



INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS DA AMAZÔNIA – INPA
UNIVERSIDADE DO ESTADO DO AMAZONAS – UEA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CLIMA E AMBIENTE – PPG-CLIAMB

Estudo das propriedades químicas e físicas dos aerossóis submicrométricos na Amazônia Central

EVERLIN PEREIRA FERNANDES

Manaus – Amazonas.

Junho de 2018

EVERLIN PEREIRA FERNANDES

**Estudo das propriedades químicas e físicas dos aerossóis
submicrométricos na Amazônia Central**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Clima e Ambiente do convênio INPA/UEA, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Clima e Ambiente.

Orientador: Dr. Paulo Eduardo Artaxo Netto

Coorientadora: Dra. Samara Carbone

Manaus – Amazonas

Junho de 2018

Dedico à minha mãe Cleia de Miranda
Pereira por todo apoio e compreensão ao
longo desses anos.

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter concedido resiliência e sabedoria que norteiam minha caminhada.

Aos meus familiares, em especial, a minha super mãe Cleia Pereira por ter me dado todo o apoio emocional e financeiro, assim como a imensa compreensão pela minha ausência em tantos momentos em família.

Ao meu orientador Paulo Artaxo por todo apoio concedido ao longo do mestrado.

A minha coorientadora Samara Carbone por todos os ensinamentos da química dos aerossóis desde o início desta caminhada.

A professora Luciana Rizzo pelo seu auxílio e o conhecimento compartilhado.

A FAPEAM pelo subsídio financeiro o qual foi essencial para a conclusão deste trabalho.

Aos meus amigos que conquistei ao longo do mestrado: Itamara Parente, Valmier Barbosa, Janaína Nascimento, Denisi Hall, Carla Farias e Poliana Mahmoud.

Aos demais colegas do CLIAMB pela amizade e companheirismo durante o período das disciplinas.

Ao Escritório Central do Programa LBA, pelo suporte e apoio na execução do projeto GoAmazon 2014/15.

Por fim, aos professores do INPA e UEA por todos os ensinamentos. Foram essenciais para o desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

As propriedades químicas e físicas do material particulado fino (PM_{10}) foram investigadas na Amazônia Central, em áreas com impactos distintos. Medidas foram realizadas em dois sítios experimentais do GoAmazon, o sítio T0a (torre ATTO) fica localizado em uma área remota, sem impactos antropogênicos significativos, e sítio T2 (Tiwa Hotel), desenhado para analisar as emissões de antropogênicas da cidade de Manaus e áreas circundantes, no lado oposto do Rio Negro em relação à área urbana. As medidas foram realizadas com o ACSM (Aerosol Chemical Speciation Monitor) da *Aerodyne Inc.*, que analisa a fração não refratária do aerossol com tamanho aerodinâmico menor que $1 \mu m$ (PM_{10}). Propriedades óticas foram analisadas com nefelômetros (espalhamento de radiação visível) e fotômetros de absorção (MAAP) que mede a absorção de radiação e a concentração de *black carbon*. A distribuição de tamanho dos aerossóis na faixa de 10 a 600 nm foi analisada com o SMPS (*Scanning Mobility Particle Sizer*).

Na estação chuvosa, a concentração média do PM_{10} apresentou valores de 1,20 e 4,92 $\mu g \cdot m^{-3}$ para os sítios T0a e T2, respectivamente, mostrando o forte impacto das emissões urbanas de Manaus no T2. As propriedades de espalhamento e absorção no T0a apresentaram os valores de 3,02 Mm^{-1} e 0,11 Mm^{-1} , respectivamente. Logo, este apresentou altas eficiências de espalhamento por massa em razão das partículas de aerossóis com alta capacidade de dispersão de radiação. Entretanto, foram identificados dois episódios no T0a relacionados aos transportes de longas distâncias que causaram alterações na eficiência de absorção por massa, apresentando aerossóis absorvedores. O coeficiente de absorção no sítio T2 apresentou um valor médio de 5,15 Mm^{-1} e altas eficiências de absorção por massa, demonstrando, dessa forma, que as emissões antropogênicas influenciam significativamente nas propriedades óticas dos aerossóis. As partículas pertencentes à moda de Aitken e de acumulação dominaram no T0a, enquanto no T2 o predominante foi na moda de Aitken. Para o sítio T0a, foram observados altos valores de partículas provenientes da oxidação de isopreno, assim como de partículas orgânicas oxidadas, porém com poucas quantidades de partículas hidrogenadas. Enquanto no T2 foram observados valores altos de partículas envelhecidas e partículas provenientes das emissões veiculares.

Para a estação seca, as concentrações do PM_{10} aumentaram significativamente em ambos os sítios em relação à estação chuvosa, apresentando valores de $7,1 \pm 4,3 \mu g \cdot m^{-3}$ para T0a e $13,9 \pm 9,6 \mu g \cdot m^{-3}$ para T2. Os coeficientes de espalhamento e absorção também aumentaram para ambos os sítios, o qual o T0a apresentou valores de 21,1 e 3,9 Mm^{-1} , enquanto o T2 apresentou o valor de 9,3 Mm^{-1} para o coeficiente de absorção. Em relação ao tamanho das partículas, ambos os sítios apresentaram partículas predominantemente na moda de acumulação, os quais demonstram que são provenientes das partículas mais oxidadas. Além disso, os sítios T0a e T2 apresentaram predominância nas partículas orgânicas oxidadas e partículas provenientes das emissões de queima de biomassa. Portanto, foi possível observar uma complexa interação entre as emissões biogênicas naturais e as emissões urbanas da cidade de Manaus, demonstrando que as emissões antropogênicas alteraram as propriedades químicas e físicas importantes dos aerossóis, tanto na cidade de Manaus nas estações analisadas, quanto em áreas remotas durante a estação seca.

Palavras-Chave: Aerossóis. Material particulado. Amazônia. Química Atmosférica.

ABSTRACT

The chemistry and physical properties of the fine particulate matter (PM₁) were investigated in Central Amazonia, in areas with different impacts. Measurements were performed at two GoAmazon experimental sites, the site T0a (ATTO tower) is located in a remote area without significant anthropogenic impacts, and the site T2 (Tiwa Hotel), which was designed to represent anthropogenic emissions of the city Manaus and surrounding areas, on the opposite side of the Rio Negro. Measurements were performed with the ACSM (*Aerosol Chemical Speciation Monitor*) from *Aerodyne Research Inc.*, which analyzes the non-refractory aerosol fraction with aerodynamic size less than 1 μm (PM₁). Optical properties were analyzed with nephelometers (visible light scattering) and absorption photometers (MAAP) that measures the absorption radiation and *black carbon* concentration. Particle size distribution in the range of 10 to 600 nm was analyzed with the Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS).

In the wet season, mean composition of the PM₁ showed values of 1.20 and 4.92 μg.m⁻³ for sites T0a and T2, respectively, indicating the strong impact of the urban emissions of Manaus. Scattering and absorption properties for T0a site presented values of 3.02 and 0.11 Mm⁻¹, respectively. Therefore, it presented high mass scattering efficiencies due to the aerosol particles with high radiation dispersion capacity. However, some events transported over long distances reached T0a and caused changes in the mass absorption efficiency, due to the presence of absorber aerosols. Absorption coefficient at the T2 had a mean value of 5.15 Mm⁻¹ and high mass absorption efficiencies, thus demonstrating that the anthropogenic emissions have a significant influence on the absorption properties of the aerosols. The particles belonging to the Aitken and accumulation modes dominated in the T0a, whereas in the T2 the predominant component was the Aitken mode. For T0a, high values of isoprene oxidation particles were observed, as well as oxidized organic particles, but with low values of hydrogenated particles. However, T2 site, observed high values of oxidized particles and particles from vehicle emissions.

In the dry season, PM₁ concentrations increased significantly in both sites relative to the wet season, presenting values of 7.1 ± 4.3 μg.m⁻³ for T0a and 13.9 ± 9.6 μg.m⁻³ for T2. Scattering and absorption properties also increased, showing the scattering and absorption coefficients for T0a with values of 21.1 and 3.9 Mm⁻¹, while T2 presented the value of 9.3 Mm⁻¹ for absorption coefficient. In respect to the particles size, both sites showed particles predominantly in mode of accumulation, which demonstrate that come from the most oxidized aerosols. In addition, sites T0a and T2 presented predominantly the oxidized organic particles and from biomass burning emissions particles. Therefore, it was possible to observe a complex interaction between the natural biogenic emissions and urban emissions of the city Manaus, demonstrating that anthropogenic emissions altered important chemical and physical properties of aerosols, both in the city Manaus in the analyzed seasons and remote areas during the dry season.

Keywords: Aerosols. Fine particulate matter. Amazon. Atmospheric Chemistry.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1: Esquema da distribuição de tamanhos dos aerossóis atmosféricos e os processos que influenciam cada fração de tamanho de partículas. Fonte: Readaptada e extraída de Seinfeld e Pandis, 2006; adaptado de Whitby *et al* (1976). 14
- Figura 2: Esquema que mostra o processo de emissões dos aerossóis e a deposição. Fonte: Ubach-Rivas *et al.* (2016). 16
- Figura 3: Readaptação do diagrama esquemático mostrando os efeitos radiativos dos aerossóis e nos mecanismos de formação e desenvolvimento de nuvens. Fonte: IPCC (2007). 18
- Figura 4: Esquema dos mecanismos de formação dos aerossóis, focando nos processos heterogêneos. Fonte: Alves, 2005. 20
- Figura 5: Formação e emissão de partículas de aerossóis na Amazônia em condições limpas. Observamos o papel dos PBAs e dos SOAs na Amazônia. Fonte: Pöhlker *et al.*, 2012. 26
- Figura 6: Ilustração da localização dos sítios de amostragens do experimento GoAmazon 2014/15 utilizados neste trabalho. 31
- Figura 7: Rosas dos ventos do sítio T0a durante a estação chuvosa e seca. Fonte: Andreae *et al.*, 2015. 33
- Figura 8: Rosas dos ventos do sítio T2 durante a estação chuvosa e seca. 34
- Figura 9: Esquema do funcionamento do espectrômetro de massa utilizado. O Q-ACSM consiste de uma entrada de amostragem de partículas com lentes aerodinâmicas, três câmaras de vácuo e um espectrômetro de massa de analisador de gás residual. Fonte: Adaptado de Ng *et al.*, 2011. 35
- Figura 10: Esquema do funcionamento do fotômetro de absorção utilizado. O MAAP consiste de uma entrada de amostragem de partículas com um filtro de fibra, três sensores de pressão e uma câmara de detecção. Fonte: *Instruction Manual*, 2009. 37
- Figura 11: Mostra o esquema do instrumento SMPS. Fonte: KIM *et al.*, 2009. 39
- Figura 12: Fluxograma geral das análises dos dados. 40
- Figura 13: Intercomparação dos dados de f44 analisados pelo ACSM. 43
- Figura 14: Variabilidade temporal das partículas de moda fina nos sítios T0a e T2 durante a estação chuvosa de 2014. 46
- Figura 15: Variabilidade temporal das partículas de aerossóis nos sítios T0a e T2 durante a estação seca de 2014. 47
- Figura 16: Concentrações médias de aerossóis dos sítios T0a e T2 nas estações chuvosa e seca. 49

Figura 17: Concentrações médias dos fragmentos orgânicos dos sítios T0a e T2 nas estações chuvosa e seca.	53
Figura 18: Nível de oxidação pelo método do <i>triangle plot</i> para a estação chuvosa e seca de 2014.	54
Figura 19: Variabilidade temporal dos coeficientes de espalhamento e absorção em 637nm durante a estação chuvosa.	58
Figura 20: Variabilidade temporal do coeficiente de absorção e espalhamento durante a estação seca.	61
Figura 21: Variabilidade temporal da eficiência de espalhamento e absorção durante o período chuvoso.	62
Figura 22: Variabilidade temporal da eficiência de espalhamento e absorção na estação seca.	63
Figura 23: Distribuição de tamanho das partículas durante a estação chuvosa no T0a e T2.	64
Figura 24: Distribuição de tamanho das partículas durante a estação seca no T0a e T2.	66
Figura 25: Simulação do evento episódico nos dias 01 a 10 do mês de março de 2014. Fonte: HYSPLIT e GOOGLE EARTH, 2018.	68
Figura 26: Simulação do evento episódico nos dias 09 a 13 do mês de abril de 2014. Fonte: HYSPLIT e GOOGLE EARTH, 2018.	69
Figura 27: Simulação do evento episódico nos dias 18 a 21 do mês de agosto de 2014. Fonte: HYSPLIT e GOOGLE EARTH, 2018.	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Locais dos sítios de amostragem com as posições geográficas utilizados para este estudo. Fonte: Adaptado de Martin <i>et al.</i> (2016).....	31
Tabela 2: Concentrações e valores médios das partículas dos aerossóis em ambos os sítios. .	51
Tabela 3: Concentrações e valores médios dos fragmentos orgânicos em ambos os sítios.	56
Tabela 4: Eficiências de massas de espalhamentos e absorção médios durante a estação chuvosa e seca em ambos os sítios.	63
Tabela 5: Concentração média do total de partículas, diâmetro geométrico médio e desvio-padrão geométrico para cada moda observada.	67
Tabela 6: Médias das concentrações químicas e coeficientes ópticos dos episódios analisados e da estação chuvosa.....	67
Tabela 7: Médias das concentrações químicas e coeficientes ópticos dos episódios analisados e da estação seca.....	70

LISTA DE SIGLAS

BBOA	Biomass Burning Organic Aerosol
BC	Black Carbon
BVOC	Biogenic Volatile Organic Compounds
CCN	Cloud Condensation Nuclei
HOA	Hydrogen-like Organic Aerosol
IEPOX-SOA	Isoprene Epoxydiols-Derived Secondary Organic Aerosol
OA	Organic Aerosol
OOA	Oxygenated Organic Aerosol
PBA	Primary Biological Aerosol
POA	Primary Organic Aerosol
SOA	Secondary Organic Aerosol
VOC	Volatile Organic Compounds

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
1.1 AEROSSÓIS ATMOSFÉRICOS.....	13
1.1.1 Ciclo de vida dos aerossóis	14
1.1.2 Envelhecimento e evolução dos aerossóis.....	16
1.2 A INFLUÊNCIA DOS AEROSSÓIS	17
1.3 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS AEROSSÓIS	19
1.3.1 Aerossóis carbonáceos	20
1.3.1.1 Aerossóis orgânicos.....	21
1.3.1.1.1 Aerossóis orgânicos primários	21
1.3.1.1.2 Aerossóis orgânicos secundários.....	22
1.3.1.2 Black carbon.....	23
1.3.2 Aerossóis de sulfato	23
1.3.3 Aerossóis de nitrato.....	24
1.4 AEROSSÓIS ATMOSFÉRICOS NA AMAZÔNIA	25
1.4.1 Aerossóis antropogênicos na Amazônia.....	28
2. OBJETIVOS	30
2.1 OBJETIVO GERAL	30
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	30
3. METODOLOGIA	31
3.1 CARACTERIZAÇÃO E LOCALIZAÇÃO DAS ÁREAS DE ESTUDO.....	31
3.1.1 Caracterização climática na Amazônia Central.....	32
3.2 MEDIDAS DAS PROPRIEDADES DOS AEROSSÓIS	34
3.2.1 Medidas das concentrações químicas com ACSM.....	34
3.2.2 Medidas do coeficiente de absorção e BCe com MAAP	36
3.2.3 Medida do espalhamento óptico com Nefelômetro.....	37
3.2.4 Medida da distribuição de tamanho com SMPS	38
3.2.5 Cálculo das propriedades extensivas do aerossol.....	39
3.3 PROCEDIMENTO DE ANÁLISE DOS DADOS	40

3.3.1 Fragmentos Orgânicos.....	40
3.4 SIMULAÇÕES DAS TRAJETÓRIAS DAS MASSAS DE AR	43
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1 VARIABILIDADE TEMPORAL E SAZONA DAS PROPRIEDADES QUÍMICAS DOS AERROSSÓIS DE MODA FINA (PM ₁).....	45
4.1.1 Composição Química dos Aerossóis de Moda Fina (PM ₁)	47
4.1.2 Caracterização dos componentes orgânicos	51
4.2 VARIABILIDADE TEMPORAL E SAZONAL DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DOS AERROSSÓIS	57
4.2.1 Coeficientes de Absorção e Espalhamento	57
4.2.2 Eficiências ópticas das massas	61
4.2.3 Distribuição de tamanho das partículas de aerossóis	64
4.3 EPISÓDIOS IDENTIFICADOS	67
5. CONCLUSÕES.....	72
6. REFERÊNCIAS	74

1 INTRODUÇÃO

1.1 AEROSSÓIS ATMOSFÉRICOS

Os aerossóis atmosféricos são partículas líquidas ou sólidas suspensas na atmosfera com dimensões inferiores a $100\mu\text{m}$ de diâmetro, e que são originados por processos de combustão, poeira do solo, partículas de pólen, sais marinhos, aerossóis secundários entre outros (ALVES, 2005). A origem do material particulado na atmosfera surge de duas fontes distintas: (i) as fontes naturais, tais como vulcões, emissões da vegetação; (ii) as fontes antropogênicas, como a combustão de combustíveis fósseis. As fontes naturais são originadas em locais onde não há intervenção do homem para sua ocorrência. Já as fontes antropogênicas são originárias das ações humanas através dos processos de emissões urbanas, industriais e queima da biomassa (FUZZI *et al.*, 2006).

Os aerossóis podem ser divididos de acordo com o seu processo de formação: primários ou secundários. Os aerossóis primários são partículas emitidas diretamente para a atmosfera, enquanto os secundários são formados na atmosfera por processos físicos (condensação, nucleação e evaporação) e químicos (oxidação e fotoquímica), principalmente pelo processo de conversão gás-partícula (ANDRADE, 1993; ALVES, 2005; SEINFELD e PANDIS, 2006). Os aerossóis de sulfato, nitrato e orgânicos secundários são as principais espécies químicas derivadas da conversão gás-partícula (WALLACE e HOBBS, 2005).

Os tamanhos das partículas de aerossóis podem variar desde alguns nanômetros até dezenas de micrômetros de diâmetro, sendo que Whitby *et al.* (1976) estruturou uma classificação do tamanho do material particulado de acordo com o seu diâmetro e dividiu em quatro grupos, sendo estes: a moda de nucleação ($d < 0,01\mu\text{m}$), a moda Aitken ($0,01\mu\text{m} < d < 0,1\mu\text{m}$), a moda de acumulação ($0,1\mu\text{m} < d < 2,5\mu\text{m}$) e a moda grosseira ou grossa ($d > 2,5\mu\text{m}$), onde se convencionou que as três primeiras modas também remetem a moda fina (SEINFELD e PANDIS, 2006). É importante ressaltar que o tamanho e a composição dos aerossóis dependem das fontes de emissões e dos processos físico-químicos que ocorrem na atmosfera. Observa-se na figura 1 a distribuição do tamanho dos aerossóis associadas aos mecanismos de emissão, transformação e remoção das partículas.

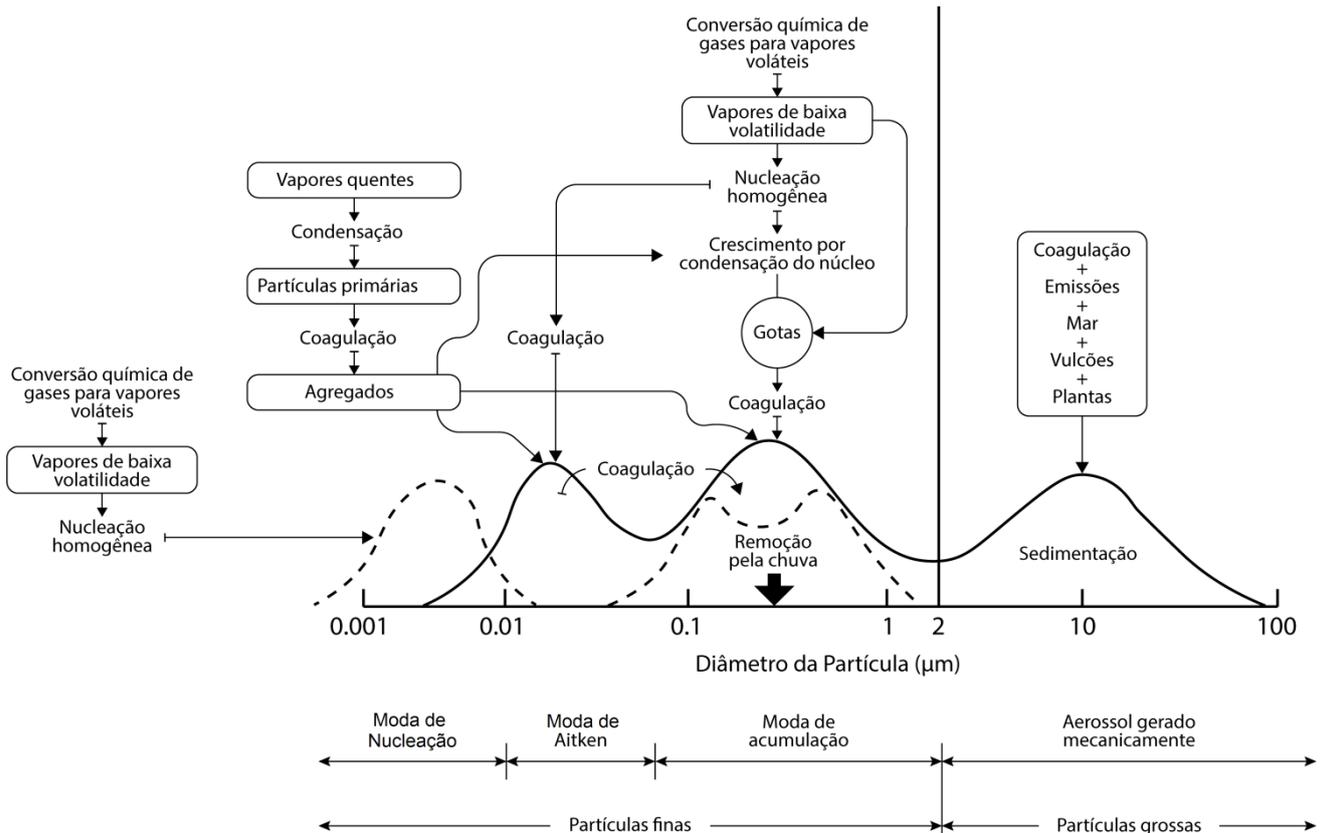


Figura 1: Esquema da distribuição de tamanhos dos aerossóis atmosféricos e os processos que influenciam cada fração de tamanho de partículas. Fonte: Readaptada e extraída de Seinfeld e Pandis, 2006; adaptado de Whitby *et al* (1976).

Observa-se na figura acima que a moda de nucleação e Aitken são formadas por condensação de vapores quentes durante os processos de combustão e da nucleação de espécies atmosféricas para formar novas partículas. Ademais, as partículas de nucleação e Aitken são comumente chamadas de partículas ultrafinas. As partículas da moda de acumulação são formadas a partir da coagulação das partículas menores de modas inferiores (nucleação e Aitken), assim como pelo crescimento condensacional de vapores em partículas existentes. Por fim, as partículas de moda grossa são formadas em geral por processos mecânicos e compreendem as emissões de origem biogênica naturais, como vulcões, de plantas, do solo e do mar (SEINFELD e PANDIS, 2006; BOUCHER *et al.*, 2015).

1.1.1 Ciclo de vida dos aerossóis

Os aerossóis têm um período de residência curto na atmosfera que varia de alguns dias a semanas (SEINFELD e PANDIS, 2006). Uma vez que essas partículas de aerossóis são formadas e emitidas para a atmosfera, passam por transformações físico-químicas (crescimento e envelhecimento) e são removidas da atmosfera, provocando mudanças no

tamanho, nas propriedades químicas e ópticas, assim como na estrutura das partículas (HINDS, 1998).

Geralmente, as partículas evoluem por processos de coagulação com outras partículas ou por condensação de espécies de vapor sendo que, ambos dependem diretamente do tamanho (diâmetro) da partícula (SEINFELD e PANDIS, 2006; HOLMES, 2007). O principal mecanismo de crescimento dos aerossóis é a condensação, que consiste no crescimento da partícula a partir de vapores que condensam sobre a superfície de aerossóis existentes. Esse processo é função da pressão de vapor de saturação e da área de superfície das partículas existentes, ocorrendo quando o equilíbrio se desloca para a fase de aerossol (RAES *et al.*, 2000; HOLMES, 2007).

Outro processo importante relacionado ao aumento do diâmetro do tamanho do aerossol é conhecido como coagulação. Tal processo consiste na colisão entre as partículas dando origem a uma única partícula, conservando a massa das partículas, e diminuindo o número de partículas. Esse processo contribui para a mistura dos diferentes aerossóis (HOLMES, 2007).

A remoção dos aerossóis da atmosfera se dá pelo processo de deposição (seca ou úmida), sendo responsável por tornar a atmosfera limpa e pela ciclagem de nutrientes no solo (ARTAXO *et al.*, 2006 e 2009). Entretanto, segundo Seinfeld e Pandis (2006), a eficiência desse processo dependerá das propriedades físicas e químicas do material particulado, tais como, se está presente em forma de partículas ou gasosa, o tamanho das partículas, a solubilidade em água e a higroscopicidade das partículas. Dependerá também das características da região estudada, tais como, a quantidade de precipitação na região e o tipo de cobertura da superfície do solo.

Dentre os tipos de remoção, a deposição seca é o processo pelo qual o material particulado presente na atmosfera é transportado pelos movimentos de ar para a superfície terrestre na ausência de precipitação (WESELY e HICKS, 2000). Segundo Wallace e Hobbs (2005), tal processo ocorre por sedimentação e impactação inercial (principalmente por partículas de moda grossa) ou difusão turbulenta (partículas de moda fina).

Enquanto a deposição úmida está relacionada com a interação dos aerossóis com os vapores d'água na atmosfera, sendo que os aerossóis podem atuar como núcleos de condensação de nuvens (CCNs, do inglês *Cloud Condensation Nuclei*) para a formação das nuvens e precipitação. Este é o principal mecanismo de eliminação das partículas de aerossóis na atmosfera que são depositadas na superfície terrestre (WALLACE e HOBBS, 2005; SEINFELD e PANDIS, 2006). Por um lado, esse processo é favorável no que tange a limpeza

da atmosfera e facilita na dissolução dos principais poluentes, porém pode contribuir para uma possível acidificação da precipitação, principalmente por causa das altas concentrações de nitrato e sulfato em vários ecossistemas (WALLACE e HOBBS, 2005; ARTAXO *et al.*, 2009). Pode-se observar por meio da figura 2 o processamento do aerossol na atmosfera.

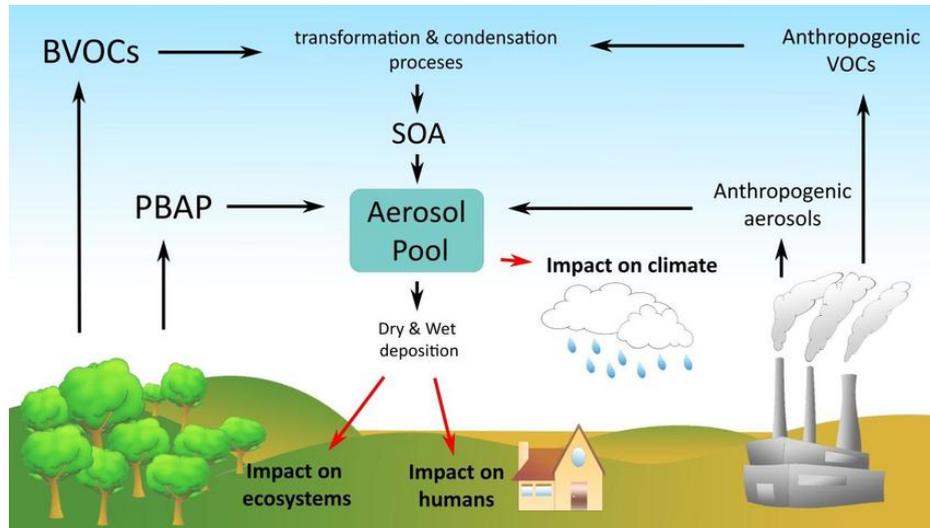


Figura 2: Esquema que mostra o processo de emissões dos aerossóis e a deposição. Fonte: Ubach-Rivas *et al.* (2016).

A figura acima mostra as emissões biogênicas da floresta e das indústrias para a atmosfera. Tais emissões contribuem para o aerossol primário e para o processamento na formação do aerossol secundário. Ambos são depositados de forma úmida ou seca, mas acarretam impactos climáticos, tanto no ecossistema como para os humanos.

É importante salientar que os mecanismos de remoção são ineficientes para as partículas de moda de acumulação, nos quais tendem a permanecer na atmosfera por mais tempo do que as partículas de moda grossa, nucleação e aitken. Isso ocorre em razão das partículas presentes nessa faixa terem uma baixa taxa de coagulação e sedimentação, portanto, as partículas ficam acumuladas com maior vida útil na atmosfera (HINDS, 1998; SEINFELD e PANDIS, 2006).

1.1.2 Envelhecimento e evolução dos aerossóis

As partículas de aerossóis (sejam primárias ou secundárias) passam por transformações ambientais físicas (tais como temperatura, precipitação, radiação solar, etc.), química (oxidação) e biológica (cobertura vegetal) ao longo de sua trajetória, causando um envelhecimento atmosférico. O envelhecimento das partículas envolve os processos de coagulação, condensação, evaporação e/ou oxidação fotoquímica, alterando as propriedades físicas, químicas e ópticas dos aerossóis (PÖSCHL, 2005; FUZZI *et al.*, 2006). Tipicamente,

as partículas de aerossóis envelhecidas são constituídas de componentes orgânicos e inorgânicos, e que podem levar à formação de novos compostos químicos secundários (FUZZI *et al.*, 2006).

De acordo com Jimenez *et al.* (2009), os aerossóis orgânicos oxigenados (OOA, do inglês *oxygenated organic aerosol*) possuem alto grau de envelhecimento fotoquímico, desta forma, sua concentração proporciona uma visão generalizada do processo de envelhecimento dos aerossóis. Logo, as reações de oxidação atmosférica são consideradas extremamente importantes para a evolução do envelhecimento dos aerossóis orgânicos.

A principal formação dos OOAs ocorre a partir da condensação dos produtos menos voláteis das reações de oxidação atmosférica em partículas da moda de acumulação, resultando em dois tipos: OOA com baixa volatilidade e OOA semivolátil, nos quais se diferem no grau de oxidação e na volatilidade (JIMENEZ *et al.*, 2009; NG *et al.*, 2010). Em particular, os OOAs semivoláteis representam uma fração de aerossóis orgânicos secundários menos oxidados e mais frescos, já os OOAs com baixa volatilidade são partículas altamente envelhecidas (mais oxidadas) (LANZ *et al.*, 2007).

Diante disso, o processo de envelhecimento das partículas pode ser analisado de acordo com a relação O:C (oxigênio-carbono), o qual é o indicador de estado de oxidação. Estudos realizados por alguns autores (JIMENEZ *et al.*, 2009; NG *et al.*, 2010 e 2011) observaram que o grau de oxidação é inversamente proporcional à volatilidade. Portanto, quando a partícula for altamente oxidada poderá ser considerada como envelhecida e com baixa volatilidade.

Destaca-se também que com o aumento da oxidação do aerossol, ocorre também um aumento na higroscopicidade¹ (JIMENEZ *et al.*, 2009; DUPLISSY *et al.*, 2011). De acordo com Jimenez *et al.* (2009), as partículas oxigenadas crescerão mais sob condições úmidas, e isso está relacionado à maior eficiência de absorção de vapor d'água. Ademais, esse crescimento higroscópico desempenha significativamente no efeito radiativo direto do aerossol, pois influenciará em um aumento no espalhamento de luz (FUZZI *et al.*, 2006).

1.2 A INFLUÊNCIA DOS AEROSSÓIS

É importante ressaltar que, com a expansão da urbanização, tem-se como consequência uma ampliação das atividades industriais, de queima de biomassa e de combustíveis fósseis. Isso acarreta em um aumento na concentração de gases poluentes e

¹ Capacidade de absorver água.

aerossóis de origem antropogênica, que ganharam destaque nas últimas décadas em razão aos seus efeitos radiativos.

Os aerossóis exercem um papel importante no sistema climático e produzem efeitos tanto em escala global como local. As partículas de aerossóis espalham e absorvem radiação solar e terrestre e assim, alteram o balanço radiativo da atmosfera. Os efeitos ópticos são fortemente regulados pela umidade relativa porque os componentes higroscópicos absorvem a água, alterando o diâmetro das partículas e os índices de refração independentemente do comprimento da onda (MARTIN *et al.*, 2000). Além disso, as partículas podem ser transportadas por correntes de ar causando problemas respiratórios e doenças alérgicas nos seres humanos.

A relevância dos aerossóis em relação à qualidade do ar local e aos efeitos na saúde é de extrema importância, principalmente em áreas urbanas, devido às causas adversas no sistema respiratório. As partículas classificadas como moda fina são capazes de infiltrar nos brônquios terminais e alvéolos pulmonares, acarretando em problemas respiratórios danosos. Geralmente, essas partículas têm uma deposição gravitacional baixa, razão pela quais são transportadas por longas distâncias da sua fonte (COSTA *et al.*, 2014). Estudos de Carmo *et al.* (2010) e Ignotti *et al.* (2010) demonstram aumentos nos casos de doenças respiratórias na região Amazônica durante o período seco em razão da exposição ao material particulado originado das queimadas, afetando principalmente crianças e idosos.

Os aerossóis participam do equilíbrio energético da atmosfera, seja de forma direta através da absorção e espalhamento de radiação, quanto indiretamente ao modificar as propriedades físicas e radiativas das nuvens (ANDREAE, 1995). A figura 3 ilustra os efeitos radiativos dos aerossóis na atmosfera.

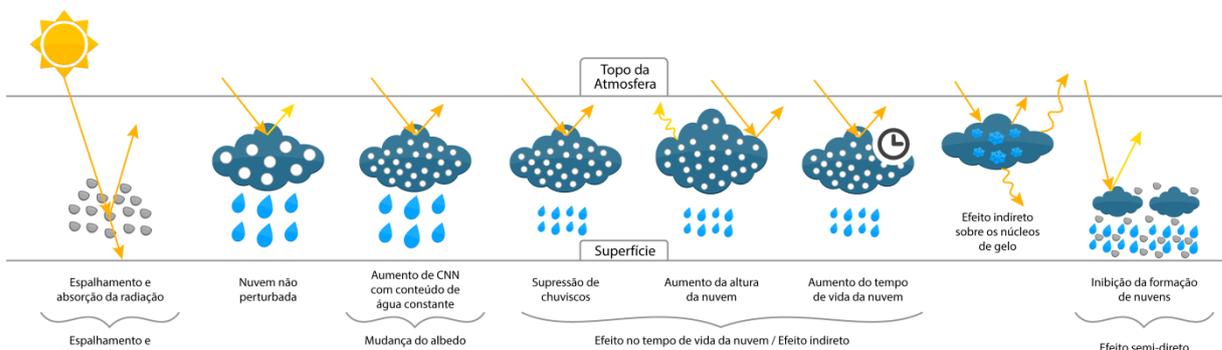


Figura 3: Readaptação do diagrama esquemático mostrando os efeitos radiativos dos aerossóis e nos mecanismos de formação e desenvolvimento de nuvens. Fonte: IPCC (2007).

O chamado efeito direto dos aerossóis está relacionado com as propriedades extrínsecas das partículas, tais como a absorção e espalhamento, que modificam os fluxos

radiativos na superfície e na atmosfera (ARTAXO *et al.*, 2006). Segundo Seinfeld e Pandis (2006), essas propriedades dos aerossóis variam de acordo com o comprimento de onda da radiação incidente, o tamanho e a propriedade óptica das partículas. Portanto, podem resultar tanto no aquecimento como no resfriamento da superfície, além disso, impactam na visibilidade, já que esta é reduzida pela absorção e dispersão da luz pelas partículas (SEINFELD e PANDIS, 2006).

Já o efeito indireto consiste na modificação das propriedades microfísicas das nuvens, visto que os aerossóis atuam como CCNs e, conseqüentemente, podem influenciar na formação, no ciclo de vida das nuvens e na precipitação. O primeiro efeito indireto proposto por Twomey (1974) está relacionado com um aumento da quantidade das gotículas de água nas nuvens. Este resulta em um aumento na espessura óptica da nuvem, e conseqüentemente, aumenta o albedo da nuvem. Relata também que o albedo da nuvem também aumentará com o aumento da poluição.

O segundo efeito indireto está relacionado com a influência do aumento da concentração dos aerossóis sobre o teor de água líquida, o tempo de vida e a altura das nuvens (IPCC, 2007). De acordo com Albrecht (1989), em regiões oceânicas quando há um aumento na concentração de CCN observa-se uma diminuição do tamanho médio da gotícula e, portanto, há uma redução na produção de chuviscos e um aumento no teor de água líquida da nuvem. Conseqüentemente ocorreria um aumento no albedo global e com isso, um resfriamento da superfície terrestre.

Por fim, o efeito semidireto consiste em uma mudança termodinâmica atmosférica ocasionada pelos aerossóis. Segundo o estudo realizado por Ackermann *et al.* (2000), a absorção direta e a dispersão da radiação solar ocasionada pelos aerossóis em condições poluídas causam uma redução na cobertura de nuvens e, aumentam o fluxo radiativo na superfície. Portanto, pode ocorrer o aquecimento na região da troposfera que altera a estabilidade da atmosfera, tais como uma modificação na umidade relativa do ar e temperatura, influenciando na dissipação das nuvens.

1.3 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS AEROSSÓIS

As partículas de aerossóis atmosféricos podem ser compostas por diversos elementos, tais como: sulfatos, nitratos, amônios, materiais contendo carbono, sais marinhos, minerais (Al, Ca, Fe, Si, etc.), metais pesados (Pb, Cu, Cr, etc.) e água. De maneira complementar, os aerossóis citados anteriormente surgem de origem antropogênica ou natural, e dependendo da sua fonte, podem ser encontradas de moda fina ou grossa (ALVES, 2005; SEINFELD e

PANDIS, 2006). A figura4 representa os vários mecanismos que auxiliam na formação dos aerossóis atmosféricos.

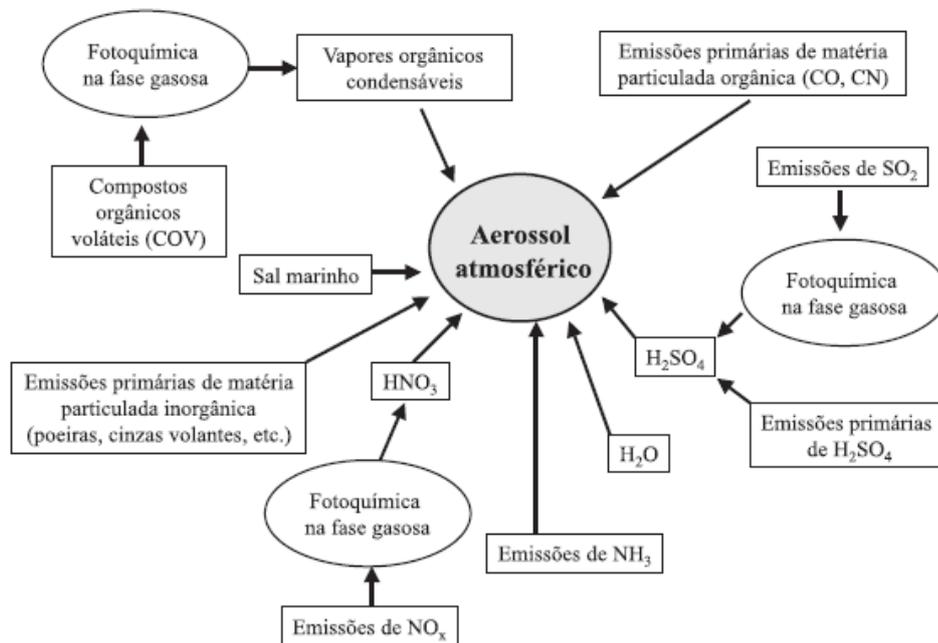


Figura 4: Esquema dos mecanismos de formação dos aerossóis, focando nos processos heterogêneos. Fonte: Alves, 2005.

A composição química, a distribuição do tamanho e a morfologia das partículas de aerossóis têm grande coerência com os fatores como origem, deposição, transporte e reações químicas.

1.3.1 Aerossóis carbonáceos

Os aerossóis carbonáceos são constituídos majoritariamente por compostos orgânicos com predominância de carbono em sua composição química. Os compostos carbonáceos no aerossol podem ser classificados como carbono orgânico (OC, do inglês *organic carbon*) e carbono elementar (EC, do inglês *elemental carbon*) (ALVES, 2005). O carbono orgânico é formado por átomos de carbono, oxigênio e hidrogênio em sua composição química, assim como outros compostos como nitrogênio, enxofre, etc. De acordo com Seinfeld e Pandis (2006), o carbono orgânico pode ser emitido diretamente da fonte (aerossóis orgânicos primários) ou como resultado da condensação atmosférica dos gases orgânicos de baixa volatilidade (aerossóis orgânicos secundários). Já o carbono elementar é emitido diretamente para a atmosfera a partir dos processos de combustão incompleta e, portanto, é considerado aerossol primário. Geralmente, esse carbono elementar ou carbono negro também é conhecido como *black carbon* (BC).

1.3.1.1 Aerossóis orgânicos

As partículas de aerossóis contendo carbono orgânico são caracterizadas por disporem grupos funcionais simples, oxigenados, nitrogenados ou sulfurados. Além disso, é uma mistura complexa de centenas de compostos orgânicos que derivam de fontes urbanas, biogênicas naturais e da queima de biomassa. Essa variabilidade na composição química afeta as propriedades físico-químicas das partículas, como a polaridade, a higroscopicidade, a solubilidade e as forças intermoleculares atuantes na molécula (SEINFELD e PANDIS, 2006).

Existem dois tipos principais de fontes de aerossóis orgânicos. Um é decorrente da emissão direta em forma de partículas, conhecida como aerossol orgânico primário (POA, *primary organic aerosol*) e o outro decorrente da oxidação de compostos orgânicos voláteis (VOCs, do inglês *volatile organic compounds*) na fase gasosa presentes na atmosfera, conhecido como aerossol orgânico secundário (SOA, do inglês *secondary organic aerosol*) (SEINFELD e PANDIS, 2006; KANAKIDOU *et al.*, 2005). Tanto o primário como o secundário pode ser de origem natural ou antropogênica.

O material particulado orgânico é o principal aerossol atmosférico na moda fina (SEINFELD e PANDIS, 2006; SHRIVASTAVA *et al.*, 2017), e portanto, considerado como eficientes espalhadores de radiação visível (KANAKIDOU *et al.*, 2005). Entretanto, existem certos tipos de aerossóis orgânicos absorventes eficientemente de radiação em baixos comprimentos de ondas no ultravioleta (300-400nm) e na faixa do visível, denominados *brown carbon* (BrC) (LASKIN *et al.*, 2015).

Com relação ao tamanho e composição, as partículas orgânicas podem sofrer alterações devido a processos físicos, tais como emissões (primária ou secundária), transporte por advecção, convecção ou difusão, mistura com outras partículas por coagulação, condensação de vapores orgânicos e evaporação, bem como a remoção seca e úmida (KANAKIDOU *et al.*, 2005).

1.3.1.1.1 Aerossóis orgânicos primários

As fontes dos aerossóis orgânicos primários incluem combustíveis fósseis (especialmente da produção de energia e transporte), queima da biomassa e fontes naturais, tais como a suspensão de detritos de plantas, bactérias, vírus, esporos e/ou fungos e a suspensão de partículas do solo (SEINFELD e PANDIS, 2006).

Na Amazônia, os exemplos de POAs emitidos incluem polens, bactérias, fragmentos de plantas, queima da biomassa antropogênica (especialmente durante a estação seca),

partículas marinhas e poeiras do deserto. Além disso, existem também as atividades urbanas e industriais na cidade de Manaus que derivam partículas de combustão e poeiras (MARTIN *et al.*, 2010).

1.3.1.1.2 Aerossóis orgânicos secundários

A atmosfera é um reator químico oxidativo constituído por centenas de compostos orgânicos voláteis e semivoláteis que reagem durante o dia e/ou à noite. Essas reações ocorrem sob a influência de espécies presentes no ar, tais com radicais hidroxilas (OH[•]) e nitrato (NO₃⁻) e ozônio (O₃), e à medida que os VOCs são oxidados, dão origem, em parte, à formação de produtos orgânicos com menor volatilidade e maior solubilidade. Estes produtos especificamente apresentam alta propensão a condensar-se em partículas preexistentes para a formação de SOA ou nucleiam com novas partículas, estabelecendo um equilíbrio entre as fases de aerossóis e gás (SEINFELD e PANDIS, 2006).

Segundo Seinfeld e Pankow (2003) e Seinfeld e Pandis (2006), os VOCs precursores de SOA apresentam em sua composição seis ou mais átomos de carbono, assim como uma ou mais ligações duplas, portanto, são facilmente oxidáveis. Os VOCs podem ser emitidos a partir de fontes naturais, conhecidos como BVOCs (do inglês *biogenic volatile organic compounds*) emitidos em grandes quantidades pela vegetação, assim como de fontes antropogênicas. Segundo uma revisão levantada por Kanakidou *et al.* (2005), os BVOCs mais predominantes na atmosfera são os isoprenos, monoterpênicos, sesquiterpenos, alcoóis e compostos com maior peso molecular. Além disso, os VOCs também podem originar-se de fontes antropogênicas, nos quais emitem, principalmente, compostos aromáticos, tais como benzenos e toluenos (KANAKIDOU *et al.*, 2005, SEINFELD e PANDIS, 2006), sendo dominante em grandes centros urbanos.

Com relação à produção dos SOA a partir do VOCs, existem três fatores que dependem à sua formação: (i) a volatilidade dos produtos de oxidação; (ii) abundância atmosférica; e (iii) reatividade química. E a proporção da quantidade de SOA depende de fatores externos, tais como temperatura, e intensidade da luz solar (SEINFELD e PANDIS, 2006).

Portanto, o SOA começa a sua vida atmosférica na fase gasosa como um VOC e pode sofrer transformações químicas, formando em um composto menos volátil e, por fim, passar para a fase particulada através dos processos de nucleação ou condensação. Logo, o SOA implica em uma transformação química por oxidação, assim como uma mudança de fase.

1.3.1.2 Black carbon

A chamada componente de *black carbon* (BC) tem uma variedade de nomes científicos diferentes, tais como, carbono elementar, carbono grafítico, carbono negro. O BC, o principal constituinte da fuligem, é formado por processo de combustão incompleta sendo a maioria de origem antropogênica. É considerado como um aerossol primário devido a sua emissão direta pela queima da biomassa e combustíveis fósseis.

Os processos de combustão são reações exotérmicas que ocorrem quando um combustível reage com o comburente (normalmente, o oxigênio presente no ar), podendo ocorrer de duas formas: completa e incompleta. As massas das partículas de BC podem aumentar devido à incompletude da combustão, ou seja, derivam-se da combustão incompleta de combustíveis à base de carbono, onde não há oxigênio disponível para consumir todo o combustível (HORVATH, 1993; ATKINS e PAULA, 2008).

Além disso, as partículas de BC possuem a capacidade de absorção no espectro do comprimento de onda de luz visível, sendo considerada como uma partícula absorvera de radiação solar e apresenta um albedo relativamente baixo, aquecendo a atmosfera. Em média, o BC tem uma vida útil de sete dias na atmosfera em razão do seu tamanho que corresponde às partículas finas que são transportadas por longas distâncias (BOND e BORGSTROM, 2006). Tais partículas resistem à oxidação às temperaturas atmosféricas, e em sua maioria, são insolúveis em água (BOND e BORGSTROM, 2006). Porém, segundo Parungo *et al.* (1992) uma partícula hidrofóbica, como poeira ou fuligem, pode ser revestida com aerossóis de sulfato, tornando-se assim parcialmente higroscópicas. O processo descrito anteriormente está relacionado com o envelhecimento da partícula de BC devido à mistura com outras partículas de aerossóis, ou seja, quando ocorre a condensação de vapores sobre as partículas de BC ou até mesmo a coagulação (PARK *et al.*, 2011).

1.3.2 Aerossóis de sulfato

Os aerossóis de sulfato são produzidos por reações químicas em fase aquosa, as quais ocorrem dentro das nuvens pela condensação de partículas pré-existentes ou pela oxidação de gases contendo enxofre em fase gasosa (IPCC, 2001). As reações químicas dos compostos de enxofre dependerão do estado de oxidação, logo, tem-se que quanto menor o grau de oxidação do enxofre a reação ocorrerá mais rápida (SEINFELD e PANDIS, 2006).

Os principais precursores dos aerossóis de sulfato na atmosfera formam-se a partir da oxidação de SO₂ de vulcões e fontes antropogênicas (queima de combustíveis fósseis e

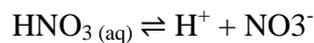
biomassa) e o dimetilsulfeto (DMS) de fontes biogênicas provenientes do fitoplâncton marinho, dando origem principalmente aos aerossóis submicrométricos (IPCC, 2001; 2007).

As propriedades ópticas desse aerossol dependerão do seu tamanho e, são consideradas partículas espalhadoras de radiação que atuam no resfriamento radiativo da atmosfera e superfície; mas com um pequeno grau de absorção no infravermelho próximo (IPCC, 2001; 2007). Também são consideradas partículas predominantemente higroscópicas e, por isso, são solúveis em água.

1.3.3 Aerossóis de nitrato

Os óxidos de nitrogênio ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$) são originados de fontes naturais, como relâmpagos ou incêndios florestais, assim como de fontes antropogênicas, tais como queima de combustíveis fósseis (SEINFELD e PANDIS, 2006). Após a emissão desses NO_x para a atmosfera, ocorre o seu processo de oxidação e, posteriormente, a formação do ácido nítrico (HNO_3), o qual é considerado um gás atmosférico extremamente solúvel em água (SEINFELD e PANDIS, 2006; XU e PENNER, 2012).

A partir do HNO_3 , a formação do aerossol de nitrato dá-se por dois caminhos diferentes. Primeiramente, pela reação do HNO_3 que se dissocia diretamente em solução aquosa, devido à sua alta solubilidade, como mostrado abaixo:



Além disso, pode reagir com o gás amônia (NH_3) para formar o aerossol de nitrato de amônio (NH_4NO_3) (ADAMS *et al.*, 1999). Porém, nesse caso, a formação do aerossol de nitrato dependerá de uma maior disponibilidade de amônia além da necessária normalmente para neutralizar o sulfato. Isso ocorre em razão do aerossol de sulfato ser neutralizado pela amônia para se transformar em sulfato de amônio. Assim, o excesso de amônia auxiliará no processo de formação de nitrato (XU e PENNER, 2012).

Os aerossóis de nitrato podem ser encontrados nas modas fina e grossa, sendo que geralmente, as partículas da moda fina são formadas pela reação de ácido nítrico com partículas finas pré-existentes, tais como, o nitrato de amônio. Já as partículas da moda grossa derivam-se da reação de HNO_3 com partículas grossas, como cloreto de sódio que formam nitrato de sódio (ZHUANG *et al.*, 1999; SEINFELD e PANDIS, 2006). Com relação ao tempo de vida, tais partículas têm quatro dias na atmosfera em média (XU e PENNER, 2012).

Destaca-se que, como todo aerossol inorgânico, o nitrato é uma espécie higroscópica e, portanto, a capacidade de absorção de água é um dos fatores que influenciam no seu comportamento óptico. Entretanto, existem outros fatores que também alteram a propriedade

óptica do aerossol, tais como a composição e o tamanho da partícula (ADAMS *et al.*, 1999 e 2001). O nitrato atmosférico é responsável pelo espalhamento de luz no espectro visível, embora as partículas da moda grossa espalhem luz menos eficiente, ainda assim contribuem para o forçamento radiativo total dos aerossóis. Em um estudo por modelagem realizado por Adams *et al.* (2001), a contribuição do nitrato para a forçante radiativa direta é pequena, de cerca de $-0,19 \text{ W/m}^2$, mas não pode ser negligenciada. Nesse mesmo estudo, estimou-se um aumento na forçante para o ano de 2100 decorrente do aumento nas emissões de NO_x .

1.4 AEROSSÓIS ATMOSFÉRICOS NA AMAZÔNIA

De acordo com Andreae e Crutzen (1997), a troposfera tropical contém as maiores concentrações do radical hidroxila (OH) no mundo, sendo o principal sumidouro atmosférico responsável pela oxidação da maioria dos gases traços, principalmente CO (monóxido de carbono) e CH_4 (metano). Juntamente a isso, a grande disponibilidade de radiação solar e elevadas quantidades de vapor d'água proporcionam uma alta reatividade química atmosférica na região (ANDREAE e CRUTZEN, 1997). A região Amazônica fica localizada na maior floresta tropical do mundo, sendo considerada como o mais importante laboratório natural pela sua heterogeneidade e complexidade de processos atmosféricos envolvidos (ARTAXO *et al.*, 2013), e por isso desempenha um papel fundamental na investigação científica da química atmosférica, das mudanças climáticas, da biodiversidade e dos processos que afetam o funcionamento biológico e químico em escala local e regional, e até mesmo global.

A composição natural dos aerossóis amazônicos é influenciada por emissões das partículas biológicas primárias (PBAs, do inglês *primary biological aerosol*) da floresta e por partículas de aerossóis transportadas em longo alcance de fora da região Amazônica, tais como os episódios de transporte da poeira e queimada africana e de aerossóis marinhos do oceano Atlântico (MARTIN *et al.*, 2010a).

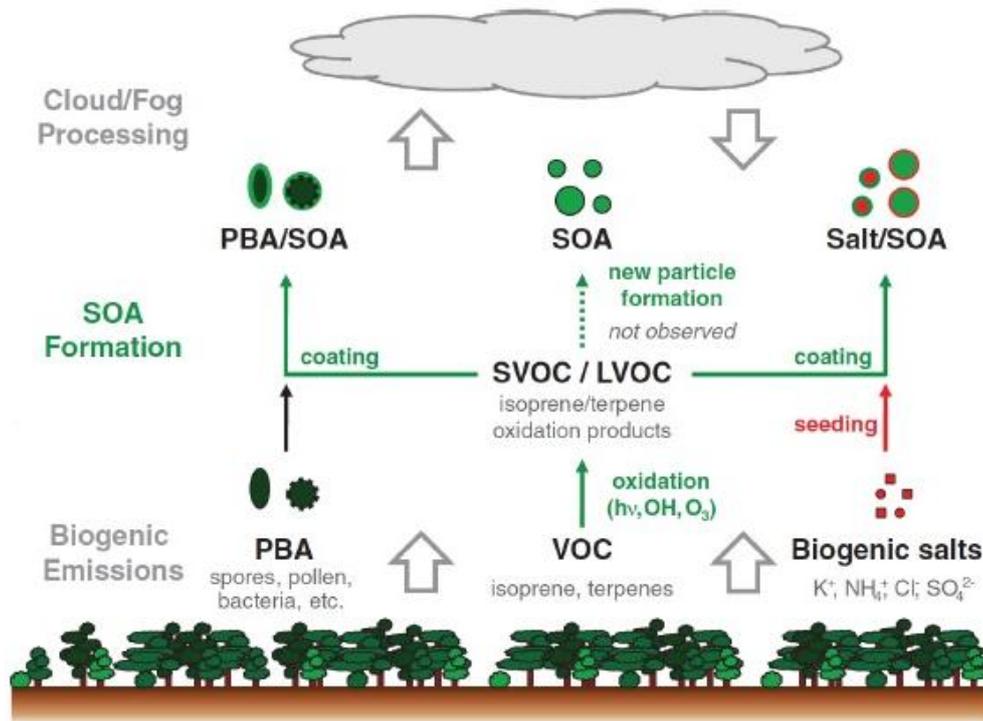


Figura 5: Formação e emissão de partículas de aerossóis na Amazônia em condições limpas. Observamos o papel dos PBAs e dos SOAs na Amazônia. Fonte: Pöhlker *et al.*, 2012.

Observa-se na figura 5 que a floresta é responsável pela emissão de partículas biológicas primárias, pelos compostos orgânicos voláteis (VOCs) e pelos sais biogênicos. Segundo Pauliquevis *et al.* (2012), a composição dos aerossóis na Amazônia Central durante a estação úmida, são de origem natural, o qual compõe 74% de modo grosso e 26% de modo fino. Complementarmente, a maioria das partículas de aerossóis, seja de moda grossa ou fina, tem composição orgânica em virtude da sua característica biogênica derivadas de fungos, bactérias, fragmentos de folhas, entre outros (cerca de 70 a 80%) (GRAHAM *et al.*, 2003a).

Devido à característica orgânica, uma grande fração das partículas de aerossóis biogênicos da região é solúvel em água, servindo então como CCNs que contribuem para o mecanismo de formação de nuvens e precipitação na região (ARTAXO *et al.*, 2005, 2006; PAULIQUEVIS *et al.*, 2012). Normalmente, as emissões de PBAs podem atuar como núcleos de gelo e as emissões biológicas de VOCs regulam a atividade de CCN (ANDREAE e CRUTZEN, 1997; MARTIN *et al.*, 2010).

As PBAs encontradas na região são compostas, principalmente, por açúcares, alcoóis de açúcar de detritos biogênicos, ácidos graxos, carboidratos, potássio e fósforo (GRAHAM *et al.*, 2003b). Essas partículas podem ser encontradas tanto na moda grossa quanto na fina, entretanto, são frequentemente encontradas na faixa supermicrométrica com uma maior concentração em massa durante o período noturno. Já as partículas submicrométricas de PBAs

estão associadas com bactérias e/ou vírus (GRAHAM *et al.*, 2003b; SCHNEIDER *et al.*, 2011).

Por causa da vasta extensão de floresta tropical, a região é uma das principais fontes de VOCs para a atmosfera, com as emissões de isoprenos e terpenos, além de uma grande variedade de compostos oxigenados. Os VOCs são compostos orgânicos com alta pressão de vapor que facilita na vaporização e dispersão na atmosfera (ARTAXO *et al.*, 2005, 2006). Em um estudo realizado por Andreae *et al.* (2002) no experimento LBA-EUSTACH (*European Studies on Trace Gases and Atmospheric Chemistry* com a contribuição de *Large-Scale Biosphere-Atmosphere Experiment in Amazonia*) em Rondônia e Manaus mostraram que o principal VOC quantificado foi o isopreno, enquanto os monoterpenos representaram cerca de 10% da fração orgânica. Entre os compostos oxigenados, predominaram a acetona, metilvinil-cetona e metacroleína. Ainda, segundo Yáñez-Serrano *et al.* (2015), os gases de isopreno e monoterpenos apresentaram maiores concentrações às 12h, sugerindo uma relação com a maior intensidade de radiação solar. Além disso, apresentaram uma clara variabilidade sazonal, com os picos de emissões durante a estação seca da região Amazônica.

Assim, os VOCs emitidos pela floresta sofrem processos fotoquímicos na atmosfera por reações com radicais hidroxilas (OH) e/ou moléculas de ozônio (O₃), conjuntamente com a incidência de radiação solar e contribuindo para a formação dos aerossóis orgânicos secundários (SOA) (ARTAXO *et al.*, 2013; MARTIN *et al.*, 2010b).

Os SOAs biogênicos encontrados na região Amazônica dominam a concentração de massa orgânica na faixa submicrométrica (CHEN *et al.*, 2009). Essas partículas têm maiores concentrações durante o dia em razão das emissões de VOCs e a incidência de radiação solar para a sua produção fotoquímica (GRAHAM *et al.*, 2003a, b; CHEN *et al.*, 2009). Por fim, os sais biogênicos também têm importante contribuição para a composição dos aerossóis na Amazônia. Devido às atividades biológicas de micro-organismos e aos processos fisiológicos das plantas, a floresta emite partículas inorgânicas que representam a maior parte do resto da massa (ANDREAE *et al.*, 2004; CHEN *et al.*, 2015; ARTAXO *et al.*, 2009).

Dentre os aerossóis inorgânicos analisados na Amazônia, o sulfato é o principal ânion predominante no período chuvoso (FUZZI *et al.*, 2007; CHEN *et al.*, 2009), o qual relaciona-se com a oxidação de gases emitidos por fontes biogênicas que contenham enxofre em sua composição, assim como também pela entrada de partículas fora da Bacia, por exemplo, pelo sulfato derivado do oceano marinho ou da combustão da África (CHEN *et al.*, 2009). Porém, no período seco, o sulfato é o composto inorgânico mais proeminente nos aerossóis que estão associados com as emissões de queima da biomassa (ARTAXO *et al.*, 2013).

Geralmente, os aerossóis de nitrato são encontrados em grandes concentrações na moda grossa na região, porém, o modo fino não pode ser negligenciado (GRAHAM *et al.*, 2003a). Uma possibilidade para formação dessas partículas são os gases emitidos pela floresta que contém nitrogênio. Segundo Chen *et al.* (2015), o nitrato submicrométrico obteve máximas concentrações durante a tarde no período úmido, correlacionando com as outras espécies analisadas.

Outros sais minerais encontrados com concentrações constantes na fração grossa ao longo do período úmido na Amazônia foram o potássio, silício cálcio, alumínio e ferro (ARTAXO e HANSSON, 1995; FUZZI *et al.*, 2007). O potássio está associado com o BC, sendo considerado como um marcador para produtos de combustão primária na faixa supermicrométrica. Entretanto, em um estudo realizado por Pöhlker (2012) observa-se que as emissões biogênicas também são responsáveis por partículas com quantidades variáveis de potássio na faixa do tamanho de acumulação, representando grãos de pólen, fragmentos de folhas e detritos de plantas. Enquanto ao silício, cálcio, alumínio e ferro são partículas associados à fonte de poeira terrestre suspensas pela ação dos ventos ou convecção provocada pelos incêndios.

1.4.1 Aerossóis antropogênicos na Amazônia

Nas últimas décadas, a região Amazônica vem sofrendo com os processos causados quase exclusivamente pelos humanos. Isso ocorre principalmente devido aos interesses socioeconômicos, tais como, a mudança no padrão do uso do solo para a agricultura e extração madeireira, a ascensão da urbanização com as emissões industriais e veiculares (ARTAXO *et al.*, 2005 e 2013). Estas atividades emitem altas concentrações de partículas para a atmosfera, e podem provocar problemas futuros para o clima regional e global, já que a atmosfera amazônica interage significativamente com oceanos e continentes que se encontram geograficamente próxima.

A composição química da atmosfera Amazônica é severamente impactada durante a estação seca na região devido à diminuição de precipitação na região, sendo o mesmo relevante no processo de remoção de poluidores atmosféricos. A fumaça resultante das queimadas é uma mistura de partículas de cinzas, fuligens e materiais orgânicos e sais inorgânicos (ANDREAE *et al.*, 2004).

De acordo com estudos anteriores realizados por Rissler *et al.* (2006) e Fuzzi *et al.* (2007) concordaram que, durante o período seco na Amazônia, ocorreram altas concentrações de partículas de modo fino produzidas pela queima da biomassa, onde são compostas

principalmente por material orgânico. Complementarmente, esses aerossóis são considerados quase hidrofóbicos (RISSLER *et al.*, 2006).

A vegetação é composta predominantemente de celulose, hemicelulose e lignina, e a sua combustão resulta em partículas orgânicas, tais como, *levoglucosano*, *manosano* e *galactosano*. O *levoglucosano* apresenta altas concentrações devido à celulose presente na madeira, sendo considerado um produto de pirólise da celulose e um marcador para partículas (GRAHAM *et al.*, 2002).

Outro componente bastante evidente durante o período seco é o *black carbon*, no qual é emitido de uma grande variedade de fontes, incluindo emissões veiculares, atividades industriais e queimadas de biomassa. Na Amazônia, as altas concentrações são observadas durante o período seco em áreas prístinas. Segundo Holanda (2015) as alterações na componente de absorção da profundidade ótica foram relacionadas às emissões urbanas da cidade de Manaus.

Em geral, os aerossóis antropogênicos podem atuar como CCNs para tamanhos maiores que 100 nm, e dependendo da sua magnitude de produção desses particulados, eles afetam significativamente o saldo de radiação, o ciclo hidrológico e a precipitação em escala regional e local. Em um estudo realizado por Costa e Pauliquevis (2009) descrevem que as propriedades microfísicas das nuvens são afetadas pelas altas concentrações de aerossóis antropogênicos emitidas para a atmosfera, inibindo a formação de precipitação na região.

Diante disso, é possível destacar que um estudo da composição dos aerossóis de moda fina deve ser realizado, assim como suas propriedades físicas para auxiliar na compreensão para estações diferentes, sendo possível observar as suas mudanças devido as alterações nas condições ambientais na Amazônia. Dessa forma, uma análise quantitativa dos dados observados das propriedades químicas do PM₁, assim como suas propriedades ópticas em locais urbanos e florestados na Amazônia Central é importante para a compreensão das diferenças em fontes naturais e antropogênicas da poluição atmosférica por partículas de aerossóis.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Analisar quantitativamente a composição química do material particulado fino (PM_{10}), inclusive sua componente orgânica, assim como as propriedades físicas das partículas de aerossóis em uma área com pouca influência antropogênica (T0a) e em uma área com impactos de emissões urbanas de Manaus (T2).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Adicionalmente, esta pesquisa tem como objetivos específicos para ambos os sítios:

- a) Avaliar as concentrações médias e a composição química do PM_{10} , focando na componente orgânica;
- b) Quantificar as propriedades físicas das partículas de aerossóis tais como distribuição de tamanho, coeficientes de espalhamento e absorção;
- c) Caracterizar a variabilidade temporal e sazonal das propriedades químicas e físicas das partículas de aerossóis;
- d) Analisar a variabilidade da eficiência de espalhamento e absorção em relação ao material particulado fino;
- e) Identificar e estudar os episódios ocorridos ao longo das séries temporais e sazonais.

3. METODOLOGIA

3.1 CARACTERIZAÇÃO E LOCALIZAÇÃO DAS ÁREAS DE ESTUDO

Esta investigação contou com dois locais de amostragens, antes e depois da pluma urbana da cidade de Manaus para analisar os processos e interações nuvem-aerossol-precipitação sobre a floresta tropical na região Amazônica. A figura 6 mostra a localização dos sítios experimentais analisados nesse estudo.

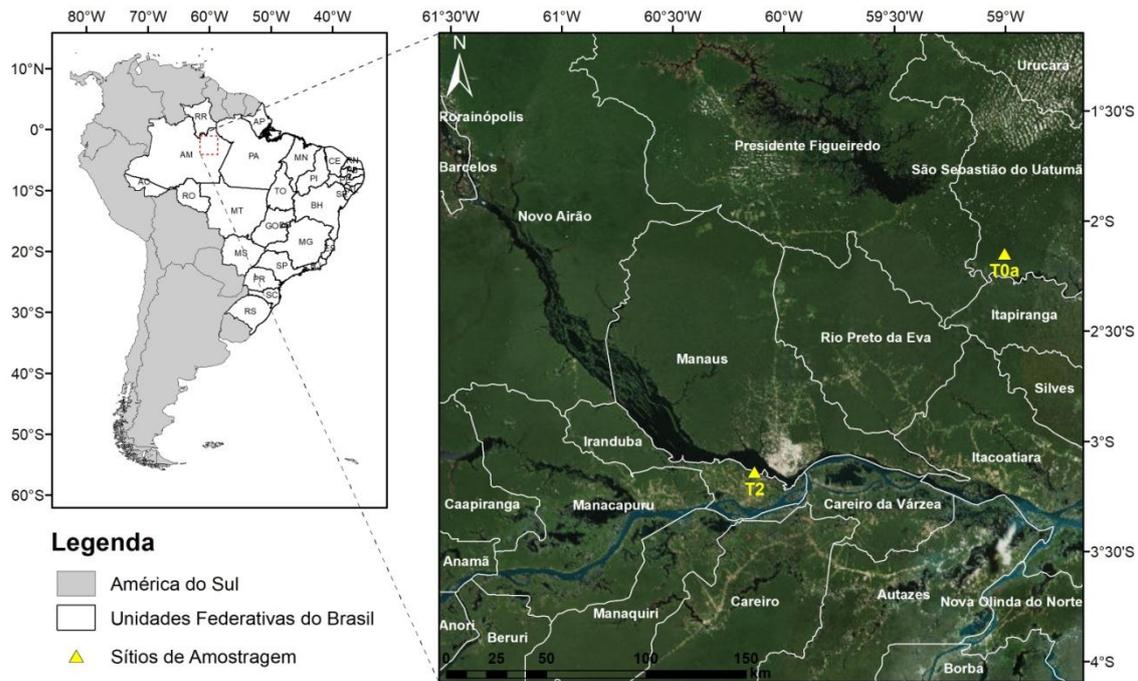


Figura 6: Ilustração da localização dos sítios de amostragem do experimento GoAmazon 2014/15 utilizados neste trabalho.

O sítio T0a corresponde a uma área de floresta remota sob condições limpas antes de Manaus, e outro em uma área na margem do Rio Negro após a pluma urbana (T2). A tabela 1 lista as suas respectivas coordenadas geográficas.

Tabela 1: Locais dos sítios de amostragem com as posições geográficas utilizadas para este estudo. Fonte: Adaptado de Martin *et al.* (2016).

SÍTIOS DE AMOSTRAGENS	NOMES DE REFERÊNCIAS	LOCALIZAÇÃO		DESCRIÇÃO DO SÍTIO
		Latitude	Longitude	
T0a	ATTO	-2.1466°	-59.0050°	Floresta 160 km vento acima de Manaus.
T2	Tiwa Hotel	-3.1392°	-60.1315°	Adjacente ao rio, localizado vento abaixo de Manaus.

O sítio T0a (conhecido como ATTO, do inglês *Amazon Tall Tower Observatory*) fica localizado na Reserva de Desenvolvimento Sustentável Uatumã (USDR) a 150 quilômetros a nordeste da cidade de Manaus observado na figura 6 (ANDREAE et al., 2015). É uma região com área preservada e de difícil acesso. Geralmente, as massas de ar predominantes que chegam nessa região são ventos de nordeste que atravessam pela floresta tropical intacta e, portanto, apresentam pouca ou nenhuma influência da pluma urbana da cidade de Manaus. Considera-se uma região sob condições *background* em razão da ausência das emissões antropogênicas, especialmente durante a estação chuvosa. O sítio T2 (Tiwa) está localizado no município de Iranduba (Figura 6). Ele está posicionado às margens do Rio Negro, a 8 quilômetros do centro de Manaus, onde abrange, em grande parte, o impacto causado pela pluma urbana advinda da cidade (CIRINO, 2015).

Quanto ao clima das áreas de estudo, a temperatura média anual está em torno de 26,7°C, isso é ocasionado pela grande quantidade de radiação solar que chega na superfície (MIRANDA, 2002; NOBRE *et al.* 2009). A distribuição da precipitação caracteriza duas estações distintas no ano: uma estação chuvosa que ocorre entre janeiro a maio, sendo os meses de março e abril com a maior quantidade de chuvas; e uma estação seca que ocorre entre junho a outubro, sendo o mês de agosto com menor quantidade de chuvas (SATYAMURTY *et al.*, 2010; TANAKA *et al.*, 2014).

Para analisar o impacto sazonal dos aerossóis na Amazônia, optou-se por escolher períodos de ambas as estações chuvosas e secas, onde o primeiro período compreendeu a estação chuvosa (01 de março de 2014 a 31 de maio de 2014) enquanto o segundo período ocorreu durante a estação seca (01 de agosto a 31 de outubro de 2014).

3.1.1 Caracterização climática na Amazônia Central

Durante a estação chuvosa, a irradiância solar é reduzida em razão da maior cobertura de nuvens e eventos de precipitação, contraposto à estação seca, que resulta em uma maior insolação provocando altas temperaturas. O sítio T0a correspondia às condições de *background* no período chuvoso, portanto, estava sob pouca influência antropogênica. Contudo, sofre influências significativas nessa estação do ano causada pelo transporte de aerossóis marinhos do Oceano Atlântico e da poeira saariana e da fumaça das queimadas da África Ocidental (ANDREAE *et al.*, 2012 e 2015). Isso é causado pela posição mais ao sul da Zona de Convergência Intertropical (ZCIT) durante a estação chuvosa que gera diferenças nas condições meteorológicas e algumas consequências na composição atmosférica para esta região de estudo desta investigação. Por outro lado, o sítio T2 representa as condições

predominantemente antropogênicas ocasionadas pelo transporte advectivo urbano da cidade de Manaus.

Em contraste, com a chegada da estação seca, a ZCIT fica mais deslocada para o Hemisfério Norte, e essas mudanças acarretam consequências importantes tanto para o clima quanto para a composição atmosférica na Amazônia Central (ANDREAE *et al.*, 2012). Um forte contraste está relacionado à diminuição na ocorrência de precipitação, favorecendo a acumulação de poluentes na atmosfera. Outro fator a ser considerado são as altas temperaturas em razão da menor cobertura de nuvens, portanto, a região fica mais favorável a maior irradiância solar. Por essas razões, observa-se uma prevalência de queimadas regionais e locais durante a estação seca. Há presença significativa da poluição por fumaças provenientes por queimadas de biomassa, que por se tratarem partículas da moda fina, podem ser transportadas por grandes distâncias longe da sua fonte. Logo, essas altas concentrações de aerossóis provenientes das queimadas afetam os dois sítios analisados.

Com relação à direção e velocidade dos ventos, Andreae *et al.* (2015) demonstrou que o sítio T0a apresenta uma predominância dos ventos alísios na direção nordeste-leste e, portanto, sem alterações significativas durante as estações ao longo do ano, conforme observado na figura 7. Há pequenas contribuições dos ventos de oeste e sul durante período noturno, entretanto com baixas frequências e velocidades quando comparado ao período diurno.

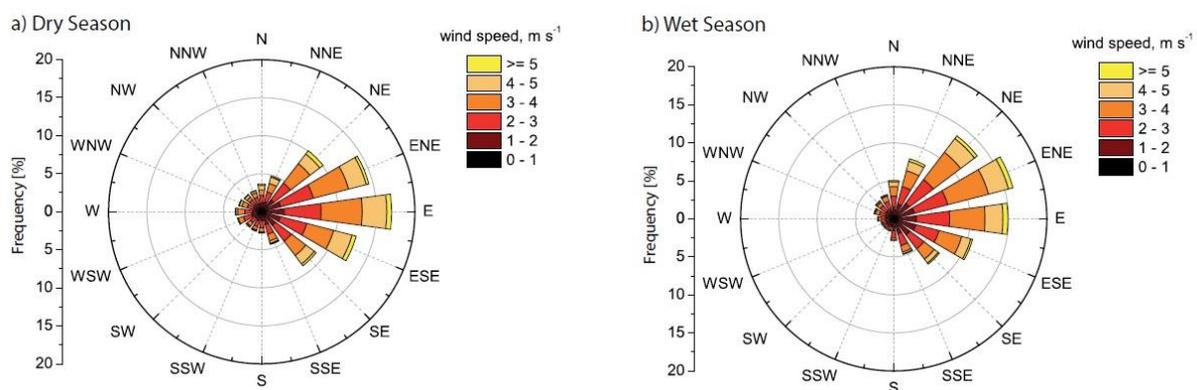


Figura 7: Rosas dos ventos do sítio T0a durante a estação chuvosa e seca. Fonte: Andreae *et al.*, 2015.

Enquanto no sítio T2, houve uma grande diferença nas direções dos ventos ao longo do dia. As rosas do vento no T2 apresentam uma predominância nos ventos na direção leste durante o período diurno em ambas as estações, acarretando uma contribuição na composição dos aerossóis advindos da cidade de Manaus. Em contraste, durante a noite, as influências dos sistemas da brisa de rio causavam uma inversão na direção dos ventos, sendo predominante na direção sul-sudoeste, conforme observado na figura 8. De acordo com Cirino *et al.*,

(submetidos), as olarias estão localizadas principalmente na direção sudoeste do T2, contribuindo, portanto, com as altas emissões de BCe para este.

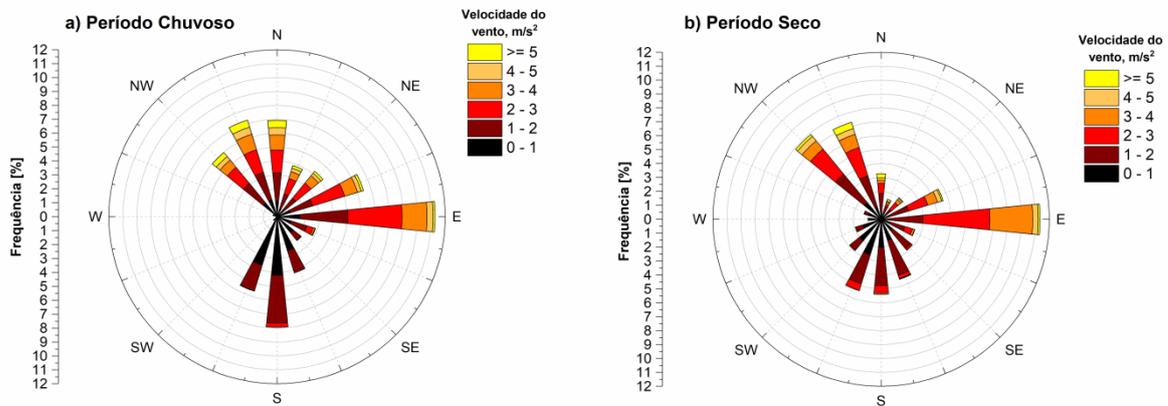


Figura 8: Rosas dos ventos do sítio T2 durante a estação chuvosa e seca.

3.2 MEDIDAS DAS PROPRIEDADES DOS AEROSSÓIS

Nesta seção será descrita a instrumentação utilizada neste trabalho para as medições das propriedades químicas e físicas das partículas de aerossóis durante o ano de 2014. Todos os dados foram corrigidos para as condições normais de temperatura e pressão (STP, do inglês *Standard Temperature and Pressure*), portanto, com valores de temperatura e pressão de 273,15 K (0°C) e 10^5 Pa, respectivamente. Ademais, os instrumentos *in situ* amostraram medidas de aerossóis com uma resolução temporal de 30 minutos.

3.2.1 Medidas das concentrações químicas com ACSM

A espectrometria de massa atômica é uma das ferramentas analíticas importantes para análises ambientais, biológicas e tecnológicas. O seu princípio básico é a separação e detecção da razão massa-carga (m/z) de íons, produzidos em fase gasosa por um determinado método de ionização (SKOOG et al., 2006).

Utilizou-se o instrumento Q-ACSM (*Quadrupole-Aerosol Chemical Speciation Monitor*) que é uma versão compacta do AMS (*Aerosol Mass Spectrometer*) projetado e desenvolvido pela empresa americana *Aerodyne Research, Inc.*, que caracteriza a massa e a concentração química em tempo real de partículas não-refratárias submicrométricas. O Q-ACSM detecta partículas de aerossóis na faixa de diâmetro aerodinâmico de vácuo de 75-650nm (NG et al., 2011), medindo a fração de acumulação dos aerossóis. Utilizado para analisar os aerossóis orgânicos e inorgânicos (sulfato, nitrato, cloreto e amônio) (NG et al., 2010 e 2011). É importante ressaltar que, segundo Chen et al. (2015), o ACMS não quantifica componentes refratários comuns, como o *black carbon*, poeira e sal marinho. Por ser uma

versão mais simples da série do AMS, o Q-ACSM possui apenas três bombas turbo moleculares que atuam como câmaras de alto vácuo (baixa pressão) utilizado para não haja interferência do meio externo dentro do equipamento (NG *et al.*, 2011).

A entrada das partículas submicrométricas ocorre através de um sistema de lentes aerodinâmicas eficientes, formando um feixe de partículas estreito com 100 μm de diâmetro, o qual é transmitido através de três câmaras de vácuo. A terceira e última câmara direciona as partículas não refratárias para um filamento quente de tungstênio onde são vaporizadas instantaneamente (a uma temperatura de $\sim 600^\circ\text{C}$) sob alto vácuo (NG *et al.* 2011). A figura 9 ilustra o esquema de funcionamento do Q-ACSM.

Após a vaporização, os compostos em fase gasosa são ionizados por impacto de elétrons (70eV), formando radicais catiônicos (SKOOG *et al.*, 2006) e os seus espectros são detectados e caracterizados quimicamente por um espectrômetro de massa de quadrupolo do tipo analisador de gás residual (RGA) (*Pfeiffer Vacuum Prisma Plus System*) (NG *et al.*, 2011). Segundo Skoog *et al.* (2006), os analisadores de massas quadrupolares são os mais populares, constituídos de quatro polos elétricos que serve para separar os íons formados no ionizador do espectrômetro de acordo com sua razão (m/z).

A câmara de detecção contém uma fonte efusiva de naftaleno na m/z 128 para a calibração simplificada da eficiência de ionização e monitoramento de rotina do desempenho do instrumento. A calibração em massa do sistema é realizada utilizando aerossóis de sulfato de amônio e nitrato de amônio, de acordo com o procedimento descrito por Ng *et al.* (2011).

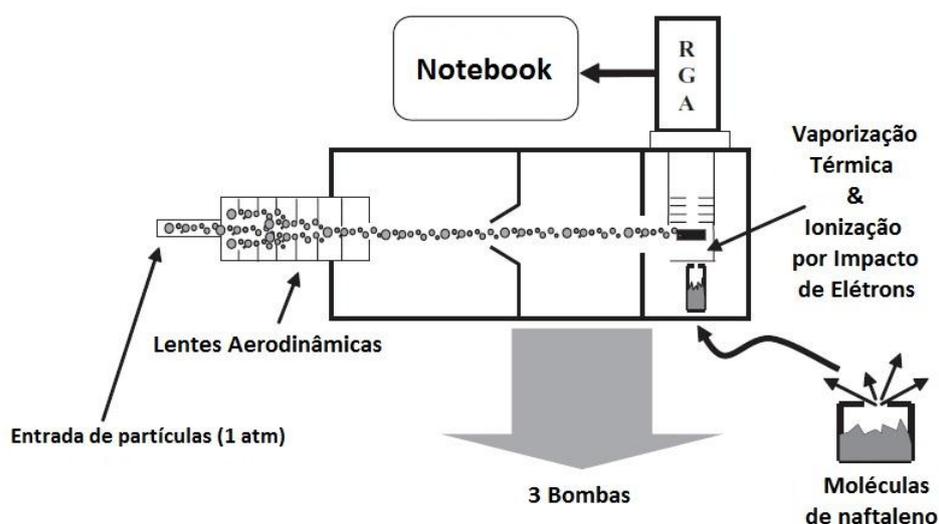


Figura 9: Esquema do funcionamento do espectrômetro de massa utilizado. O Q-ACSM consiste de uma entrada de amostragem de partículas com lentes aerodinâmicas, três câmaras de vácuo e um espectrômetro de massa de analisador de gás residual. Fonte: Adaptado de Ng *et al.*, 2011.

Alguns estudos (ARTAXO *et al.*, 2013; BRITO *et al.*, 2014; CIRINO, 2015; ANDREAE *et al.*, 2015; STERN, 2015) já foram realizados com esse tipo de instrumentação na Amazônia, os quais obtiveram resultados satisfatórios para as suas análises pretendidas.

3.2.2 Medidas do coeficiente de absorção e BCe com MAAP

Utilizou-se um fotômetro de absorção com múltiplos ângulos (MAAP – *Multi Angle Absorption Photometer, Thermo Scientific. Model 5012*) que estima em tempo real o coeficiente de absorção. Essa medição é determinada pela absorção de luz a um comprimento de onda de 637nm (AHLM, 2009). Esta medição é possível em razão do BC ser um produto de combustão incompleta, proveniente das fontes de poluição e que tem alta capacidade de absorção tanto de radiação termal como solar, tornando-se possível determinar sua concentração através desse instrumento (CIRINO, 2015). Porém, um aerossol absorvente não apenas absorve luz, mas também, numa extensão maior, espalha a luz (PETZOLD e SCHÖNLINNER, 2004). Por isso, o instrumento desconta os espalhamentos ópticos que ocorrem dentro do filtro e das interações entre as partículas para realizar a medição apenas da absorção.

A técnica consiste na entrada da amostra para o interior do instrumento que flui através de um tubo descendente e se deposita sobre o filtro de fibra de vidro. O filtro acumula uma amostra de aerossol que avança automaticamente antes de atingir a saturação. Além disso, dentro da câmara de detecção, uma fonte de luz visível é direcionada para a matriz depositada de aerossol e a matriz de filtro. A radiação que incide sobre a matriz de filtro é parcialmente transmitida para o hemisfério dianteiro e parcialmente refletida no hemisfério traseiro, no qual é medida por uma série de fotodetectores. Através da transferência radiativa, removem dos aerossóis os efeitos de dispersão que podem interferir com os métodos de absorção óptica. Portanto, a medição se baseia na combinação do método de reflexão em determinados ângulos de dispersão e na transmissão (PETZOLD e SCHÖNLINNER, 2004; *Instruction Manual*, 2009). A figura 10 mostra o esquema de funcionamento do instrumento.

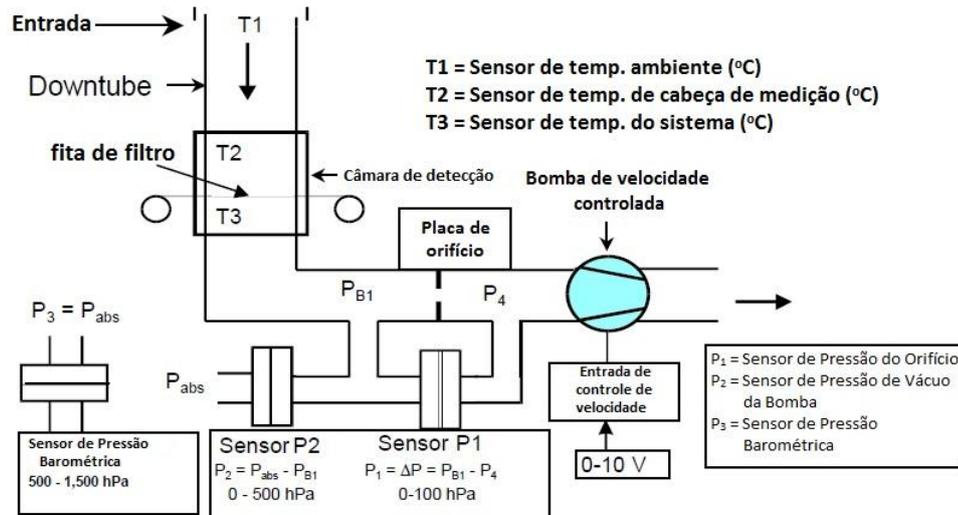


Figura 10: Esquema do funcionamento do fotômetro de absorção utilizado. O MAAP consiste de uma entrada de amostragem de partículas com um filtro de fibra, três sensores de pressão e uma câmara de detecção. Fonte: *Instruction Manual*, 2009.

Os coeficientes de absorção ópticos de partículas de aerossóis foram devidamente ajustados com o fator de atenuação e, foi aplicada uma correção de 5% aos dados para explicar o ajuste do comprimento de onda (ARTAXO *et al.*, 2013; RIZZO *et al.*, 2013). Esse coeficiente de absorção é determinado por cálculos de transferência radiativa (PETZOLD e SCHÖNLINER, 2004) os quais incluem correções nas medidas devido aos efeitos múltiplos ópticos do filtro. Portanto, utilizou-se a eficiência de absorção de mássico (MAC) de $6,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para converter os dados do coeficiente de absorção medidos pelo MAAP para encontrar a concentração de carbono negro equivalente (BCe) (ARTAXO *et al.*, 2013; ANDREAE *et al.*, 2015; CIRINO, 2015).

3.2.3 Medida do espalhamento óptico com Nefelômetro

Para a obtenção dos dados do espalhamento, utilizou-se o instrumento nefelômetro do modelo *Ecotech Aurora 3000* que mede o espalhamento óptico em três comprimentos de ondas simultaneamente (450, 525 e 635 nm).

Neste instrumento, as partículas de aerossóis atravessam a entrada (*inlet*) do instrumento para uma câmara volumétrica onde são iluminadas por uma fonte de luz de três comprimentos de onda na célula de medição. Esse método fará com que os aerossóis espalhem a luz. No interior dessa célula existem defletores posicionados em ângulos de 10 a 170° de forma que a luz dispersa chegue ao tubo fotomultiplicador. Este, por sua vez, emitirá sinais elétricos proporcionais à intensidade da luz incidente, portanto, o sinal produzido por este tubo é proporcional ao coeficiente de espalhamento da amostra (*ECOTECH Manual*,

2009). Além disso, para a redução de possíveis interferências, existem alguns mecanismos dentro do instrumento para quaisquer reflexos internos.

Os dados do nefelômetro foram corrigidos por Rizzo *et al.* (2013) para os erros de truncagem de acordo com Anderson e Ogren (1998). Esse fator de correção de truncagem é calculado por Mie, uma razão entre o coeficiente de espalhamento integral simulado (0-180°) e o sinal do nefelômetro simulado, considerando sua função de truncagem angular (7-170°) e função de iluminação. Foi aplicado o fator de correção constante de 0,982 às medições do coeficiente de espalhamento a 550m. Uma descrição detalhada sobre os procedimentos da correção dos erros de truncagem pode ser encontrada em Rizzo *et al.* (2013).

Entretanto, cabe ressaltar que as medidas do espalhamento utilizado neste trabalho couberam apenas para o sítio T0a. Os dados do T2 apresentaram erros categóricos e indefinidos, resultando em medidas subestimadas ao esperado neste sítio. Dessa forma, por não apresentar um resultado realístico ao caso concreto, não foram utilizadas as medidas para este sítio.

3.2.4 Medida da distribuição de tamanho com SMPS

Para as medidas da distribuição de tamanho das partículas submicrométricas foi utilizado o instrumento chamado SMPS (*Scanning Mobility Particle Sizer*, TSI) modelos 3081 e 3082. O instrumento utilizado nesse estudo realizava medições na faixa de 9,47 a 445 nm de diâmetro. O SMPS utiliza técnica de detecção de mobilidade elétrica (DMA) que seleciona as partículas em uma determinada faixa de tamanho, assim como a técnica de contagem de partículas de condensação (CPC) que calcula as partículas para determinada faixa de tamanho. A figura 11 mostra a estrutura interna do SMPS modelo 3081.

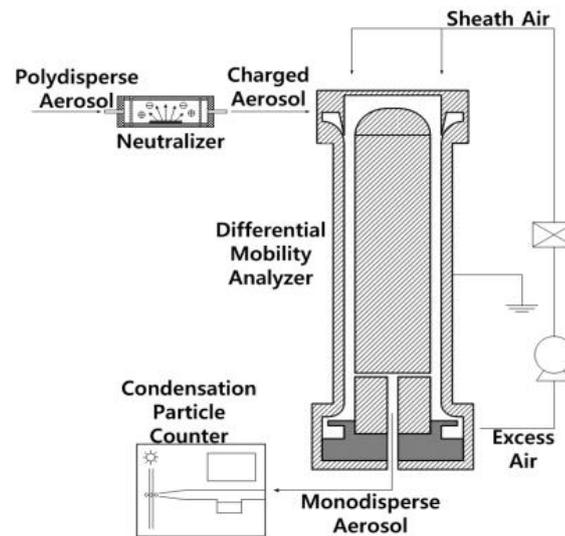


Figura 11: Mostra o esquema do instrumento SMPS. Fonte: KIM *et al.*, 2009.

Primeiramente, as partículas de aerossóis atravessam por um neutralizador de bipolar, formando-se então íons positivos e negativos. Então, essas partículas ficam com cargas positivas, negativas e neutras, e entram por um analisador de mobilidade diferencial (DMA – *Differential Mobility Analyzer*) onde são separadas de acordo com sua mobilidade elétrica. A partir daí, apenas as partículas entre uma faixa estreita de mobilidade elétrica passam por uma abertura próxima à saída do DMA. Após esse processo, as partículas classificadas entram em um Contador de Partículas de Condensação (CPC) que fornece uma medição da concentração e distribuição de tamanho das partículas (*MANUAL INSTRUCTION*, 2001).

3.2.5 Cálculo das propriedades extensivas do aerossol

As propriedades extensivas dos aerossóis são aquelas que dependem da quantidade de partículas de acordo com as suas propriedades extrínsecas (espalhamento e absorção). Para este estudo, foram utilizadas as eficiências de espalhamento (α_s) e absorção (α_a) por massa definidas conforme descreve a equação 1:

$$\alpha_s = \frac{\sigma_s}{PM_1} \text{ e } \alpha_a = \frac{\sigma_a}{PM_1} \text{ (m}^2\text{g}^{-1}\text{)} \quad \text{(Equação 1)}$$

onde σ_s é o coeficiente de espalhamento medido, o PM_1 é a concentração total de partículas (orgânicos, sulfato, nitrato, amônio, cloreto e BCe) e o σ_a é o coeficiente de absorção medido. Portanto, essa propriedade é definida como a razão entre as propriedades ópticas (espalhamento ou absorção) e a concentração de PM_1 .

Além disso, essas eficiências representam as condições médias dos aerossóis, em razão das variações atmosféricas ocorridas no período de amostragem. Portanto, as razões alteram-se de acordo com o processo, ao qual o aerossol está submetido, tais como a mistura de aerossóis e o envelhecimento que afetam a distribuição de tamanho e/ou a composição.

3.3 PROCEDIMENTO DE ANÁLISE DOS DADOS

Para as caracterizações físico-químicas dos aerossóis nos dois sítios foram utilizados os dados coletados dos instrumentos demonstrados nas seções anteriores ao longo do ano de 2014. A figura 12 mostra o fluxograma para este trabalho.

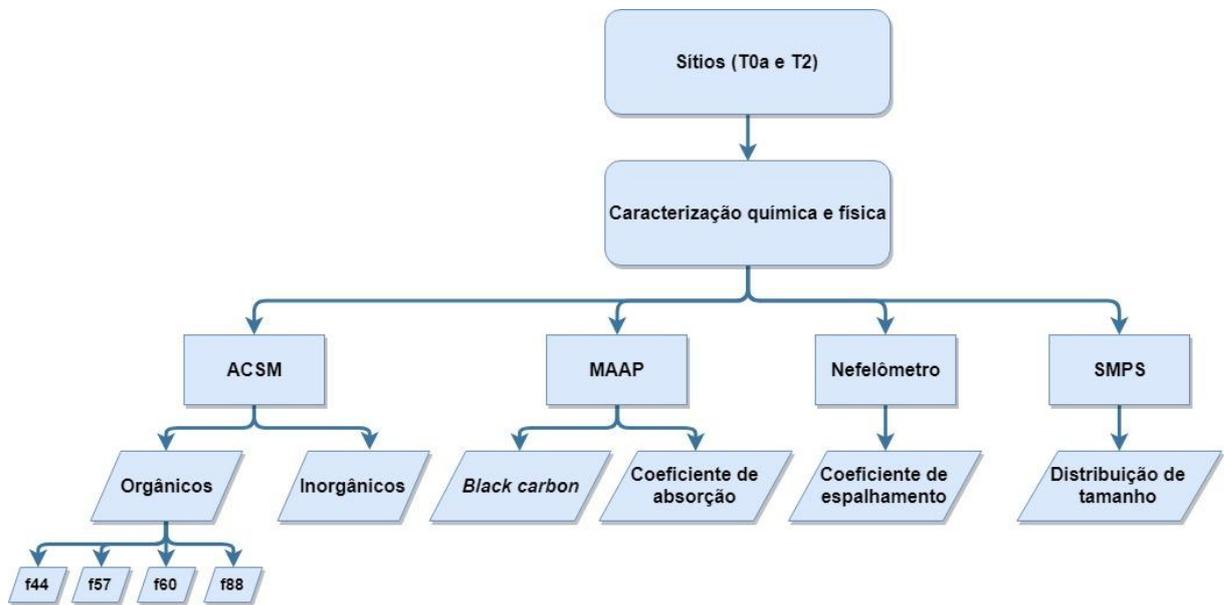


Figura 12: Fluxograma geral das análises dos dados.

Primeiramente, a composição química do PM_{10} foi confrontada com a literatura para a observância dos comportamentos médios e temporais. Dentre a concentração dos orgânicos, analisaram-se alguns traçadores explicados na seção 3.3.1. Os coeficientes de espalhamento e absorção foram analisados em razão da variabilidade temporal e sazonal. Por fim, as eficiências das propriedades ópticas pelas concentrações das massas demonstram de que forma os aerossóis comportam-se na Amazônia sob perspectivas diferentes.

3.3.1 Fragmentos Orgânicos

O ACSM faz medida dos aerossóis orgânicos primários e secundários não refratários. Devido ao processo de ionização por impacto de elétrons ocorrido no interior do espectrômetro de massa, as moléculas fragmentam, originando fragmentos com massas diferentes. Estes fragmentos são, portanto, uma importante ferramenta para distinguir os

aerossóis de fontes diversas, tais como os aerossóis primários. Neste trabalho, foram utilizados parâmetros do ACSM como marcadores das emissões específicas dos aerossóis, referenciados aqui como f_{xx} , conforme descreve a equação 2:

$$f_{xx} = \frac{\text{org } xx}{\text{Orgânicos}} \quad (\text{Equação 2})$$

onde orgânicos representa a concentração total dos orgânicos medidos, o org xx representa a soma de fragmentos orgânicos na m/z xx e f_{xx} representa, portanto, a fração deste fragmento. As frações utilizadas neste trabalho foram f57, f60, f82 e f44.

O f57 é constituído majoritariamente pelo os íons $C_4H_9^+$ e $C_3H_5O^+$, os quais estão associados às emissões primárias de tráfego veicular (HOA, do inglês *hydrocarbon-like organic aerosol*) e emissões culinárias (COA, do inglês *cooking organic aerosol*), respectivamente (ZHANG *et al.*, 2005). Tal fragmento também obteve contribuições em aerossóis provenientes das queimadas de biomassa (GE *et al.*, 2012). Ainda, para Carbone *et al.* (2014) este fragmento foi associado, para um ambiente urbano, às emissões primárias de tráfego veicular juntamente com a concentração de BCe. Apesar das diversas fontes relacionadas ao f57, observa-se a relação aos aerossóis primários provenientes da combustão, e é amplamente utilizada como marcador de emissões veiculares devido ao íon dominante ($C_4H_9^+$), principalmente em áreas urbanas (ZHANG *et al.*, 2005).

Com relação às emissões das queimadas, o valor de f60 é um importante marcador para as queimas de biomassas frescas e relativamente pouco processadas (BBOA, do inglês *biomass burning organic aerosol*). Geralmente, estão associadas à fragmentação de açúcares, como o levoglucosano, assim como outras componentes similares, tais como, manosano e galactosano, que surgem da pirólise da celulose (ALFARRA *et al.* 2007). O f60 está associado ao íon $C_2H_4O_2^+$ e apontado como um marcador mais apropriado para a determinação das emissões de queimadas frescas da biomassa. Em um estudo realizado por Crippa *et al.* (2013) os valores f60 foram atribuídas aos incêndios florestais e queimas de biomassa em Paris. Do mesmo modo para a região Amazônica, Brito *et al.* (2014) observaram valores de f60 maiores que 1,5% durante aos fortes impactos das queimas de biomassa em Rondônia.

O valor de f82 compreende como íon principal o fragmento $C_5H_6O^+$ ao qual se associamos aerossóis orgânicos secundários derivados do IEPOX (IEPOX-SOA) a partir do processamento fotoquímico das emissões de isopreno da floresta (Robinson *et al.* 2011). O isopreno (C_5H_8) é um composto orgânico volátil não-metano mais abundante emitido por florestas tropicais, e sua fotooxidação na atmosfera, sob baixas condições de óxidos de

nitrogênio (NO_x) resulta em um importante composto intermediário conhecido como IEPOX (isopreno epoxidols) (DE SÁ *et al.*, 2017; LIU *et al.*, 2016; HU *et al.*, 2015). Os mecanismos de formação dos aerossóis orgânicos secundários dependem dos radicais e gases disponíveis para as reações de oxidação em condições ambientais. No estudo realizado por Milic *et al.* (2017) na Austrália, observou uma forte correlação entre o OA derivado do isopreno com o f82, confirmando ser um traçador confiável do IEPOX-SOA. Além disso, segundo Chen *et al.* (2015) o IEPOX-SOA representou mais de 30% do total da massa de aerossóis orgânicos na floresta Amazônica. Entretanto, o envelhecimento dos aerossóis orgânicos pode diminuir os valores de f82 devido ao processo de oxidação e misturas com massas de ar mais envelhecidas (MILIC *et al.*, 2017).

Já o valor de f44 corresponde principalmente ao fragmento CO_2^+ , o qual está relacionado aos aerossóis orgânicos oxigenados (OOA, do inglês *oxygenated organic aerosol*) em razão do processamento (envelhecimento) atmosférico (ZHANG *et al.*, 2005; ALFARRA *et al.*, 2007; XU *et al.*, 2014). Segundo Milic *et al.* (2017) foi identificada uma amplitude diária no valor de f44 o qual coincide com a temperatura máxima e reflete a intensa fotoquímica na atmosfera. Além disso, observou que o aumento da razão $\Delta\text{O}_3/\Delta\text{CO}$ aumenta o valor de f44. Portanto, atribuiu que o maior enriquecimento de ozônio da atmosfera representa uma maior atividade fotoquímica (MILIC *et al.*, 2016 e 2017).

Os valores de f44 foram intercomparados aos espectrômetros de massas instalados nos sítios T0a e T2 para a normalização dos dados. O procedimento utilizado foi uma normalização com ácido malônico ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$), inserindo esse no instrumento para a sua determinação. O parâmetro f44 no sítio T0a apresentou valor fora do padrão observado aos demais sítios (Figura 13). Este foi normalizado com o fator de 0,7868 para a correção dos dados obtidos.

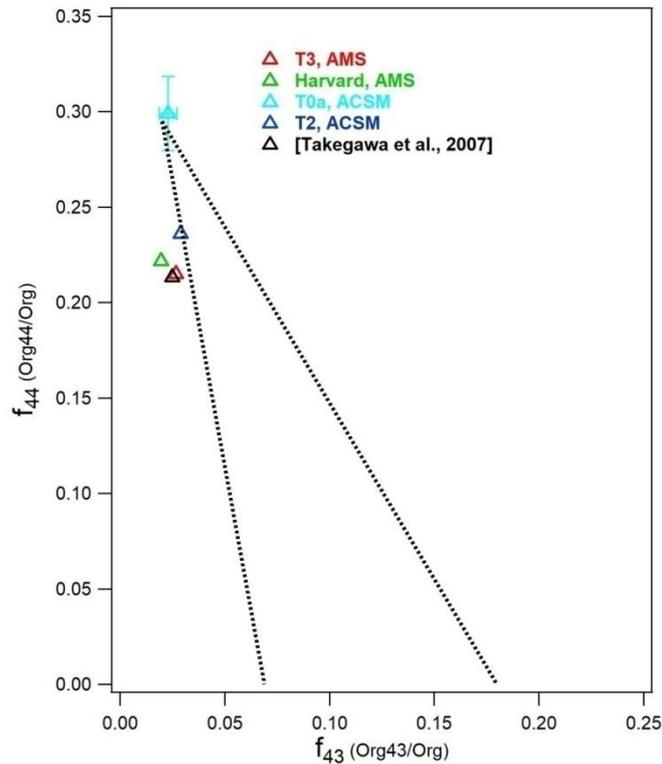


Figura 13: Intercomparação dos dados de f_{44} analisados pelo ACSM.

Dessa forma, o valor do f_{57} foi utilizado como marcador de emissões. Já o valor f_{44} foi utilizado para estimar o nível de processamento dos aerossóis orgânicos. O valor f_{60} para a assinatura das emissões das queimadas de biomassa devido a sua relação direta com espécies semelhantes à levoglucosano. Por fim, o f_{82} foi utilizado como parâmetro das emissões biogênicos provenientes derivados da oxidação do isopreno.

3.4 SIMULAÇÕES DAS TRAJETÓRIAS DAS MASSAS DE AR

Para a simulação das trajetórias das massas de ar foi utilizado o modelo HYSPLIT (*Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory*) que é um modelo computacional desenvolvido pela NOAA (*National Oceanic and Atmospheric Administration*) e comumente utilizado para simular trajetórias de parcelas de ar, dispersão e deposição de poluentes atmosféricos. O modelo pode ser executado diretamente na interface web através do sistema ARL READY (<https://www.ready.noaa.gov/HYSPLIT.php>), entretanto, existem algumas limitações para evitar saturação computacional do servidor. Há também a versão para computadores que está completa e sem restrições computacionais. Para esse estudo foi utilizado o modelo *online* com o cálculo das trajetórias das massas de ar para uma melhor observância dos episódios identificados na análise das séries temporais das propriedades químicas e físicas.

Para que o modelo faça o cálculo das trajetórias das massas de ar foi necessário inserir como entrada algumas informações. Para este trabalho, utilizaram-se os dados do *Global Data Assimilation System* (GDAS) na grade de 1 grau. Além disso, foram incluídas as informações, tais como, latitude, longitude, datas, horários, número de rodadas por hora, número de trajetórias e tipo de trajetórias (neste caso, optou-se por simulações do tipo “*backward*” que são calculadas com base no tempo passado). Após essas informações, o modelo gera um arquivo de saída com as posições finais de cada trajetória em diversos formatos. Neste estudo, o formato utilizado foi o KMZ, razão pelo qual pode ser aberto no *Google Earth*.

Ademais, foram utilizados os dados da ferramenta *Worldview* do Sistema de Informação de Dados do Sistema de Observação da Terra (EOSDIS, do inglês *Earth Observing System Data and Information System*) da NASA. Este tem a capacidade de fornecer imagens de satélite de resolução completa com o download dos dados subjacentes diretamente da interface da web (<https://worldview.earthdata.nasa.gov/>). Para esse estudo, foram utilizados os dados exclusivamente dos satélites Terra (MOD14) e Aqua (MYD14), bem como um satélite *Terra and Aqua* (MCD14), que tem uma resolução temporal diária e do sensor de 1km. Extraiu-se a informação do *overlay* MODIS *Fire and Thermal Anomalies* que mostra a detecção de incêndios ativos e anomalias térmicas, tais como vulcões e explosões de gás, e são representadas por pontos vermelhos nos Serviços de Pesquisa de Imagens Globais (GIBS). Como arquivo de saída, utilizou-se o formato KMZ que foi combinado com os dados do HYSPLIT no *Google Earth*.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Serão apresentados os principais resultados obtidos a partir das observações das propriedades químicas e físicas dos aerossóis coletados pelos instrumentos descritos acima nos dois sítios do experimento GoAmazon 2014/15. Nas seções seguintes serão discutidos os resultados quantitativos da concentração média das partículas por análise de espectrometria de massa e fotômetro de absorção, as variabilidades temporais e sazonais dos aerossóis e por fim, serão estudados em mais detalhes dos eventos de interesse observados nas análises.

4.1 VARIABILIDADE TEMPORAL E SAZONA DAS PROPRIEDADES QUÍMICAS DOS AEROSSÓIS DE MODA FINA (PM₁)

A figura 14 mostra as séries temporais das componentes do PM₁ medidas pelo ACSM (orgânicos, sulfato, nitrato e amônio) e pelo MAAP (*black carbon equivalente*) durante o período chuvoso. Na estação úmida, o sítio T0a representou as condições de *background*, isto é, uma região sob mínimas influências antropogênicas e, portanto, menos poluídas. Enquanto o T2 retratou as principais emissões antropogênicas da cidade de Manaus. Em média, as concentrações das partículas em ambos os sítios foram mais baixas neste período.

As concentrações das partículas de aerossóis no sítio T0a foram multiplicadas para uma melhor visualização do comportamento ao longo do período analisado na figura. Apresentaram uma menor variabilidade em razão das baixas concentrações do PM₁ quando comparado ao T2. Durante a estação chuvosa, em áreas remotas, a Amazônia é composta predominantemente por partículas biogênicas primárias que dominam a moda grossa (PAULIQUEVIS *et al.*, 2012).

Não obstante, o sítio T0a foi eventualmente impactado por episódios de concentrações de aerossóis relativamente altas, principalmente, com concentrações de BCe e sulfato, como observados em destaque na figura 14. Durante o episódio 1 foram registrados os valores máximos das concentrações de sulfato ($0,30 \mu.m^{-3}$) e de BCe ($0,81 \mu.m^{-3}$) ocorridos no dia 09 de março. No episódio 2, a concentração de BCe no mês de abril apresentou o valor máximo de $0,74 \mu.m^{-3}$ no dia 10 deste mês. Os estudos em casos serão discutidos na seção 4.3. Em vista disso, o início dessa investigação (01 de março a 15 de abril de 2014) foi influenciado pelas fumaças das queimadas de biomassa transportadas por longas distâncias, enquanto a segunda parte da análise (16 de abril de 2015 a 31 de maio) foi representativa das condições de *background*.

Com relação ao sítio T2, as concentrações das espécies dos aerossóis de moda fina apresentaram uma forte variabilidade. Isso é perceptivelmente observado na concentração de

BCe, o qual apresentou flutuações durante todo o período. As concentrações de orgânicos, sulfato, amônio e nitrato foram semelhantes, salvo durante os episódios 1 e 2 observados no T0a. As concentrações do PM_{10} no T2 foram mais elevadas do que no T0a. Essa diferença relaciona-se com a proximidade da cidade de Manaus (~8km de distância), sugerindo que as emissões urbanas chegam, em grande quantidade, ao T2. Tais resultados também foram observados por Cirino (2015).

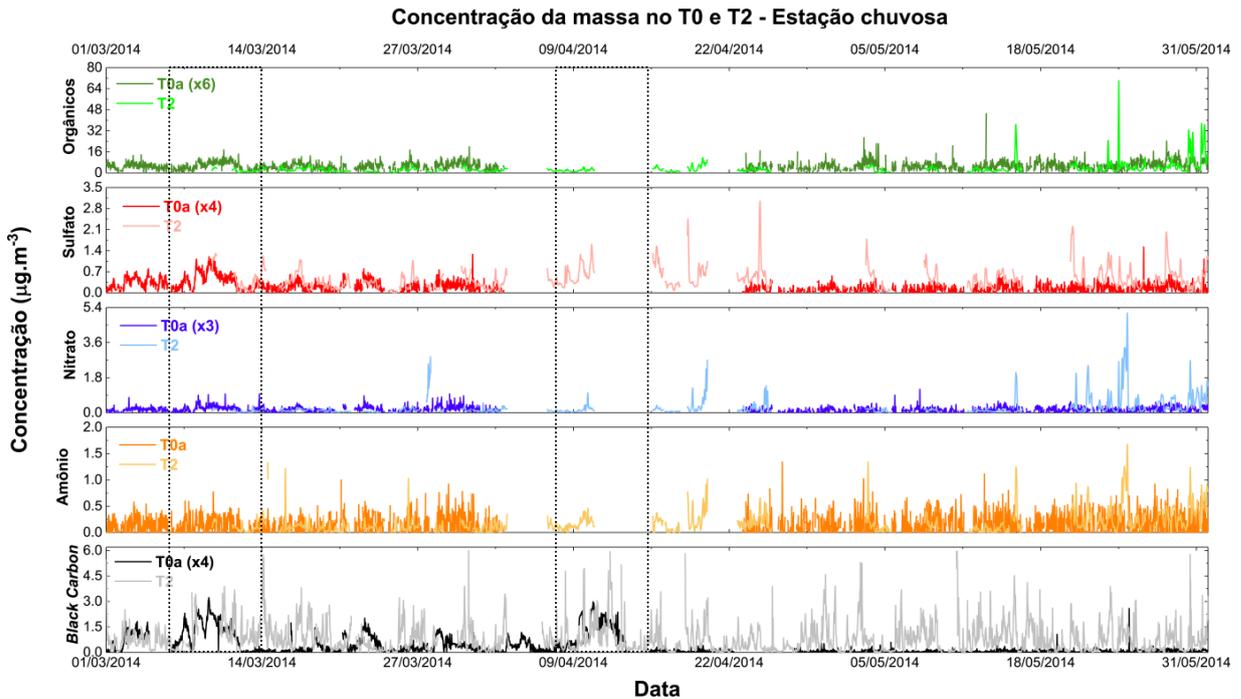


Figura 14: Variabilidade temporal das partículas de moda fina nos sítios T0a e T2 durante a estação chuvosa de 2014.

A estação seca é caracterizada por eventos de fortes impactos de queimadas da biomassa ao longo da Bacia Amazônica alterando as condições atmosféricas, tais como as emissões elevadas de monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NO_x) e número de concentrações de aerossóis (CN) (ANDREAE *et al.*, 2012). Nesse contexto, foi realizada uma análise das mudanças na composição química do PM_{10} ao longo do período selecionado que está ilustrada na figura 15.

Durante a maior parte do período na estação seca, o sítio T0a foi impactado pela poluição regional por queimadas de biomassa, e ocasionalmente sobreposta com episódios de queimadas muito intensas. A fim de investigar a estação seca mais detalhadamente, foi selecionado o terceiro episódio – destacado na figura 15. Este, por sua vez, apresentou elevadas concentrações de todas as espécies analisadas (orgânicos, sulfato, nitrato, amônio e BCe) em ambos os sítios.

Além disso, as concentrações do PM_{10} no T0a e no T2 apresentam uma maior similaridade com um enriquecimento significativo de cada espécie, embora o T2 tenha representado maiores concentrações do material particulado fino. Isto pode ser atribuído as fortes influências regionais das queimadas presentes nessa estação. Estas são transportadas por longas distâncias, e atingem áreas sob condições limpas, como o sítio T0a. Contudo o T2 é conjuntamente impactado também pela poluição local da cidade de Manaus e pelas olarias que atingem tão somente este, mas também se prolonga a localidades mais distantes, tal como a cidade de Manacapuru, como observado por de Sá *et al.* (2018).

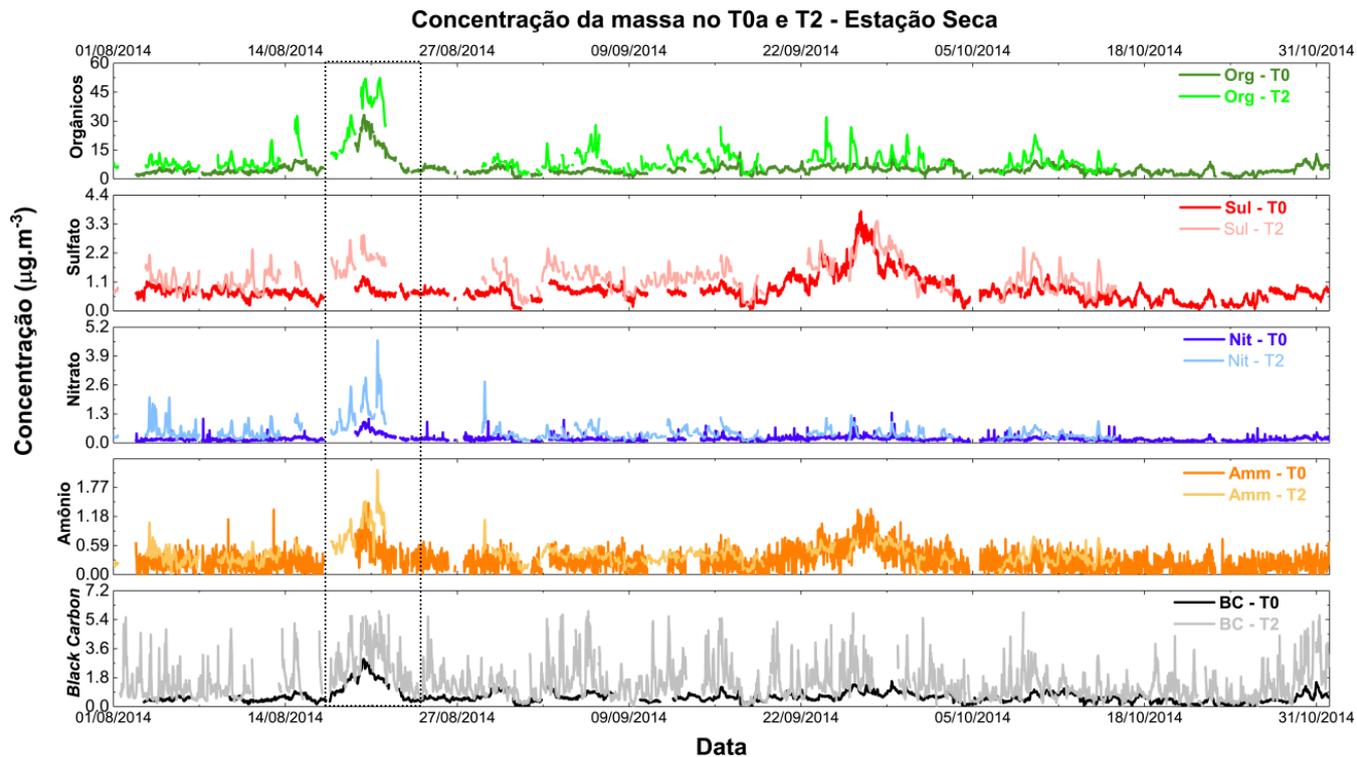


Figura 15: Variabilidade temporal das partículas de aerossóis nos sítios T0a e T2 durante a estação seca de 2014.

Portanto, é possível afirmar que as influências antropogênicas, como as queimadas de biomassa e a poluição urbana, podem alterar as propriedades químicas dos aerossóis de moda fina, e podem acarretar com consequências importantes nos impactos radiativos.

4.1.1 Composição Química dos Aerossóis de Moda Fina (PM_{10})

A fração média da massa dos aerossóis orgânicos e inorgânicos para cada sítio experimental está apresentada na figura 16. Para as análises posteriores, as contribuições dos aerossóis de cloreto foram desprezadas em função de suas baixas concentrações de massa (<1%). No sítio T0a, a concentração média (valor mínimo e máximo) da massa das partículas orgânicas foi de $0,89 \mu\text{g.m}^{-3}$, concordando adequadamente com o valor médio obtido por Chen *et al.* (2015) no sítio T0k na campanha AMAZE-08 ($0,76 \pm 0,23 \mu\text{g.m}^{-3}$). A

proximidade de ambos (os sítios T0a e T0k) permite afirmar que as massas de ar são comparáveis devido à origem similar (SATURNO *et al.*, 2017a). No entanto, a concentração da massa das partículas orgânicas no sítio T2 apresentou uma média de $3,21\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ($0,07 - 70,1\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), durante a estação chuvosa (Tabela 2), o qual é 3,6 maior que as medidas no sítio T0a. Essa diferença está associada à influência urbana de Manaus no sítio T2, ou seja, influência dos aerossóis orgânicos antropogênicos, tais como emissões veiculares e/ou industriais. O material orgânico contribuiu com 74 e 65% da concentração de massa nos sítios T0a e T2, respectivamente, sendo a espécie dominante na composição total do PM_{10} .

As composições relativas dos aerossóis inorgânicos (sulfato + nitrato + amônio) foram semelhantes entre si, com uma contribuição média de 18% da massa do PM_{10} , todavia, houve diferenças na composição química. Essas apresentaram médias das massas dos aerossóis inorgânicos para o sítio T0a de $0,12\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ($0,01 - 0,60\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), $0,05\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ($0,01 - 0,68\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) e $0,11\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ($0,01 - 1,56\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), respectivamente para sulfato, nitrato e amônio. Vale ressaltar que Chen *et al.* (2015) apontaram resultados semelhantes aos encontrados no presente estudo. Já o sítio T2 apresentou concentrações médias maiores para estas componentes inorgânicas, com $0,46\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ($0,0013 - 3,05\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) para sulfato, $0,26\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ($0,002 - 5,12\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) para nitrato e $0,17\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ($0,00016 - 1,67\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) para amônio. No total, as concentrações médias das massas de aerossóis inorgânicos no sítio T2 ($0,30\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) foram quatro vezes maiores às concentrações observadas no T0a ($0,07\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), razão similar ao observado pelo material orgânico.

As concentrações médias do *black carbon* para os sítios T0a e T2 foram de $0,09\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ($<0,1 - 0,81\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) e $0,78\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ($<0,1 - 6,00\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), respectivamente. Observa-se que o sítio T0a, foi muito pouco impactado pelo BC, o que confirma que sofre pouca influência antropogênica. O aumento da concentração de massa de BC do T0 ao T2 foi de 8,6 vezes, indicando o forte impacto de emissões provenientes de combustão (veículos a diesel e termelétricas) na região urbana de Manaus.

Em média, para a estação chuvosa, a concentração de massa absoluta do PM_{10} para o sítio T0a foi de $1,19\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Enquanto que as concentrações absolutas no sítio T2 foram, em média, quatro vezes maiores a concentração do PM_{10} que resultou $4,92\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Em uma análise da massa de cada espécie, é possível observar que houve um aumento em todas as concentrações médias do T0a para o T2. Esse aumento pode ser entendido como consequência dos efeitos das emissões de Manaus em razão da proximidade com a área metropolitana, estando sob influência da pluma urbana (CIRINO, 2015; de SÁ *et al.*, 2017).

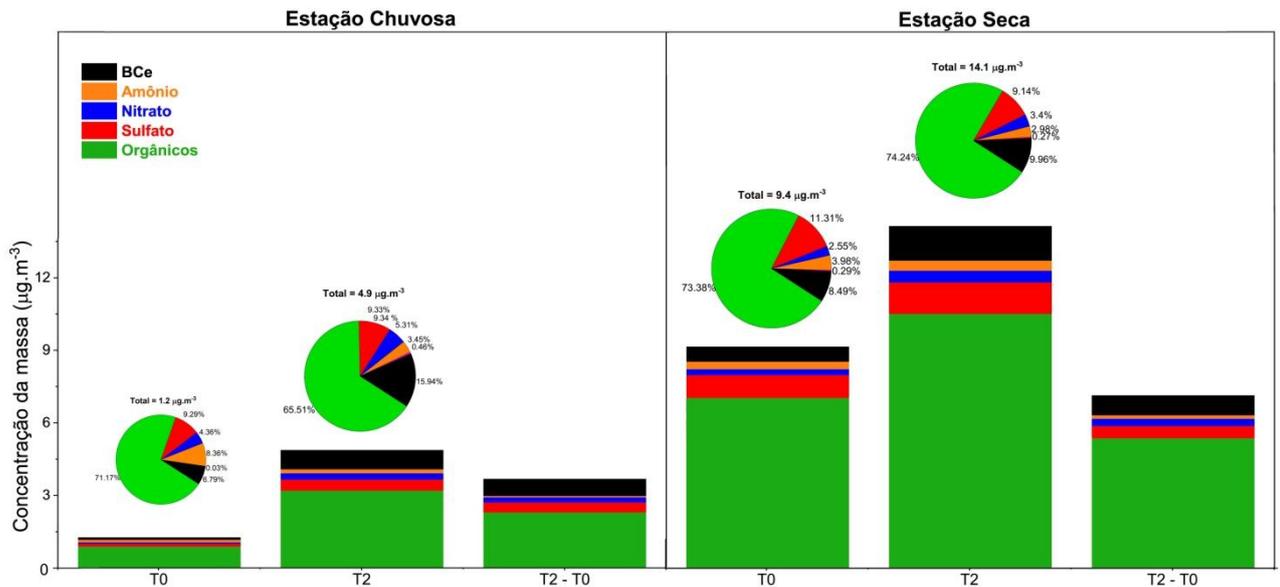


Figura 16: Concentrações médias de aerossóis dos sítios T0a e T2 nas estações chuvosa e seca.

Durante a estação seca, a concentração média da massa do PM_{10} para o T0a ($9,4 \pm 5,9 \mu\text{g.m}^{-3}$) é significativamente menor que a massa do PM_{10} para o T2 ($13,9 \pm 9,6 \mu\text{g.m}^{-3}$), com uma taxa de aumento de fator 1,47. Esses resultados indicam que altas cargas de partículas finas afetam as regiões de estudo, devido ao transporte de longa distância das queimadas regionais transportada por advecção, tão comum durante a estação seca na Amazônia. A maior concentração de PM_{10} na estação seca no sítio T0k também foi observada por Stern (2015) com o valor médio de $5,91 \mu\text{g.m}^{-3}$, relacionando-a com as influências das queimadas.

Com relação à concentração do PM_{10} no sítio T2, foi predominantemente maior, o que sugere que essas mudanças decorrem de fontes além das citadas anteriormente para o T0a. As possíveis grandes fontes causadoras deste forte impacto na região são: as emissões de queimadas regionais, as emissões dos fornos a carvão e fábricas de tijolos na região, as emissões das atividades industriais, veiculares e à produção de energia por termelétricas na cidade de Manaus. Na visão de Kuhn *et al.* (2010), as concentrações de CO e CN foram elevadas nas plumas urbanas de Manaus, estendendo-se até 10 km de distância da cidade, portanto, o sítio T2 foi severamente impactado com as emissões de Manaus. As maiores taxas de CN foram associadas às plumas com trajetórias percorridas às usinas de energia, enquanto as concentrações de CO estão relacionadas à frota dos veículos em Manaus. Os resultados também estão de acordo com Rafee (2015) no qual relata que a propagação da pluma proveniente das emissões das usinas termelétricas atinge centenas de quilômetros vento abaixo da cidade de Manaus, principalmente na direção sudoeste, apresentando elevadas

concentrações e com impactos atmosféricos significativos. Outro fator a considerar é o impacto relacionado à queima de combustíveis pela frota de veículos automotores em Manaus. A densidade de veículos e motocicletas vem aumentando ao longo dos anos, no qual detêm uma frota de aproximadamente 729 e 189 mil, respectivamente (AMAZONAS, 2018), representando cerca de 80% do total de veículos e 60% do total de motocicletas no estado do Amazonas. Também durante a estação seca, em média, os aerossóis orgânicos foram o maior constituinte do PM_{10} em ambos os sítios (73% para o T0a e 65% para o T2). Para o T0a, as partículas de aerossóis inorgânicos foram compostas de sulfato (11%), BC (8,4%), amônio (3,9%) e nitrato (2,5%), observados na Tabela 2. Estes resultados concordam com Chen *et al.* (2009), Stern (2013), Holanda (2015) e de Sá *et al.* (2018), mostrando que o sulfato é o principal componente inorgânico da moda fina de aerossóis. Já o BC foi o segundo principal composto dominante no sítio T2, com o valor médio de $1,41 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ($\pm 1,05$). A concentração da massa do BC permaneceu relativamente constante ao longo da estação seca, indicando um aporte de emissões de queimadas significativo ao longo de toda a estação seca.

Maiores concentrações de PM_{10} durante a estação seca foram observadas para ambos os sítios, sendo que a variabilidade entre estações, da estação chuvosa para a seca, foi maior para o sítio T0a (7,9 vezes) e menor para o sítio T2 (2,8 vezes). Esse padrão sazonal está associado às diferenças nas condições meteorológicas e as fontes de emissões características dos períodos chuvosas e secas.

A fração de massa do aerossol orgânico do PM_{10} foi significativamente maior no T2 durante a estação seca. Esse aumento na massa dos orgânicos no T2 pode estar relacionado às contribuições do PM secundário produzido em razão das concentrações elevadas de ozônio e radicais hidroxilas, assim como as emissões primárias, como veiculares e industriais, da região urbana de Manaus (DE SÁ *et al.*, 2017 e 2018). Desta forma, o f82 – indicador das emissões biogênicas – foi menor para o T2, isto é, os aerossóis orgânicos presentes nesta região apresentam uma menor contribuição biogênica do que no sítio T0a. Também o valor de f57 (marcador de tráfego veicular) foi elevado no T2, indicando contribuição de partículas primárias antropogênicas. É importante ressaltar que menores concentrações do PM_{10} na estação chuvosa ocorreram, devido à precipitação abundante, o que intensifica a deposição úmida, além das fontes de partículas menos ativas.

A variação sazonal dos aerossóis inorgânicos (sulfato + nitrato + amônio) também teve um aumento significativo da estação chuvosa para seca, aumentando 7,2 vezes para o T0a e 2,4 vezes para o T2. A concentração média de sulfato foi relativamente alta ($0,94 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ para o T0a e $1,29 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ para o T2) na estação seca, e isso está relacionado às emissões das

queimadas de biomassa, assim como o aumento gradual ocorrido no mês de setembro. Este fato foi associado ao episódio da pluma das atividades vulcânicas de Nyamuragira descrito no Saturno *et al.* (2017). Já as concentrações médias sazonais da concentração do BCe resultaram em um aumento para ambos sítios T0a e T2, respectivamente, de 6,6 e 1,8 vezes, respectivamente. Tais valores apontam para a contribuição de altas emissões primárias de diversas fontes antropogênicas locais ou distantes.

As colunas do T0a – T2 representam como as condições urbanas influenciam nas condições de *background*. Tanto na estação chuvosa quanto a seca, existem claras evidências que as emissões antropogênicas da cidade de Manaus impactam as condições limpas, em razão do aumento das concentrações químicas, principalmente dos aerossóis orgânicos, sulfato e BC. Isso demonstra que os aerossóis se originam de emissões naturais, mas ocorre em maior quantidade pelas emissões de combustíveis fósseis, como as emissões industriais e veiculares.

Tabela 2: Concentrações e valores médios das partículas dos aerossóis em ambos os sítios.

Período	ESTAÇÃO CHUVOSA			ESTAÇÃO SECA		
	01 Mar 2014 – 31 Mai 2014			01 Ago 2014 – 31 Out 2014		
	T0a	T2	T2 – T0a	T0a	T2	T2 – T0a
Orgânicos ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	$0,89 \pm 0,52$	$3,21 \pm 4,47$	2,32	$7,04 \pm 5,05$	$10,52 \pm 8,12$	3,48
Sulfato ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	$0,12 \pm 0,12$	$0,46 \pm 0,35$	0,34	$0,94 \pm 0,56$	$1,29 \pm 0,54$	0,35
Nitrato ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	$0,05 \pm 0,05$	$0,26 \pm 0,45$	0,21	$0,24 \pm 0,17$	$0,48 \pm 0,41$	0,24
Amônio ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	$0,11 \pm 0,24$	$0,17 \pm 0,21$	0,06	$0,32 \pm 0,27$	$0,42 \pm 0,22$	0,10
BC ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	$0,09 \pm 0,14$	$0,78 \pm 0,83$	0,69	$0,60 \pm 0,39$	$1,41 \pm 1,05$	0,81
PM ₁ ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	$1,20 \pm 0,65$	$4,92 \pm 5,30$	3,72	$9,45 \pm 5,99$	$13,98 \pm 9,64$	4,53

4.1.2 Caracterização dos componentes orgânicos

Os aerossóis orgânicos medidos pelo ACSM englobam aerossóis que foram processados na atmosfera por diferentes períodos de tempo. Uma análise dos fragmentos fora

necessária para distinguir os aerossóis orgânicos primários e secundários com a melhor compreensão das fontes e seus processamentos na atmosfera. Para este estudo foram utilizados os fragmentos f44 (íons CO_2^+), o f82 (íons $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}^+$), o f60 (íons $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2^+$) e f57 (íons C_4H_9^+), como marcadores das classes de aerossóis de OOA, IEPOX-SOA, BBOA e HOA, respectivamente. As médias dos fragmentos orgânicos analisados estão apresentadas na figura 17.

Durante a estação chuvosa, o valor f82 apresentou maior valor médio no sítio T0a (0,78%) quando comparado ao sítio T2 (0,44%), ou seja, aproximadamente 77% maior (Tabela 3). Esse padrão foi também observado durante a estação seca, isto é, o f82 foi maior para o T0a, contudo, com menor contribuição em relação à estação chuvosa (0,71%). Além disto, em ambos os sítios, o valor de f82 foi maior durante a estação chuvosa. Estes resultados podem ser explicados principalmente devido à formação dos aerossóis orgânicos secundários a partir da oxidação do isopreno (IEPOX-SOA). Portanto, faz sentido que o sítio T0a apresente maiores valores de f82, uma vez que este se encontra sob maior influência de aerossóis biogênicos que o T2. A variabilidade de f82 pode estar relacionada aos seguintes parâmetros: (i) quantidade de irradiância solar e (ii) concentrações de gases antropogênicos (tais como NO_x) (DE SÁ, *et al.* 2018).

Durante a estação chuvosa, o sítio T0a apresenta elevadas taxas de isopreno provenientes da floresta, principalmente no período da tarde em razão das quantidades de irradiância solar, ao longo do ano. Porém, essas taxas de isopreno podem alterar-se em relação às emissões antropogênicas que aumentam durante o período seco. Essa variabilidade relaciona-se aos padrões oxidativos provocada pela maior irradiância solar (YÁÑEZ-SERRANO *et al.*, 2015).

Os óxidos de nitrogênio são emitidos para atmosfera por fontes antropogênicas, tais como combustão de combustíveis fósseis, queimadas de biomassa, fornos e indústrias químicas (SEINFELD AND PANDIS, 2006). As elevadas quantidades de NO_x causam uma inibição na produção do IEPOX-SOA (PAULOT *et al.*, 2009, DE SÁ *et al.*, 2017). Estudos realizados por Yáñez-Serrano *et al.* (2015) e Liu *et al.* (2016) para a Amazônia observaram que o ciclo oxidativo é altamente sensível às mudanças para condições poluídas, principalmente com o aumento das emissões de NO_x . Portanto, as regiões distantes de áreas urbanas tendem a ter baixas concentrações de NO_x em razão da pouca interferência humana.

A baixa contribuição do f82 do sítio T2 está de acordo com a sua localização, uma vez que as emissões urbanas frescas da cidade de Manaus emitem altas concentrações de NO_x . Estes resultados concordam com o estudo realizado durante a estação chuvosa por de Sá *et al.*

(2017) para o sítio T3, afirmando que as concentrações de orgânicos derivadas do IEPOX foram menores sob condições poluídas quando comparado as condições de *background*. As massas de ar transportadas de Manaus são enriquecidas por NO_x em razão das atividades urbanas e industriais. Portanto, os rendimentos do IEPOX-SOA têm mostrado diminuir à medida que o nível de NO_x aumenta.

As razões de mistura do isopreno foram menores comparados à atmosfera de florestas remotas, em razão da emissão reduzida do isopreno pela área urbana (KUHNS *et al.*, 2010). Portanto, a química da troposfera poluída é mais complexa devido à presença de VOCs diferentes das regiões menos poluídas, e as emissões antropogênicas perturbam a química atmosférica. Isto porque, essas emissões apresentam altas concentrações de VOCs aromáticos, tais como tolueno e benzeno. Segundo Cirino (2015) a concentração de tolueno na estação chuvosa e na seca foi de 0,8 ppbv e 0,2 ppbv, respectivamente. Essa diminuição na seca pode estar relacionada à presença de aerossóis mais envelhecidos devido à rápida oxidação dos VOCs.

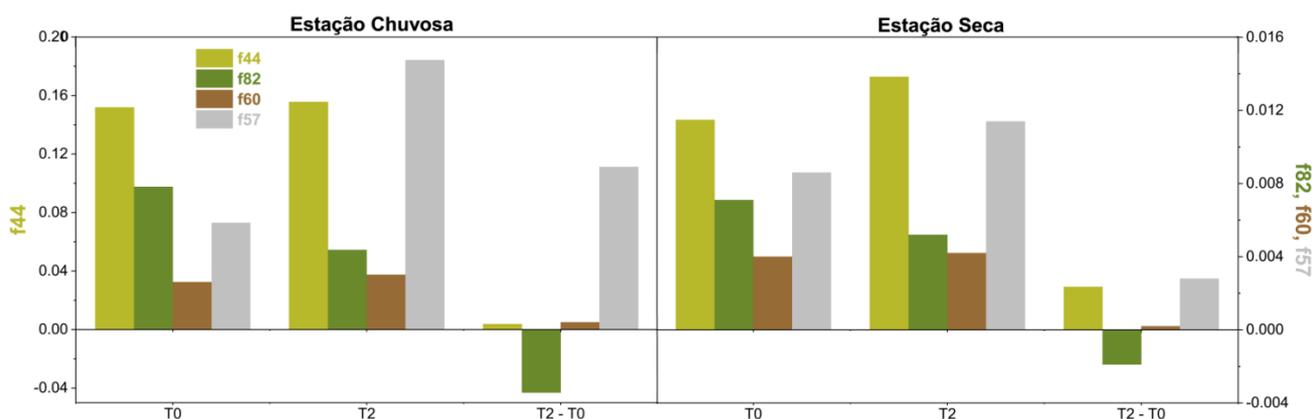


Figura 17: Concentrações médias dos fragmentos orgânicos dos sítios T0a e T2 nas estações chuvosa e seca.

Entretanto, as concentrações dos marcadores das moléculas orgânicas podem decair na atmosfera devido ao processamento atmosférico, por exemplo, via oxidação. Para uma estimativa de processamento, o f44 foi utilizado como o traçador de aerossóis orgânicos oxigenados (ZHANG *et al.*, 2005). Na estação chuvosa, o f44 apresentou valores médios de 15,2% (O:C ~ 0,73) no T0a e 15,6% (O:C ~ 0,66) no T2. Logo, pode-se afirmar que os aerossóis orgânicos são muito parecidos em termos de processamento em ambos os sítios.

Para uma compreensão mais detalhada, foi utilizado o *triangle plot* sugerido por Ng *et al.* (2010) como um estudo do nível de oxidação dos aerossóis orgânicos secundários através dos parâmetros f44 e f43 (Figura 18). Estes parâmetros são utilizados para estimar o grau de oxidação dos aerossóis. A alta razão entre o f44/f43 indica a presença dos aerossóis de baixa

volatilidade (LV-OOA), enquanto a baixa razão sugere a contribuição dos aerossóis semivoláteis (SV-OOA).

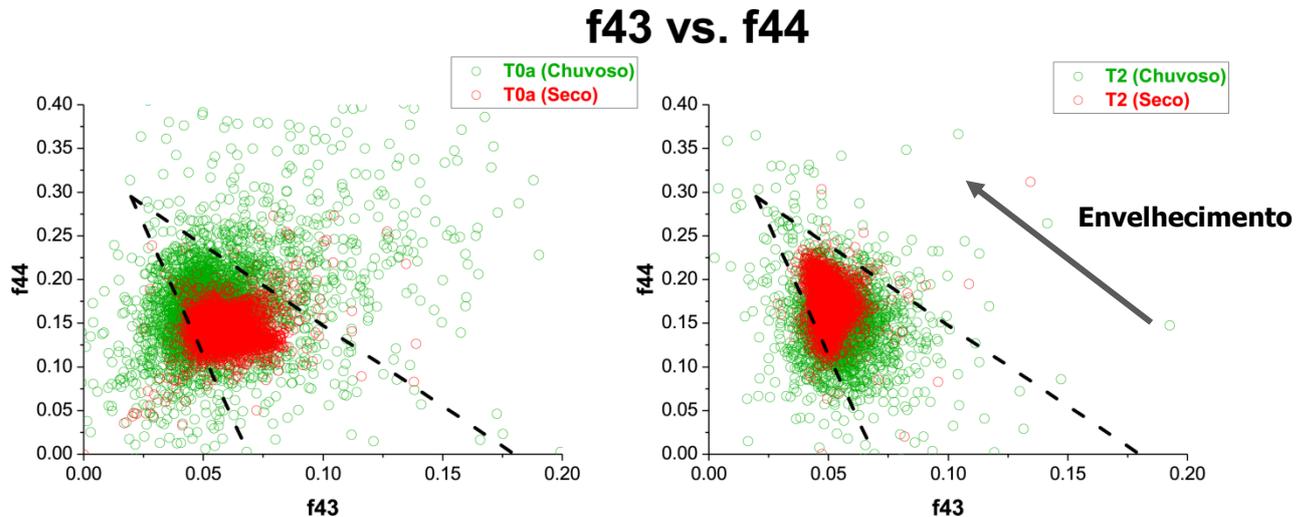


Figura 18: Nível de oxidação pelo método do *triangle plot* para a estação chuvosa e seca de 2014.

Durante a estação seca, os valores médios encontrados foram 14,4% (O:C ~ 0,63) para o T0a e 17,3% (O:C ~ 0,74) para o T2. Observa-se que houve um aumento no valor de f44 no T2, sugerindo que os aerossóis tenham sido processados via oxidação na atmosfera entre os dois sítios. O processo de oxidação dos aerossóis relaciona-se aos principais oxidantes da atmosfera, tais como o ozônio (O_3) e radicais hidroxilas (OH^*). Além disso, a formação de OOA's é influenciada pelas altas temperaturas, caracterizando uma intensa atividade fotoquímica (ADLER *et al.*, 2011). Em geral, o sítio T2 apresenta maiores razões de f44/f43 possivelmente devido à presença de aerossóis de baixa volatilidade, enquanto no T0a existe uma contribuição maior de aerossóis com caráter semivolátil.

O sítio T0a apresentou uma pequena diferença (~5%) nos valores de f44, no qual a estação chuvosa foi levemente maior. Portanto, os aerossóis orgânicos secundários presentes nessa região tiveram comportamentos semelhantes, ou seja, com um nível de oxidação equivalente. Além disso, segundo Zhang *et al.* (2007) as concentrações médias dos OOA's em áreas remotas são, geralmente na mesma ordem e, portanto, com uma importância pequena quando comparado as áreas urbanas devido a diluição. Logo, as mudanças significativas nos valores de f44 são frequentemente observadas em locais urbanos em razão das emissões de aerossóis primários com uma efetiva diluição devido ao forte processamento fotoquímico.

Por essa razão, o comportamento do f44 no T2 foi divergente ao observado no sítio T0a, com um maior valor apresentado na estação seca. Geralmente, as áreas urbanas são responsáveis pela emissão de gases precursores de O_3 , tais como COVs e NO_x , emitidos principalmente por veículos e usinas termelétricas (SEINFELD e PANDIS, 2006; KUHN *et*

al., 2010). A estação seca é caracterizada por altas emissões de O₃ que auxiliam no processamento atmosférico dos aerossóis, os quais são transportados por longas distâncias. Os aerossóis orgânicos oxigenados são fortemente correlacionados ao ozônio, e a fração de OOA aumenta a favor do vento à medida que a pluma envelhece (SHILLING *et al.* 2018). As maiores taxas de oxidação apresentadas neste trabalho concordaram com os resultados apresentados por Shilling *et al.* (2018), que observaram o envelhecimento dos aerossóis durante a estação seca em razão das influências de emissões antropogênicas da cidade de Manaus. Com relação à volatilidade dos aerossóis orgânicos, observou-se que o T0a apresentou um caráter mais volátil na estação chuvosa, enquanto o T2 demonstrou este na estação seca.

Os valores da razão de f43:f44 foram relacionadas aos estudos de Chen *et al.* (2009) no estudo AMAZE-08 para o sítio T0a, enquanto de Sá *et al.* (2018) no projeto GoAmazon para o sítio T2, onde ambos foram na estação chuvosa. Enquanto para a estação seca, os dados do projeto ACRIDICON-CHUVA realizado por Schulz *et al.* (2018) foram relacionados com o sítio T2.

Os valores observados por Chen *et al.* (2009) na campanha AMAZE-08 foram menos oxidados e, portanto, diferem dos valores encontrados para o T0a. Em comparação, os dados de Sá *et al.* (2018) foram semelhantes aos valores observados neste estudo para o T2, demonstrando a capacidade oxidativa da atmosfera Amazônica. Já para a estação seca, os valores médios do projeto ACRIDICON-CHUVA foram semelhantes aos valores encontrados para o T2, demonstrando que os aerossóis orgânicos apresentaram comportamentos bastante oxidativos, principalmente ao observado em Manaus por Schulz *et al.* (2018).

A queima da biomassa é uma importante fonte global de aerossóis atmosféricos com fortes impactos nos efeitos diretos e indiretos, principalmente nas propriedades das nuvens. Na estação chuvosa, os valores de f60 foram muito similares em ambos os sítios (0,26% no T0a e 0,30% no T2). Conforme Aiken *et al.* (2009), o valor abaixo de 0,3% de f60 é sugerido como valor *background* proveniente da fragmentação de diferentes compostos oxigenados dos aerossóis atmosféricos, não sendo necessariamente provenientes do levoglucosano. Durante o período seco, os parâmetros de f60 foram de 0,40% para o T0a e 0,42% para o T2, portanto, apresentou valores maiores para ambos os sítios quando comparado à estação chuvosa (Tabela 3). Inclusive, foi possível observar episódios nos valores de f60 com poucas horas de duração o qual atingiu valores de 1,5% para o T0a na estação seca (CHIARI *et al.*, 2017). Logo, pode-se afirmar que as queimadas de biomassa afetam os sítios de forma significativa neste período. Vale ressaltar que o processamento atmosférico leva uma diminuição do f60 à

medida que a pluma oxida e, isto ocorre porque a transformação dos açúcares provenientes das queimadas de biomassa (levoglucosano, manosano e galactosano) reduz a quantidade dos mesmos na atmosfera. Com isto, o valor de f60 nos aerossóis diminui ao longo do tempo.

O f57 representa um fragmento típico de compostos hidrocarbonetos saturados (íon $C_4H_9^+$) relacionados às emissões primárias veiculares (ZHANG *et al.*, 2005) ou cadeias alquílicas longas (íon $C_3H_5O^+$) com pequena contribuição de compostos orgânicos oxidados (MOHR *et al.*, 2012). Os valores médios encontrados para o T0a e T2, na estação chuvosa, foram 0,58% e 1,47%, enquanto os valores de f57 no período seco foram de 0,86% e 1,14%, respectivamente (Tabela 3). Os valores de f57 foram mais altos para o T2 em razão das emissões de POA associado às emissões urbanas, atribuídas principalmente às emissões primárias de tráfegos veiculares.

Enquanto para ambientes florestados, como o T0a, esta é a primeira estimativa desse fragmento para região estudada. O valor de f57 foi maior durante a estação seca, porém, apresentou valores inferiores ao observados no T2. Além disso, em ambas as estações, o f57 não apresentou correlação com os marcadores de tráfego, como o BC. Portanto, demonstrando que, para ambientes em áreas florestadas, os f57 podem ser provenientes da fragmentação dos compostos de hidrocarbonetos simples (íon $C_4O_9^+$), assim como oxigenados ($C_3H_5O^+$), não necessariamente provenientes das emissões de tráfegos veiculares.

Tabela 3: Concentrações e valores médios dos fragmentos orgânicos em ambos os sítios.

Período	ESTAÇÃO CHUVOSA			ESTAÇÃO SECA		
	01 Mar 2014 – 31 Mai 2014			01 Ago 2014 – 31 Out 2014		
	T0a	T2	T2 – T0a	T0a	T2	T2 – T0a
f82	0,781%	0,436%	-0,345%	0,71%	0,52%	-0,19%
f44	15,19%	15,56%	0,37%	14,38%	17,30%	2,92%
f60	0,26%	0,30%	0,04%	0,40%	0,42%	0,02%
f57	0,584%	1,474%	0,89%	0,86%	1,14%	0,28%

De forma geral, observa-se que a poluição presente na atmosfera Amazônica é um problema causado pelas emissões locais e regionais que afetam a composição química atmosférica. Na estação chuvosa, o sítio T0a esteve sob a exposição das emissões biogênicas derivadas da fotooxidação do isopreno emitido pela floresta, isto porque este sítio não sofre com influências urbanas significativas. Esse sítio também recebeu pequenas contribuições locais com emissões de combustão, tais como das queimadas de biomassa em razão dos

baixos valores de f60 e f57. Além disso, os aerossóis apresentaram nível de oxidação semelhante nas diferentes estações, seca e chuvosa.

O sítio T2 teve pequenas contribuições biogênicas em razão às altas contribuições dos poluentes atmosféricos originadas, principalmente, das usinas termelétricas, que suprimem a formação de IEPOX-SOA. Além disto, os elevados valores de f57, em ambas as estações, indicam que este sítio é fortemente impactado pelas emissões veiculares.

No período seco, os sítios foram impactados de forma diferente ao observado no período chuvoso. O sítio T0a apresentou uma redução das emissões biogênicas (f82), possivelmente suprimidas pelas queimadas. Contudo, os valores de f60 sugerem que esse sítio é severamente impactado por emissões antropogênicas decorrentes das queimadas de biomassa. As diferentes proporções nas intensidades entre as estações podem ser relacionadas às condições meteorológicas, tais como mudanças na irradiância solar e/ou precipitação.

4.2 VARIABILIDADE TEMPORAL E SAZONAL DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DOS AEROSSÓIS

4.2.1 Coeficientes de Absorção e Espalhamento

A compreensão dos coeficientes de espalhamento e absorção dos aerossóis desempenha um papel importante para a compreensão dos efeitos diretos e indiretos no balanço radiativo atmosférico. Os processos físicos da atmosfera juntamente com as emissões biogênicas e/ou antropogênicas contribuem para uma mistura complexa da composição química dos aerossóis, refletindo de forma diferenciada na forçante radiativa. A figura 19 apresenta os resultados da variabilidade temporal do coeficiente de absorção e espalhamento dos sítios T0a e T2 durante a estação chuvosa.

Ao analisarmos as variabilidades temporais dos coeficientes de espalhamento e absorção no T0a é possível observar que os meses de março e abril apresentaram várias oscilações, diferentemente do mês de maio. De acordo com Andreae *et al.* (2015), os meses de abril e maio são considerados como representativos para a estação chuvosa no sítio T0a devido os poucos episódios identificados e, portanto, sob condições mais limpas. Desta forma, o T0a apresentou um valor médio do coeficiente de absorção e espalhamento iguais a 0,11 e 3,02 Mm^{-1} , respectivamente, devido à baixa influência antropogênica nesta época do ano.

Em um estudo realizado por Saturno *et al.* (2017a) para o mesmo sítio, como parte do projeto GoAmazon 2014/5, foi encontrado o valor médio de coeficiente de absorção em 637nm de 0,68 Mm^{-1} e para o coeficiente de espalhamento em 550nm de 7,5 Mm^{-1} . Rizzo *et al.* (2013) realizaram um estudo das propriedades ópticas dos aerossóis em fevereiro de 2008

a fevereiro de 2011 para o sítio T0k e apresentaram os valores médios de 6,3 (a 550nm) e 0,5 Mm^{-1} nos coeficientes de espalhamento e absorção, respectivamente. Portanto, os valores médios observados neste estudo concordaram com os resultados mencionados.

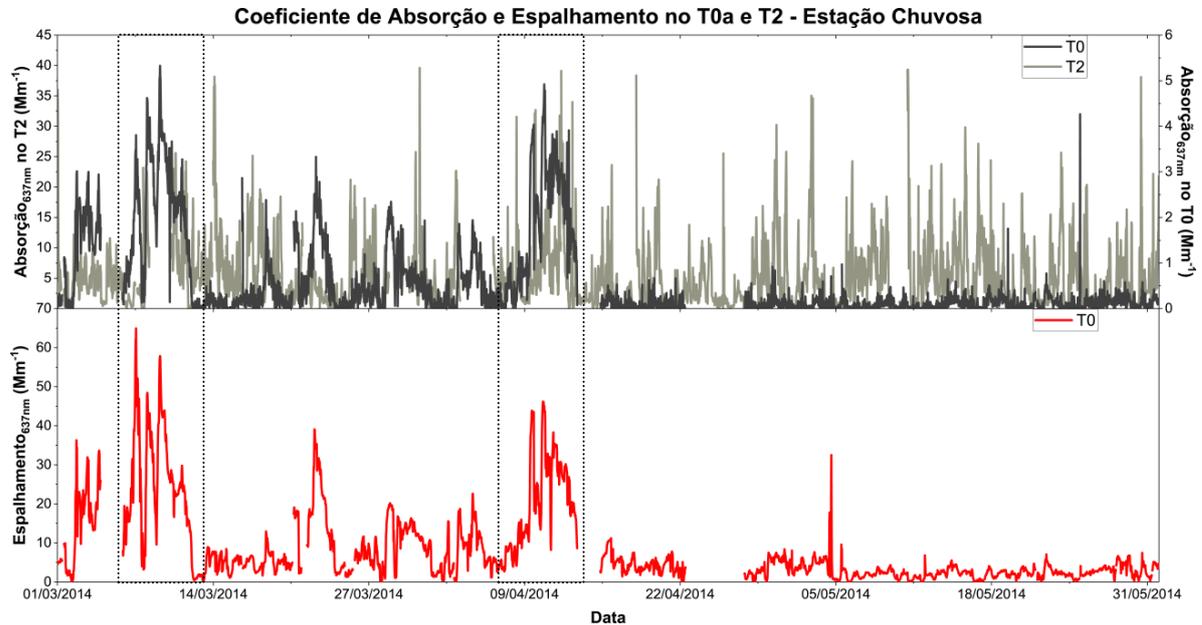


Figura 19: Variabilidade temporal dos coeficientes de espalhamento e absorção em 637nm durante a estação chuvosa.

Foram selecionados dois episódios no período chuvoso, nos quais apresentam aumentos significativos dos coeficientes de absorção e espalhamento que coincidiram com os observados na composição química no sítio T0a. Durante o episódio 1, os coeficientes de absorção e espalhamento no mês de março atingiram valores máximos de 5,32 e 64,9 Mm^{-1} , respectivamente, os quais ocorreram entre os dias 07 a 09 do mês de março. O episódio 2 aconteceu no mês de abril, onde o coeficiente de absorção apresentou o valor máximo de 4,92 Mm^{-1} e o coeficiente de espalhamento com 46,2 Mm^{-1} . Tais valores máximos ocorreram no mesmo dia 10 de abril.

Em uma análise ao sítio T2, identifica-se uma alta variabilidade no coeficiente de absorção com um valor médio de 5,15 Mm^{-1} chegando a 40 Mm^{-1} . Segundo Cirino (2015), essa forte variabilidade ocorre, principalmente, no início da manhã e final da tarde atribuídas às emissões do maior tráfego veicular em Manaus. Foram identificados também valores altos no período noturno se estendendo ao longo da madrugada (23h00min a 03h00min), os quais decorreram quando as direções dos ventos chegavam de sudoeste. A inversão na direção dos ventos alísios neste sítio pode ser explicada com a brisa do rio localizado nas proximidades (MOLION e DALLAROSA, 1990) conjuntamente com as contribuições das olarias

localizadas principalmente na direção sudoeste do sítio (CIRINO *et al.*, submetidos), concordando com os resultados encontrados.

Dessa forma, sugere-se que a cidade de Manaus emite altas quantidades de aerossóis primários emitidos a partir de fontes de poluição, tais como veículos, indústrias, usinas termelétricas e olarias.

Em análise aos sítios durante a estação chuvosa, o coeficiente de absorção no T2 apresentou um distinto padrão quando comparado ao T0a, sendo predominantemente maior ao longo da série analisada. Esses comportamentos conjuntamente relacionados às altas concentrações de aerossóis neste sítio podem explicar os múltiplos impactos que ocorrem devido à maior exposição às atividades antropogênicas que chegam à região, portanto, estes aerossóis são eficientes absorvedores de radiação.

Por outro lado, o sítio T0a não apresentou uma condição de *background* ao longo da estação chuvosa. As ocorrências dos transportes de aerossóis das queimadas da África atingiram essa região nos meses de março e abril, resultando em uma falta de padrão bem definido. Contudo, a partir da metade do mês de abril, as concentrações de aerossóis reduziram significativamente com uma atenuação nos coeficientes de absorção e espalhamento. Esses resultados demonstram que as influências antropogênicas modificam as propriedades físicas e químicas da atmosfera e perturbam as condições de *background*, impactando o clima regional.

A figura 20 mostra o padrão temporal da estação seca dos coeficientes de absorção (α_{ab}) em ambos os sítios e o espalhamento (α_{sp}) no T0a. Durante a estação das queimadas de biomassa, o coeficiente de espalhamento e absorção (em 637nm) para o T0a apresentou um valor médio de 21,13 e 3,93 Mm^{-1} . Esses valores concordam bem com os resultados relatados anteriormente no T0a por Saturno *et al.* (2017a) para α_{sp} a 550nm de 33 Mm^{-1} e para α_{ab} de 4,0 Mm^{-1} . Rizzo *et al.* (2013) para T0k com os valores iguais a 22 Mm^{-1} (a 550nm) e 2,9 Mm^{-1} , para espalhamento e absorção, respectivamente. Entretanto, os valores dos $\alpha_{sp637nm}$ foi sete vezes maior, enquanto o $\alpha_{ab637nm}$ foi 35 vezes maior ao observado durante o período chuvoso.

Além disso, o comportamento da absorção para ambos os sítios foi equivalente, entretanto, a absorção foi predominantemente maior no T2. O valor médio encontrado para coeficiente de absorção a 637nm no T2 foi 9,32 Mm^{-1} e, portanto, apenas 1,8 vezes maior em comparação a estação úmida. Não foram observados valores para o coeficiente de espalhamento no T2 devido à disponibilidade de dados para este, contudo, um estudo realizado por Trebs *et al.* (2012) por medidas *in situ* em Manacapuru, uma cidade localizada a oeste de Iranduba, é influenciada pelas massas de ar poluídas de Manaus. Os coeficientes de

espalhamento apresentaram valores entre 3 a 10 Mm^{-1} para condições limpas e de 50 a 60 Mm^{-1} para condições poluídas. Portanto, as plumas de poluição da cidade de Manaus, dependendo das condições climáticas, estendem-se por quilômetros e atingem cidades circunvizinhas.

Estes resultados sugerem que, durante a estação seca, o T0a é impactado tão somente por queimadas locais e regionais na Amazônia que são transportadas por longas distâncias. Por consequência, uma grande fração que chega ao sítio T0a também passa pela cidade de Manaus até chegar ao T2 (devido às características das massas de ar), aumentando complementarmente com a poluição urbana da cidade, e por isso observam-se o impacto tão significativo neste sítio. Paralelamente, como observado nessa investigação, as concentrações de aerossóis e do coeficiente de absorção foram maiores no T2 por diferentes fatores. Um deles pode estar relacionado à forte mistura convectiva da pluma da poluição transportada regionalmente, acarretando um maior tempo de processamento das partículas, tornando-as mais envelhecidas e mais espalhadoras de radiação, os quais correlacionam ao valor elevado de f_{44} durante a estação seca.

Outro fator a ser considerado são as altas quantidades de aerossóis primários antropogênicos emitidos pela cidade, representados por f_{57} e o BCE, provenientes das emissões veiculares. Essas partículas frescas são capazes de absorver mais radiação. Estes resultados concordam e complementam os resultados obtidos por Kuhn *et al.* (2010) que relataram que as partículas presentes na pluma urbana de Manaus não eram eficientemente espalhadoras de radiação. Além disso, as influências antropogênicas diminuem a higroscopicidade das partículas e facilitam o aquecimento das camadas poluídas e o resfriamento do solo, estabilizando a baixa troposfera e a inibindo na formação de novas nuvens (KUHN *et al.*, 2010; BATEMAN *et al.*, 2017). Com isso, acarreta uma baixa eficiência das partículas que atuam como CCN, sugerindo uma diminuição no espalhamento.

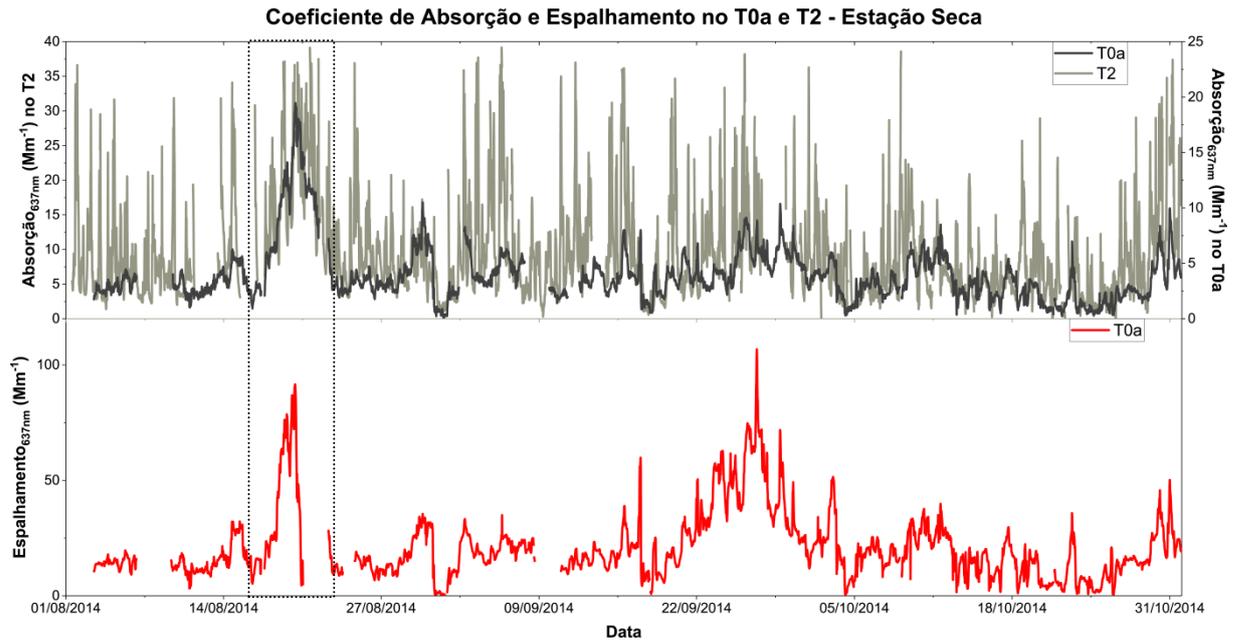


Figura 20: Variabilidade temporal do coeficiente de absorção e espalhamento durante a estação seca.

Além disso, durante este período seco, os sítios T0a e T2 foram impactados por episódios de queimadas intensas e, portanto, foi identificado um episódio para uma melhor investigação. O episódio 3 apresentou elevados valores dos coeficientes de espalhamento e absorção nos dois sítios, além das altas concentrações de PM_{10} , observados na figura 15, ocorridos nos dias 18 a 21 do mês de agosto.

4.2.2 Eficiências ópticas das massas

As fortes variações sazonais foram observadas em ambos os sítios em uma análise das concentrações de massa das partículas e dos coeficientes de absorção e espalhamento. Esses efeitos podem ser mais analisados com a razão dos coeficientes de espalhamento (637nm) pela concentração da massa do PM_{10} (eficiência de espalhamento por massa, α_s), assim como os coeficientes de absorção (637nm) pela concentração da massa das partículas (eficiência de absorção por massa, α_a) conforme a equação 1. A figura 21 mostra as eficiências ópticas durante a estação chuvosa.

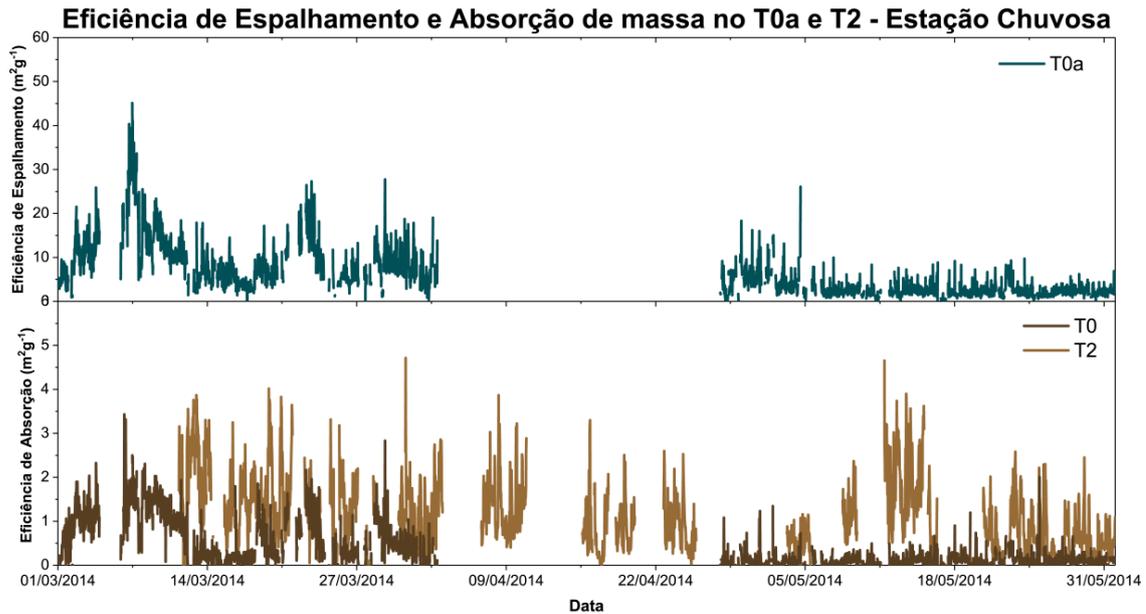


Figura 21: Variabilidade temporal da eficiência de espalhamento e absorção durante o período chuvoso.

As eficiências médias do espalhamento de massa (α_s) no T0a diminuíram de $6,11 \pm 5,75 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ na estação chuvosa para $2,27 \pm 0,87 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ na estação seca. Na estação chuvosa, as maiores eficiências do espalhamento estão associadas aos eventos das poeiras e queimadas transportadas por longas distâncias. Como já anteposto, os aerossóis orgânicos apresentavam altos graus de oxigenação (alta intensidade de f44) que podem relacionar-se ao envelhecimento das partículas em razão desse transporte. De modo geral, as partículas envelhecidas são eficientes espalhadoras de radiação, e isso ocorre em razão da maior higroscopicidade das partículas. Esses resultados concordam com o apresentado por Araújo *et al.* (2017), demonstrando que as partículas de aerossóis foram altamente higroscópicas no T0a durante a estação chuvosa. Entretanto, o parâmetro da α_s do T0a na estação chuvosa a partir dos dados obtidos mostra a influência do transporte de longa distância e, portanto, podem estar superestimados. Apenas α_s da estação seca está de acordo com Rizzo *et al.* (2013) que obteve o valor de $2,6 \pm 1,8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ a 550nm para a ZF2.

As eficiências médias da absorção de massa (α_a) no T0a aumentaram de $0,41 \pm 0,50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para $0,42 \pm 0,12 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ da estação chuvosa para seca (Figura 22). Enquanto ao T2, mostrou um padrão divergente, diminuindo de $1,15 \pm 0,79 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ na chuvosa para $0,68 \pm 0,29 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. O sítio T0a, em razão ao episódio identificado no mês de março, talvez tenha ocorrido uma extrapolação no valor médio α_a na estação chuvosa. Essa observação revela que, mesmo em condições atmosféricas limpas, algumas partículas biogênicas podem ser absorvedoras de radiação (RIZZO *et al.*, 2013). Portanto, a α_a tem um resultado diferenciado em uma análise sem influência dos meses com episódios com o valor de $0,12 \pm 0,14 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. O aumento da α_a

na estação seca é coerente em razão das altas incidências de queimadas regionais que afetam essa região, onde os resultados encontrados estão consistentes com Rizzo *et al.* (2013) com o valor de $0,27 \pm 0,24 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ a 637nm, assim como Guyon *et al.* (2003) para uma região de floresta primária em Rondônia durante a estação seca ($0,31 \pm 0,03 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ a 550nm).

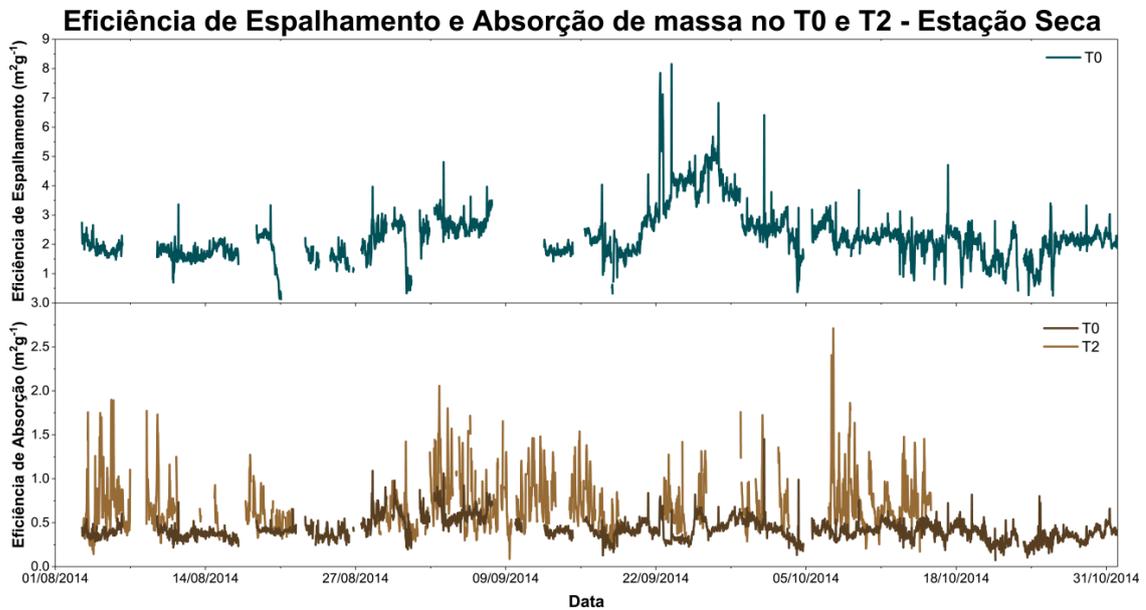


Figura 22: Variabilidade temporal da eficiência de espalhamento e absorção na estação seca.

Por outro lado, a α_a no T2 comportou-se de forma peculiar durante a estação chuvosa com valor bastante elevado. Mas o valor médio encontrado para o T2 na estação seca pode ser explicado à maior exposição às altas concentrações dos aerossóis primários e mais frescos com capacidade de absorver radiação eficientemente.

Como resultado dessas séries temporais, os parâmetros de eficiências ópticas obtidas a partir dos dados da estação chuvosa mostram influências não identificadas, portanto, não podem ser consideradas rigorosamente representativas, mas apenas como uma aproximação. Os resultados apresentados para a estação seca estavam mais conexos aos estudos anteriores para a Amazônia.

Tabela 4: Eficiências de massas de espalhamentos e absorção médios durante a estação chuvosa e seca em ambos os sítios.

	Estação Chuvosa		Estação Seca	
	T0a	T2	T0a	T2
$\alpha_s (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$6,11 \pm 5,75$	-	$2,27 \pm 0,87$	-
$\alpha_a (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$0,41 \pm 0,50$	$1,15 \pm 0,79$	$0,42 \pm 0,12$	$0,68 \pm 0,29$

4.2.3 Distribuição de tamanho das partículas de aerossóis

A figura 23 apresenta as variações médias da distribuição de tamanho do número de partículas ($dN/d\log D_p$) dos aerossóis medidos pelo SMPS. A tabela 5 mostra os parâmetros dos ajustes médios da concentração (N), diâmetro geométrico médio (D_{pg}) e desvio-padrão geométrico (σ_g) para cada moda.

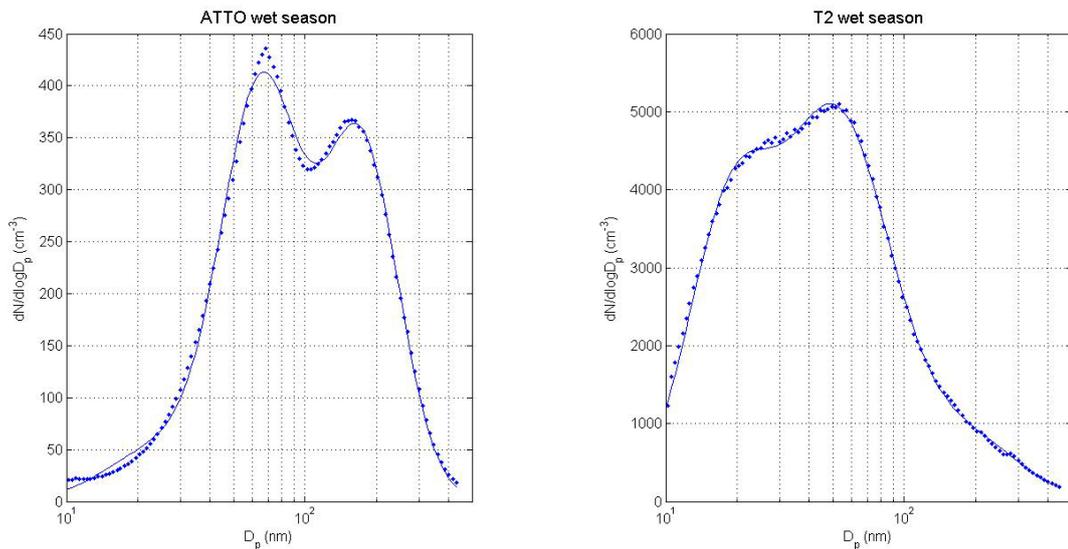


Figura 23: Distribuição de tamanho das partículas durante a estação chuvosa no T0a e T2.

Ambos os sítios apresentam variações distintas na distribuição do tamanho do número de partículas. No T0a, as partículas dominaram a moda de Aitken, seguido da moda de acumulação. Ambas as modas apresentaram concentrações médias das partículas acima de 300 cm^{-3} e com o diâmetro médio em 65 nm e 171 nm, para Aitken e acumulação, respectivamente. A moda de nucleação também foi identificada durante o período chuvoso, porém em uma pequena contribuição, representando uma concentração média de 51 cm^{-3} de partículas e o diâmetro médio igual a 25 nm.

No sítio T2, as partículas de aerossóis da moda de Aitken foram dominantes na estação chuvosa, contribuindo com uma concentração média de partículas igual a 4896 cm^{-3} e o diâmetro médio de 52 nm. As partículas da moda de nucleação foram identificadas com uma contribuição elevada (3503 cm^{-3}) com o diâmetro médio de 18 nm. Em geral, os sítios apresentaram uma semelhança na distribuição do tamanho das partículas, com dominância da moda de Aitken. No entanto, o sítio T2 apresentou maiores concentrações das partículas. Tal resultado está relacionado às perturbações antropogênicas ocasionadas pela cidade de Manaus, pois partículas ultrafinas, tais como a encontrada neste sítio, são principalmente provenientes das emissões primárias urbanas. Segundo Boucher *et al.* (2015), essas duas

modas geralmente dominam a distribuição do número de aerossóis em áreas urbanas, portanto, concorda aos resultados apresentados nesta investigação. Essas partículas ultrafinas são partículas primárias, principalmente relacionadas à combustão, como de geração de energia, queima de madeira e automóveis. Nesse sítio foram verificadas altas intensidades do f57 (marcador de emissões veiculares) onde exibem um modo ultrafino proeminente em áreas urbanas (ZHANG *et al.*, 2005).

O sítio T0a caracterizou-se, principalmente, por apresentar as modas de Aitken e de acumulação bem pronunciadas, concordando aos resultados apresentados por Andreae *et al.* (2015) para na estação chuvosa. As condições observadas nessa região são caracterizadas por massas de ar limpas emitidas por fontes biogênicas locais e/ou regionais, porém, durante os episódios em razão do transporte de longa distância, tais como poeira do Saara e/ou queimadas da biomassa africana, ocasionam uma mudança na distribuição de tamanho das partículas.

Durante o período seco, observou-se um diferente comportamento das concentrações médias no número total das partículas de aerossóis quando comparado a estação chuvosa (Tabela 5). No sítio T0a, a distribuição de tamanho das partículas mostra-se mais proeminente com um diâmetro médio de 148 nm (pertencente à moda de acumulação) e a concentração média foi de 2478 cm^{-3} das partículas. Em seguida, a moda de Aitken foi a segunda distribuição de tamanho mais aparente com uma concentração numérica e um diâmetro médio de 665 cm^{-3} e 67 nm. Pode-se perceber que a moda de acumulação é, aproximadamente, três vezes maior do que a moda de Aitken.

Por outro lado, conforme ilustrado na figura 24 mostra o aumento das concentrações das partículas em todas as faixas de tamanho no T2, com um fator de diferença de 1,2 para cada moda. Além disso, não é possível observar a moda de nucleação em razão de a sua massa ser desprezível, no entanto, apresentou uma concentração média mais alta das partículas (com 4224 cm^{-3}) e o seu máximo está centralizado em cerca de 6 nm, seguida da moda de acumulação e de Aitken. As concentrações médias das partículas para esses dois modos foram de 3411 e 2873 cm^{-3} com os diâmetros geométricos de 131 e 49nm, respectivamente.

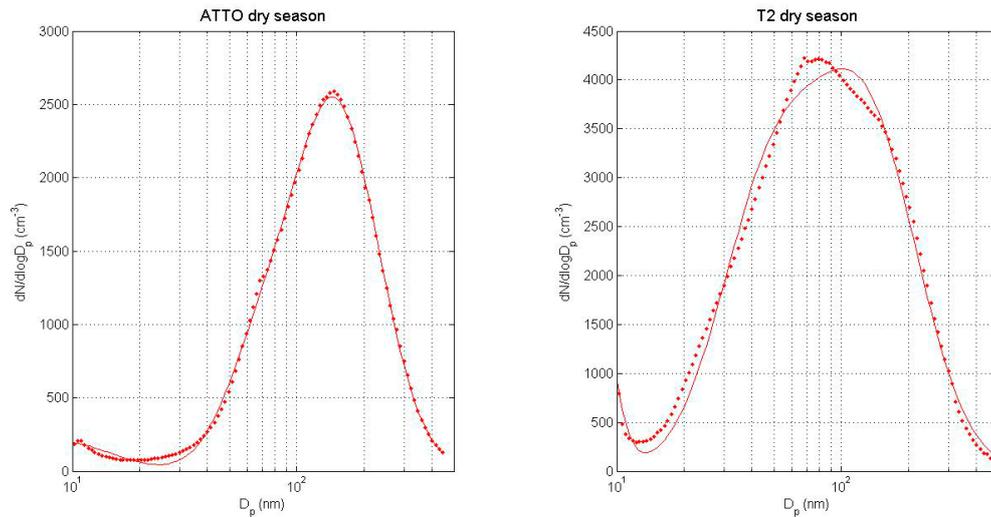


Figura 24: Distribuição de tamanho das partículas durante a estação seca no T0a e T2.

No período das queimadas da floresta, o T0a apresentou maiores concentrações de partículas na moda de acumulação, caracterizando partículas bem processadas e envelhecidas na atmosfera. Tais resultados concordam com Andreae *et al.* (2015) que relataram massas de ar poluídas de fontes urbanas, desmatamento e incêndios de pastagens no sudeste da Amazônia durante esse período.

Para o T2 foi encontrado as distribuições de tamanho das partículas trimodais (modos de nucleação, Aitken e acumulação). Caracteriza-se a existência tanto de partículas primárias como partículas secundárias, principalmente, as partículas mais oxidadas. Em consonância aos resultados apresentados na seção 4.1.2, os altos valores de f57 e f60 equivalem as partículas primárias, assim como a alta intensidade do f44 demonstrando que as partículas presentes nesse sítio apresentavam caráter oxidativo.

Os resultados foram relacionados pela concentração média total das partículas (cm^{-3}) com o diâmetro médio das partículas. A tabela 4 mostra os parâmetros dos ajustes médios da concentração (N), diâmetro geométrico médio (D_{pg}) e desvio-padrão geométrico (σ_g) para cada moda.

Tabela 5: Concentração média do total de partículas, diâmetro geométrico médio e desvio-padrão geométrico para cada moda observada.

	Sítios	Estação Chuvosa			Estação Seca		
		N (cm ⁻³)	D _{pg} (nm)	σ _g	N (cm ⁻³)	D _{pg} (nm)	σ _g
Nucleação	T0a	51,732	25	2,0946	200,52	8,7599	2,1
	T2	3503,2	18,526	1,8001	4224,3	6,551	1,4071
Aitken	T0a	393,13	65,675	1,7273	665,62	67,372	1,6796
	T2	4896,2	52,325	2,1	2873,4	49,057	2,1
Acumulação	T0a	342,14	171,19	1,6709	2478,1	148,8	1,8784
	T2	748,05	190,6	2,0061	3411,1	131,82	2,1

4.3 EPISÓDIOS IDENTIFICADOS

Foram realizadas simulações com o modelo *online* HYPLIT (<http://ready.arl.noaa.gov/index.php>) utilizando os dados de queimadas do satélite *MODIS – Terra and Aqua* para tentar identificar as massas de ar dos episódios. Durante os dias 01 a 10 de março de 2014, as concentrações de BCe foram três maiores que a média observada durante a estação chuvosa, como visto na tabela 6. Já os α_{sp} e α_{ab} a 637nm foram duas a três vezes maiores que a média observada neste período e similares às concentrações do período seco, indicando a provável influência das emissões de combustão. Para esse episódio observado, foi realizada a primeira simulação nos dias supracitados, totalizando 30 retro trajetórias, cada uma com 10 dias de duração (Figura 25).

O segundo episódio observado, aparentemente mais intenso, ocorreu nos dias 09 ao dia 13 de abril de 2014. As concentrações de BCe, α_{sp} e α_{ab} em 637nm foram três a quatro vezes maiores que a média observada no período chuvoso. Para este, a simulação iniciou no dia 01 de abril ao dia 13 de abril de 2014, cada uma com 10 dias de duração e com o total de 39 retro trajetórias. As altitudes de 500m estão representadas pelas cores vermelhas, 1000m nas cores azuis e 1500m nas cores verdes.

Tabela 6: Médias das concentrações químicas e coeficientes ópticos dos episódios analisados e da estação chuvosa.

	Sulfato ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	Black carbon ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	Absorção (Mm^{-1})	Espalhamento (Mm^{-1})	SSA (Mm^{-1})
Episódio 1	0,10	0,28	1,87	22,59	0,92
Episódio 2	-	0,37	2,43	26,35	0,92
Estação chuvosa (T0a)	0,12	0,09	0,56	8,17	0,95

As figuras 25 e 26 mostram a chegada das parcelas de ar na Amazônia Central originárias da área desértica do Saara, assim como da África Ocidental e do Atlântico Norte. Esses aerossóis transportados por longas distâncias são enriquecidos com a poeira juntamente com aerossóis emitidos pelos incêndios dessa região. Além disso, observou-se uma pequena diminuição na propriedade intrínseca, o albedo de espalhamento simples (ω_0) sugerindo a presença de partículas absorvedoras de radiação, como a fuligem da combustão de biomassa e poeiras minerais.

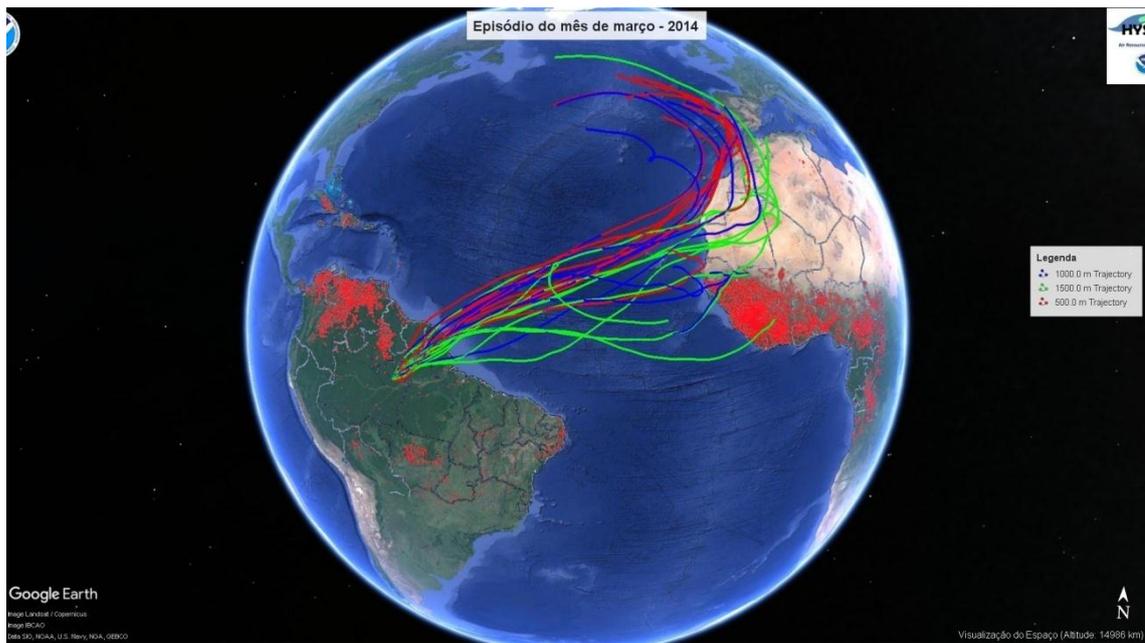


Figura 25: Simulação do evento episódico nos dias 01 a 10 do mês de março de 2014. Fonte: HYSPLIT e GOOGLE EARTH, 2018.

Existe uma clara influência das massas de aerossóis transportados de longo alcance da poeira mineral e advecção dos aerossóis oxidados das queimadas da África Ocidental entre os meses analisados. As poeiras minerais são ricas em ferro, alumínio, titânio, silício e manganês, sendo o primeiro elemento em maior concentração e, estão relacionados à deposição do material particulado do transporte de poeira do Saara que ocorre durante a estação chuvosa da Amazônia (ARANA, 2009). São absorvedores de radiação solar na região do ultravioleta e visível, concordando com os resultados obtidos por Rizzollo *et al.* (2017) em uma análise realizada no T0 para o ano de 2015 relatando que, durante a presença da poeira mineral transportada da África, ocorreu a diminuição do SSA, identificando a presença de partículas absorventes eficientes de radiação.

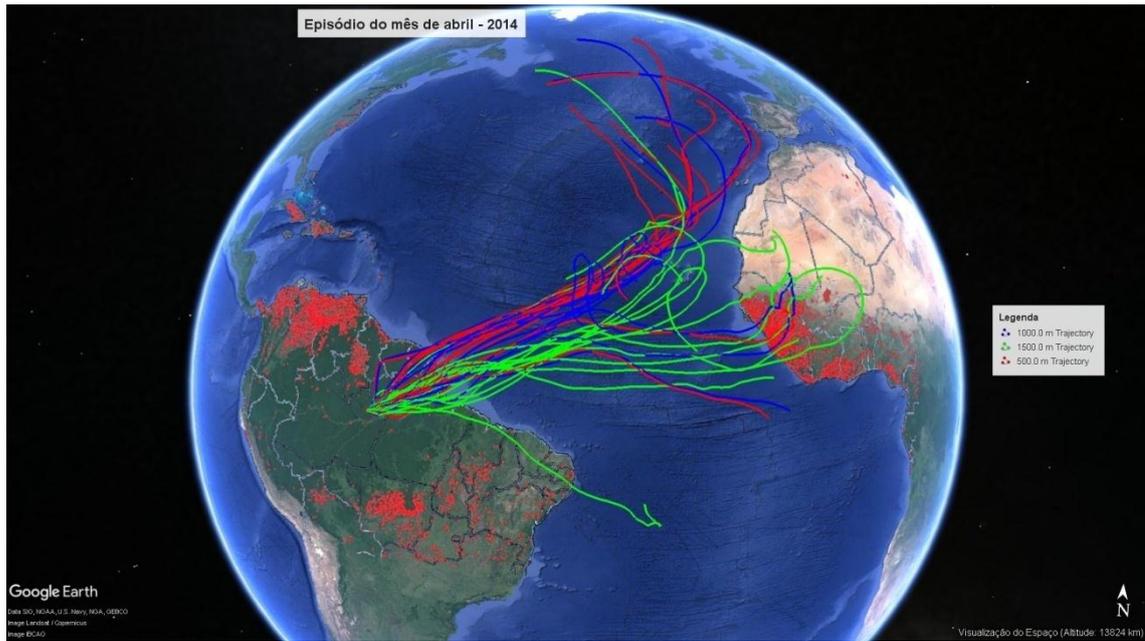


Figura 26: Simulação do evento episódico nos dias 09 a 13 do mês de abril de 2014. Fonte: HYSPLIT e GOOGLE EARTH, 2018.

Entretanto, a poeira mineral é de extrema importância para o ecossistema, pois como são ricas em ferro, e ao serem transportados por distâncias longas, atuam como nutriente para o fitoplâncton nos oceanos auxiliando na emissão de DMS para a produção de aerossóis de sulfato sobre o oceano, assim como atuam também nos processos fisiológicos das plantas na Amazônia (SATHEESH e MOORTHY, 2005; BOUCHER, 2015; RIZZOLO *et al.*, 2017).

As massas de ar identificadas estavam relacionadas ao transporte de longo alcance continuamente do Oceano Atlântico Norte. O aumento da concentração da massa de sulfato pode estar relacionado ao aporte de aerossóis marinhos (ricos em sulfato) que compensam parcialmente o aquecimento ocasionado às emissões antropogênicas, em razão destas partículas serem espalhadores de radiação e predominantemente higroscópicas. Condiz com o Satheesh e Moorthy (2005) que revisam que a concentração de DMS (responsável pela produção natural de sulfato) é maior no verão devido ao aumento da temperatura do oceano, assim como em oceanos de baixa latitude.

Por outro lado, durante a estação seca, houve a identificação de dois picos abruptos ao longo da série analisada, identificadas como episódio 3 e 4. As concentrações de todos os íons analisados do PM_{10} aumentaram linearmente, assim como o coeficiente de espalhamento e absorção no episódio 3. As médias desse episódio no T0a foram semelhantes às médias sazonais, como podem ser observados na tabela 7. Entretanto, as médias do episódio 3 no T2 foram duas a três vezes maiores que a média observada no período seco. Ademais, a figura 27 mostra as frequências das trajetórias e os mapas de incêndio por satélite para os locais T0a e

T2 em 2014. As trajetórias de retroalimentação (3 dias) foram calculadas com HYSPLIT para os dias 18 a 21 de agosto. As altitudes de 50m estão representadas pelas cores vermelhas, 500m nas cores azuis e 1000m nas cores verdes.

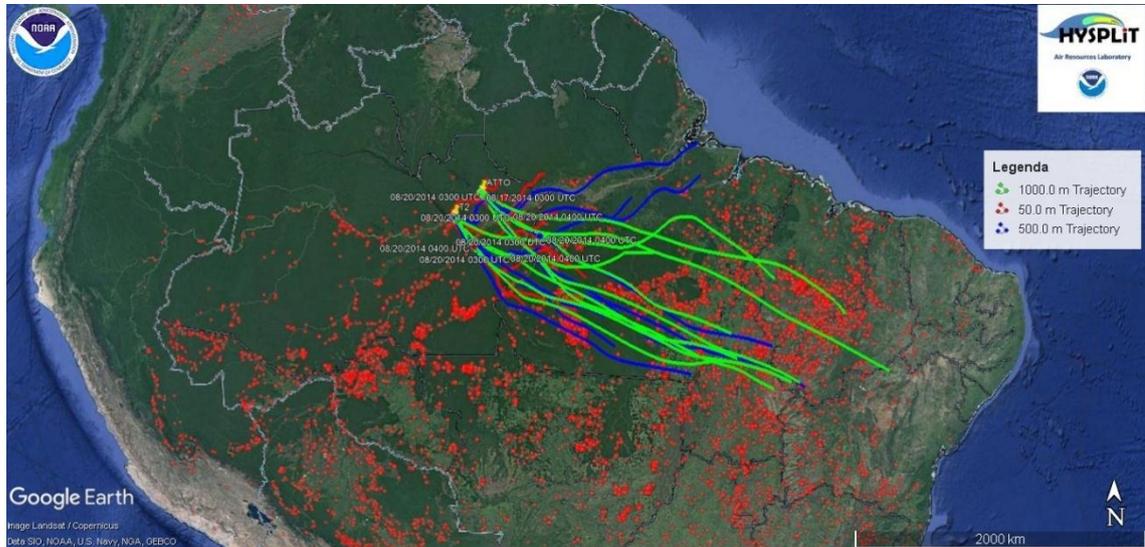


Figura 27: Simulação do evento episódico nos dias 18 a 21 do mês de agosto de 2014. Fonte: HYSPLIT e GOOGLE EARTH, 2018.

Observa-se que as trajetórias das massas de ar convergem da região nordeste do Brasil, onde atravessam por regiões afetadas pelas queimadas, tais como o norte de Tocantins e o sul do Pará. Os aumentos das concentrações do PM_{10} e dos parâmetros ópticos estão relacionados à chegada desse episódio identificado fortemente influenciado pelas queimadas verificadas, onde afetaram ambos os sítios. As queimadas da biomassa são responsáveis pela emissão de altas quantidades de partículas resultantes da combustão incompleta com capacidade de alterar as propriedades ópticas dos aerossóis.

Tabela 7: Médias das concentrações químicas e coeficientes ópticos dos episódios analisados e da estação seca.

	Org ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	Sul ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	Nit ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	Am ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	BCe ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	Abs (Mm^{-1})	Esp (Mm^{-1})	SSA (Mm^{-1})
Episódio 3 (T0a)	26,6	0,98	0,68	0,62	1,81	11,97	52,81	0,77
Estação seca (T0a)	7,04	0,94	0,24	0,32	0,60	3,93	21,1	0,82
Episódio 3 (T2)	34,3	1,92	1,50	0,99	3,15	20,8	138,7	-
Estação seca (T2)	10,5	1,29	0,48	0,42	1,41	9,32	44,38	-

O quarto episódio detectado ocorreu no final do mês de setembro, entre os dias 19 de setembro ao dia 03 de outubro, influenciando em ambos os sítios. Foi constatado um aumento considerável nas concentrações de sulfato, amônio e coeficiente de espalhamento relacionado com as emissões das atividades vulcânicas do Nyamuragira localizado na África. Esse episódio foi originário das emissões vulcânicas localizada na África Central transportando grandes quantidades de aerossóis de sulfato provenientes da oxidação do SO_2 sobre a floresta tropical da Amazônia Central, acarretando mudanças nas propriedades físicas e químicas dos aerossóis (SATURNO *et al.*, 2017b). De acordo com observações realizadas por Saturno *et al.* (2017b), a massa de sulfato encontrada para esse período foi acima da média para a estação seca, e em comparação as outras medidas realizadas, foi a maior concentração de sulfato observado para o sítio T0. Informações adicionais sobre este episódio estão descritos em Saturno *et al.* (2017b).

5. CONCLUSÕES

O presente estudo investigou as propriedades químicas e físicas do material particulado de moda fina (PM₁) em dois locais de amostragens distintos (T0a e T2) na estação chuvosa e seca. O sítio T0a é caracterizado como um local com condições de *background* durante o período úmido, enquanto no período seco está sob as influências das queimadas regionais da biomassa. Do mesmo modo, o sítio T2 foi definido como uma região com influências contínuas antropogênicas (urbanas e industriais) da cidade de Manaus.

No período chuvoso, o T0a apresentou uma menor variabilidade das concentrações químicas e propriedades físicas quando comparado ao T2. Já no período seco, em razão da diminuição da quantidade de precipitação, facilita a acumulação do material particulado na atmosfera, e com isso, ocorreu uma forte variabilidade das propriedades em análise por conta da elevada presença de poluentes nos dois sítios.

A fração orgânica foi predominantemente maior em ambas as estações, e com uma maior porcentagem no T2. Dentre os aerossóis inorgânicos analisados, o sulfato foi o principal ânion dominante em ambas as estações, e sua contribuição durante a estação chuvosa foi relacionado aos aerossóis marinhos transportados por longas distâncias, enquanto na seca derivou-se, principalmente, das queimadas de biomassa. Os demais íons, como o amônio e nitrato também foram detectados, porém com uma contribuição significativamente menor. A concentração de *black carbon* foi predominantemente maior no T2, ao passo que o T0a apresentou altas concentrações apenas na estação seca. Portanto, os enriquecimentos significativos dos aerossóis de moda fina ocorreram durante a estação seca, demonstrando que estes são provenientes das emissões de combustões incompletas de biomassa na Bacia Amazônica.

Com relação aos parâmetros de fragmentos orgânicos, os valores de f82 foram predominantemente maiores no T0a, no entanto, ocorreu uma pequena diminuição na estação seca. Enquanto o T2, os valores de f82 foram menores em razão dos impactos severos das emissões antropogênicas, principalmente das concentrações elevadas de NO_x, os quais inibem a formação dos aerossóis secundários a partir do isopreno emitido pela floresta. Já os valores encontrados para f44 foram maiores no T2 durante a estação seca, principalmente pela relação com a sua localidade, que facilita a efetiva diluição dos aerossóis primários urbanos com um forte processamento fotoquímico. O sítio T0a não apresentou mudanças significativas com relação ao estado de oxidação dos aerossóis, e isso ocorre comumente em locais remotos.

Além disso, as frações de f60 encontrados no período chuvoso foram relacionadas às condições de *background* nos dois sítios, por conta dos valores menores de 0,3% os quais

foram considerados por um estudo de Aiken *et al.* (2009) como a fragmentação dos diferentes compostos oxigenados dos aerossóis atmosféricos. Durante a estação seca, os valores de f60 podem estar relacionados às queimadas da biomassa. Os valores de f57 apresentaram frações maiores de 1% para o T2 e são atribuídas às altas emissões veiculares de Manaus, porém o T0a apresentou valores menores que 0,8%.

Quanto às eficiências ópticas da massa do PM₁, foi possível observar que o sítio T0a apresentou maior eficiência de espalhamento por massa durante a estação chuvosa, apesar das baixas concentrações de aerossóis, demonstrando a alta capacidade de espalhamento da radiação. O sítio T2 apresentou as maiores eficiências de absorção por massa ao longo dos períodos analisados e, portanto, apesar das altas concentrações de aerossóis, relevam a sua característica absorvedora de radiação.

Em relação à distribuição de tamanho do número de aerossóis, o T0a mostrou partículas pertencentes à moda de Aitken e de acumulação bem pronunciados na estação chuvosa, e, portanto com um estado de mistura de partículas frescas e envelhecidas. A estação seca foi caracterizada pela moda de acumulação em razão da presença de partículas mais envelhecidas. O T2, durante a estação chuvosa, apresentou partículas pronunciadas na moda de Aitken e nucleação (ultrafinas), enquanto no período seco apresentou partículas trimodais, porém, predominantemente maior a moda de acumulação.

Por fim, em uma análise na variabilidade temporal e sazonal das propriedades químicas e físicas do PM₁ foi possível identificar e selecionar três episódios. O episódio 1 e 2 foram observados nos meses de março e abril de 2014, respectivamente. De acordo com as trajetórias das massas de ar foram convergentes do oceano Atlântico Norte e da África Ocidental. Estes são característicos da estação úmida, em razão da localização da ZCIT. O episódio 3 ocorreu no mês de agosto onde as trajetórias das massas de ar foram relacionadas às queimadas intensas regionais transportadas da região nordeste do Brasil que atravessaram pela região sul do Pará.

Para investigações futuras em outros estudos é importante uma análise mais aprofundada dos aerossóis orgânicos na Amazônia Central. A caracterização das possíveis fontes, tais como HOA, BBOA, IEPOX-SOA, COA, etc., por PMF (do inglês, *Positive Matrix Factoraction*) em observância das diferenças dos sítios T0a e T2. Uma análise das razões de O:C (oxigênio-carbono) e H:C (hidrogênio-carbono) relacionando-os, assim como uma relação aos fragmentos orgânicos, tais como f44 e f60. Essas relações iriam auxiliar a compreensão do processamento químico durante o envelhecimento dos aerossóis, tais como já realizados por Brito *et al.* (2014) para uma área sob condições de queimadas em Porto Velho.

6. REFERÊNCIAS

- ACKERMANN, A. S. *et al.* Reduction of tropical cloudiness by soot. *Science*. v. 288, p. 1042-1047, 2000.
- ADAMS, P. J. *et al.* General circulation model assessment of direct radiative forcing by the Sulfate-Nitrate-Ammonium-Water Inorganic Aerosol system. *Journal of geophysical research*. v. 106, n. D1, p. 1097-1111, 2001.
- ADAMS, P. J. *et al.* Global concentrations of tropospheric sulfate, nitrate and ammonium aerosol simulated in a general circulation model. *Journal of geophysical research*. v. 104, n. D11, p. 13791-13823, 1999.
- AIKEN, A. C. *et al.* Mexico city aerosol analysis during MILAGRO using high resolution aerosol mass spectrometry at the urban supersite (T0) – Part 1: Fine particle composition and organic source apportionment. *Atmospheric chemistry and physics*. v. 9, p. 8377-8427, 2009.
- AIKEN, A. C. *et al.* O/C and OM/OC ratios of primary, secondary, and ambient organic aerosols with High-Resolution Time-of-Flight aerosol mass spectrometry. *Environmental Science & Technology*. v. 42, p. 4478-4485, 2008.
- ALBRECHT, B. A. Aerosols, cloud microphysics, and fractional cloudiness. *Science*. v. 245, p. 1227-1230, 1989.
- ALFARRA, M. R. *et al.* Identification of the mass spectral signature of organic aerosols from wood burning emissions. *Environmental Science & Technology*. v. 41, p. 5770-5777, 2007.
- ALVES, C. Aerossóis atmosféricos: Perspectiva histórica, fontes, processos químicos de formação e composição orgânica. *Química Nova*. v. 28, n. 5, p. 859-870, 2005.
- AMAZONAS. **Instituto de Desenvolvimento da Amazônia**. Disponível em: <<http://www.idea-amazonia.com.br>>. Acesso em: 05 mar. 2018.
- ANDRADE, M. F. *Identificação de fontes da matéria particulada do aerossol atmosférico de São Paulo*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 1993.
- ANDREAE, M. O. Climatic effects of changing atmospheric aerosol level. In: Henderson-Sellers, A., Ed., *World Survey of Climatology, Future Climates of the World*, Elsevier, Amsterdam, v. 16, p. 341-398, 1995.
- ANDREAE, M. O. *et al.* Biogeochemical cycling of carbon, water, energy, trace gases, and aerosols in Amazonia: The LBA-EUSTACH experiments. *Journal of geophysical research*, v. 107, n. d20, p. 1-25, 2002.
- ANDREAE, M. O. *et al.* Carbon monoxide and related trace gases and aerosols over the Amazon Basin during the wet and dry seasons. *Atmospheric Chemical and Physics*, v. 12, p. 6041-6055, 2012.
- ANDREAE, M. O. *et al.* Smoking rain clouds over the Amazon. *Science*. v. 303, p. 1337-1342, 2004.

ANDREAE, M. O. The Amazon Tall Tower Observatory (ATTO): Overview of pilot measurements on ecosystem ecology, meteorology, trace gases, and aerosols. *Atmospheric chemistry and physics*. v. 15, p. 10723-10776, 2015.

ANDREAE, M. O.; CRUTZEN, P. J. Atmospheric aerosols: biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry. *Science*. v. 276, p. 1052-1058, 1997.

ARANA, A. S. A. *A composição elementar do aerossol atmosférico em Manaus e Balbina*. Dissertação (Mestrado) — Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, 2009.

ARAÚJO, A. S. A. *Efeitos da poluição urbana na higroscopicidade dos aerossóis e na ativação de gotas em nuvens quentes na Amazônia no âmbito do experimento GoAmazon 2014/5*. Dissertação (Mestrado) — Universidade de São Paulo, 2017.

ARTAXO, P. *et al.* Aerosol particles in Amazonia: Their composition, role in the radiation balance, cloud formation and nutrient cycles. In: **KELLER, M.; BUSTAMANTE, M.; GASH, J.; DIAS, P. S. Amazonia and Global Change**. Washington: **Geophysical Monograph Series, 2009. p. 233-250.**

ARTAXO, P. *et al.* Atmospheric aerosols in Amazonia and land use change: from natural biogenic to biomass burning conditions. *Faraday discussions*. v. 165, p. 203-235, 2013.

ARTAXO, P. *et al.* Efeitos climáticos de partículas de aerossóis biogênicos e emitidos em queimadas na Amazônia. *Revista brasileira de meteorologia*. v. 21, n. 3a, p. 168-189, 2006.

ARTAXO, P. *et al.* Química atmosférica na Amazônia: A floresta e as emissões de queimadas controlando a composição da atmosfera amazônica. *Acta Amazonica*. v. 32, n. 2, p. 185-196, 2005.

ARTAXO, P.; HANSSON, H. C. Size distribution of biogenic aerosol particles from the Amazon Basin. *Atmospheric Environment*, v. 29, n. 3, p. 393-402, 1995.

ATKINS, P.; PAULA, J. de. *Físico-química*. v. 1. 8 ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científico, 2008.

BATEMAN, A. P. *et al.* Anthropogenic influences on the physical state of submicron particulate matter over a tropical forest. *Atmospheric chemistry and physics*. v. 17, p. 1759-1773, 2017.

BOND, T. B.; BERGSTROM, R. W. Light absorption by carbonaceous particles: An investigate review. *Aerosol Science and Technology*. v. 40:1, p. 27-67, 2006.

BOUCHER, O. Atmospheric Aerosols: Properties and Climate Impacts. *Springer*, Paris. (2015).

BRITO, J. *et al.* Ground-based aerosol characterization during the South American Biomass Burning Analysis (SAMBBA) field experiment. *Atmospheric chemistry and physics*. v. 14, p. 12069-12083, 2014.

CARBONE, S. *et al.* Winter aerosol chemistry in Sub-Arctic Urban Air. *Aerosol Science and Technology*. v. 48, p. 313-323, 2014.

CARMO, C. N. *et al.* Associação entre o material particulado de queimadas e doenças respiratórias na região sul da Amazônia brasileira. *Revista Panam Salud Publica*. v. 7, n. 1, p. 10-16, 2010.

CHEN, Q. *et al.* Mass spectral characterization of submicron biogenic organic particles in the Amazon Basin. *Geophysical research letters*. v. 36, L20806, 2009.

CHEN, Q. *et al.* Submicron particle mass concentrations and sources in the Amazonian wet season (AMAZE-08). *Atmospheric chemistry and physics*. v. 15, p. 3687-3701, 2015.

CHIARI, L. C. *et al.* Variabilidade da composição química de aerossóis atmosféricos finos na estação seca de 2014 na Bacia Central da Amazônia (ATTO). In: FEIRA NACIONAL DE SANEAMENTO E MEIO AMBIENTE, 28., 2017, São Paulo. Anais... São Paulo, 2007, p. 1-7.

CIRINO, G. G. *Caracterização físico-química de aerossóis no experimento GoAmazon2014/15: A interação entre emissões urbanas de Manaus com emissões naturais da floresta*. Tese (Doutorado) — Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, 2015.

CIRINO, G. G., *et al.* Ground site observations of Manaus city plume evolution in GoAmazon2014/5, *Atmos Environ*, submitted.

COSTA, A. A. *et al.* Aerossóis atmosféricos e nuvens. In: **AMBRIZZI, T.; ARAÚJO, M. Base científica das mudanças climáticas: Contribuição do grupo de trabalho 1 do Painel Brasileiro de Mudanças Climáticas ao Primeiro Relatório da Avaliação Nacional sobre mudanças climáticas**. Rio de Janeiro: COPPE, 2014. p. 209-236.

COSTA, A. A.; PAULIQUEVIS, T. Aerossóis, nuvens e clima: resultados do experimento LBA para o estudo de aerossóis e microfísica de nuvens. *Revista brasileira de meteorologia*. v. 24, n. 2, p. 234-253, 2009.

CRIPPA, M. *et al.* Wintertime aerosol chemical composition and source apportionment of the organic fraction in the metropolitan area of Paris. v.13, p. 961-981, 2013.

DE SÁ, S. S. *et al.* Influence of urban pollution on the production of organic particulate matter from isoprene epoxydiols in central Amazonia. *Atmospheric Chemical and Physics Discuss*, 2017. In: <doi:10.5194/acp-2016-1020>.

DE SÁ, S. S. *et al.* Urban influence on the concentration and composition of submicron particulate matter in central Amazonia. *Atmospheric Chemical and Physics Discuss*, 2018. In: <https://doi.org/10.5194/acp-2018-172>.

DUPLISSY, J. *et al.* Relating hygroscopicity and composition of organic aerosol particulate matter. *Atmospheric chemistry and physics*. v. 11, p. 1155-1165, 2011.

ECOTECH ENVIROMENTAL MONITORING. Aurora 3000 3 Wavelength Integrating Nephelometer with backscatter. Victoria: AUS. 2009. 98p. Disponível em: <<https://www.psi.ch/>>.

FUZZI, S. *et al.* Critical assessment of the current state of scientific knowledge, terminology, and research needs concerning the role of organic aerosols in the atmosphere, climate, and global change. *Atmospheric chemistry and physics*. v. 6, p. 2017-2038, 2006.

FUZZI, S. *et al.* Overview of the inorganic and organic composition of size-segregated aerosol in Rondônia, Brazil, from the biomass-burning period to the onset of the wet season. *Journal of Geophysical Research*. v. 112, n. D01201, 2007.

GE, X. *et al.* Primary and secondary organic aerosols in Fresno, California during wintertime: Results from high resolution aerosol mass spectrometry. *Journal of Geophysical Research*, v. 117, D19301, 2012.

GRAHAM, B. *et al.* Composition and diurnal variability of the natural Amazonian aerosol. *Journal of geophysical research*. v. 108, n. D24, 2003a.

GRAHAM, B. *et al.* Organic compounds present in the natural Amazonian aerosol: Characterization by gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Geophysical Research*. v. 108, n. d24, 2003b.

GRAHAM, B. *et al.* Water-soluble organic compounds in biomass burning aerosols over Amazonia. 1. Characterization by NMR and GC-MS. *Journal of Geophysical Research*. v. 107, n. D20, 2002.

HINDS, W. C. Aerosol technology: Properties, behavior, and measurement of airborne particles. 2 ed. Wiley, Canadá. (1998).

HOLANDA, B. A. *Absorção da radiação por aerossóis na Amazônia*. Dissertação (Mestrado) — Universidade de São Paulo, 2015.

HOLMES, N. S. A review of particle formation events and growth in the atmosphere in the various environments and discussion of mechanistic implications. *Atmospheric Environment*. v. 41, p. 2183-2201, 2007.

HORVATH, H. Atmospheric Light Absorption – A review. *Atmospheric Environment*.v. 27A, n. 3, p. 293-317, 1993.

IGNOTTI, E. *et al.* Impact on human health of particulate matter emitted from burnings in the Brazilian Amazon Region. *Revista Saúde Pública*. v. 44, n. 1, p. 121-130, 2010.

JIMENEZ, J. L. *et al.* Evolution of Organic Aerosols in the Atmosphere. *Scienc*. v. 326, p.1525-1529. 2009.

KANAKIDOU *et al.* Organic aerosol and global climate modelling: A review. *Atmospheric Chemistry and Physics*.v. 5, p. 1053-1123, 2005.

KIM, K. *et al.* Formation of silicon nanoparticles using SiH₄ pyrolysis at Atmospheric and low pressure. *Journal of the Korean Physical Society*. v. 54, n. 3, p. 1021-1026, 2009.

KUHN, U. *et al.* Impact of Manaus City on the Amazon Green Ocean atmosphere: ozone production, precursor sensitivity and aerosol load. *Atmospheric chemical and physics*. v. 10, p. 9251-9282, 2010.

LANZ, V. A. *et al.* Source apportionment of submicron organic aerosols at an urban site by factor analytical modelling of aerosol mass spectra. *Atmospheric chemistry and physics*. v. 7, p. 1503-1522, 2007.

LASKIN *et al.* Chemical of atmospheric Brown carbon. *Chemical Reviews*. v. 115, n. 10, p. 4335-4385, 2015.

LIU, Y. Isoprene photochemistry over the Amazon rainforest. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. v. 113, n. 22, 2016.

MARTIN, *et al.* Sources and properties of Amazonian aerosol particles. *Reviews of Geophysics*. v. 48, RG2002, p. 1-42, 2010a.

MARTIN, S. T. *et al.* An overview of the Amazonian Aerosol Characterization Experiment 2008 (AMAZE-08). *Atmospheric chemistry and physics*. v. 10, p. 11415-11438, 2010a.

MARTIN, S. T. *et al.* Introduction: Observations and modeling of the Green Ocean Amazon (GoAmazon2014/5). *Atmospheric chemistry and physics*. v. 16, p. 4785-4797, 2016.

MARTIN, S. T. *et al.* Sources and properties of Amazonian aerosol particles. *Reviews of Geophysics*. v. 48, p. 1-42, 2010b.

MILIC, A. *et al.* Biomass burning and biogenic aerosols in northern Australia during the SAFIRED campaign. *Atmospheric chemistry and physics*. v. 17, p. 3945-3961, 2017.

MILIC, A. *et al.* Aging of aerosols emitted from biomass burning in northern Australia. *Atmospheric Chemical and Physics Discuss*, 2017b. In: <<https://doi.10.5194/acp-2016-730>>.

MOHR, C. *et al.* Identification and quantification of organic aerosol from cooking and other sources in Barcelona using aerosol mass spectrometer data. *Atmospheric chemistry and physics*. v. 12, p. 1649-1665, 2012.

MOLION, L. C. B.; DALLAROSA, R. L. G. Pluviometria da Amazônia: São os dados confiáveis?. *Climanálise*. v. 5, n. 3, p. 40-42, 1990.

NG, N. L. *et al.* Changes in organic aerosol composition with aging inferred from aerosol mass spectra. *Atmospheric chemistry and physics*. v. 11, p. 6465-6474, 2011.

NG, N. L. *et al.* Organic aerosol components observed in Northern Hemispheric datasets from Aerosol Mass Spectrometry. *Atmospheric chemistry and physics*. v. 10, p. 4625-4641, 2010.

PARK, S. H. *et al.* Effects of black carbon aging on air quality predictions and direct radiative forcing estimation. *Tellus*. v. 63B, p. 1026-1039, 2011.

- PARUNGO, F. *et al.* Aerosol particles in the Kuwait Oil Fire plumes: Their morphology, size distribution, chemical composition, transport, and potential effect on climate. *Journal of geophysical research*. v. 97, n. D14, p. 15867-15882, 1992.
- PAULIQUEVIS, T. *et al.* Aerosol and precipitation chemistry measurements in a remote site in Central Amazonia: the role of biogenic contribution. *Atmospheric chemistry and physics*. v. 12, p. 4987-5015, 2012.
- PAULOT, F. *et al.* Unexpected Epoxide Formation in the Gas-Phase Photooxidation of Isoprene. *Science*. v. 325, 2009.
- PENNER, J. E. *et al.* Aerosols, their direct and indirect effects. *Climate Change 2001: The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of IPCC*, J. T. Houghton *et al.* (eds.), Cambridge University Press, Cambridge, UK, Chapter 5, 2001. Disponível em: <<https://www.ipcc.ch/ipccreports/tar/wg1/>>.
- PÖHLKER, C. *et al.* Biogenic potassium salt particles as seeds for secondary organic aerosol in the Amazon. *Science*. v. 337, p. 1075-1078, 2012.
- PÖSCHL, U. Atmospheric aerosols: Composition, transformation, climate and health effects. *Angewandte chemie*. v. 44, p. 7520-7540, 2005.
- RAES, F. *et al.* Formation and cycling of aerosols in the global troposphere. *Atmospheric environment*. v. 34, p.4215-4240, 2000.
- RAFEE, S. A. A. *Estudo numérico do impacto das emissões veiculares e fixas da cidade de Manaus nas concentrações de poluentes atmosféricos da região Amazônica*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2015.
- RISSLER, J. *et al.* Size distribution and hygroscopic properties of aerosol particles from dry-season biomass burning in Amazonia. *Atmospheric Chemistry and Physics*. v. 6, p. 471-491, 2006.
- RIZZO, L. V. *et al.* Long term measurements of aerosol optical properties at a primary forest site in Amazonia. *Atmospheric chemistry and physics*. v. 13, p. 2391-2413, 2013.
- RIZZOLO, J. *et al.* Soluble iron nutrients in Sahara dust over the central Amazon rainforest. *Atmospheric chemistry and physics*. v. 17, p. 2673-2687, 2017.
- ROBINSON, N. H. *et al.* Evidence for a significant proportion of secondary organic aerosol from isoprene above a maritime tropical forest. v. 11, p. 1039-1050, 2011.
- SATHEESH, S. K.;MOORTHY, K. K. Radiative effects of natural aerosols: A review. *Atmospheric Environment*. v. 39, p. 2089-2110, 2005.
- SATYAMURTY, P. *et al.* Rainfall trends in the Brazilian Amazon Basin in the past eight decades. *Theoretical and Applied Climatology*. v. 99, p. 139-148, 2010.

SATURNO, J. *et al.* African volcanic emissions influencing atmospheric aerosol particles over the Amazon rain forest. *Atmospheric Chemical and Physics Discuss*, 2017b. In: <<https://doi.org/10.5194/acp-2017-1152>>.

SATURNO, J. *et al.* Black and Brown carbon over central Amazonia: Long-term aerosol measurements at the ATTO site. *Atmospheric Chemical and Physics Discuss*, 2017a. In: <<https://doi.org/10.5194/acp-2017-1097>>.

SCHNEIDER, J. *et al.* Mass-spectrometric identification of primary biological particle markers and application to pristine submicron aerosol measurements in Amazonia. *Atmospheric chemistry and physics*. v. 11, p. 11415-11429, 2011.

SCHULZ, C. *et al.* Aircraft-based observations of isoprene epoxydiol-derived secondary organic aerosol (IEPOX-SOA) in the tropical upper troposphere over the Amazon region. *Atmospheric Chemical and Physics Discuss*, 2018. In: <doi.org/10.5194/acp-2018-232>.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. *Atmospheric Chemistry and Physics: from Air Pollution to Climate Change*. 2 ed. Wiley, New York.(2006).

SEINFELD, J. H.; PANKOW, J. F. Organic atmospheric particulate material. *Annual Review of Physical Chemistry*. v. 54, p. 121-140, 2003.

SHILLING, J. E. Aircraft observations of aerosol in the Manaus urban plume and surrounding tropical forest during GoAmazon 2014/15. *Atmospheric chemistry and physics discuss*, 2018. In: <<https://doi.org/10.5194/acp-2018-193>>.

SHRIVASTAVA, M. *et al.* Recent advances in understanding secondary organic aerosol: Implications for global climate forcing. *Rev. Geophysical*. v. 55, p. 509-559, 2017.

STERN, R. *Caracterização físico-química dos aerossóis durante a estação seca de 2013 na Amazônia Central*. Dissertação (Mestrado) — INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS DA AMAZÔNIA, 2013.

TREBS, I. *et al.* Impact of the Manaus urban plume on trace gas mixing ratios near the surface in the Amazon Basin: Implications for the NO-NO₂-O₃ photostationary state and peroxy radical levels. *Journal of geophysical research*.v. 1107, D05307, 2012.

TSI INCORPORATED PARTICLE INSTRUMENTS. Model 3080-Series Electrostatic Classifiers: Product information. St. Paul: USA. 2001. 6p. Disponível em: <<https://envcoglobal.com/files/docs/model-3080-spec-sheet.pdf>>.

TWONEY, S. The influence of pollution on the shortwave albedo of clouds. *Journal of the atmospheric sciences*. v. 34, p. 1149-1152, 1977.

UBACH-RIVAS, A. *et al.* Atmo-metabolomics: a new measurement approach for investigating aerosol composition and ecosystem functioning. *Atmospheric Measurement Techniques*. 2016.

WALLACE, J. M.; HOBBS, P. V. *Atmospheric science: An introductory survey*. 2 ed. Elsevier Inc, Canadá. (2006).

WESELY, M. L.; HICKS, B. B. A review of the current status of knowledge on dry deposition. *Atmospheric Environment*, v. 34, p. 2261-2282, 2000.

XU, J. *et al.* Chemical composition, sources, and processes of urban aerosols during summertime in northwest China: insights from high-resolution aerosol mass spectrometry. *Atmospheric chemistry and physics*. v. 14, p. 12593-12611, 2014.

XU, L.; PENNER, J. E. Global simulations of nitrate and ammonium aerosols and their radiative effects. *Atmospheric Chemistry and Physics*. v. 12, p. 9479-9504, 2012.

YÁÑEZ-SERRANO, A. M. Diel and seasonal changes of biogenic volatile organic compounds within and above an Amazonian rainforest. *Atmospheric chemistry and physics*. v. 15, p. 3359-3378, 2015.

ZHANG, Q. *et al.* Deconvolution and Quantification of Hydrocarbon-like and Oxygenated Organic Aerosols Based on Aerosol Mass Spectrometry. *Environmental Science & Technology*, v. 39, p. 4938-4952, 2005.

ZHANG, Q. *et al.* Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced Northern Hemisphere midlatitudes. *Geophysical Research Letters*. v. 34, L13801, 2007.

ZHUANG, H. *et al.* Size distributions of particulate sulfate, nitrate, and ammonium at a coastal site in Hong Kong. *Atmospheric Environment*. v. 33, p. 843-853, 1999.