente de absorção dos aerossóis em 637 nm, excluindo condições de *downdraft*, na estação chuvosa. Os *boxplots* comparam nas duas alturas as populações de aerossóis considerando (a) os períodos diurno e noturno e (b) o período completo e apenas os instantes com $\Delta\theta > 0$.

Na Figura 5.7 é possível perceber que o coeficiente de espalhamento apresenta comportamento similar ao da absorção, com os valores mais baixos sendo perdidos ao excluir os períodos de *downdraft*. Considerando todo o período analisado, os valores medianos e intervalos interquartis ficaram em $6.14(3.33 - 10.3)Mm^{-1}$, porém selecionando apenas os instantes nos quais $\Delta\theta > 0$, esses valores sobem para $7.16(4.22 - 11.3)Mm^{-1}$. Os períodos diurno e noturno também são claramente discriminados, com os maiores valores a 60 m sendo registrados durante o dia, pois a incidência de radiação solar aumenta a turbulência, misturando muito eficientemente o ar na baixa troposfera, igualando as concentrações em diferentes alturas, de maneira muito similar ao observado para o coeficiente de absorção. Os valores obtidos para os coeficientes de espalhamento nos dois anos estudados estão próximos aos obtidos em estudos anteriores conduzidos durante a estação chuvosa no sítio ATTO (Pöhlker et al., 2018; Saturno et al., 2018).

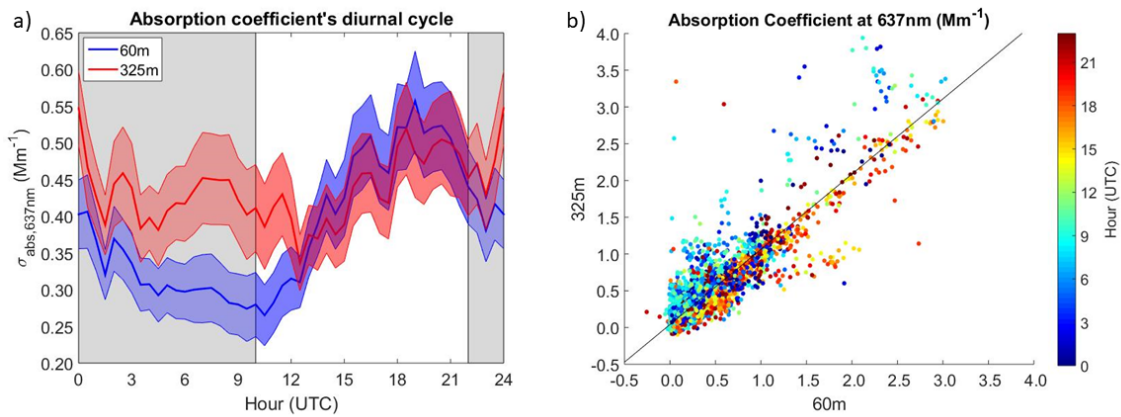


Figura 5.6: Análise do coeficiente de absorção dos aerossóis em 637 nm, excluindo condições de *downdraft*, na estação chuvosa. Em (a) o ciclo diurno nas duas alturas, onde a linha sólida representa o valor médio e as áreas sombreadas representam o desvio-padrão da média. A região cinza indica o período noturno. Em (b) uma comparação das duas alturas, com pontos coloridos pela hora do dia.

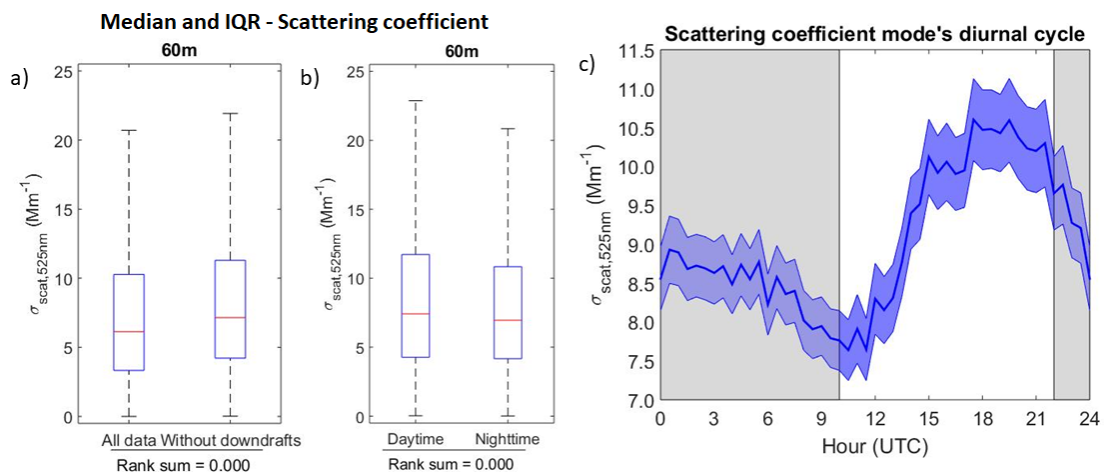


Figura 5.7: Coeficiente de espalhamento em 525 nm medido a 60 m de altura no sítio ATTO durante a estação chuvosa. Em (a) a comparação entre os dados totais e os períodos excluindo *downdrafts*, em (b) segregando períodos diurno e noturno, e em (c) o ciclo diurno, onde a linha sólida indica o valor médio e a área sombreada representa o desvio-padrão da média. A região cinza indica o período noturno.

Analisando as concentrações observadas, vemos que as três modas apresentam comportamentos bem diferentes em seus ciclos diurnos, apresentados na Figura 5.8. A concentração de partículas com diâmetros menores que 50 nm aumenta nas duas alturas quase que simultaneamente, a partir das 19:00 UTC (15:00 hora local), e atinge seu máximo durante a madrugada. Isso também foi reportado por Machado et al. (2021) e Franco et al. (2022), porém em ambos os estudos as condições de convecção eram consideradas, e aqui vemos que este padrão ocorre mesmo quando temos apenas $\Delta\theta > 0$. Há um pequeno atraso de 1 hora entre o início da diminuição da quantidade de partículas da moda sub-50 nm nas duas alturas, uma vez que a concentração começa a cair às 12:00 UTC a 325 m e apenas às 13:00 UTC a 60 m, altura na qual observamos concentrações mais altas durante todo o dia. Essa diminuição de concentração numérica se dá por conta dos processos de crescimento de partículas (Ditas et al., 2015) que ocorrem enquanto há disponibilidade de radiação solar, que ativa processos fotoquímicos. Assim, a concentração da moda de acumulação aumenta durante o dia em ambas as alturas. A análise do ciclo diurno na moda de Aitken é mais complicada pois contabiliza partículas que apresentavam diâmetros menores que 50 nm, passaram por processos de crescimento após o amanhecer, e entraram na moda de Aitken, e há outras maiores que conforme aumentam seu tamanho, passam para a moda de acumulação. Na Figura 5.8b percebe-se que o saldo desses dois processos é diferente nas duas alturas, uma vez que a 60 m, aumenta a concentração numérica de partículas na moda de Aitken durante o dia, enquanto a 325 m esta diminui.

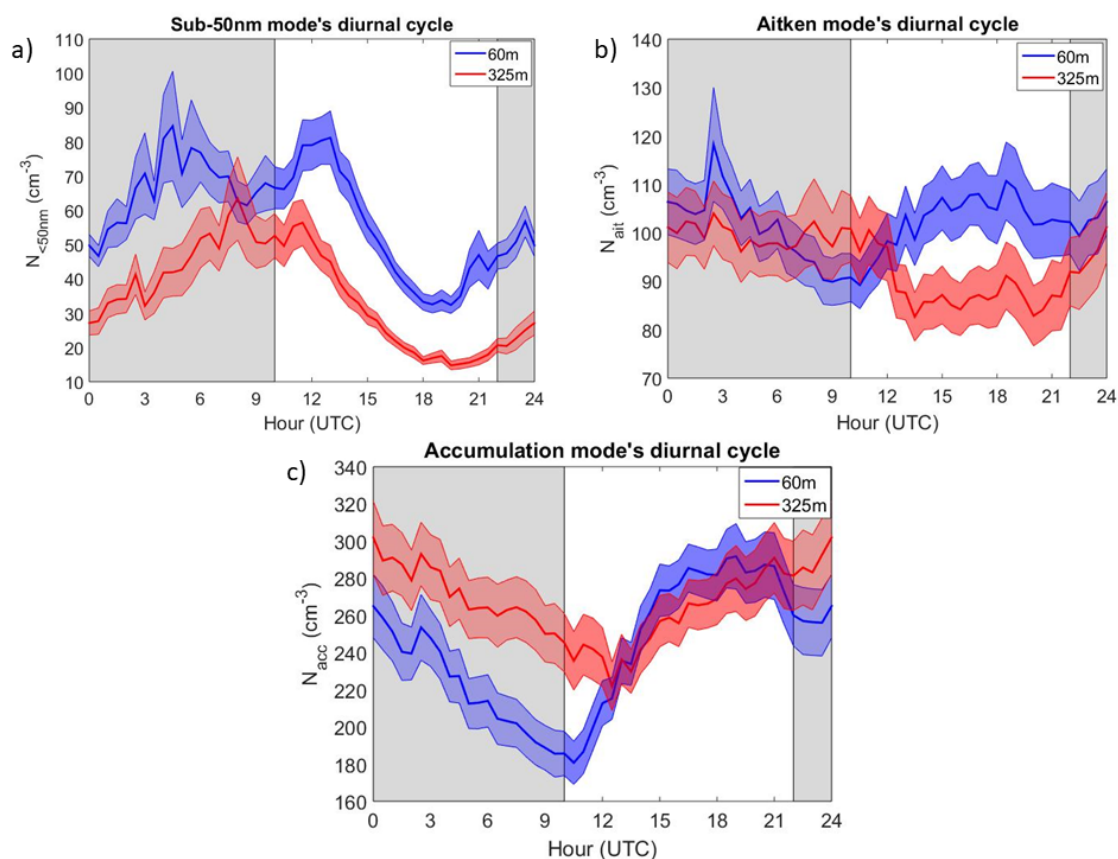


Figura 5.8: Ciclo diurno das concentrações numéricas das modas de aerossóis durante as estações chuvosas de 2019 e 2020 no sítio ATTO. Apenas condições de >0 foram consideradas. Em (a) a moda sub-50 nm, em (b) a moda de Aitken e em (c) a moda de acumulação. As linhas sólidas representam os valores médios e as áreas sombreadas indicam o desvio-padrão da média. As regiões em cinza indicam o período noturno.

Analisando a série temporal completa, a Figura 5.9 apresenta as distribuições de tamanho para as duas alturas na estação chuvosa. A população de aerossóis presentes na atmosfera a 325 m é dominada pela moda de acumulação, enquanto a 60 m tanto moda de acumulação quanto de Aitken apresentam picos de concentração com valores muito parecidos, separados pelo mínimo de Hoppel, observado nas duas alturas. O diâmetro médio das partículas na moda de Aitken é similar nas duas alturas, porém na moda de acumulação observamos diâmetros médios maiores em 325 m. Isso é compatível com o esperado, uma vez que os aerossóis presentes em alturas mais elevadas são mais envelhecidos, e, portanto, sofreram processos de crescimento e *coating* durante seu ciclo de vida, resultando em um diâmetro maior.

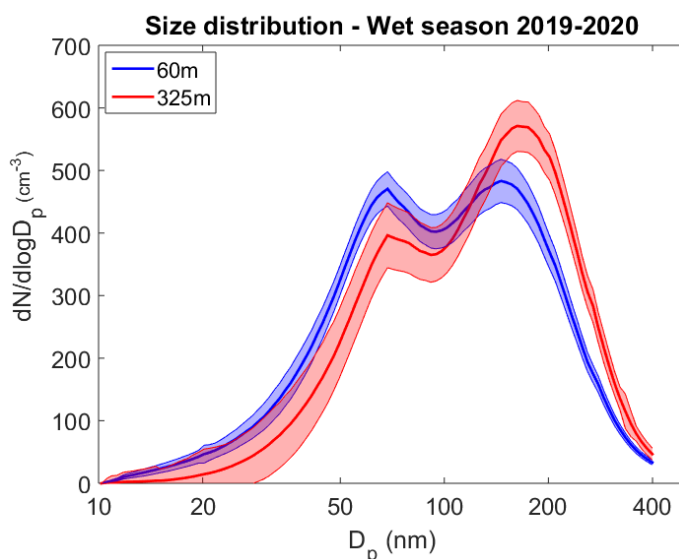


Figura 5.9: Distribuição de tamanho dos aerossóis da moda fina (10 a 400 nm) medidos nos níveis de 60 m (azul) e 325 m (vermelho) durante a estação chuvosa dos anos de 2019 e 2020.

5.2.1 A composição química dos aerossóis na estação chuvosa em condições de atmosfera estável

A composição química dos aerossóis na Amazônia Central é conhecida por ser razoavelmente constante ao longo do ano, embora as concentrações mássicas tenham grandes diferenças da estação chuvosa para a seca. O ACSM instalado na torre ATTO com *inlet* a 60 m de altura fornece dados de composição química dos aerossóis desde 2019, porém há alguns longos períodos em que o instrumento não esteve operacional. A Figura 5.10 mostra as séries temporais das espécies medidas pelo ACSM, além do *Black Carbon*, estimado utilizando o coeficiente de absorção a 637 nm medido pelo MAAP e convertido para concentração utilizando a eficiência de absorção em massa para a estação chuvosa calculada por Saturno et al. (2018). Como mostrado na Tabela 4.1, podemos contar com dados confiáveis do ACSM em apenas 46.9% do período total da análise, e não há concentrações medidas a 325 m de altura nos anos analisados, portanto apenas podemos tirar conclusões a respeito da composição química dos aerossóis mais próximos à superfície.

Apesar da constância nas frações de massa registradas no ATTO ao longo do ano, observamos que algumas diferenças pontuais aparecem quando consideramos a ocorrência de convecção. Na Figura 5.11 estão mostradas as frações de espécies químicas medidas no sítio ATTO com o ACSM e o MAAP. Não percebemos variações estatisticamente significativas entre as frações das espécies químicas discriminando as condições de *downdraft*. Há um pequeno aumento da fração de BC em situações de $\Delta\theta < 0$, compensado por uma leve diminuição da parcela de orgânicos. Isso a princípio parece contra-intuitivo,

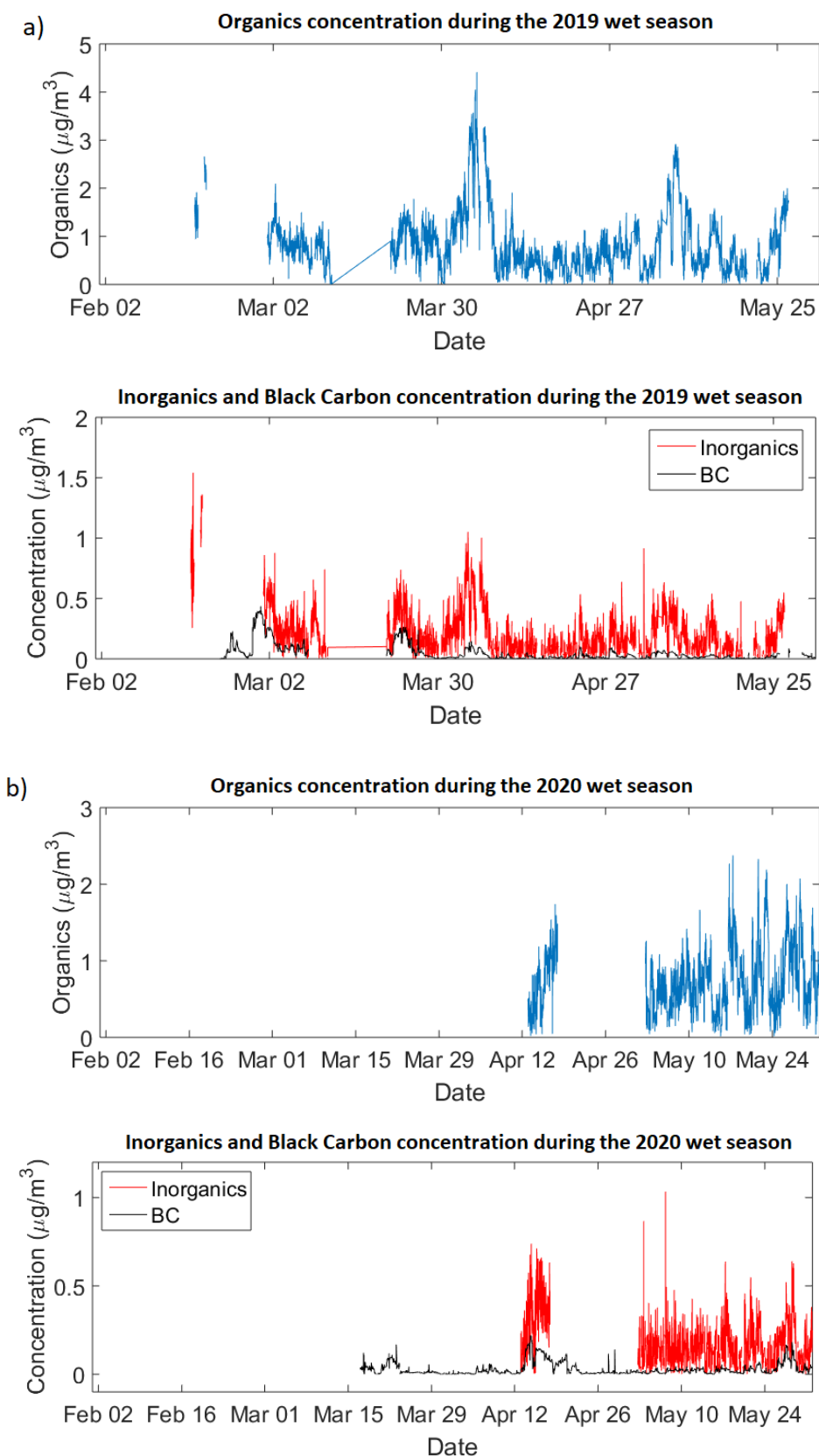


Figura 5.10: Série temporal das concentrações em massa das diferentes espécies químicas medidas no sítio ATTO com o ACSM (orgânicos e inorgânicos) e com o MAAP (*Black Carbon*) a 60 m de altura durante a estação chuvosa de (a) 2019 e (b) 2020.

uma vez que o senso comum nos diz que precipitações e convecção removem “poluição” da atmosfera, porém na realidade os eventos convectivos diminuem as concentrações de todas as espécies, embora que de maneira desigual. Os valores medianos e intervalos interquartis observados foram de $0.64(0.36 - 1.13) \text{ gm}^{-3}$ utilizando apenas os dados registrados em condições de *downdraft*, contra $0.97(0.62 - 1.45) \text{ gm}^{-3}$ no período complementar ($\Delta\theta > 0$). Analisando a estação chuvosa como um todo, observamos concentrações de $0.86(0.49 - 1.33) \text{ gm}^{-3}$, valores compatíveis com resultados reportados em estudos anteriores (Pöhlker et al., 2018; Artaxo et al., 2022). Concentrações significativamente mais baixas foram observadas no período noturno (Figura 5.12b), devido à deposição seca de partículas promovida pelo surgimento da camada estável e a menor emissão de VOCs pela vegetação, como discutimos no caso da absorção.

Chemical composition - Wet season 2019-2020

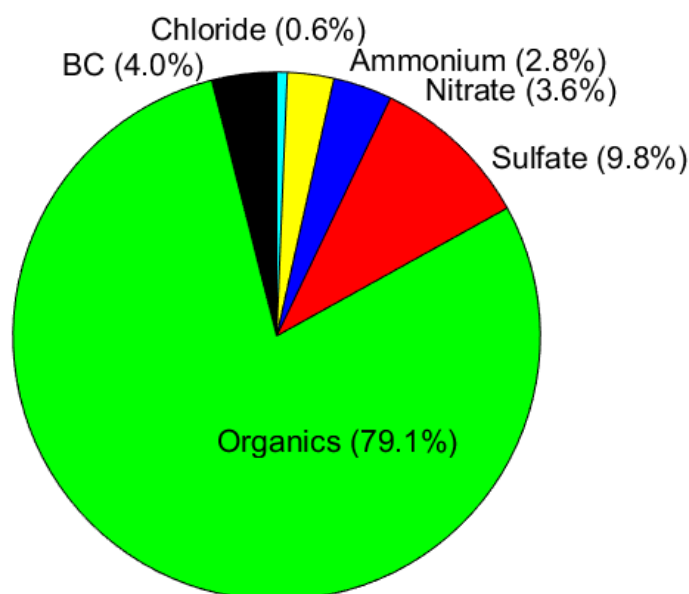


Figura 5.11: Composição química dos aerossóis no sítio ATTO medidos a 60 m de altura durante as estações chuvosas de 2019 e 2020. As espécies químicas foram medidas com o ACSM e a estimativa de BC foi feita utilizando o MAAP.

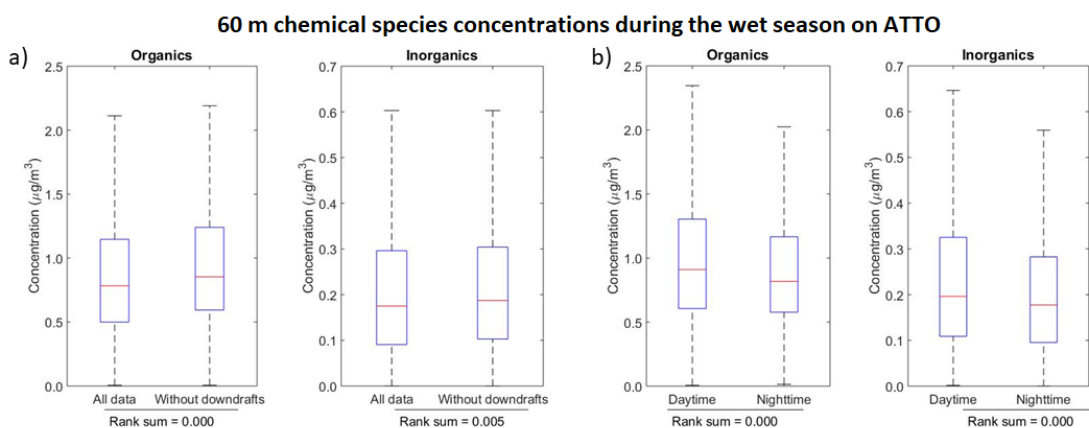


Figura 5.12: Comparação das concentrações em massa de espécies orgânicas e inorgânicas na estação chuvosa, em (a) discriminando condições de *downdraft* e atmosfera estável, e em (b) separando os períodos diurno e noturno.

5.2.2 As propriedades intensivas dos aerossóis na estação chuvosa

As propriedades intensivas dos aerossóis variam também ao longo do perfil vertical, mesmo em condições de $\Delta\theta > 0$. A Figura 5.13a mostra que os coeficientes de Ångström de espalhamento são muito diferentes entre as duas alturas, com valores medianos e IIQ de 1.12(0.65 – 1.44) a 60 m e de 1.78(1.35 – 1.98) a 325 m. Além disso, não há distinção significativa entre os valores encontrados para o conjunto completo de dados e apenas em condições de convecção a 325 m, porém nas medidas feitas na altura mais baixa a diferença encontrada é estatisticamente significativa, e mostra valores mais altos quando consideramos apenas as situações de *downdraft*. Diferentemente, o coeficiente de Ångström de absorção não varia tanto entre as alturas e não há diferença estatística entre as populações discriminando as condições de *downdraft*. O albedo apresenta a tendência inversa do SAE, sendo registrados valores maiores a 60 m do que a 325 m, porém a separação das populações também não ocorre no topo da torre.

Diferenças ao longo do ciclo diurno também são observadas, sendo bastante significativas no caso do AAE a 60 m, que registra valores típicos de 1.27(1.14 – 1.39) durante o período diurno e de 1.35(1.17 – 1.49) à noite, porém essa flutuação não ocorre a 325 m de altura. Isso pode ser explicado pela maior influência de emissões biogênicas, com a presença de *brown carbon*, a 60 metros de altura quando se dá o desenvolvimento da camada estável noturna, uma vez que valores mais baixos de AAE estão relacionados a maiores frações de *black carbon* no período diurno (Schuster et al., 2006). Pequenas diferenças também são registradas no SAE, com os valores típicos diminuindo à noite a 60 m e aumentando a 325 m, porém essas variações são bem menores com relação à flutuação média dos dados entre os diferentes dias.

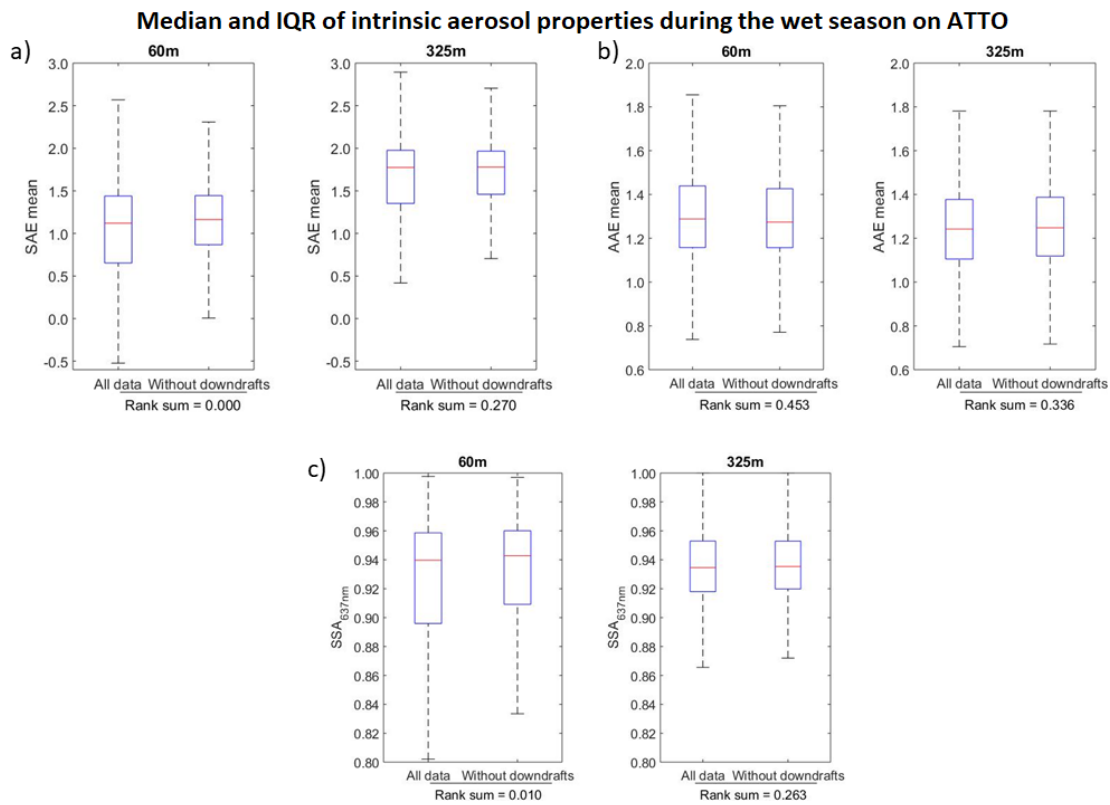


Figura 5.13: Boxplots das propriedades intensivas dos aerossóis discriminando condições de *downdraft* na estação chuvosa. Em (a) o coeficiente de Ångström de espalhamento, em (b) o coeficiente de Ångström de absorção e em (c) o albedo de espalhamento único.

5.2.3 Estimativa da eficiência de espalhamento em massa para estação chuvosa

Como já citado anteriormente, as propriedades ópticas dos aerossóis são características extensivas, ou seja, dependem das concentrações numéricas e químicas das partículas. Portanto, é possível encontrar relações entre as concentrações de espécies químicas específicas e os coeficientes de espalhamento e absorção, através da aplicação de um modelo de regressão linear múltipla, apresentado na Equação 5.1.

$$\sigma_{scat,r} = \sum_i \beta_i \times C_i + K \quad (5.1)$$

onde C_i é a concentração em massa da espécie química i , $\sigma_{scat,r}$ é o coeficiente de espalhamento no comprimento de onda escolhido, β_i é a eficiência de espalhamento em massa da espécie química i e K é uma constante para contar por possíveis diferenças instrumentais, erros de calibração e dificuldades de medição.

Na Figura 5.14 é possível observar que há um eixo em torno do qual os pontos se distribuem, indicando que em média quando aumentam as concentrações de orgânicos e/ou inorgânicos, o coeficiente de espalhamento também aumenta. Na Figura 5.14b, as

cores indicam que o volume total de aerossóis também segue aproximadamente o mesmo eixo, com volumes muito baixos registrados em condições de espalhamento baixo e os maiores volumes de aerossóis estando relacionados a condições de grandes concentrações mássicas de partículas e altos coeficientes de espalhamento. Por outro lado, na Figura 5.14a observa-se que a concentração numérica não segue o mesmo padrão, pois há uma região intermediária que registra as maiores concentrações totais.

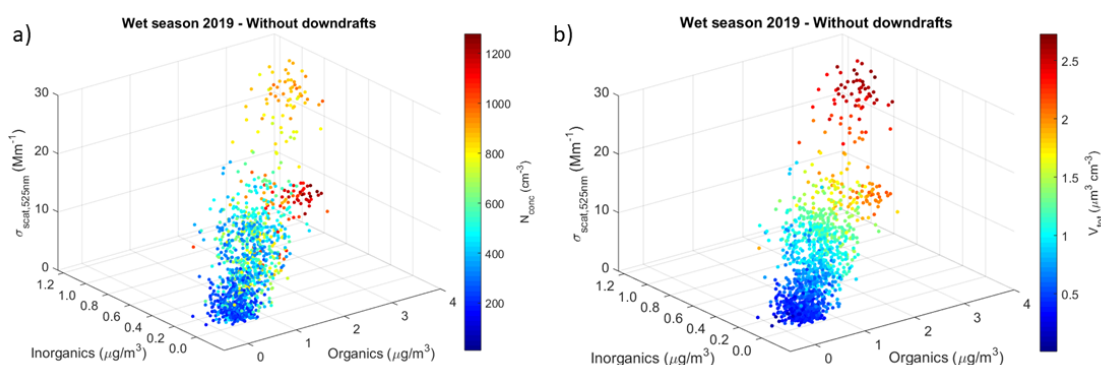


Figura 5.14: Coeficiente de espalhamento a 60 m em função das concentrações de orgânicos e inorgânicos medidos na estação chuvosa de 2019, excluindo condições de *downdraft*. Em (a) os pontos são coloridos pela concentração numérica total de partículas, e em (b) pelo volume total dos aerossóis.

Durante a estação chuvosa, as concentrações em massa são em geral muito baixas, o que, combinado com a grande predominância de aerossóis orgânicos (Figura 5.11), leva a valores de concentração baixos para as espécies inorgânicas. Além disso, diferentes populações de aerossóis são encontradas em eventos de transporte de longa distância e em períodos considerados limpos. Os valores muito baixos de espalhamento diminuem a quantidade de dados válidos medidos pelo nefelômetro nos períodos com menos influência antrópica na composição dos aerossóis. Dessa forma, para o período analisado, na estação chuvosa de 2019, foi possível utilizar apenas a concentração total de PM1 como parâmetro livre do modelo e ajustar uma função linear ao espalhamento, mesmo procedimento utilizado por Ponczek et al. (2022) em um estudo sobre propriedades de aerossóis de queimadas realizado durante a estação seca na cidade de Rio Branco.

A Figura 5.15 mostra a associação entre a concentração em massa de aerossóis, somando todas as espécies químicas, e o coeficiente de espalhamento a 60 m, codificado em cores pelo dia da medição. O modelo de regressão linear aplicado retornou uma eficiência de espalhamento em massa de $(6.71 \pm 0.10)m^2/g$, com coeficiente de determinação $R^2 = 0.794$, mostrando uma concordância significativa entre as variáveis. A presença de *clusters* de pontos próximos com cores similares indica a ocorrência de diferentes eventos de transporte ao longo da estação. Dependendo do tipo de partículas trazidas por esses eventos de transporte, a eficiência de espalhamento pode se alterar, como vemos exemplificado no gráfico com os pontos azuis correspondentes a um evento ocorrido entre

os dias 60 e 70 da análise, cuja eficiência de espalhamento é mais alta. O contrário também ocorre com um evento que ocorreu entre os dias 95 e 100, que estão abaixo da reta ajustada, portanto apresentando eficiência de espalhamento menor, então reforçamos que o valor encontrado pelo ajuste representa uma média para a estação como um todo, levando em conta as diferentes populações registradas no ATTO ao longo dos meses.

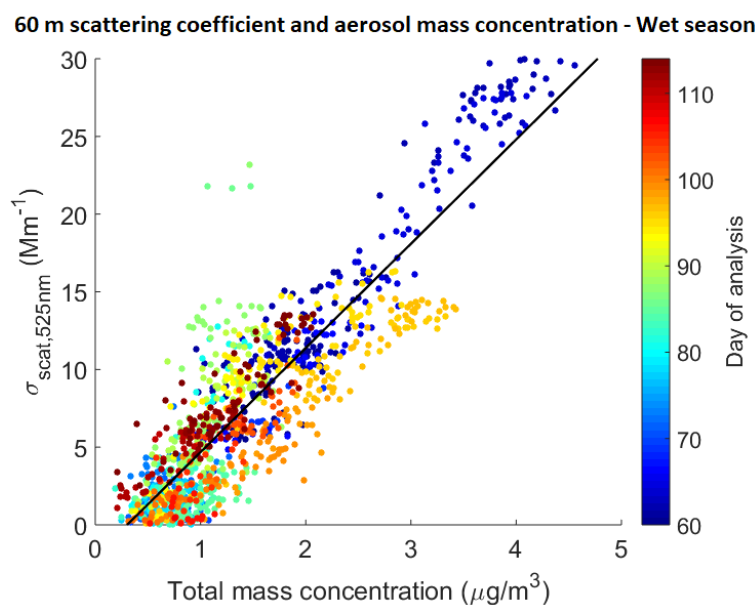


Figura 5.15: Ajuste linear entre a concentração em massa total de PM1 e o coeficiente de espalhamento a 525 nm, ambos medidos a 60 m de altura, durante a estação chuvosa de 2019 na torre ATTO. As cores indicam o dia da medição, onde o dia 1 é o início da estação chuvosa.

5.2.4 Simulação do perfil vertical dos aerossóis utilizando o modelo WRF-Chem

Esta seção explora resultados de modelagem regional química-meteorológica, obtidos com o WRF-Chem (*Weather Research and Forecasting Model with Chemistry*), para o período entre os dias 9 e 14 de março de 2014, analisado por Nascimento et al. (2021). As simulações foram previamente executadas, e neste estudo, focou-se nas concentrações de *black carbon* e ozônio para o sítio ATTO em diferentes alturas, buscando avaliar se o modelo representa de maneira adequada a variabilidade vertical dessas quantidades, comparando diretamente com medidas tomadas in situ. No início do período analisado, observou-se um grande aumento dos coeficientes de absorção e espalhamento, com o ingresso de uma massa de ar mais carregada de aerossóis, consistente com pluma de queimadas provenientes do oeste da África e, eventualmente, poeira do Saara. Além disso, durante o período analisado houve apenas um evento intenso de precipitação, na tarde do dia 12, acompanhado de uma grande anomalia negativa da temperatura potencial que durou

várias horas após o término da chuva. Esse evento foi responsável por remover as partículas de aerossóis da atmosfera, através de deposição úmida, reduzindo significativamente a absorção e o espalhamento, que voltaram a aumentar aos poucos. Apesar disso, os valores continuaram baixos por vários dias, indicando que não houve outros eventos de transporte de longa distância no final do período estudado.

A Figura 5.16 apresenta resultados da simulação para a concentração de *black carbon* e valores observados no ATTO, inferidos a partir do coeficiente de absorção medido pelo MAAP através da eficiência de espalhamento em massa, cujo valor de referência na literatura é de $6.6 \text{ m}^2/\text{g}$. Observa-se na Figura 5.16 que, de maneira geral, a concentração simulada é maior para as maiores alturas, principalmente de madrugada com a evolução da camada limite noturna, que limita as concentrações nas camadas mais baixas da atmosfera em períodos sem incidência de radiação. Durante o dia, o modelo representa bem a turbulência e as concentrações simuladas em todas as alturas praticamente se igualam, como ocorre na Figura 5.5c. A simulação de fato apresentou concentrações maiores para o período anterior à chuva, em todas as alturas, reduzindo bastante entre os dias 12 e 13, o que indica que o modelo representou bem a mudança de regime, passando de uma situação de transporte de pluma para uma de atmosfera com baixas concentrações de aerossóis. Por outro lado, a comparação com os dados medidos revela que no período onde há advecção da pluma de poluição, o modelo subestima a quantidade de *black carbon* presente na atmosfera por um fator de 2.5, enquanto nos dias mais limpos o MAAP mediu em média concentrações 61% mais baixas que as simuladas para a altura de 76 m (a mais próxima da altura das medidas). Porém utilizando a eficiência de espalhamento em massa calculada por Saturno et al. (2018) para o ATTO na estação chuvosa ($11.4 \text{ m}^2/\text{g}$), a diferença entre as medidas e as simulações diminui para apenas 33% nos períodos mais limpos. Esse resultado também está de acordo com o relatado por Nascimento et al. (2021) em comparações realizadas com medidas e simulação para a cidade de Manaus nas mesmas datas, indicando que o modelo captura o comportamento em condições de *background*, mas não representa tão bem a componente absorvedora dos aerossóis durante eventos de transporte de longa distância.

Na Figura 5.16b é possível perceber como a simulação também foi capaz de representar a mudança na população de aerossóis após a precipitação, uma vez que as curvas para as três alturas apresentam aumento do SSA simulado entre os dias 11 e 13, se assemelhando bastante aos dados medidos em solo. Estes também aumentam após a chuva, porém há bastante variação a partir do dia 12 devido a medidas de coeficientes de absorção e espalhamento muito baixos, que causam distorções no cálculo do albedo instantâneo. Os valores simulados também variaram menos que os medidos, sendo que no período em que há transporte de pluma o SSA mediano e os intervalos interquartis ficaram em $0.92(0.91 - 0.94)$, e nos dias após a chuva foram de $0.94(0.93 - 0.96)$, simulados pelo WRF-Chem a 76 m de altura. Os valores obtidos através de instrumentação em solo

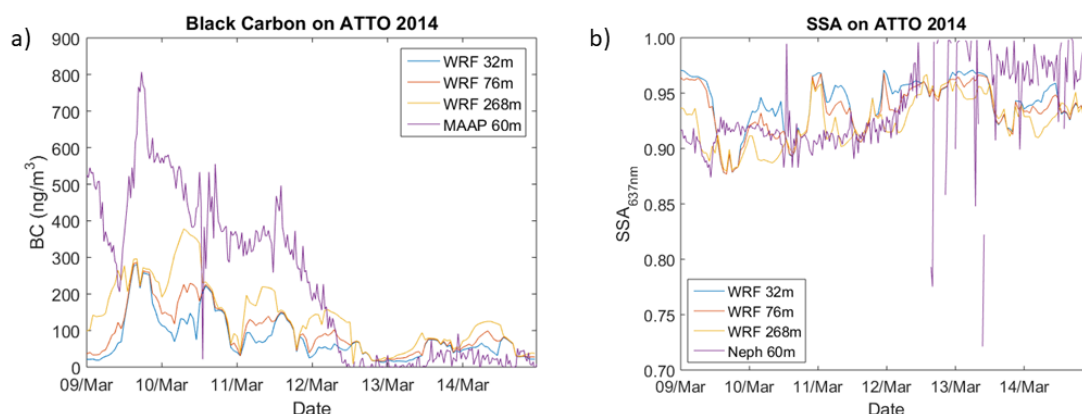


Figura 5.16: Comparação entre as concentrações de (a) *black carbon* e (b) SSA a 637 nm, através de simulação feita com o modelo WRF-Chem para três alturas no período de 09 a 14 de março de 2014 em torno do sítio ATTO e dados medidos in situ utilizando o MAAP e o nefelômetro.

revelam uma maior separação entre as populações de aerossóis detectadas nas diferentes condições atmosféricas.

Foi analisada também a concentração de ozônio dos 6 dias simulados pelo modelo, levando em conta tanto a variação diurna quanto a injeção durante eventos convectivos, ocorridos nos dias 12 e 14. No ciclo diurno apresentado na Figura 5.17a, fica claro que a simulação feita pelo modelo para a altura de 76 m representa bem o aumento da concentração de ozônio durante a manhã e sua posterior queda à noite. Entretanto, os valores medidos são em geral muito mais baixos que a concentração simulada, em média de 4.7 e 12.9 *ppb*, respectivamente. Uma simples regressão linear indica que o modelo superestima em 2.8 vezes a quantidade de ozônio medida no sítio, porém com esse fator de correção aplicado os ciclos diurnos ficam praticamente idênticos. Por outro lado, a simulação não foi capaz de representar a injeção observada nos eventos de *downdraft*, como mostra a Figura 5.17b. Os aumentos de ozônio medidos em solo na tarde do dia 12 e noite do dia 14 não aparecem no resultado do modelo, indicando que apenas o efeito fotoquímico foi considerado na simulação.

Com isso, concluímos que a série temporal de anomalia na temperatura potencial é um traçador mais eficiente para *downdrafts* do que a concentração de ozônio, pois o ciclo diurno do O_3 dificulta a detecção de injeções por convecção, e a alta reatividade do gás na camada limite modifica sua concentração rapidamente, enquanto responde a condições de convecção mais fraca e é uma propriedade apenas de variáveis meteorológicas. Além disso, foi observado que o modelo não representa adequadamente os valores observados no perfil vertical tanto de ozônio quanto de *black carbon*, embora a dinâmica da camada limite seja refletida nas simulações. Portanto, não é possível extrapolar resultados de modelagem para representar as propriedades atmosféricas em mais alturas do que as observadas diretamente com instrumentação.

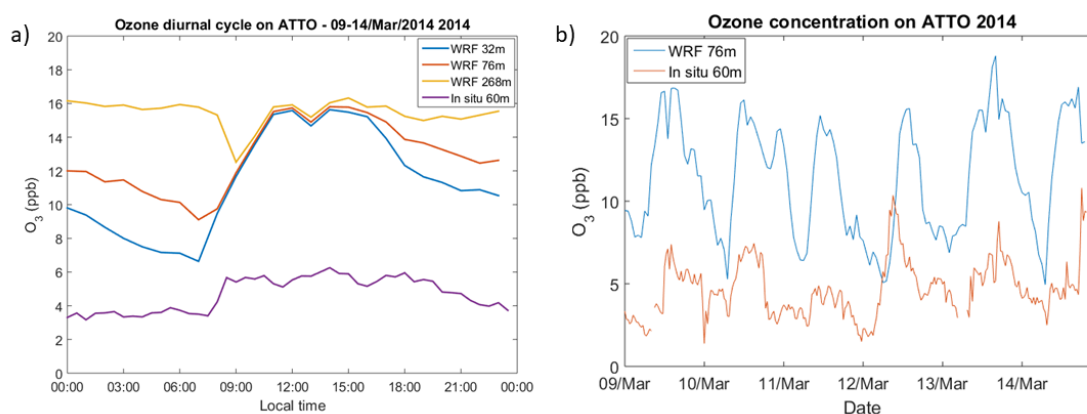


Figura 5.17: (a) Ciclo diurno da concentração de ozônio no ATTO simulada em três alturas pelo modelo WRF-Chem e medida no local através de instrumentação em solo no período de 9 a 14 de março de 2014. (b) Série temporal das concentrações de ozônio para o ATTO no mesmo período, comparando simulação com o WRF-Chem a 76 m e medidas em solo.

5.2.5 Considerações sobre os resultados na estação chuvosa

As análises apresentadas nestas seções nos levam a concluir que há diferenças fundamentais nas propriedades físicas e químicas dos aerossóis ao longo do perfil vertical na estação chuvosa, mesmo excluindo condições de convecção, que modificam as populações de aerossóis drasticamente. Mais detalhes sobre eventos meteorológicos e *downdrafts* serão apresentados na seção 5.3. De maneira geral, as partículas presentes na atmosfera à altura de 325 m são predominantemente pertencentes à moda de acumulação, enquanto na altura de 60 m a contribuição da moda de Aitken é mais significativa. A concentração numérica de partículas na moda sub-50nm é superior a 60 m, indicando produção local de partículas pequenas, também sugerida por Franco et al. (2022). Também observamos em média maior coeficiente de absorção a 325 m, e descartamos a hipótese de que isso seja causado por contaminação do gerador a diesel instalado próximo da torre. Observamos também que estes maiores valores de absorção ocorrem majoritariamente no período noturno, o que indica que a camada noturna estável promove deposição seca de partículas absorvedoras à noite, levando a uma diminuição gradual do coeficiente de absorção. Por outro lado, a turbulência residual a 325 m mantém as partículas presentes nesta altura, estabilizando suas propriedades ópticas. O maior volume total de aerossóis observado a 325 m indica que a população encontrada no topo da torre é formada por partículas mais envelhecidas, que já sofreram processos de crescimento e aglutinação (Zhou et al., 2002). Em 60 m observamos uma população mais fresca, e menos sujeita a eventos de transporte de longa distância. Tudo isso também se reflete nas propriedades intrínsecas, onde vemos que o SSA das partículas observadas a 325 m é mais baixo, indicando uma população em média mais absorvedora. O coeficiente de Ångström de espalhamento por outro lado é significativamente mais alto a 325 m, indicando predominância de partículas da moda grossa (Schuster et al., 2006) próximas à copa das árvores e da moda de acumulação,

como visto anteriormente, no topo da torre.

5.3 Efeito de eventos convectivos durante a estação chuvosa nas propriedades físico-químicas dos aerossóis

Eventos meteorológicos modificam as propriedades físico-químicas dos aerossóis através de diversos processos como deposição úmida de partículas quando há precipitação, injeção de populações de aerossóis com características diferentes em uma determinada camada da atmosfera através dos mecanismos *downdrafts* e *updrafts* (movimentos descendente e ascendente de parcelas de ar, respectivamente), transporte de massas de ar por advecção, entre outros. Esta seção se dedica a estudar como eventos convectivos de *downdraft* afetam a população de aerossóis no perfil vertical durante a estação chuvosa.

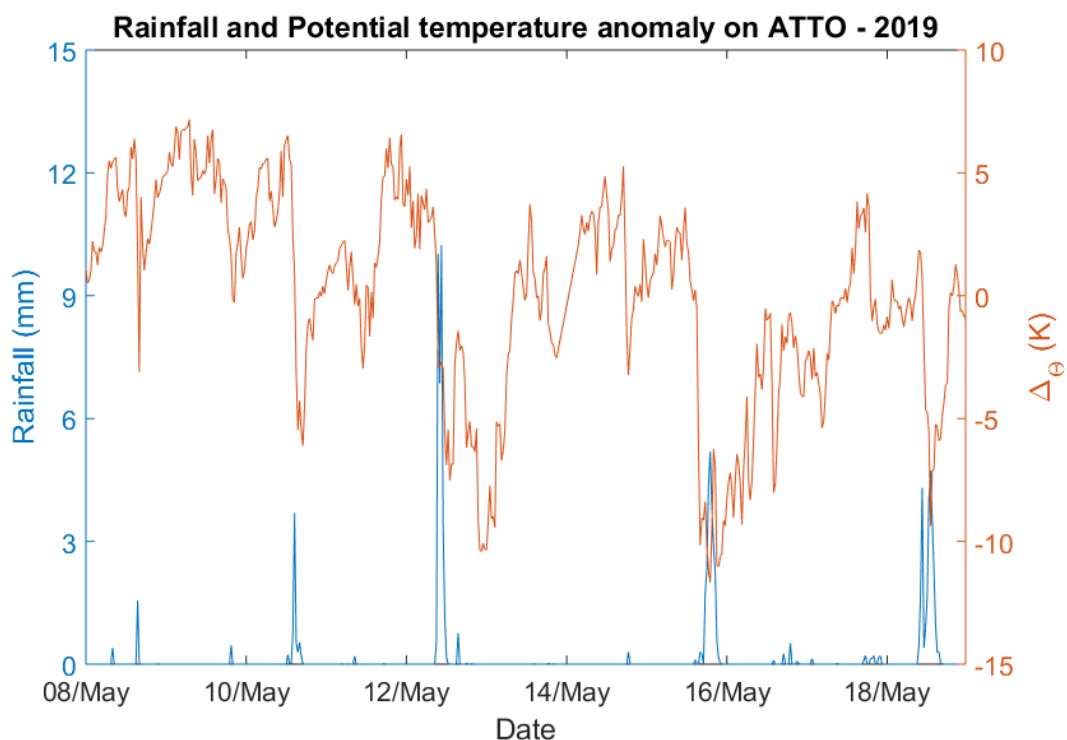


Figura 5.18: Acumulado de precipitação medido no ATTO a cada meia hora, em azul, e a anomalia da temperatura potencial para o período entre 8 e 18 de maio de 2019, em laranja.

A Figura 5.18 apresenta uma comparação direta entre a anomalia da temperatura potencial e a precipitação registrada durante um período da estação chuvosa de 2019, com os dados medidos a 325 m de altura. Nela é possível ver que todos os eventos de chuva mais intensa estão relacionados a algum evento de *downdraft*, podendo acontecer simultaneamente ou com algumas horas de diferença. Além disso, se considerarmos um

recorte de tempo maior, verificamos que as maiores intensidades de precipitação estão relacionadas a um valor mais baixo de $\Delta\theta$, como apresentado na Tabela 5.1. Confrontando as mesmas variáveis apenas para os meses de abril e maio de 2019, observa-se que quando não há precipitação, $\Delta\theta_{med} = 1.27 K$, enquanto nos instantes localizados no 1% mais intenso de chuva a anomalia na temperatura potencial equivalente atinge um valor médio de $-3.68 K$.

Tabela 5.1: Valores da anomalia da temperatura potencial para diferentes condições estatísticas de precipitação no período de abril e maio de 2019.

Faixa de precipitação (mm)	0	0 - 0.23	0.23 - 1.23	1.23 - 6.05	> 6.05
% do período	83.3	6.7	5.0	4.0	1.0
$\Delta\theta$ médio (K)	1.27	-0.02	-1.22	-2.04	-3.68

Aplicamos o algoritmo desenvolvido para detecção de *downdrafts* apresentado na seção 4.4.2 e, na sequência, foi feita uma análise de todo o conjunto de medidas, onde levamos em conta a posição relativa de cada ponto experimental ao horário de início de um evento convectivo. Esse tipo de estudo é referido como análise de *ensemble*. Assim, podemos analisar o efeito médio dos eventos de *downdraft* nas diferentes propriedades medidas no ATTO.

A Figura 5.19 mostra o comportamento médio da anomalia na temperatura potencial e da precipitação antes e durante eventos convectivos intensos. Percebe-se que em média a temperatura potencial cai rapidamente durante 1.5 horas e depois descreve uma subida lenta, de $(0.30 \pm 0.03) Kh^{-1}$. Além disso, a precipitação já começa a aumentar no horário do início do evento e tem seu máximo meia hora depois, diminuindo rapidamente, mas mantendo valores acima da referência (antes do evento) por até 5 horas.

Fazendo a mesma análise para a temperatura de brilho (TIR), medida por satélite, e para a concentração de ozônio a 60 m de altura, mostradas na Figura 5.19b, vemos que o comportamento médio durante *downdrafts* segue os padrões observados em estudos anteriores. Betts et al. (2002) e Gerken et al. (2016) reportaram um súbito aumento da concentração de ozônio em superfície por injeção de parcelas de ar ricas em O_3 vindas de camadas superiores da atmosfera. Além disso, Franco et al. (2022) mostraram que as condições de $\Delta\theta$ negativo estão associadas a valores mais baixos de TIR. Neste estudo, vemos que os eventos convectivos mais intensos estão ligados a nuvens muito profundas, então percebe-se uma diminuição rápida na temperatura de brilho a partir de 2 horas antes do início do evento, culminando em um valor mínimo de 246 K, compatível com convecção profunda. Na sequência a temperatura de brilho volta a aumentar, a uma taxa média de $(2.9 \pm 0.3) Kh^{-1}$, voltando a valores compatíveis com céu limpo ou nuvens rasas ao final do intervalo analisado. Simultaneamente a concentração de ozônio, que se mantém entre 5 e 5.5 ppb em períodos de atmosfera estável, sofre um súbito aumento

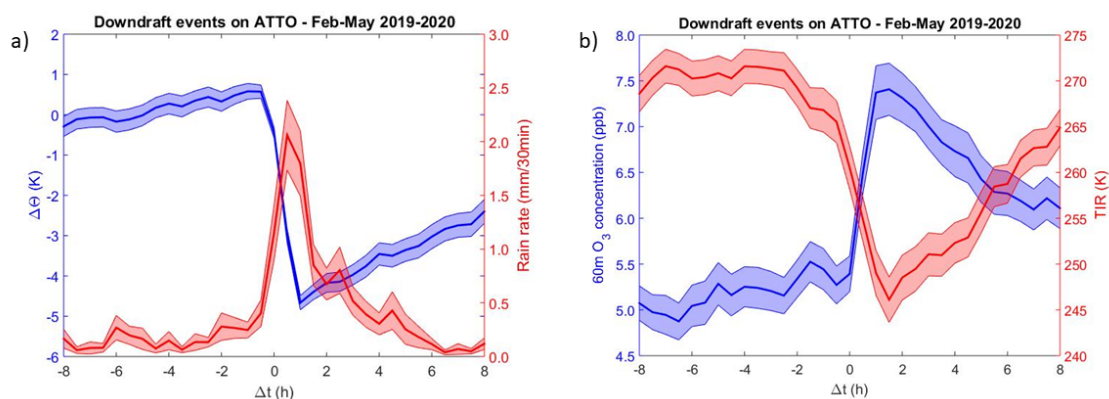


Figura 5.19: Análise de *ensemble* para (a) anomalia na temperatura potencial (azul) e taxa de precipitação (vermelho) e (b) concentração de ozônio (azul) e temperatura de brilho (vermelho), considerando um período de 8 horas antes e depois do início dos eventos convectivos. As linhas sólidas são os valores médios e as áreas sombreadas representam o desvio-padrão da média.

quando se dá o início de um evento de *downdraft*, chegando a valores médios de 7.5 ppb, e posteriormente caindo lentamente, a uma taxa de $(-0.21 \pm 0.03) \text{ ppbh}^{-1}$. Vale notar que os valores extremos tanto da concentração de ozônio quanto da temperatura de brilho se dão uma hora e meia após o início dos eventos convectivos, o que mostra que embora haja movimentação descendente de ar a partir de $t = 0$, com o início da precipitação já ocorrendo neste momento, o sistema convectivo ainda segue em desenvolvimento por algum tempo antes de enfraquecer.

5.3.1 Propriedades ópticas medidas nos dois níveis da torre ATTO sob condições de *downdraft*

Na seção 5.2 caracterizamos as propriedades físicas dos aerossóis em condições de atmosfera estável durante a estação chuvosa. Faz-se necessário, também, para entender com mais detalhes os processos que ocorrem no perfil vertical da baixa troposfera a análise levando em conta também os eventos convectivos. Estendendo a análise para condições de *downdraft*, a Figura 5.20 evidencia como eventos convectivos reduzem a absorção por deposição úmida, quando há precipitação associada. Como comentado anteriormente, a carga de aerossóis é maior em 325 m, o que se reflete em um maior coeficiente de absorção para $t < 0$ na Figura 5.20a, porém quando se dá o início de um evento convectivo, a precipitação associada remove boa parte das partículas absorvedoras da atmosfera, em ambas as alturas, igualando os valores por um curto intervalo de tempo. Rapidamente após a diminuição da precipitação, as absorções nas duas alturas se diferenciam novamente, com um crescimento mais acentuado nos valores medidos a 325 m, de $(0.026 \pm 0.011) \text{ Mm}^{-1}\text{h}^{-1}$, contra $(0.011 \pm 0.009) \text{ Mm}^{-1}\text{h}^{-1}$ a 60 m do solo. O coeficiente de espalhamento apresenta um aumento nas horas que antecedem

o início dos eventos convectivos, passando de 7.5 para 9 Mm^{-1} , a uma taxa média de $(0.25 \pm 0.08) \text{ Mm}^{-1} \text{ h}^{-1}$, e na sequência também diminui para valores próximos a 6 Mm^{-1} após a ocorrência de *downdraft*, por conta da remoção de partículas, porém o espalhamento permanece nesse patamar mais baixo por várias horas, diferentemente do que ocorre com a absorção.

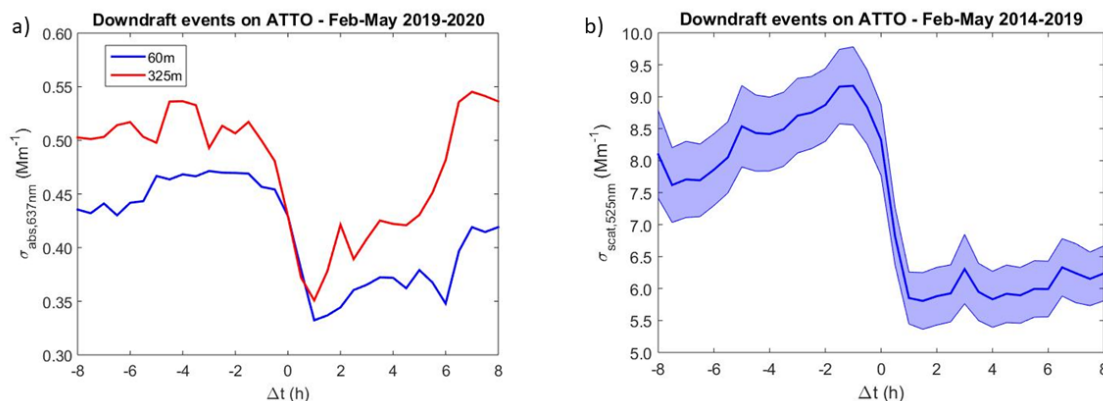


Figura 5.20: Comparação de análise de *ensemble* para o coeficiente de (a) absorção em 637 nm, para 60 e 325 m de altura, e (b) espalhamento a 525 nm, medido a 60 m do chão. As linhas sólidas representam a média e as áreas sombreadas representam o desvio-padrão da média. Em (a), as áreas sombreadas não foram mostradas para facilitar a visualização.

Analisamos também as propriedades intrínsecas como o SSA e os coeficientes de Ångström de espalhamento e absorção (SAE e AAE, respectivamente), que indicam como as partículas interagem com a radiação incidente. A análise de *ensemble* para o SSA indicou que durante a ocorrência de *downdraft*, a precipitação associada remove as partículas mais absorvedoras, levando a um aumento súbito do albedo, porém conforme mostrado na Figura 5.20, o coeficiente de absorção rapidamente cresce após o evento, enquanto o de espalhamento continua em um patamar mais baixo por várias horas, uma vez que as partículas da moda sub-50 nm injetadas não são opticamente ativas. Isso leva a um valor de SSA mais baixo do que havia antes do evento convectivo, como mostra o gráfico da Figura 5.21a. Essa conclusão é coerente com a análise de composição química apresentada na seção 5.2, onde vimos que a fração de *black carbon* encontrada em condições de convecção é um pouco maior do que em situações de atmosfera estável.

O SAE apresenta uma diminuição súbita de aproximadamente 20% logo que o evento se inicia, chegando a valores próximos a 1, porém logo volta a subir novamente, atingindo os patamares anteriores em até 4 horas (Figura 5.21b), diferentemente das outras propriedades que em média demoram mais tempo para retornar ao padrão encontrado em condições de atmosfera estável. Além disso, a diminuição observada no coeficiente de Ångström de espalhamento logo que se dá o início de um evento convectivo indica que há predominância de aerossóis orgânicos secundários e partículas maiores, primariamente emitidas pela vegetação, de acordo com Schuster et al. (2006), que mostraram a relação aproximadamente

inversamente proporcional que existe entre o coeficiente de Ångström de espalhamento e o diâmetro médio efetivo das partículas presentes na atmosfera.

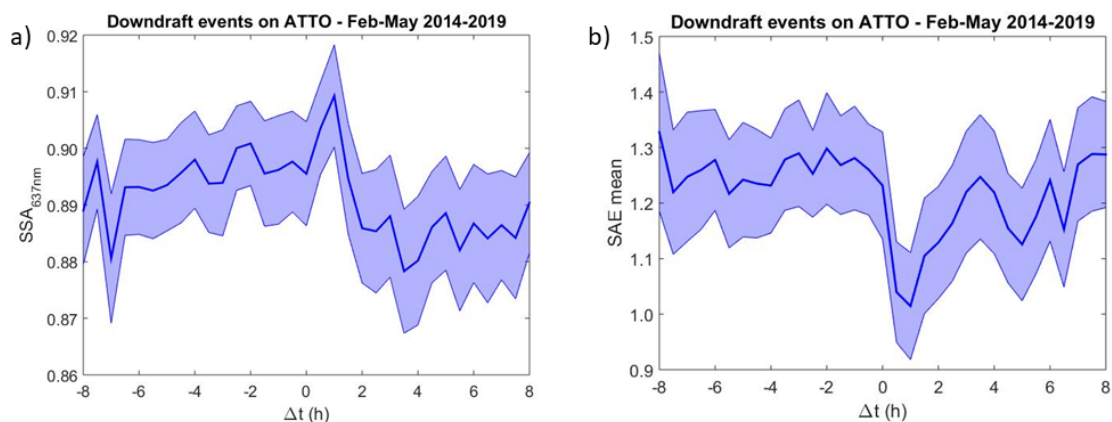


Figura 5.21: Análises de *ensemble* para o (a) albedo de espalhamento único (SSA) a 637 nm e (b) expoente de Ångström de espalhamento (SAE) a 60 m.

5.3.2 A variabilidade das distribuições de tamanho dos aerossóis ao longo da altura na torre ATTO

O efeito que os *downdrafts* e as precipitações têm na distribuição de tamanho dos aerossóis, em um período com condições tipicamente encontradas nos meses da estação chuvosa, é principalmente de remoção por deposição úmida das partículas das modas de Aitken e acumulação, como apresentado na Figura 5.22. As concentrações totais são baixas (por volta de 400 cm^{-3}) e em geral dominadas por partículas dessas modas. Vemos que no primeiro dia do período apresentado na figura, ocorre um evento convectivo intenso, com precipitação associada, responsável por um súbito aumento na concentração de partículas da moda sub-50 nm e uma diminuição das concentrações de partículas maiores. Nas horas seguintes, as partículas menores sofrem um processo de crescimento, alcançando diâmetros já dentro da moda de Aitken.

As relações entre precipitação e convecção com as distribuições de tamanho são apresentadas na análise de *ensemble* dos 75 eventos significativos detectados para as duas alturas, mostrada na Figura 5.23. A injeção de partículas pequenas provenientes de camadas superiores da atmosfera é responsável por um aumento de aproximadamente 50% nas concentrações da moda sub-50 nm em ambas as alturas de medição, com valores médios subindo de 28 para 43 cm^{-3} a 325 m e de 53 para 78 cm^{-3} a 60 m nas 2 horas que sucedem o início dos eventos de *downdraft*. De maneira inversa, as outras duas modas sofrem diminuições nas suas concentrações médias após os eventos convectivos, pois a precipitação consegue remover por deposição úmida as partículas nessas faixas de tamanho. A moda de Aitken apresenta uma leve queda na concentração já antes do evento, porém nas horas seguintes, há um forte aumento de $(2.5 \pm 0.5) \text{ cm}^{-3} \text{ h}^{-1}$ em ambas as alturas,

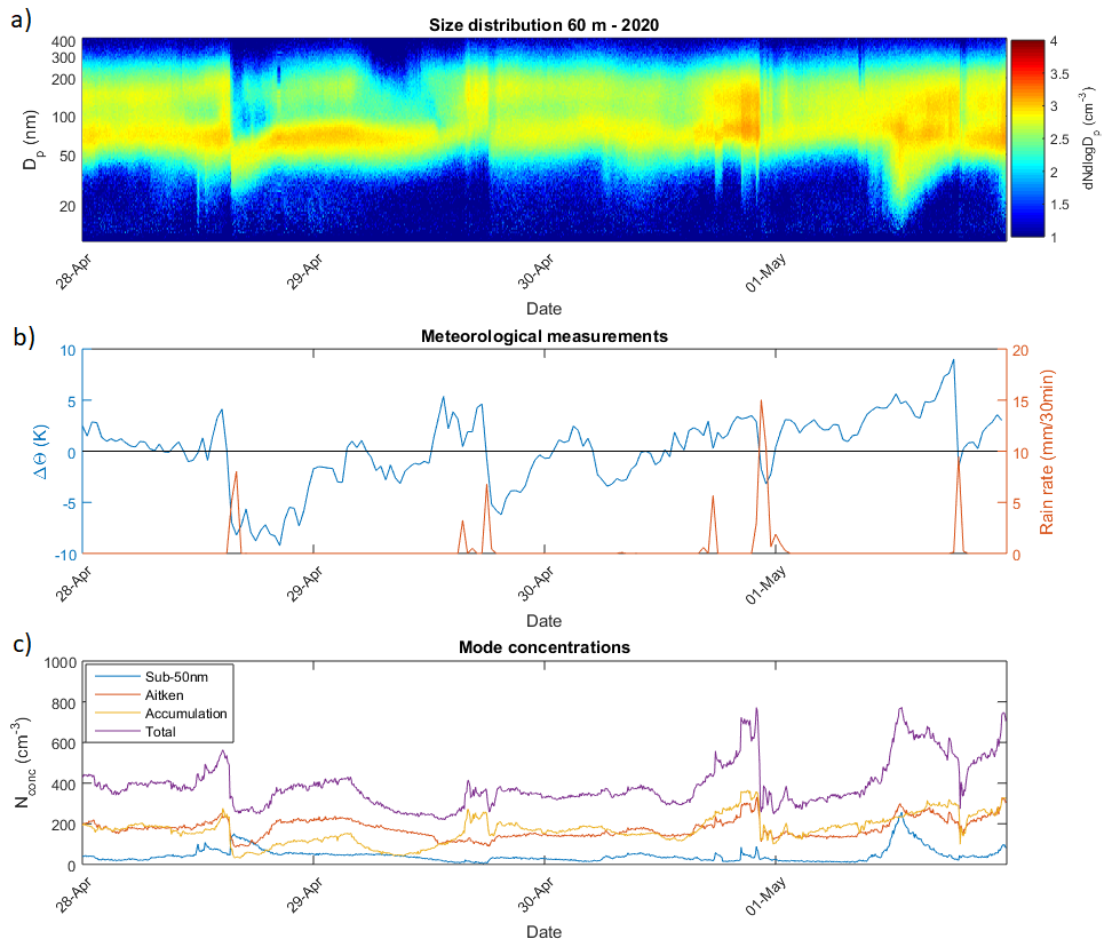


Figura 5.22: Distribuição de tamanhos dos aerossóis para um período representativo da estação chuvosa de 2020 (28/abr a 01/mai). Em (a) a distribuição de tamanho colorida pela concentração de cada intervalo de diâmetros, medidos entre 10 e 400 nm a 60 m de altura. Em (b) os parâmetros meteorológicos medidos: $\Delta\theta$ em azul e precipitação em laranja. Em (c) as concentrações numéricas de cada moda (sub-50 nm em azul, Aitken em laranja, acumulação em amarelo) e total (em roxo).

sendo registrados valores ligeiramente maiores em 60 m, entre 5 e 7 partículas/ cm^3 a mais do que a 325 m, porém ainda dentro das barras de incerteza. Já a concentração numérica na moda de acumulação apresenta taxas de crescimento pós-*downdraft* diferentes para 60 e 325 m, sendo de (3.8 ± 1.9) e $(6.2 \pm 2.1) cm^{-3}h^{-1}$, respectivamente. Observamos também um aumento da concentração de partículas na moda de acumulação em 60 m antes dos eventos, contrastando com uma diminuição da moda de Aitken, o que indica que há processos de crescimento de partículas ocorrendo em condições de atmosfera estável, algo que também é notado pelo aumento do volume total dos aerossóis sem haver crescimento da concentração numérica total (Figura 5.24). Nos instantes posteriores aos eventos, o volume total dos aerossóis aumenta, como era de se esperar, pois as partículas da moda sub-50 nm que foram trazidas da troposfera livre sofrem processos de crescimento, porém a concentração numérica total também aumenta em ambas as alturas, sugerindo que há formação de novas partículas ocorrendo nessas situações. Fazendo uma regressão linear, podemos estimar taxas de aumento de número de partículas para as concentrações totais nas duas alturas da ordem de $(5.7 \pm 2.3) cm^{-3}h^{-1}$ em 60 m e de $(7.9 \pm 2.6) cm^{-3}h^{-1}$ em 325 m.

As análises apresentadas nesta seção nos levam a concluir que *downdrafts* alteram as populações de aerossóis ao longo de toda a coluna na baixa troposfera, tanto por processos de deposição úmida de partículas devido à precipitação associada quanto por injeção de parcelas de ar com uma composição diferente, provenientes da troposfera livre. Esses eventos convectivos são bastante frequentes durante a estação chuvosa, e seus efeitos na composição dos aerossóis na baixa troposfera são sentidos por várias horas. Parcelas de ar ricas em ozônio e com grande quantidade de partículas menores que 50 nm de diâmetro são trazidas de camadas superiores da atmosfera, dando início a reações químicas e processos de crescimento de partículas na superfície que podem vir a se tornar novos núcleos de condensação de nuvens, fechando o ciclo de vida dos aerossóis. A moda de acumulação, geralmente mais abundante em 325 m de altura, apresenta concentrações praticamente iguais durante *downdrafts*, assim como o coeficiente de absorção, também igualado nas duas alturas quando se dá o início de um evento convectivo. As propriedades intensivas também são afetadas, revelando uma mudança mais profunda na população das partículas, com aerossóis mais absorvedores sendo registrados depois da ocorrência de *downdrafts*.

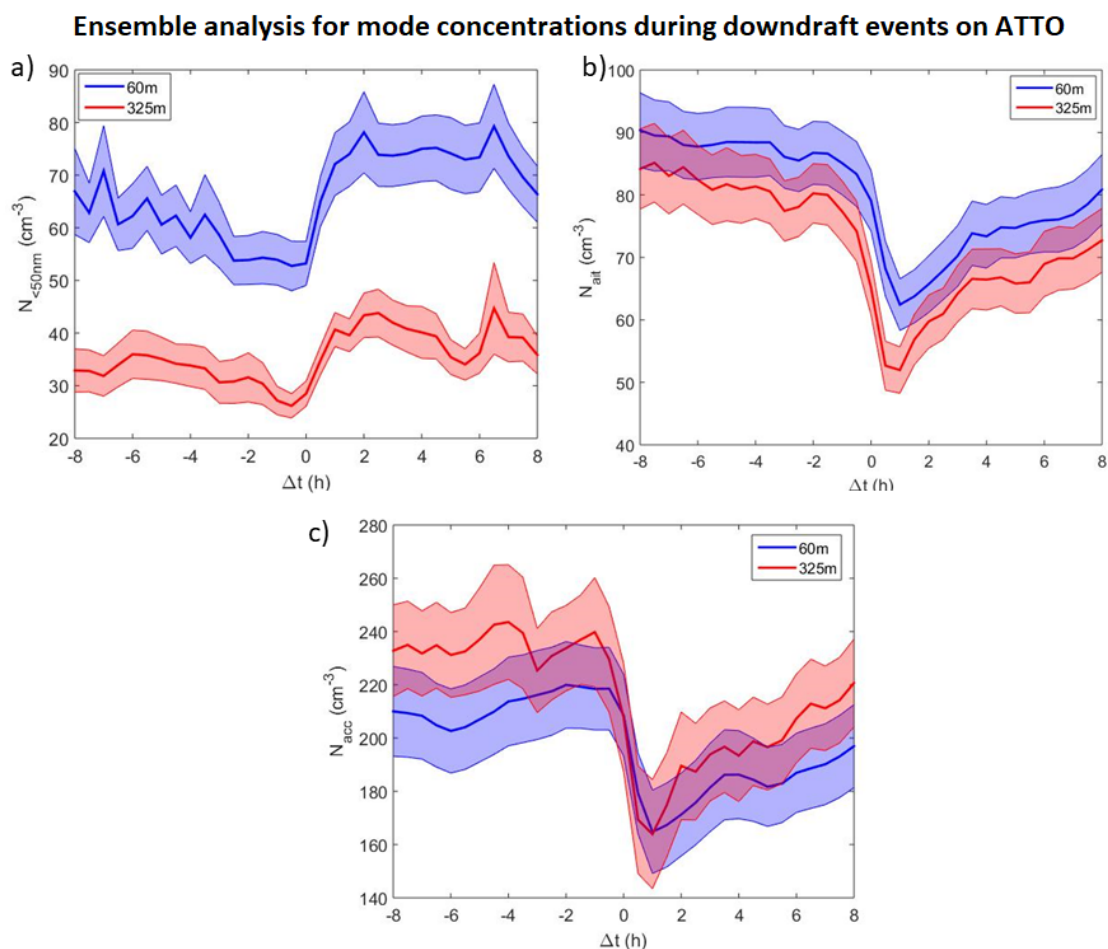


Figura 5.23: Análise de *ensemble* para a estação chuvosa nos anos de 2019 e 2020, aplicada às concentrações numéricas das modas (a) Sub-50 nm, (b) Aitken e (c) acumulação. As linhas sólidas representam os valores médios e as áreas sombreadas indicam o desvio-padrão da média.

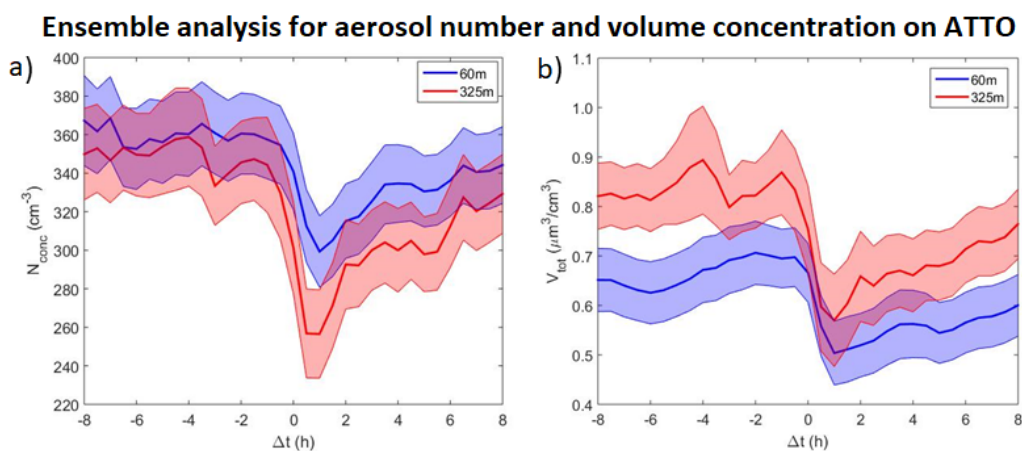


Figura 5.24: Análise de *ensemble* para a estação chuvosa nos anos de 2019 e 2020, aplicada (a) à concentração numérica total da moda fina e (b) ao volume total das partículas. As linhas sólidas representam os valores médios e as áreas sombreadas indicam o desvio-padrão da média.

5.4 Variabilidade vertical dos aerossóis durante a estação seca

Esta seção se dedica a analisar o perfil vertical das propriedades medidas dos aerossóis no sítio ATTO durante a estação seca, que compreende os meses de agosto a novembro. Esse período do ano se caracteriza por apresentar concentrações totais de aerossóis sistematicamente mais altas do que na estação chuvosa analisada anteriormente, aumentando por um fator 3.7 na moda fina a 60 m e por um fator de 4.4 a 325 m de altura, comparando as estações do ano de 2019. A Figura 5.25 apresenta a série temporal da distribuição de tamanho dos aerossóis para o ano estudado, ilustrando o aumento de concentração a partir do meio do ano. Além disso, durante a estação seca há uma grande predominância da moda de acumulação para os aerossóis da moda fina, diferentemente da estação chuvosa quando as modas de Aitken e de acumulação têm contribuições semelhantes (Figura 5.9).

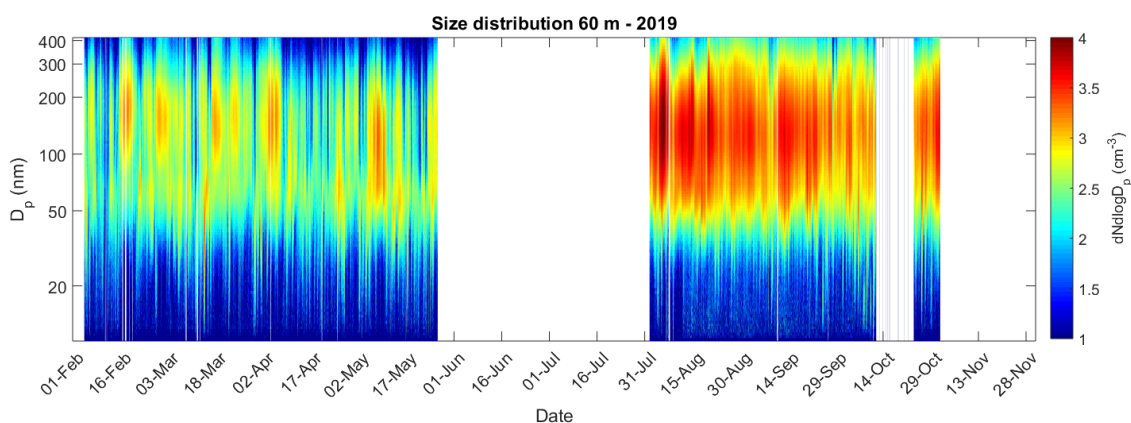


Figura 5.25: Distribuição de tamanho dos aerossóis da moda fina ao longo do ano de 2019 medidos a 60 m de altura no sítio ATTO, colorida pela concentração numérica em cada intervalo de diâmetros.

A influência de plumas heterogêneas de fumaça de queimadas atingindo a torre ATTO durante a estação seca causa diferenças consideráveis no perfil vertical das propriedades dos aerossóis medidas no local, uma vez que características de transporte advectivo como direção e velocidade do vento, tanto vertical quanto horizontal, e distância da origem da pluma, diferenciam os eventos e alteram a distribuição vertical dos aerossóis. A Tabela 5.2 apresenta uma compilação estatística das propriedades medidas ao longo da estação seca dos anos utilizados (informação explicitada na Tabela 4.2).

As informações contidas na Tabela 5.2 revelam que a influência dos aerossóis provenientes de queimadas, abundantes na estação seca, se dá nas duas alturas com similares magnitudes. A componente absorvedora mais marcante é perceptível com a diminuição do SSA, de valores medianos de 0.94 na estação chuvosa para 0.85 na estação

Tabela 5.2: Resumo estatístico dos valores medianos e intervalos interquartis das propriedades dos aerossóis medidas durante a estação seca. Apenas períodos em que ocorreram medidas simultâneas nas duas alturas foram considerados.

	60 m	325 m
$\sigma_{scat,525nm}(Mm^{-1})$	30.6 (20.6 - 42.1)	31.3 (21.8 - 40.6)
$\sigma_{abs,637nm}(Mm^{-1})$	4.93 (2.48 - 6.71)	4.48 (2.56 - 6.15)
SAE_{mean}	1.46 (1.27 - 1.65)	1.81 (1.57 - 1.97)
AAE_{mean}	1.27 (1.19 - 1.37)	1.27 (1.20 - 1.35)
SSA_{637nm}	0.85 (0.82 - 0.89)	0.85 (0.83 - 0.87)
$N_{<50nm}(cm^{-3})$	70.4 (50.6 - 111.6)	26.8 (17.1 - 43.7)
$N_{ait}(cm^{-3})$	223 (170 - 307)	160 (122 - 218)
$N_{acc}(cm^{-3})$	711 (575 - 982)	705 (578 - 896)
$V_{tot}(\mu m^3 cm^{-3})$	2.55 (1.93 - 3.28)	2.91 (2.54 - 3.51)

seca, ambos a 60 m. Os coeficientes de espalhamento são praticamente idênticos entre as alturas, porém a absorção varia significativamente dependendo das características das plumas de aerossóis incidentes. As concentrações numéricas da moda fina apresentam diferenças para as menores partículas, com concentrações maiores nas modas sub-50nm e Aitken a 60 m de altura, e valores praticamente idênticos na moda de acumulação. AAE e SAE seguem a tendência observada na estação chuvosa, com algumas pequenas diferenças nos valores medianos. Nenhuma variabilidade diurna significativa foi observada nos valores de SAE em ambas as alturas, e o SSA também varia pouco ao longo do dia. Os ciclos diurnos estão apresentados na Figura 5.26. Por outro lado, o AAE apresenta uma diminuição pronunciada a partir do amanhecer, mais intensa a 325 m, indicando uma maior mistura de *black carbon* na população de aerossóis observada no período diurno. É amplamente aceito na literatura que o expoente de Ångström de absorção teórico para partículas de *black carbon* é 1.0 (Liu et al., 2018), e portanto uma diminuição do AAE ao longo do dia para valores mais próximos de 1 pode ser associada ao aumento da fração de *black carbon* na população de aerossóis, como pode ser observado na Figura 5.27. Apesar da correlação observada, é importante notar que os estudos de Wang et al. (2016b) encontraram uma forte dependência do expoente de Ångström de absorção do *black carbon* com o diâmetro do núcleo da partícula e propriedades de *coating*. Dessa forma, é possível encontrar valores de AAE para *black carbon* maiores ou até menores do que 1, dependendo das condições de envelhecimento das partículas. Na Amazônia Central, é comum o registro de plumas com partículas bastante envelhecidas pela grande distância percorrida por transporte, geralmente com uma camada de *coating* significativa e pertencentes à moda de acumulação. O trabalho de Holanda et al. (2022, in prep.), ainda a ser publicado, encontrou valores medianos para o diâmetro dos núcleos de partículas de *black carbon* em

plumas de aerossóis provenientes de queimadas na faixa de 200 nm , e nessas condições, a dependência do AAE com o tamanho do núcleo é forte, com valores normalmente menores do que 1. Dessa forma, nossos resultados são compatíveis com uma maior mistura de *black carbon* durante o período diurno. As frações das espécies químicas mais abundantes também apresentam variação diurna considerável, como mostrado na Figura 5.28. Após o amanhecer há um aumento da concentração relativa de sulfato, enquanto a fração de espécies orgânicas sofre uma leve diminuição durante o dia. É importante ressaltar que as concentrações em massa de todas essas componentes crescem no período diurno, quando há atividade fotoquímica.

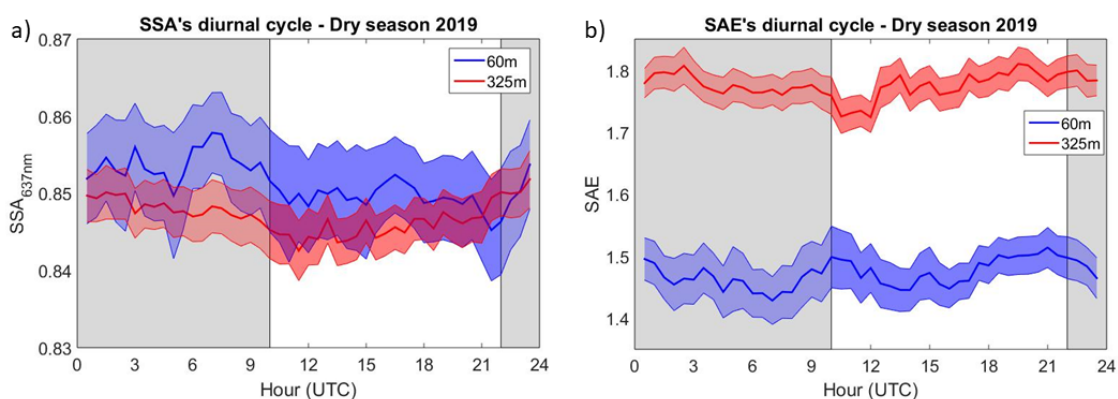


Figura 5.26: Ciclo diurno do (a) albedo de espalhamento único e (b) expoente de Ångström de espalhamento para as duas alturas de medição na estação seca. A linha cheia representa os valores médios e a área sombreada indica o desvio-padrão da média. A região cinza indica o período noturno.

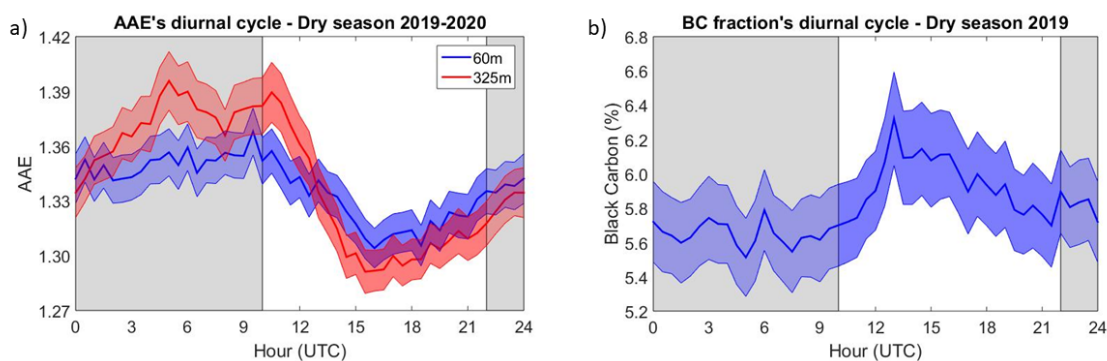


Figura 5.27: Ciclo diurno do (a) coeficiente de Ångström de absorção para as duas alturas de medição na estação seca, e (b) da fração em massa correspondente ao *black carbon* equivalente a 60 m. A linha cheia representa os valores médios e a área sombreada indica o desvio-padrão da média. A região sombreada indica o período noturno.

A Figura 5.29 apresenta uma comparação dos ciclos diurnos das propriedades ópticas medidas nas duas alturas. Observamos o mesmo comportamento entre espalhamento e absorção, exibindo valores muito próximos entre 60 e 325 m durante a madrugada, com uma separação das curvas logo após o amanhecer. As medidas a 325 m revelam uma

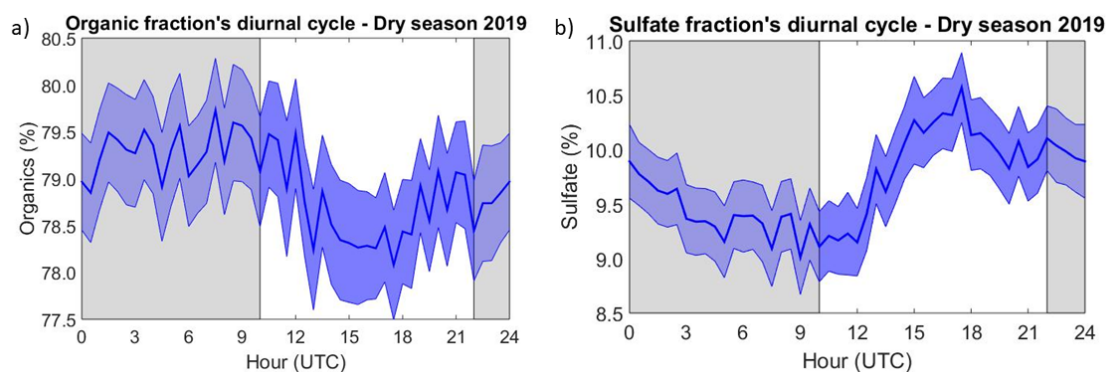


Figura 5.28: Ciclo diurno das frações de (a) orgânicos e (b) sulfato medidas a 60 m na estação seca. A linha cheia representa os valores médios e a área sombreada indica o desvio-padrão da média. A região cinza indica o período noturno.

diminuição brusca nas propriedades ópticas por volta das 12 UTC (8:00 hora local), seguida de um aumento constante ao longo do dia. Por outro lado, as propriedades ópticas a 60 m apresentam o padrão inverso após o amanhecer, com um aumento durante o período da manhã e nova diminuição à tarde, após atingirem um máximo por volta das 17 UTC (13:00 hora local). O comportamento observado nos dados tomados a 325 m é contrastante com o observado na estação chuvosa (Figura 5.5), quando a presença de turbulência ao longo de todo o dia mantém as propriedades ópticas aproximadamente constantes, sem grandes variações diurnas.

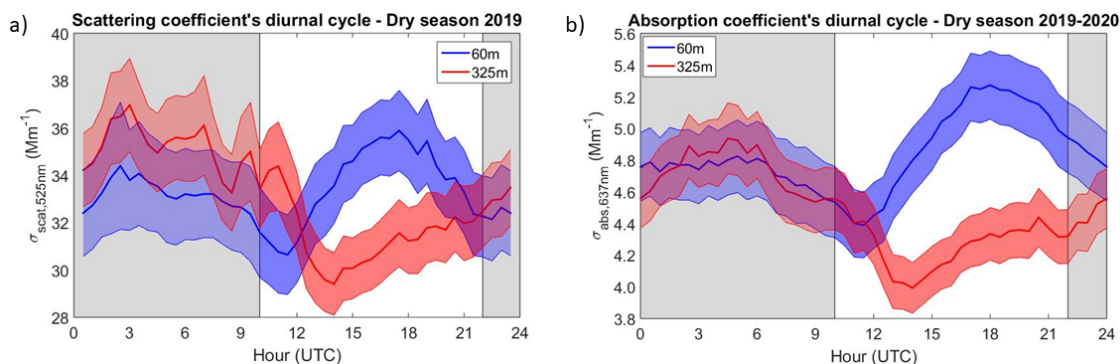


Figura 5.29: Ciclos diurnos dos coeficientes de (a) espalhamento e (b) absorção durante a estação seca dos anos analisados para as alturas de 60 (azul) e 325 (vermelho) metros. As linhas cheias indicam valores médios e as áreas sombreadas o desvio-padrão da média. A região cinza ressalta o período noturno.

A frequente intrusão de plumas de queimadas aliada à menor precipitação, causa um aumento significativo na concentração numérica de partículas opticamente ativas, sendo esse aumento mais importante na moda de acumulação. A Figura 5.30 apresenta uma comparação relativa da quantidade de aerossóis em cada moda nas duas alturas e estações do ano. A comparação entre as alturas deve ser feita com cautela, uma vez que as incertezas causadas pela correção por perdas no sistema de transmissão podem afetar os resultados,

porém é possível perceber que a moda sub-50nm é mais presente a 60 m ao longo do ano, e durante a estação seca a moda de acumulação se torna ainda mais predominante. A variabilidade diurna da moda de acumulação nas duas alturas é diferente do perfil mostrado na Figura 5.8c, uma vez que os processos naturais de crescimento e deposição que ocorrem na baixa troposfera ao longo do dia são ofuscados pela constante presença de aerossóis transportados de queimadas. Dessa forma, a diferença da concentração numérica na moda de acumulação entre as duas alturas é mínima, e as mudanças das condições atmosféricas de um dia para o outro conforme as plumas de poluição passam pelo ATTO dominam o ciclo diurno, mostrado na Figura 5.31. Nota-se também que as médias apresentam valores maiores que as medianas, apresentadas na Tabela 5.2 pois o valor médio é mais sensível a valores extremos, que ocorrem ocasionalmente com a advecção de plumas muito intensas.

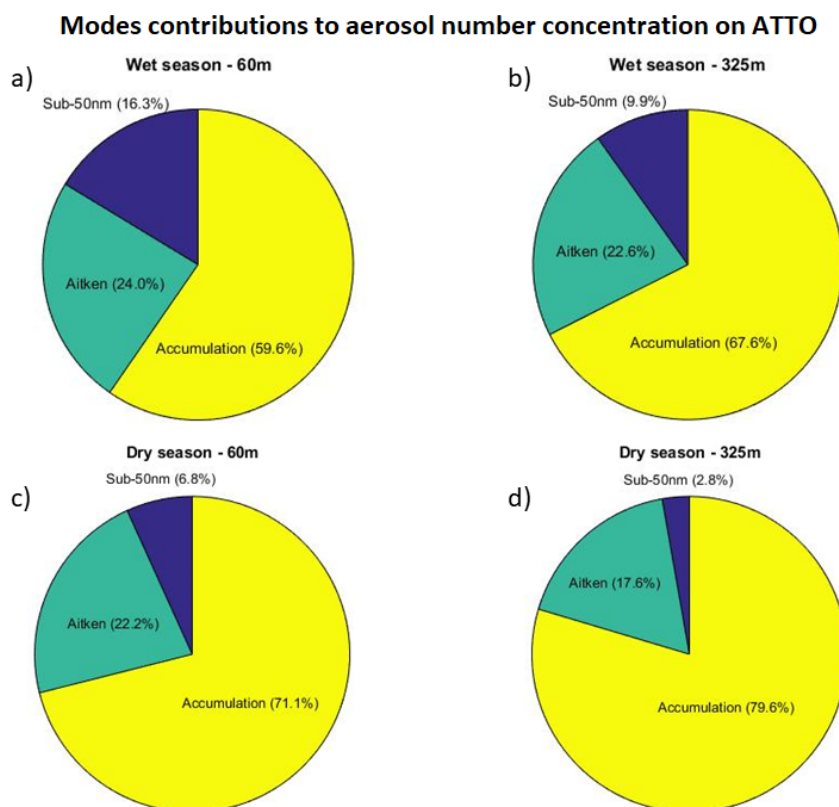


Figura 5.30: Contribuições das diferentes modas de tamanho para a concentração numérica total de aerossóis na moda fina por altura (à esquerda 60 m e à direita 325 m) e estação do ano (em cima na estação chuvosa e embaixo na estação seca).

5.4.1 Estimativa da eficiência de espalhamento em massa para estação seca

A análise da eficiência de espalhamento em massa feita para a estação chuvosa também foi aplicada para a estação seca em uma tentativa de estimar as contribuições de diferentes

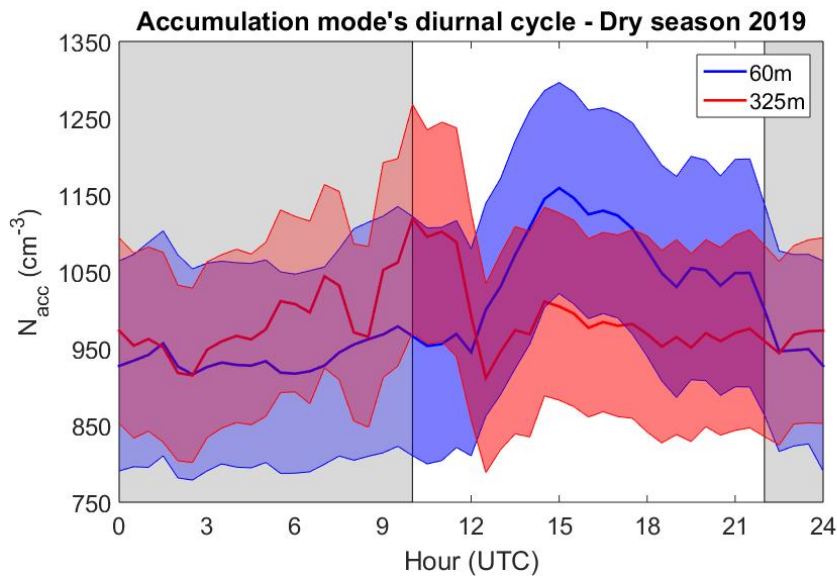


Figura 5.31: Ciclo diurno da concentração numérica de partículas na moda de acumulação durante a estação seca no sítio ATTO a 60 m (azul) e a 325 m (vermelho) de altura. As linhas cheias representam os valores médios e a área sombreada indica o desvio-padrão da média. A região cinza corresponde ao período noturno.

espécies químicas para o espalhamento total dos aerossóis na faixa do espectro visível, com medidas tomadas a 60 m de altura. Durante os meses da estação seca, como em geral as concentrações mássicas de todas as espécies são mais altas, foi possível separar as componentes de espalhamento devido a diferentes grupos de partículas pois todos têm concentrações não desprezíveis ao longo da estação. Dessa forma, o modelo aplicado segue a equação 5.2, porém separamos as componentes orgânica, inorgânica e de *black carbon*, dessa forma aplicando o seguinte modelo linear ao espalhamento:

$$\sigma_{scat,r} = \beta_{org}C_{org} + \beta_{inorg}C_{inorg} + \beta_{BC}C_{BC} + K \quad (5.2)$$

onde C_i e β_i representam a concentração em massa e a eficiência de espalhamento em massa da espécie i , respectivamente, onde aqui consideramos a concentração de inorgânicos como sendo a soma das concentrações de sulfato, nitrato, cloreto e amônio, medidas pelo ACSM.

Os valores obtidos para as eficiências de espalhamento foram de $(6.94 \pm 0.12) m^2/g$ da espécie orgânica, $(3.7 \pm 0.9) m^2/g$ para a espécie inorgânica, e $(22.5 \pm 1.6) m^2/g$ para o *black carbon*, enquanto o termo independente K foi ajustado como $(-4.1 \pm 0.4) Mm^{-1}$. A Figura 5.32 apresenta uma comparação entre os coeficientes de espalhamento medidos e reconstruídos através do modelo linear ajustado. O coeficiente de correlação ficou em $R^2 = 0.81$ e a equação da reta ajustada é $y = 0.74x + 9.22$, mostrando boa concordância.

Também é possível perceber que em diferentes períodos, a reconstrução subestima ou superestima o espalhamento medido, representando que conforme as condições atmosféricas no local e a composição química dos aerossóis se alteram de acordo com as

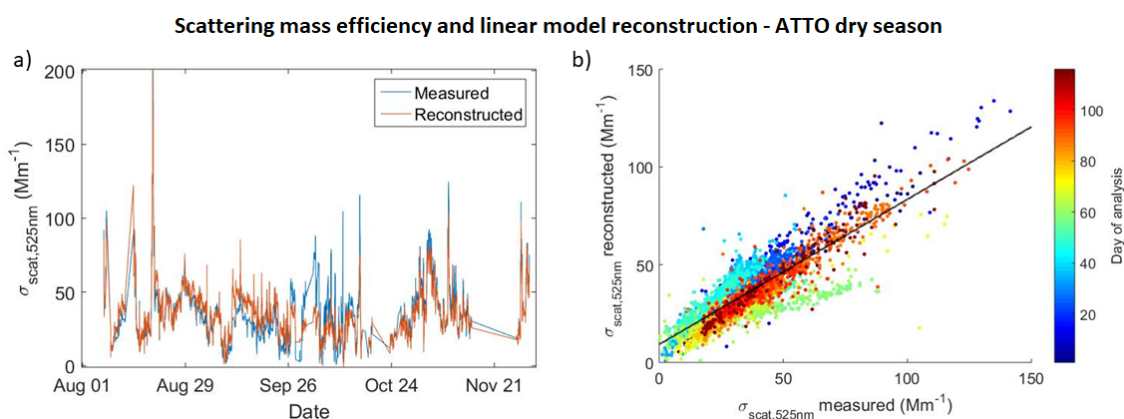


Figura 5.32: Comparação direta entre o coeficiente de espalhamento medido e reconstruído para a estação seca de 2019. Em (a) a série temporal e em (b) o gráfico de correlação.

massas de ar que chegam à região, a eficiência de espalhamento de cada espécie não se mantém constante. Isso pode ser devido a efeitos de envelhecimento de pluma e *coating*, uma vez que valores mais baixos de α_{scat} foram encontrados por estudos anteriores. [Ponczek et al. \(2022\)](#) obteve uma estimativa de $4.90 \text{ m}^2/\text{g}$ para aerossóis em Rio Branco durante a estação seca, em uma região fortemente impactada por queimadas locais e [Chand et al. \(2006\)](#) calculou um valor de MSE de $5.0 \text{ m}^2/\text{g}$ em um sítio experimental localizado no estado de Rondônia. A significância estatística dos valores encontrados para as espécies inorgânicas e *black carbon* é difícil de ser avaliada, uma vez que a concentração dessas partículas é mais baixa e o sítio ATTO é bastante remoto. [Bond and Bergstrom \(2006\)](#) afirmam que a eficiência de espalhamento em massa para *black carbon* é altamente dependente do tamanho das partículas, e Ponczek encontrou valores de $6.12 \text{ m}^2/\text{g}$ para uma componente de PMF (fatoração por matriz positiva) dos dados medidos, que foi interpretada como *black carbon*. Neste presente estudo, obtivemos uma estimativa muito maior para a eficiência das partículas absorvedoras, portanto mais análises devem ser feitas para entender os possíveis motivos para tal resultado.

5.4.2 Estudo de caso com eventos de transporte de plumas

Como vimos anteriormente, as plumas de aerossóis que atingem o ATTO durante a estação seca têm características diferentes entre elas, tanto no que diz respeito à origem quanto às propriedades físicas e químicas das partículas. A Figura 5.33 exemplifica como os eventos de transporte ao longo de 4 meses de medição podem trazer populações de aerossóis com propriedades intensivas diferentes, pois percebe-se que os pontos se distribuem majoritariamente em alguns eixos não paralelos. [Holanda et al. \(2022, in prep.\)](#) fez uma análise da origem do *black carbon* observado na Amazônia Central e concluiu que cerca de 30% da massa de BC durante a estação seca tem origem em queimadas na África, enquanto na estação chuvosa essa fração atinge 60%. Utilizando rastreamento

de trajetórias de massas de ar, foram discriminados por Holanda et al. (2022, in prep.) períodos de predominância de aerossóis provenientes da África e de queimadas regionais, assim podendo diferenciar as propriedades das partículas que compõem esses dois tipos de eventos.

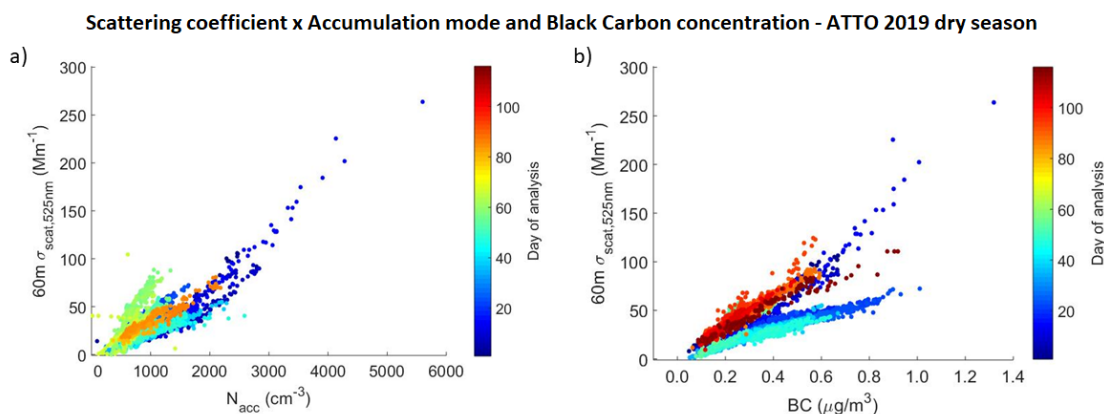


Figura 5.33: Gráficos de correlação entre o coeficiente de espalhamento e (a) a concentração numérica de partículas na moda de acumulação e (b) a concentração em massa de *black carbon* equivalente medidas a 60 m de altura durante a estação seca de 2019. A escala de cores indica a data da medição.

Selecionamos então dois períodos que representam diferentes transportes de plumas de aerossóis provenientes de queimadas. Os registros feitos entre os dias 06 a 11 de agosto de 2019 foram dominados por aerossóis de queimadas regionais (foi estimado que mais de 85% da massa total de *black carbon* tem origem sul-americana). Os períodos de maior influência de queimadas africanas identificados por Holanda et al. (2022, in prep.) ocorrem na estação chuvosa, portanto para avaliar os dias em que aerossóis transportados através do Oceano Atlântico chegaram à Amazônia avaliamos os marcadores identificados na Figura 5.35, em combinação com a série temporal de AOD na Ilha de Ascensão (S 07° 57.3', W 14° 19.6'), localizada no Oceano Atlântico (Figura 5.34). Identificamos um forte aumento na espessura óptica dos aerossóis no dia 18 de agosto de 2019, que se refletiu em um período de maior concentração de *black carbon* no ATTO 8 dias depois, em concordância com o tempo de deslocamento de plumas entre essas duas localidades (Pöhlker et al., 2019). Uma simulação de trajetórias realizada através do modelo HYSPLIT reforça que as massas de ar que estavam presentes no ATTO no dia 06 de agosto atravessaram regiões com queimadas ativas no sul da Amazônia poucos dias antes. Similarmente, a parcela de ar registrada no sítio ATTO em 27 de agosto veio de leste, passando sobre a Ilha de Ascensão 10 dias antes (Figura 5.39). Dessa maneira, foi possível identificar que o período entre 26 de agosto e 02 de setembro de 2019 teve predominância de *black carbon* de origem africana (em torno de 60% da massa).

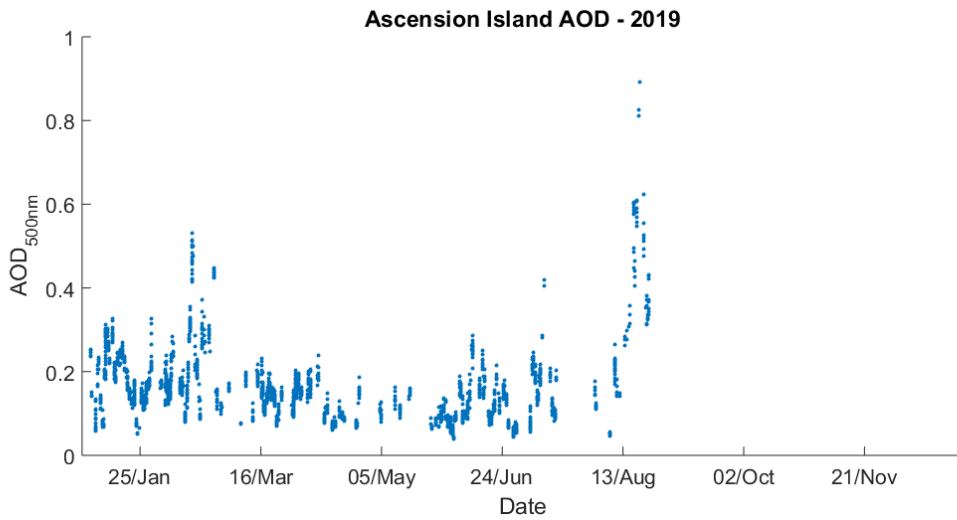


Figura 5.34: Série temporal da espessura óptica dos aerossóis no ano de 2019 na Ilha da Ascensão.

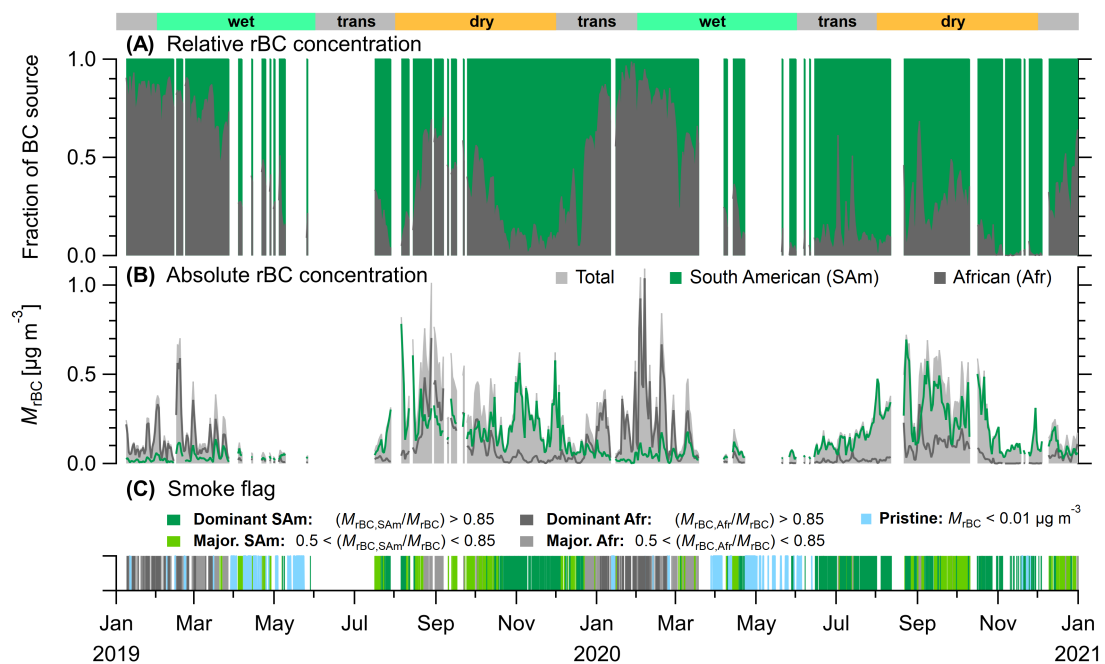


Figura 5.35: Identificação das contribuições africana e sul-americana para a massa de *black carbon* medida no ATTO. Fonte: Holanda et al. (2022, in prep.)

Observamos que a pluma de origem regional apresentou uma grande inomogeneidade ao longo do perfil vertical, com valores similares de absorção nas duas alturas ao longo da passagem durante o dia (Figura 5.36a) da frente mais intensa. Na sequência, durante a noite do dia 06 há uma diminuição significativa nas propriedades ópticas medidas em ambas as alturas, seguida de um rápido aumento, registrado apenas a 325 m de altura, por conta da separação devido à camada noturna estável. Após o amanhecer, a mistura do ar iguala novamente a absorção nas duas alturas. Dois outros picos são observados no topo

da torre novamente alguns dias depois, ambos à noite, novamente blindados a 60 m pela camada estável noturna. O SSA se manteve consistentemente mais alto a 60 m do que em 325 m, registrando valores medianos e IQR de 0.89(0.88 – 0.90) e 0.86(0.84 – 0.88) respectivamente. As medidas realizadas a 60 m estão compatíveis com os encontrados por Holanda et al. (2020) para aerossóis no ATTO, provenientes de queimadas sul-americanas. O SAE foi maior no período selecionado do que ao longo de toda a estação chuvosa, com valores medianos de 1.71 a 60 m e 1.96 a 325 m. Além disso, entre os dias 06 e 07, quando havia influência da pluma mais intensa, os valores de SAE nas duas alturas estiveram praticamente iguais em um patamar mais alto, sendo em média 1.95 a 60 m e 1.98 a 325 m (Figura 5.36b). Isso indica que durante a passagem da parte mais intensa da pluma, os processos naturais que levam o coeficiente de Ångström de espalhamento a ser maior no topo da torre são ofuscados pela grande quantidade de partículas transportadas em ambas as alturas, que durante esses dias acontecia de maneira homogênea. Os maiores valores de SAE indicam predominância de menores partículas durante esse período, que foi seguido por uma diluição maior da pluma a 60 m a partir do dia 08.

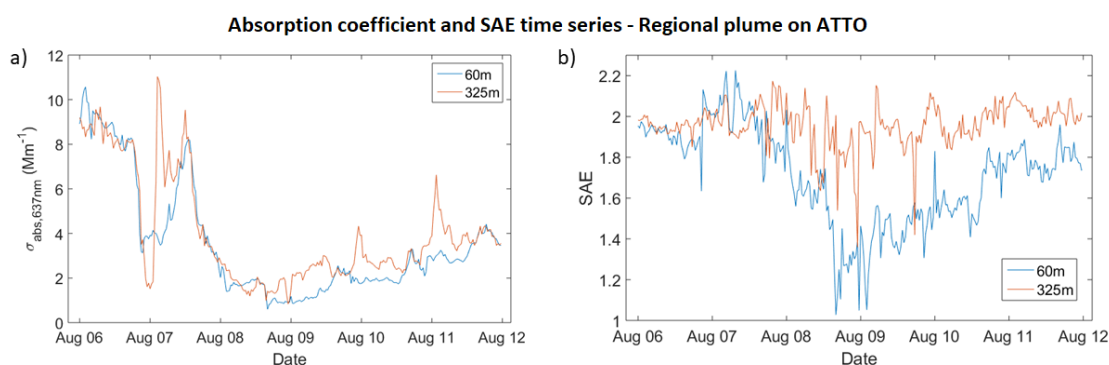


Figura 5.36: Séries temporais do (a) coeficiente de absorção a 637 nm e (b) albedo de espalhamento único a 637 nm para as duas alturas de medição entre os dias 06 e 11 de agosto de 2019.

No período identificado que apresenta maior contribuição de *black carbon* de origem africana, observamos uma pluma muito mais homogênea, apresentando uma dispersão mais lenta, e contendo partículas com características diferentes das encontradas na pluma regional. Ao longo de todos os dias com influência dessa pluma, a absorção foi menor em 60 m, porém as curvas não apresentam defasagem temporal ou qualquer separação momentânea como ocorre na pluma de queimadas regionais. O SSA esteve muito mais baixo do que no período de pluma regional, em ambas as alturas, com valores medianos de 0.82(0.81 – 0.83) a 60 m e 0.81(0.81 – 0.82) a 325 m. A baixa dispersão entre os percentis 25 e 75 é mais um indício da homogeneidade da pluma, uma vez que ao longo de vários dias as propriedades intrínsecas dos aerossóis medidos variaram muito pouco, e entre as alturas a diferença também é pequena. Na Figura 5.37 é possível perceber que a chegada da pluma ocasiona em uma diminuição brusca do albedo de espalhamento único

medido nas duas alturas. Há uma defasagem temporal de aproximadamente 6 horas entre o registro das partículas mais absorvedoras a 325 e a 60 metros, o que pode ser devido a uma inclinação da frente da pluma ou por conta da camada noturna estável, uma vez que a entrada da frente ocorreu durante à noite. O SAE também apresentou valores baixos e praticamente iguais entre as duas alturas, reforçando a ideia de que os aerossóis são muito envelhecidos, e, portanto, apresentam diâmetros maiores após vários dias de transporte na atmosfera. A Tabela 5.3 apresenta uma compilação estatística das propriedades ópticas dos aerossóis medidos nas duas alturas durante os dois eventos. Medidas de concentração numérica nas diferentes modas não tiveram quantidade satisfatória de dados nos dias estudados.

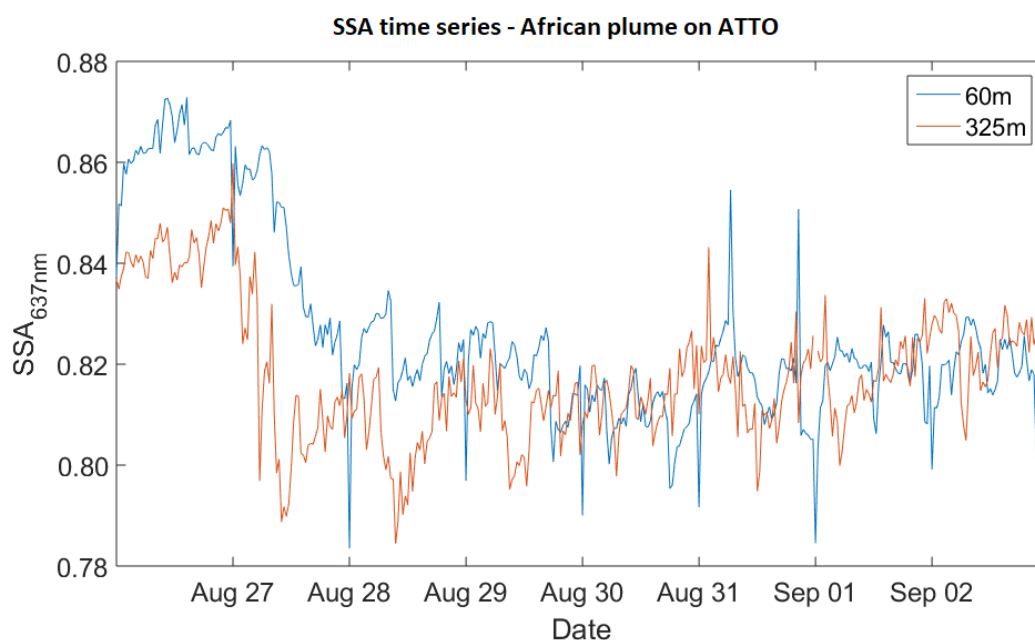


Figura 5.37: Albedo de espalhamento único medido no ATTO a 637 nm em duas alturas, durante um evento de transporte de pluma de poluição com aerossóis provenientes de queimadas na África.

Essas comparações nos levam a concluir que a população de aerossóis transportada da África é rica em *black carbon*, enquanto a pluma regional contém uma grande fração de *brown carbon*. Isso é reforçado pela alta concentração de espécies orgânicas nos dias correspondentes à pluma de queimadas sul-americanas (Figura 5.38), enquanto para os aerossóis transportados de longa distância a concentração de sulfato é quase 5 vezes mais alta. Utilizando os resultados de simulação de trajetórias mostrados na Figura 5.39 concluímos também que o transporte de queimadas regionais se dá a baixas altitudes, geralmente abaixo de 1000 metros acima do nível do solo, sempre dentro da camada limite. Por outro lado, os aerossóis provenientes da África atravessam o Oceano Atlântico em uma variedade de altitudes, como uma pluma mais dispersa, até mesmo para dentro da troposfera livre.

Tabela 5.3: Resumo estatístico dos valores medianos e intervalos interquartis das propriedades ópticas dos aerossóis medidas durante eventos de advecção de plumas de poluição de origem Sul-americana e Africana.

	Pluma regional		Pluma africana	
	60 m	325 m	60 m	325 m
$\sigma_{abs,637nm} (Mm^{-1})$	6.40(3.99 – 8.40)	6.68(4.38 – 8.40)	7.36(6.17 – 8.40)	8.36(6.78 – 9.80)
$\sigma_{scat,525nm} (Mm^{-1})$	81.0(45.8 – 111.2)	74.6(45.3 – 97.7)	44.2(38.4 – 48.9)	47.8(40.7 – 54.3)
SSA_{637nm}	0.89(0.89 – 0.90)	0.88(0.87 – 0.89)	0.82(0.81 – 0.83)	0.81(0.81 – 0.82)
SAE_{mean}	1.95(1.88 – 2.02)	1.98(1.94 – 2.01)	1.41(1.32 – 1.48)	1.42(1.35 – 1.51)
AAE_{mean}	-	1.53(1.45 – 1.62)	1.22(1.15 – 1.27)	1.20(1.16 – 1.25)

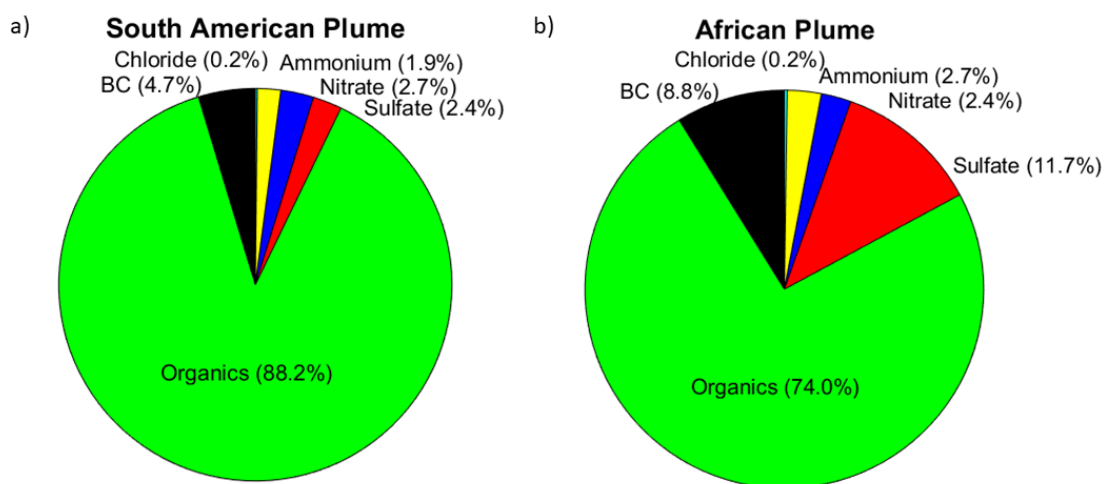


Figura 5.38: Composição química dos aerossóis medidos no ATTO a 60 m de altura nos eventos de advecção de uma pluma de queimadas (a) regional e (b) africana.

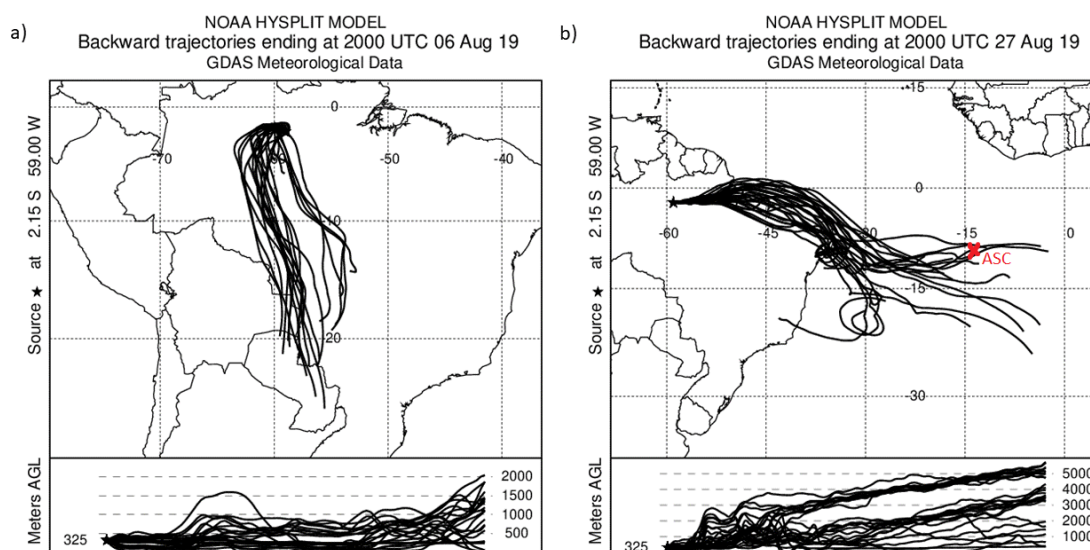


Figura 5.39: Retro trajetórias de massas de ar simuladas pelo modelo HYSPLIT para as parcelas de ar que chegaram ao ATTO nos dias (a) 06 e (b) 27 de agosto de 2019 a uma altura de 325 metros, correspondendo às plumas regional e africana, respectivamente. A simulação feita em (a) durou 4 dias e em (b) 10 dias.

5.4.3 Últimas considerações sobre as análises da estação seca

Nossos estudos revelaram que os processos naturais de processamento e ciclo de vida dos aerossóis que levam às variabilidades no perfil vertical das propriedades físicas observadas durante a estação chuvosa são de menor importância na estação seca. Isso ocorre por conta da grande quantidade de partículas provenientes de queimadas transportadas ao longo da Bacia Amazônica, especialmente em episódios de plumas intensas de poluição. Foram caracterizadas as diferenças encontradas entre as partículas trazidas de queimadas africanas e regionais, com resultados promissores para um aprofundamento futuro utilizando medidas em mais níveis na torre ATTO, utilizando uma base de dados mais ampla com múltiplos eventos de advecção de plumas. Foi observado, em concordância com estudos anteriores, aerossóis mais envelhecidos durante os eventos de transporte de partículas da África, com uma pluma bastante diluída e homogênea, em contraste com aerossóis mais frescos vindos de queimadas regionais, formando uma pluma heterogênea e irregular.

Capítulo 6

Conclusões e Perspectivas Futuras

Este trabalho se propôs a estudar como as populações de aerossóis se distribuem verticalmente na baixa troposfera, em um sítio remoto na Amazônia Central, discriminando a variabilidade sazonal e analisando o efeito de eventos meteorológicos nas propriedades dos aerossóis. Concluímos que foram observadas diferenças importantes nas propriedades físicas e químicas dos aerossóis ao longo do perfil vertical na estação chuvosa, mesmo excluindo condições de convecção, que modificam as populações de aerossóis drasticamente. De maneira geral, os aerossóis presentes na atmosfera à altura de 325 m apresentam uma predominância da moda de acumulação, enquanto a 60 m a contribuição da moda de Aitken é mais significativa. Além disso, a moda sub-50nm é mais presente a 60 m de altura, indicando produção local de partículas pequenas. Também observamos em média maior coeficiente de absorção a 325 m, e descartamos a hipótese de que isso seja causado por contaminação do gerador a diesel instalado próximo da torre. Estes maiores valores de absorção ocorrem principalmente à noite, o que indica que a camada noturna estável promove deposição seca de partículas absorvedoras à noite, levando a uma diminuição gradual da absorção. Por outro lado, a turbulência residual a 325 m, acima da camada estável, não permite que as partículas presentes nesta altura sejam removidas. O maior volume total de aerossóis observado a 325 m indica que a população encontrada no topo da torre é formada por partículas mais envelhecidas, que já sofreram processos de crescimento e aglutinação. Em 60 m observamos uma população mais fresca, e menos sujeita a eventos de transporte de longa distância. Todos esses fatores também se refletem nas propriedades intrínsecas, onde vemos que o SSA das partículas observadas a 325 m é um pouco mais baixo, indicando uma população em média mais absorvedora, compatível com os dados apresentados na Figura 5.5. O coeficiente de Ångström de espalhamento por outro lado é muito mais alto a 325 m (mediana de 1.78, contra 1.12 a 60 m de altura), indicando predominância de partículas da moda grossa próximas à copa das árvores e da moda de acumulação, como visto anteriormente, no topo da torre.

Também concluímos que a disponibilidade de radiação solar desempenha um papel essencial nas diferenças observadas no perfil vertical das propriedades ópticas, pois foi observado que a camada limite noturna é geralmente mais baixa que 325 m. Isso leva a um desacoplamento entre as populações de aerossóis medidas nas duas alturas durante à noite. Durante o período diurno, processos fotoquímicos levam à formação e ao crescimento de

novas partículas, assim aumentando a concentração de partículas na moda de acumulação. A análise do ciclo diurno na moda de Aitken é mais complicada pois contabiliza partículas que apresentavam diâmetros menores que 50 nm, passaram por processos de crescimento após o amanhecer, e entraram na moda de Aitken, e há outras maiores que conforme aumentam seu tamanho, passam para a moda de acumulação. Observamos que o saldo desses dois processos é diferente nas duas alturas, uma vez que a 60 m, aumenta a concentração numérica de partículas na moda de Aitken durante o dia, enquanto a 325 m esta diminui.

Observamos que eventos convectivos geralmente associados com precipitação modificam as populações de aerossóis com reflexos em todas as variáveis analisadas. Os coeficientes de absorção e espalhamento diminuem, pois as partículas opticamente ativas são removidas por deposição úmida. A absorção volta a crescer rapidamente após os eventos, porém a recuperação é mais rápida a 325 m ($(0.026 \pm 0.011) Mm^{-1}h^{-1}$) contra $(0.011 \pm 0.009) Mm^{-1}h^{-1}$ a 60 m), enquanto o espalhamento fica nesse patamar mais baixo por várias horas. As concentrações das modas de Aitken e acumulação sofrem uma diminuição também, decorrente da deposição promovida pela precipitação, também voltando a crescer logo na sequência, com taxas de crescimento similares entre as duas alturas no caso da moda de Aitken ($(2.5 \pm 0.5) cm^{-3}h^{-1}$). Por outro lado, a recuperação é um pouco mais rápida a 325 m no caso da moda de acumulação, com taxas médias observadas de $(3.8 \pm 1.9) cm^{-3}h^{-1}$ a 60 metros de altura e de $(6.2 \pm 2.1) cm^{-3}h^{-1}$ no topo da torre. Além disso, os eventos convectivos promovem uma injeção de partículas da moda sub-50nm, provenientes da troposfera livre. Essas partículas sofrem processos de crescimento e portanto a concentração dessa moda vai diminuindo com o passar das horas. O volume total das partículas, geralmente maior em 325 m, é praticamente igualado por eventos convectivos, porém logo na sequência o aumento pós-*downdraft* diferente nas duas alturas separa as curvas. As propriedades intensivas também se modificam, indicando que ocorre uma mudança significativa da população como um todo, não apenas reflexos da diminuição de concentrações totais. O albedo sofre um súbito aumento durante o início dos *downdrafts* e na sequência cai para valores menores do que havia antes dos eventos, uma vez que a absorção aumenta rápido e o espalhamento continua em um patamar mais baixo. Isso se reflete em uma fração de *black carbon* maior durante períodos de *downdraft* do que em condições de atmosfera estável, embora as concentrações sejam menores. Por fim, o coeficiente de Ångström de espalhamento apresenta uma diminuição súbita logo que o evento se inicia, porém logo volta a subir novamente, atingindo os patamares anteriores em até 4 horas, diferentemente das outras propriedades que em média demoram muito mais tempo para retornar ao padrão encontrado em condições de atmosfera estável. Isso indica que há predominância de aerossóis orgânicos secundários e partículas maiores, primariamente emitidas pela vegetação.

As análises realizadas para o período da estação seca revelaram que os aerossóis

provenientes de queimadas, abundantes durante esses meses, apresentam variabilidades vertical e temporal diferentes das condições encontradas na estação chuvosa. A concentração numérica da moda de acumulação, mais predominante a 325 m durante os meses mais chuvosos, apresenta valores praticamente iguais na estação seca em ambas as alturas, reforçando como as plumas de queimadas reduzem as diferenças no perfil vertical. Observamos um ciclo diurno pronunciado para o AAE, diferentemente do ocorrido na estação chuvosa, devido à baixa concentração de *black carbon*. Nos meses da estação seca, foi calculado que o AAE diminui após o amanhecer, atingindo valores médios no início da tarde de 1.29 e 1.31 a 325 e 60 metros, respectivamente, enquanto durante a madrugada os valores mais altos são observados no topo da torre. Isso é compatível com um aumento da fração em massa de *black carbon* após o amanhecer, o que também é observado. As propriedades ópticas também apresentam em média uma variabilidade diurna diferente da estação chuvosa, com valores similares dos coeficientes de absorção e espalhamento sendo registrados nas duas alturas durante as madrugadas, seguido de uma separação das curvas após o amanhecer, sendo que ao longo do dia, os maiores valores são registrados a 60 m. Calculamos também a eficiência de espalhamento em massa dos aerossóis a 60 m de altura e concluímos os valores de $(6.54 \pm 0.12) m^2/g$ para a espécie orgânica, mais alto do que reportados em estudos anteriores para a estação seca na Amazônia, porém em regiões com maior impacto de queimadas. Por fim, realizamos um estudo de caso comparando o efeito na variabilidade vertical e temporal das propriedades ópticas e químicas dos aerossóis causado por plumas provenientes de queimadas regionais e africanas durante a estação seca. Observamos que os aerossóis trazidos através do Oceano Atlântico são mais absorvedores e envelhecidos do que os de queimadas regionais, se refletindo em valores mais baixos de SSA e SAE em ambas as alturas de medição. As composições químicas dos aerossóis medidos nos dois períodos diferem grandemente, de modo que a pluma regional apresenta a maior fração orgânica, indicando grande quantidade de *brown carbon*, enquanto a pluma africana contém maiores frações de BC e sulfato. Além disso, a pluma regional estudada foi bastante marcada por inomogeneidades, apresentando grandes variações de absorção e espalhamento em poucas horas, e alguns aumentos súbitos apenas em 325 m, indicando que não ocorreu muita dispersão dos aerossóis ao longo do transporte, que se dá majoritariamente em baixas altitudes. Em contraste, a pluma africana é bastante homogênea, possivelmente devido ao longo tempo de transporte, próximo a 10 dias, em vários níveis da atmosfera.

6.1 Perspectivas futuras

As perspectivas futuras para extensões deste trabalho são vastas. Podem incluir análises de medidas tomadas utilizando o elevador recentemente instalado na torre ATTO, que permitirá estudar o perfil vertical dos aerossóis de maneira contínua, sem medidas

exclusivas em duas alturas como temos atualmente, através de experimentos de campanha realizados com o equipamento. Medidas utilizando *drones* e aviões podem permitir análises até alturas maiores, além de uma varredura horizontal em uma área em torno da torre ATTO, e *lidars* instalados no sítio da Campina podem realizar medidas de aerossóis ao longo de toda a coluna da atmosfera. A parte química pode ser explorada mais a fundo, com medidas conduzidas em mais de uma altura, algo que foi impossibilitado no presente trabalho pois nos anos estudados não havia um instrumento para medir especiação química instalado a 325 metros. Algumas das questões importantes reforçadas por este trabalho levam em conta a identificação fontes locais de partículas menores que 50 nm de diâmetro não transportadas por *downdrafts*, presentes mesmo em condições de atmosfera estável. Além disso, os estudos de plumas de aerossóis provenientes de queimadas contêm grande valor científico e pode gerar frutos para trabalhos futuros analisando outras propriedades das partículas durante diversos eventos de advecção, também utilizando o elevador. Também é necessário desenvolver uma nova parametrização para os modelos de simulação de aerossóis e gases, como o WRF-Chem, utilizado neste estudo, com o objetivo de melhor representar a variabilidade vertical das partículas, levando em conta os eventos meteorológicos e os diferentes processos que ocorrem durante as estações chuvosa e seca. Ademais, as bases de dados estendidas com a continuação das medidas tomadas *in situ* podem melhorar a significância estatística das análises realizadas neste estudo. Por fim, o experimento de larga escala CAFE-Brazil (*Chemistry of the Atmosphere - Field Experiment in Brazil*) programado para ocorrer entre dezembro de 2022 e janeiro de 2023 será uma grande oportunidade para expandir o perfil vertical até altas altitudes com medidas feitas utilizando o avião HALO (*High Altitude Long-Range Observatory*) que fará voos planejados sobre a Amazônia.

Referências

- Andreae, M. O., O. C. Acevedo, A. Araujo, et al., 2015: The Amazon Tall Tower Observatory (ATTO) in the remote Amazon basin: overview of first results from ecosystem ecology, meteorology, trace gas, and aerosol measurements. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, doi:10.5194/acpd-15-11599-2015.
- Andreae, M. O., A. Afchine, R. Albrecht, et al., 2018: Aerosol characteristics and particle production in the upper troposphere over the Amazon Basin. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **18**, 921–961, doi:10.5194/acp-18-921-2018.
- Artaxo, P., H.-C. Hansson, M. O. Andreae, et al., 2022: Tropical and Boreal Forest Atmosphere Interactions: A Review. *Tellus B*.
- Artaxo, P., H. Storms, F. Bruynseels, et al., 1988: Composition and sources of aerosols from the Amazon Basin. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **93**, 1605–1615, doi:10.1029/JD093iD02p01605, _eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/JD093iD02p01605>.
- Artaxo, P., L. V. Rizzo, J. F. Brito, et al., 2013: Atmospheric aerosols in Amazonia and land use change: from natural biogenic to biomass burning conditions. *Faraday Discussions*, **165**, 203–235, doi:10.1039/C3FD00052D.
- Bardakov, R., R. Krejci, I. Riipinen, and A. M. L. Ekman, 2022: The Role of Convective Up- and Downdrafts in the Transport of Trace Gases in the Amazon. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **127**, e2022JD037265, doi:10.1029/2022JD037265, _eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/2022JD037265>.
- Betts, A. K., L. V. Gatti, A. M. Cordova, et al., 2002: Transport of ozone to the surface by convective downdrafts at night. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **107**, LBA 13–1–LBA 13–6, doi:10.1029/2000JD000158, _eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/2000JD000158>.
- Biscaro, T. S., L. A. T. Machado, S. E. Giangrande, and M. P. Jensen, 2021: What drives daily precipitation over the central Amazon? Differences observed between wet and dry seasons. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **21**, 6735–6754, doi:10.5194/acp-21-6735-2021.
- Bolton, D., 1980: The Computation of Equivalent Potential Temperature. *Monthly Weather Review*, **108**, 1046–1053, doi:10.1175/1520-0493(1980)108<1046:TCOEPT>2.0.CO;2.

- Bond, T. C. and R. W. Bergstrom, 2006: Light absorption by carbonaceous particles: An investigative review. *Aerosol science and technology*, **40**, 27–67.
- Calvo, A., C. Alves, A. Castro, et al., 2013: Research on aerosol sources and chemical composition: Past, current and emerging issues. *Atmospheric Research*, **120**, 1–28.
- Carneiro, R. G. and G. Fisch, 2020: Observational analysis of the daily cycle of the planetary boundary layer in the central amazon during a non-el niño year and el niño year (goamazon project 2014/5). *Atmospheric Chemistry and Physics*, **20**, 5547–5558.
- Carneiro, R. G., A. Henkes, G. Fisch, and C. K. Borges, 2018: Estudo do ciclo diário da Camada Limite Planetária durante a estação cChuvosa da Amazônia (GOAmazon 2014/15). *Ciência e Natura*, 63–68, doi:10.5902/2179460X30650.
- Chand, D., P. Guyon, P. Artaxo, et al., 2006: Optical and physical properties of aerosols in the boundary layer and free troposphere over the amazon basin during the biomass burning season. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **6**, 2911–2925.
- Davidson, E. A., A. C. de Araújo, P. Artaxo, et al., 2012: The Amazon basin in transition. *Nature*, **481**, 321–328, doi:10.1038/nature10717.
- Dias-Junior, C. Q., N. L. Dias, J. D. Fuentes, and M. Chamecki, 2017: Convective storms and non-classical low-level jets during high ozone level episodes in the Amazon region: An ARM/GOAMAZON case study. *Atmospheric Environment*, **155**, 199–209, doi:10.1016/j.atmosenv.2017.02.006.
- Ditas, F., C. Pöhlker, H. Barbosa, et al., 2015: Seasonal and diurnal cycling of aerosol particles in and above the canopy in the Amazon rain forest. *Geophysical Research Abstracts*, 13355, conference Name: EGU General Assembly Conference Abstracts ADS Bibcode: 2015EGUGA..1713355D.
- Drinovec, L., G. Močnik, P. Zotter, et al., 2015: The "dual-spot" aethalometer: an improved measurement of aerosol black carbon with real-time loading compensation. *Atmospheric measurement techniques*, **8**, 1965–1979.
- Franco, M. A., F. Ditas, L. A. Krempner, et al., 2022: Occurrence and growth of sub-50 nm aerosol particles in the Amazonian boundary layer. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **22**, 3469–3492, doi:10.5194/acp-22-3469-2022.
- Franco, M. A. M., 2021: *Vertical transport, growth processes, and aerosol characterization in Amazonia*. Ph.D. thesis, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP.
- Gatti, L. V., L. S. Basso, J. B. Miller, et al., 2021: Amazonia as a carbon source linked to deforestation and climate change. *Nature*, **595**, 388–393, doi:10.1038/s41586-021-03629-6.

- Gerken, T., D. Wei, R. J. Chase, et al., 2016: Downward transport of ozone rich air and implications for atmospheric chemistry in the Amazon rainforest. *Atmospheric Environment*, **124**, 64–76, doi:10.1016/j.atmosenv.2015.11.014.
- Heintzenberg, J., 1994: Properties of the Log-Normal Particle Size Distribution. *Aerosol Science and Technology*, **21**, 46–48, doi:10.1080/02786829408959695.
- Holanda, B., M. Franco, D. Walter, et al., 2022, in prep.: African smoke affects the climate in the amazon.
- Holanda, B. A., M. L. Pöhlker, D. Walter, et al., 2020: Influx of African biomass burning aerosol during the Amazonian dry season through layered transatlantic transport of black carbon-rich smoke. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **20**, 4757–4785, doi:10.5194/acp-20-4757-2020.
- Hoppel, W., G. Frick, and R. Larson, 1986: Effect of nonprecipitating clouds on the aerosol size distribution in the marine boundary layer. *Geophysical Research Letters*, **13**, 125–128.
- IPCC, 2001: The scientific basis. contribution of working group i to the third assessment report of the intergovernmental panel on climate change.
- 2021: The scientific basis. contribution of working group i to the sixth assessment report of the intergovernmental panel on climate change.
- Kaimal, J. C. and J. J. Finnigan, 1994: *Atmospheric boundary layer flows: their structure and measurement*. Oxford university press.
- Kerminen, V.-M., X. Chen, V. Vakkari, et al., 2018: Atmospheric new particle formation and growth: review of field observations. *Environmental Research Letters*, **13**, 103003, doi:10.1088/1748-9326/aadf3c.
- Kiendler-Scharr, A., J. Wildt, M. D. Maso, et al., 2009: New particle formation in forests inhibited by isoprene emissions. *Nature*, **461**, 381–384, doi:10.1038/nature08292.
- Kirchhoff, V. W. J. H., I. M. O. da Silva, and E. V. Browell, 1990: Ozone measurements in Amazonia: Dry season versus wet season. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **95**, 16913–16926, doi:10.1029/JD095iD10p16913, _eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/JD095iD10p16913>.
- Kousky, V. E., M. T. Kagano, and I. F. A. Cavalcanti, 1984: A review of the Southern Oscillation: oceanic-atmospheric circulation changes and related rainfall anomalies. *Tellus A*, **36A**, 490–504, doi:10.1111/j.1600-0870.1984.tb00264.x, _eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1111/j.1600-0870.1984.tb00264.x>.

- Kulmala, M., T. Petäjä, T. Nieminen, et al., 2012: Measurement of the nucleation of atmospheric aerosol particles. *Nature Protocols*, **7**, 1651–1667, doi:10.1038/nprot.2012.091.
- Kulmala, M., H. Vehkamäki, T. Petäjä, et al., 2004: Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: a review of observations. *Journal of Aerosol Science*, **35**, 143–176, doi:10.1016/j.jaerosci.2003.10.003.
- Liu, C., C. E. Chung, Y. Yin, and M. Schnaiter, 2018: The absorption ångström exponent of black carbon: from numerical aspects. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **18**, 6259–6273.
- Liu, L., Y. Cheng, S. Wang, et al., 2020: Impact of biomass burning aerosols on radiation, clouds, and precipitation over the Amazon: relative importance of aerosol–cloud and aerosol–radiation interactions. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **20**, 13283–13301, doi:10.5194/acp-20-13283-2020.
- Machado, L. A. T., M. A. Franco, L. A. Krempfer, et al., 2021: How weather events modify aerosol particle size distributions in the Amazon boundary layer. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **21**, 18065–18086, doi:10.5194/acp-21-18065-2021.
- Machado, L. A. T., H. Laurent, and A. A. Lima, 2002: Diurnal march of the convection observed during TRMM-WETAMC/LBA. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **107**, LBA 31–1–LBA 31–15, doi:10.1029/2001JD000338, _eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/2001JD000338>.
- Meller, B. B., 2021: *A formação de aerossóis orgânicos secundários através da interação físico-química de emissões urbanas de Manaus com emissões biogênicas da Floresta Amazônica*. Master's thesis, Instituto de Física - Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil.
- Moran-Zuloaga, D., F. Ditas, D. Walter, et al., 2018: Long-term study on coarse mode aerosols in the Amazon rain forest with the frequent intrusion of Saharan dust plumes. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **18**, 10055–10088, doi:10.5194/acp-18-10055-2018.
- Mäkelä, J. M., P. Aalto, V. Jokinen, et al., 1997: Observations of ultrafine aerosol particle formation and growth in boreal forest. *Geophysical Research Letters*, **24**, 1219–1222, doi:10.1029/97GL00920, _eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/97GL00920>.
- Nascimento, J. P., M. M. Bela, B. B. Meller, et al., 2021: Aerosols from anthropogenic and biogenic sources and their interactions – modeling aerosol formation, optical properties,

- and impacts over the central Amazon basin. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **21**, 6755–6779, doi:10.5194/acp-21-6755-2021.
- Ng, N. L., S. C. Herndon, A. Trimborn, et al., 2011: An aerosol chemical speciation monitor (acsm) for routine monitoring of the composition and mass concentrations of ambient aerosol. *Aerosol Science and Technology*, **45**, 780–794.
- Nobre, C. A., G. O. Obregón, J. A. Marengo, et al., 2009: Characteristics of Amazonian climate: Main features. *Geophysical Monograph Series*, M. Keller, M. Bustamante, J. Gash, and P. Silva Dias, eds., American Geophysical Union, Washington, D. C., volume 186, 149–162.
- Petzold, A. and M. Schönlinner, 2004: Multi-angle absorption photometry—a new method for the measurement of aerosol light absorption and atmospheric black carbon. *Journal of Aerosol Science*, **35**, 421–441.
- Pöhlker, C., D. Walter, H. Paulsen, et al., 2019: Land cover and its transformation in the backward trajectory footprint region of the amazon tall tower observatory. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **19**, 8425–8470.
- Ponczek, M., M. A. Franco, S. Carbone, et al., 2022: Linking the chemical composition and optical properties of biomass burning aerosols in Amazonia. *Environmental Science: Atmospheres*, **2**, 252–269, doi:10.1039/D1EA00055A.
- Pöhlker, M. L., F. Ditas, J. Saturno, et al., 2018: Long-term observations of cloud condensation nuclei over the Amazon rain forest – Part 2: Variability and characteristics of biomass burning, long-range transport, and pristine rain forest aerosols. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **18**, 10289–10331, doi:10.5194/acp-18-10289-2018.
- Pöhlker, M. L., C. Pöhlker, F. Ditas, et al., 2016: Long-term observations of cloud condensation nuclei in the Amazon rain forest – Part 1: Aerosol size distribution, hygroscopicity, and new model parametrizations for CCN prediction. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **16**, 15709–15740, doi:10.5194/acp-16-15709-2016.
- Rémillard, J., P. Kollias, E. Luke, and R. Wood, 2012: Marine boundary layer cloud observations in the azores. *Journal of Climate*, **25**, 7381–7398.
- Rizzo, L., P. Roldin, J. Brito, et al., 2018: Multi-year statistical and modeling analysis of submicrometer aerosol number size distributions at a rain forest site in Amazonia. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **18**, 10255–10274, doi:10.5194/acp-18-10255-2018.

- Rizzo, L. V., P. Artaxo, T. Müller, et al., 2013: Long term measurements of aerosol optical properties at a primary forest site in Amazonia. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **13**, 2391–2413, doi:10.5194/acp-13-2391-2013.
- Roberts, G. C., M. O. Andreae, J. Zhou, and P. Artaxo, 2001: Cloud condensation nuclei in the Amazon Basin: “marine” conditions over a continent? *Geophysical Research Letters*, **28**, 2807–2810, doi:10.1029/2000GL012585, _eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/2000GL012585>.
- Ropelewski, C. F. and M. S. Halpert, 1987: Global and Regional Scale Precipitation Patterns Associated with the El Niño/Southern Oscillation. *Monthly Weather Review*, **115**, 1606–1626, doi:10.1175/1520-0493(1987)115<1606:GARSPP>2.0.CO;2.
- Salby, M. L., 1996: *Fundamentals of atmospheric physics*. Elsevier.
- Saturno, J., B. A. Holanda, C. Pöhlker, et al., 2018: Black and brown carbon over central Amazonia: long-term aerosol measurements at the ATTO site. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **18**, 12817–12843, doi:10.5194/acp-18-12817-2018.
- Schuster, G. L., O. Dubovik, and B. N. Holben, 2006: Angstrom exponent and bimodal aerosol size distributions. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **111**, doi:10.1029/2005JD006328, _eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/2005JD006328>.
- Stull, R. B., 1988: *An Introduction to Boundary Layer Meteorology*. Springer Science & Business Media.
- Sullivan, M. J. P., S. L. Lewis, K. Affum-Baffoe, et al., 2020: Long-term thermal sensitivity of Earth’s tropical forests. *Science*, **368**, 869–874, doi:10.1126/science.aaw7578.
- Wallace, J. M. and P. V. Hobbs, 2006: *Atmospheric Science: An Introductory Survey*. Elsevier, google-Books-ID: HZ2wNtDOU0oC.
- Wang, H. and R. Fu, 2007: The influence of amazon rainfall on the atlantic itcz through convectively coupled kelvin waves. *Journal of Climate*, **20**, 1188–1201.
- Wang, J., R. Krejci, S. Giangrande, et al., 2016a: Amazon boundary layer aerosol concentration sustained by vertical transport during rainfall. *Nature*, **539**, 416–419, doi:10.1038/nature19819.
- Wang, X., C. L. Heald, A. J. Sedlacek, et al., 2016b: Deriving brown carbon from multiwavelength absorption measurements: method and application to aernet and aethalometer observations. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **16**, 12733–12752.

- Wang, X. and K. Wang, 2014: Estimation of atmospheric mixing layer height from radiosonde data. *Atmospheric Measurement Techniques*, **7**, 1701–1709.
- Wimmer, D., S. Buenrostro Mazon, H. E. Manninen, et al., 2018: Ground-based observation of clusters and nucleation-mode particles in the Amazon. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **18**, 13245–13264, doi:10.5194/acp-18-13245-2018.
- Yoon, J.-H. and N. Zeng, 2010: An Atlantic influence on Amazon rainfall. *Climate Dynamics*, **34**, 249–264, doi:10.1007/s00382-009-0551-6.
- Zaveri, R. A., J. Wang, J. Fan, et al., 2022: Rapid growth of anthropogenic organic nanoparticles greatly alters cloud life cycle in the Amazon rainforest. *Science Advances*, **8**, eabj0329, doi:10.1126/sciadv.abj0329.
- Zhao, B., M. Shrivastava, N. M. Donahue, et al., 2020: High concentration of ultrafine particles in the Amazon free troposphere produced by organic new particle formation. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **117**, 25344–25351, doi:10.1073/pnas.2006716117.
- Zhou, J., E. Swietlicki, H. C. Hansson, and P. Artaxo, 2002: Submicrometer aerosol particle size distribution and hygroscopic growth measured in the Amazon rain forest during the wet season. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **107**, LBA 22–1–LBA 22–10, doi:10.1029/2000JD000203, _eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/2000JD000203>.