Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia - INPA
Universidade do Estado do Amazonas - UEA

Programa de Pós-Graduação em Clima e Ambiente - CLIAMB

Caracterização química e física dos aerossóis durante a estação seca na Amazônia Central

Rafael Stern

Manaus, Amazonas
Junho de 2015

Rafael Stern

Caracterização química e física dos aerossóis durante a estação seca na Amazônia Central

Orientador: Prof. Dr. Paulo Eduardo Artaxo Netto

Dissertação apresentada ao Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Clima e Ambiente

Manaus, Amazonas
Junho de 2015

Banca examinadora

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

Prof. Dr. **Luciana Varanda Rizzo**

Prof. Dr. **Rodrigo Augusto Ferreira de Souza**

Catalogação na Publicação (CIP-Brasil)

S839c Stern, Rafael

Caracterização química e física dos aerossóis durante a estação seca na Amazônia Central. / Rafael Stern; orientador Paulo Artaxo. - Manaus : [s.l.], 2025.

3,325 mb
76 p. : il. color.

Dissertação (Mestrado - Programa em Clima e Ambiente) - Coordenação do Programa de Pós-Graduação, INPA, 2015.

1. Aerossóis. 2. Amazônia. 3. Química da atmosfera. I. Artaxo, Paulo. II. Título.

CDD 541.345 15

Agradecimentos

Agradeço ao professor Paulo Artaxo pela orientação neste trabalho, por me desafiar a desenvolver um pensamento científico, e por todas as oportunidades que me foram proporcionadas para me aprimorar, além de sua compreensão e dedicação pelo meu bem-estar.

Ao Joel Brito pelo acompanhamento durante todo o caminho. Por todo o aprendizado que me proporcionou com os instrumentos no campo, por toda a orientação com os softwares de análise, pela disposição e disponibilidade incansáveis, pela paciência admirável, e pelas conversas que me ajudaram a superar desafios.

À Samara Carbone, pela contribuição inestimável com as análises, sempre com muita paciência, disposição e dedicação. Pelas importantes conversas que me ajudaram a compreender muita coisa.

À Bruna Amorim Holanda, que estava sempre disposta a me ajudar com os softwares de análise, a interpretar resultados, ou simplesmente me ouvir elaborando ideias.

Ao Glauber Cirino, companheiro de coletas de campo, e sempre disposto também a contribuir com ideias e análises meteorológicas.

Ao Fernando Morais por toda a experiência e trabalho pesado no campo, que me fez aprender tanta coisa.

A todas as pessoas queridas que estiveram próximas de mim durante o período deste trabalho, celebrando comigo as conquistas.

Resumo

Durante a estação seca, a Amazônia Central é altamente influenciada por emissões de queimadas transportadas por longas distâncias, alterando a composição atmosférica mesmo em locais remotos. Este trabalho tem o foco na caracterização físico-química dos aerossóis atmosféricos durante a estação seca numa região altamente preservada na Amazônia Central. O estudo da composição orgânica e inorgânica de aerossóis submicrométricos foi realizado com o instrumento ACSM (*Aerosol Chemical Speciation Monitor*) fabricado pela Aerodyne Inc. Propriedades físicas tais como distribuição de tamanho, absorção e espalhamento foram também medidas simultaneamente. As medidas foram realizadas durante a estação seca de 2013 na reserva ecológica Cuieiras (ZF2) ao noroeste de Manaus. A análise estatística foi realizada com o uso da técnica de PMF (*Positive Matrix Factorization*), onde foi realizada a separação do aerossol orgânico em seus diferentes fatores, visando a identificação de fontes e processos de formação. Resultados mostram que a carga média de aerossóis submicrométricos foi de 5,91 μg m^{-3}, dos quais 78% são de composição orgânica, 8,5% são sulfato, 6,5% são *black carbon* equivalente*,* 4% são amônio e 3% são nitrato. A variabilidade do espectro de massa de aerossóis pode ser explicada por somente 3 fatores determinados com o uso do PMF. Estes fatores foram identificados como BBOA (*Biomass Burning Organic Aerosol,*), representando 12% da massa total de orgânicos, OOA (*Oxygenated Organic Aerosol*,), representando 66% da massa total de orgânicos e IEPOX-SOA (*Isoprene derived Epoxydiol–Secondary Organic Aerosol*,), representando 21% da massa total de orgânicos. A Amazônia Central, mesmo em áreas remotas e preservadas, é altamente impactada pelas emissões de queimadas. Os aerossóis orgânicos secundários de origem biogênica estão também presentes durante a estação seca, e seus processos de remoção úmida são suprimidos pela diminuição das chuvas, causando um aumento de concentração. O grau de oxidação das partículas de aerossóis, além de outras características físico-químicas, indica que o transporte de longa distância é responsável pela escala regional deste impacto.

Abstract

During the dry season, the central Amazon forest is highly influenced by forest fires transported through large distances, changing drastically the atmospheric composition even in remote places. This work focuses on a physical-chemical characterization of the aerosol population over a pristine site in Central Amazonia during the dry season. The submicrometer organic aerosols were measured with the Aerodyne ACSM (Aerosol Chemical Speciation Monitor, Aerodyne Inc). Optical properties, size distribution and other micro-physical characteristics were also analyzed. Other instruments were simultaneously used. The measurements were taken during the dry season of 2013 in the Cuieiras ecological reserve (ZF2), northwest of Manaus. The statistical analysis of the data was done with the PMF (Positive Matrix Factorization) technique, in which the organic aerosol was separated into different factors, and then its sources and forming processes were attributed. Results show that the mean aerosol loading was 5,91 μg m^{-3}, from which 78% are of organic composition, 8.5% are sulfate, 6.5% are equivalent black carbon, 4% are ammonium and 3% are nitrate. The mass spectra variability can be explained by 3 factors only, determined with the PMF technique. They were identified as BBOA (Biomass Burning Organic Aerosol), representing 12% of the total organic mass, OOA (Oxygenated Organic Aerosol), representing 66% of the total organic mass and IEPOX-SOA (*Isoprene derived Epoxydiol–Secondary Organic Aerosol*), representing 21% of the total organic mass. Even in remote and pristine regions, Central Amazonia is highly impacted by biomass burning. Biogenic secondary organic aerosols are also present during the dry season, and the suppression of its wet deposition processes rise their concentration. The oxidation level and other physical-chemical characteristics indicate that the long range transport is responsible for the regional range of this impact.

Sumário

1 – Introdução 1

2 – Objetivos 15

2.1 - Objetivo principal: 15

2.2 - Objetivos específicos: 15

3 – Metodologia 16

3.1 – Descrição da área de estudo na Amazonia Central 16

3.2 – Instrumentação empregada neste estudo 19

3.2.1 - A medida de aerossóis orgânicos com o ACSM (*Aerosol Chemical Speciation Monitor*, Aerodyne Research) 19

3.2.2 – A medida da distribuição de tamanho com o SMPS (*Scanning Mobility Particle Sizer*, TSI) 23

3.2.3 – Contagem do número total de partículas com o CPC (*Condensation Particle Counter*, TSI) 25

3.2.4 – A medida do espalhamento ótico com o Nefelômetro 26

3.2.5 – A medida da absorção de aerossóis com o MAAP (*Multi Angle Absorption Photometer*) 27

3.2.6 - Amostrador de Particulado Fino e Grosso (AFG) – Nuclepore 28

3.3 - Metodologia de análise 28

3.3.1 - Análise estatística por Fatoração de Matriz Positiva (PMF – Positive Matrix Factorization) 28

3.3.2 – Determinação de carbono orgânico e elementar (OC e EC) 30

4 - Resultados e discussão 31

4.1 – A medida da distribuição de tamanho das partículas de aerossóis 31

4.2 – Determinação da Eficiência de Coleção (EC) do ACSM e comparação com a integral da distribuição de tamanho 36

4.3 – Resultados do ACSM para a composição química do aerossol submicrométrico (PM1) 39

4.3.1 – Resultados do aporte de fontes (determinadas pelo PMF).....47

4.4 – Propriedades óticas dos aerossóis submicrométricos 56

4.5 – Discussão dos processos de transporte a longa distância.....62

5 - Conclusões: 69

6 - Recomendações para estudos futuros:.....72

7 – Referências Bibliográficas:.....73

Lista de Figuras

Figura 1 - Descrição dos fluxos de água, energia e partículas entre a biosfera e a atmosfera, mostrando o forte acoplamento entre os dois (Barth et al., 2005). 2
Figura 2 – Esquema ilustrando os processos atmosféricos de foto-oxidação durante o dia, incluindo os processos químicos envolvendo o radical OH, forças biológicas e físicas que disparam os processos além das conexões entre a floresta e a atmosfera. Os COVs são liberados na atmosfera através de diversos processos, são oxidados, e transformados em diferentes produtos. Dois caminhos principais são apresentados para níveis baixos (em azul) e altos (em marrom) de NO. Em ambos, compostos emitidos primariamente (em verde) e produtos (em laranja) podem se depositar em superfícies, se condensar em partículas, ou se envolver na formação de aerossóis orgânicos secundários. R é a generalização para qualquer grupo no hidrocarboneto RH, o radical peroxi (RO_2) e o radical alcoxi RO (Nölscher, 2012). 6
Figura 3 - Ilustração da interação entre VOCs e aerossóis na Amazônia tanto em processos heterogêneos (presença apenas de moléculas de gás) como homogêneos (envolve a presença de uma superfície para nucleação). Aerossóis orgânicos secundários são produzidos a partir de emissões de VOCs da floresta. 7
Figura 4 - Forçante radiativa por emissões e agentes, a maioria de origem antropogênica. Fonte: Relatório AR-5 do IPCC, WGI, 2013. 9
Figura 5 - Processos controlando a população de aerossóis na atmosfera Amazônica. As emissões biogênicas são enfatizadas, bem como os processos de transformação na atmosfera (Pöhlker et al., 2012). 14
Figura 6 - Mapa da localização da estação amostradora de aerossóis utilizada neste estudo situada na Reserva ecológica Cuieiras, também chamada de ZF2. A figura da esquerda mostra a localização da reserva na Amazônia, e a figura da direita mostra a localização da reserva em relação à Manaus. 17
Figura 7 – Variabilidade sazonal da precipitação média na ZF2 (Cuieiras) e na Reserva Ducke, de junho de 1999 a agosto de 2000. A estação chamada de chuvosa vai de dezembro a junho e a estação seca de julho a novembro. Fonte: (Araújo et al., 2002). 17

Figura 8 - Contêiner utilizado como plataforma de amostragem de aerossóis e gases na base da torre TT34 (esquerda) e arranjo experimental dos diferentes instrumentos dentro do contêiner (direita). 18
Figura 9 – O instrumento ACSM operando no contêiner na estação ZF2. Um computador acoplado ao ACSM permitiu o acompanhamento em tempo real das medições, apontando necessidades de ajuste do ganho do detector (*Secondary Electron Multiplier* – SEM), além de ouras manutenções necessárias. O instrumento foi acompanhado de perto cotidianamente. 19
Figura 10 - Esquema de funcionamento interno do ACSM. As partículas submicrométricas que entram pelo *inlet* são focadas pelas lentes aerodinâmicas formando um feixe estreito que passa pelas três câmaras até chegar na câmara de detecção e impactar o vaporizador aquecido. O vapor resultante é ionizado através da impactação de elétrons e então é caracterizado quimicamente pelo espectrômetro de massa quadrupolo RGA (Ng et al., 2011). 20
Figura 11 – Ilustração do sistema de medida de distribuição de tamanho SMPS. A figura ilustra um DMA *(Differential Mobility Analyzer*), que mede a mobilidade elétrica das partículas, à esquerda, acoplado ao CPC (*Condensation Particle Counter*), que conta o número total de partículas, à direita. Em cima do CPC está a garrafa contendo butanol, cujo vapor condensa sobre as partículas muito pequenas, aumentando seu diâmetro e permitindo que sejam contabilizadas pelo laser do CPC. 23
Figura 12 - Esquema de funcionamento do sistema SMPS Modelo 3936 da TSI. O neutralizador bipolar de Kr 85, utilizado para gerar as cargas necessárias nas partículas de aerossóis, é mostrado no topo da figura. O fluxo segue por dentro do DMA, e o campo elétrico dentro dele seleciona as partículas de tamanho adequado, baseado em sua mobilidade elétrica. Em seguida, o CPC acoplado (à direita) mede a concentração total de partículas em uma determinada faixa de tamanho. 24
Figura 13 - Esquema de funcionamento do Condensation Particle Counter (CPC). A amostra passa primeiro por uma câmara saturada com vapor de butanol, que condensa sobre as partículas, aumentando seu tamanho, independentemente da composição química. As partículas passam então por um contador ótico, onde cada uma gera um pulso elétrico, registrado pelo instrumento continuamente. 25

Figura 14 - Esquema de funcionamento do nefelômetro TSI 3563. As partículas são bombeadas através do inlet para a câmara volumétrica de análise, e são então iluminadas por uma lâmpada halógena. O volume amostrado passa por uma série de obturadores ao longo do eixo principal do instrumento, sendo em seguida analisado por três tubos fotomultiplicadores (azul, verde e vermelho). O espalhamento de partículas é observado em um anteparo com alta eficiência de absorção de luz. 26
Figura 15 – MAAP (*Multi Angle Absorption Photometer*), utilizado para medir o *black carbon* equivalente através da atenuação de um feixe de luz (670 nm) em um filtro de partículas. 28
Figura 16 - Distribuição de tamanho média dos aerossóis entre agosto e dezembro de 2013 na ZF2. A moda de acumulação é três vezes maior do que a moda de Aitken, e seu pico está centralizado em cerca de 150 nm. 32
Figura 17 - Ciclo diário da distribuição de tamanho das partículas entre agosto e dezembro de 2013 na ZF2. As partículas atingem um diâmetro médio de 97 nm no início da manhã, e o máximo de 127 nm às 16:00. Este ciclo diário pode estar relacionado a processos fotoquímicos e à evolução diurna da camada limite. A variável hora do dia representa a hora local. 33
Figura 18 - Concentração de partículas (#/cm^3) medida entre agosto e novembro de 2013 na ZF2. A linha verde representa a média para o período (1419 partículas/cm^3). 34
Figura 19 - Ciclo diário da concentração de partículas entre agosto e novembro de 2013 na ZF2. Dois picos de concentração podem ser observados claramente; um à tarde, que pode estar relacionado à atividade fotoquímica, e outro de madrugada, que pode estar relacionado à processos biológicos e à evolução da espessura da camada limite noturna. A variável hora do dia representa a hora local. 35
Figura 20 - Comparação entre a soma da concentração de massa das espécies medidas pelo ACSM e MAAP versus a massa integrada da distribuição de tamanio medida pelo SMPS. A eficiência de coleção encontrada foi 0,55. 38
Figura 21 - Contribuição relativa (*pie chart*) de cada fator para a concentração média de massa entre agosto e dezembro de 2013 da ZF2. Há uma evidente predominância dos orgânicos (78%). 40

Figura 22 - Composição dos aerossóis não-refratários PM1 (ACSM) e concentração de *black carbon* equivalente entre agosto e dezembro de 2013 na ZF2. No gráfico superior a escala favorece a observação da concentração da fração orgânica, enquanto no gráfico inferior a escala favorece a observação da concentração dos outros componentes do espectro. As concentrações parecem aumentar e diminuir juntas. Isso pode ser um indicativo de carga total de massa é formada majoritariamente por aerossóis secundários bem misturados e que sua concentração está mais associada a processos de grande escala do que a fontes locais. 42
Figura 23 - Fração de massa de cada uma das espécies do ACSM. Pode-se perceber a dominância da fração orgânica, além dos períodos de aumento das frações do sulfato e do *black carbon* equivalente. 43
Figura 24 - Ciclo diário da concentração de massa dos orgânicos, do sulfato e do *black carbon* equivalente calculados para o período de agosto a dezembro de 2013 na ZF2. A escala da esquerda representa os orgânicos, enquanto que a da direita representa o sulfato e o *black carbon* equivalente. Pode-se observar que as três concentrações apresentam um aumento ao longo do período do dia. 47
Figura 25 – Comparação da série temporal de cada um dos fatores com componentes inorgânicos do ACSM e com o *black carbon* equivalente. A escala da esquerda representa os fatores do PMF, enquanto que a escala da direita representa as componentes relacionadas. Apenas na correlação do OOA com o sulfato+nitrato as componentes estão em escalas diferentes. 50
Figura 26 - Composição do espectro de massa de cada um dos fatores e sua contribuição. O fator OOA representa 2/3 da fração orgânica dos aerossóis submicrométricos. Pode-se observar a diferença na razão f43/f44 entre os fatores. Pode-se observar também as m/z 60 e 73 no BBOA, utilizadas como um dos critérios para sua definição, e a m/z 82 no IEPOX-SOA, um dos critérios para sua definição. 51
Figura 27 - Ciclo diário de cada um dos fatores do PMF. A escala da esquerda representa o fator OOA, enquanto que a escala da direita representa os fatores BBOA e IEPOX-SOA. Pode-se observar como os fatores OOA e IEPOX-SOA tem sua concentração aumentada ao longo do período diurno, que é coerente com o processo fotoquímico de sua formação. Já o fator BBOA diminui sua concentração ao longo do

período diurno, o que pode estar relacionado ao aumento da espessura da camada limite. Seu ciclo é oposto ao do *black carbon* equivalente, o que não é esperado, a não ser que parte do que está sendo medido como *black carbon* equivalente seja na realidade *brown carbon*. 55

Figura 28 - Série temporal do espalhamento e da absorção de agosto a dezembro de 2013 na ZF2. Pode-se observar que o espalhamento é muito maior do que a absorção. 56

Figura 29 - Histograma do albedo simples de espalhamento (SSA), com a média, a mediana, o desvio padrão e o número de pontos. O valor da média e da mediana é relativamente alto (0,85), o que significa que o espalhamento domina a extinção da radiação. 57

Figura 30 - Histograma do exponente Angstrom de espalhamento, com a média, a mediana, o desvio padrão e o número de pontos. O valor da média e da mediana (1,76) indica que aerossóis de menor diâmetro são adicionados à atmosfera durante a estação seca devido às queimadas. 58

Figura 31 – Associação entre a concentração de massa dos aerossóis orgânicos e o espalhamento da radiação medido a 550 nm pelo nefelômetro. As cores representam a concentração de sulfato, sendo que o azul representa as menores concentrações, enquanto o vermelho representa as maiores concentrações. 60

Figura 32 - Correlação entre a concentração de massa dos aerossóis orgânicos e o espalhamento da radiação medido a 550 nm pelo nefelômetro. As cores representam os dias transcorridos desde o início das medições, sendo que o azul representa os primeiros dias enquanto o vermelho representa os últimos. 60

Figura 33 - Série temporal com o período indicado (27/09 a 02/10), que representa um período de concentrações baixas. 64

Figura 34 - 27/09 a 02/10, período de relativamente baixa concentração de partículas. As massas de ar percorrem grandes distâncias acima de áreas bem preservadas da floresta antes de serem amostradas. As linhas azuis representam o transporte na altura de 50 metros, e as vermelhas representam a altura de 500 metros (acima do nível do solo). 64

Figura 35 - Série temporal com o período indicado (26/08 a 29/08), que representa um período de concentrações relativamente altas. 65
Figura 36 - 26 a 29 de agosto, período de altas concentrações de partículas. As massas de ar vêm do sul da América do Sul, passando por diversos focos de queimadas na região do Mato Grosso e de Rondônia. As linhas azuis representam o vento na altura de 50 metros, e as vermelhas representam a altura de 500 metros (acima do nível do solo). 66
Figura 37 - Série temporal com o período indicado (23/10 a 28/10), que representa o maior valor de concentração medida no período. 67
Figura 38 – Trajetórias de massas de ar para o período de 23 a 28 de outubro, com a maior concentração de massa dos aerossóis orgânicos. Observa-se que as massas de ar atravessam diversos focos de queimadas. 67

Lista de tabelas

Tabela 1 – Concentração mensal da fração orgânica das partículas de aerossóis medida em 2013 na estação seca na ZF2. A mediana mais alta (5,12 µg m^{-3}) é no mês de outubro. ---------- 42

Tabela 2 – Concentração mensal da fração de sulfato das partículas de aerossóis medida em 2013 na estação seca na ZF2. A mediana mais alta (0,64 µg m^{-3}) é no mês de outubro. ---------- 43

Tabela 3 – Concentração mensal da fração de amônio das partículas de aerossóis medida em 2013 na estação seca na ZF2. A mediana mais alta (0,27 µg m^{-3}) é no mês de outubro. ---------- 43

Tabela 4 – Concentração mensal da fração de nitrato das partículas de aerossóis medida em 2013 na estação seca na ZF2. A mediana mais alta (0,21 µg m^{-3}) é no mês de outubro. ---------- 43

Tabela 5 – Correlação entre as frações medidas pelo ACSM e MAAP e os fatores determinados através do PMF. Estas correlações foram utilizadas como critério para a escolha das comparações mostradas na figura 24. ---------- 48

Tabela 6 – Análise de carbono orgânico e elementar nos filtros de quartzo, além do *black carbon* equivalente nos filtros de nuclepore para o período de agosto a novembro de 2013 na ZF2. A média da razão BC/EC é 1,49, indicando que parte do que foi medido como *black carbon* através da análise ótica pode ser na verdade *brown carbon*. ---------- 60

Tabela 7 – Médias da concentração de massa dos orgânicos, sulfato, nitrato, amônio e *black carbon* equivalente para os 3 períodos em que as trajetórias das massas de ar foram analisadas. ---------- 62

1 – Introdução

A bacia amazônica constitui-se na maior bacia hidrológica e na maior área contígua de florestas tropicais de nosso planeta. Ela é responsável por cerca de 20% da descarga mundial de água doce nos oceanos, e sua área florestada é a maior floresta tropical remanescente, abrigando uma extensa biodiversidade de flora e fauna (Davidson e Artaxo, 2004). O forte acoplamento entre o funcionamento biológico da floresta e o clima é um fator chave na manutenção do funcionamento do ecossistema Amazônico (Artaxo et al., 2013). A grande disponibilidade de radiação solar e a alta quantidade de vapor de água na atmosfera são características que favorecem uma alta reatividade química atmosférica (Artaxo et al., 2006). A evapotranspiração da floresta corresponde a cerca de 30% da fonte de umidade atmosférica que precipita na bacia (Costa e Foley, 1999), representando um forte e ativo ciclo hidrológico. A Amazônia é uma importante fonte de umidade para outras regiões da América do Sul (Marengo, 2006). Ela também contém o maior reservatório de carbono entre os ecossistemas terrestres, e tem um papel fundamental nas mudanças climáticas em curso no planeta. A mobilização de mesmo uma pequena fração do carbono acumulado na biomassa da floresta pode perturbar o ciclo de carbono global. Estes aspectos fazem da região Amazônica uma questão central em pesquisas de clima e nas mudanças globais.

Conhecemos ainda pouco dos intensos mecanismos de retroalimentação entre a ecologia básica do funcionamento da floresta e o clima da região Amazônica. As emissões de alguns compostos orgânicos voláteis (COVs) pelas plantas e sua posterior transformação em partículas de aerossóis e consequente alteração nos núcleos de condensação de nuvens é um exemplo importante desta forte interação entre biosfera e atmosfera, uma área de contínuo foco de pesquisas (Martin et al., 2010). As ligações entre a biosfera e a atmosfera da Amazônia podem ser ilustradas na figura 1, onde

processos que regulam os fluxos de energia gases traços e aerossóis para a atmosfera são explicitados.

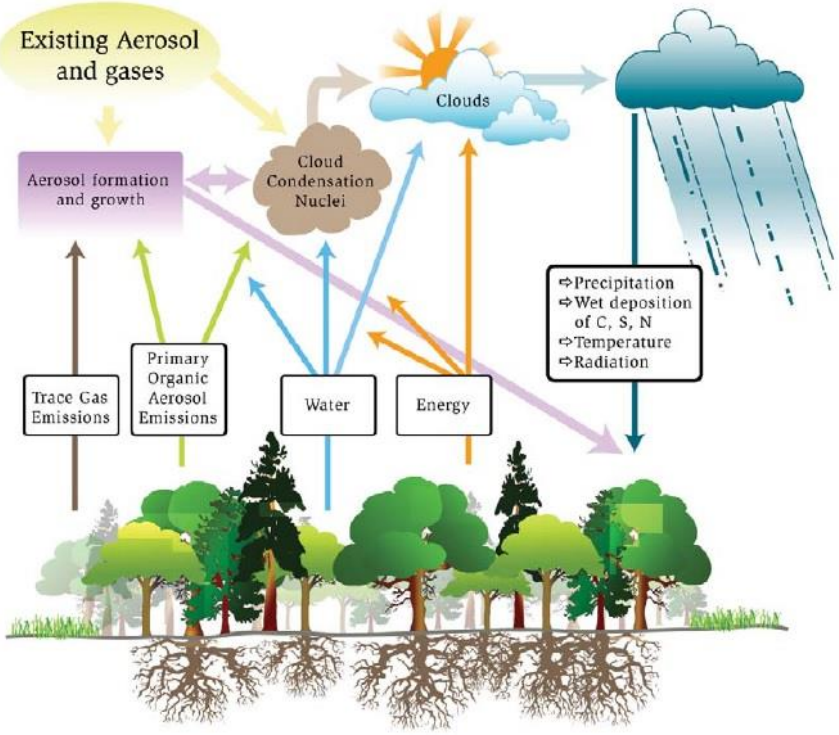

Figura 1 - Descrição dos fluxos de água, energia e partículas entre a biosfera e a atmosfera, mostrando o forte acoplamento entre os dois (Barth et al., 2005).

A Amazônia tem se convertido, nas últimas décadas, em um importante laboratório natural de estudos atmosféricos, por representar, especialmente durante o período chuvoso, uma das únicas regiões continentais cuja composição da atmosfera em termos de aerossóis e gases traços, se assemelha à da era pré-industrial. A concentração de núcleos de condensação de nuvens na Amazônia durante esse período mais limpo (na estação chuvosa, de janeiro a junho) fica na faixa de poucas centenas de partículas por cm^3, muito semelhante às condições oceânicas remotas (Andreae, 2007, 2009; Roberts et al., 2001;). Além de umidade, a Amazônia tem uma importância fundamental como fonte e sumidouro de CO_2 e outros gases traço como N_2O, CH_4, e compostos orgânicos voláteis (Davidson e Artaxo, 2004).

Aerossol é definido como uma partícula líquida ou sólida em suspensão em um gás. O aerossol pode ter origem natural, como poeira do deserto, sal proveniente do mar, ou partículas liberadas pelos vulcões, mas também pode ter origem antrópica,

como a queima de biomassa ou combustíveis. Os aerossóis primários são emitidos diretamente pela fonte como partículas, enquanto os secundários são formados na atmosfera através de um processo de conversão de gás para partícula (Seinfeld e Pandis, 2006).

O tamanho das partículas de aerossóis varia entre alguns nanômetros e dezenas de micrômetros de diâmetro. Quando as partículas estão em suspensão na atmosfera, podem sofrer diversos processos físico-químicos que alteram seu tamanho e propriedades. A condensação de vapores, ou a evaporação de líquidos, coagulação com outras partículas, reações químicas ou ativação na presença da supersaturação de vapor de água, gerando gotas de nuvens ou neblina são alguns exemplos desses processos.

As principais formas de remoção das partículas da atmosfera são: deposição seca – deposição direta em superfícies tais como folhas, solo, edificações, etc. - e deposição úmida – incorporação às gotas de chuva durante sua formação ou durante a precipitação. Ambos os tipos de deposição combinados tornam o tempo de residência das partículas de aerossóis na atmosfera relativamente curto, variando de alguns dias para algumas semanas. Como as fontes das partículas e os processos de deposição variam muito geograficamente e temporalmente, a concentração e a composição das partículas de aerossóis não é uniforme na atmosfera terrestre (Seinfeld e Pandis, 2006). As partículas de aerossóis geradas na Amazônia são retiradas da atmosfera através dos processos de deposição seca na superfície vegetal, deposição úmida, ou por advecção para outras regiões (Martin et al., 2010). Os processos de deposição seca e úmida dos aerossóis são essenciais para a ciclagem de nutrientes na Amazônia (Artaxo et al., 2005).

É fundamental distinguir as partículas de aerossóis segundo sua classe de tamanho - entre a fração fina e a fração grossa. Elas se originam e se transformam de formas distintas, são removidas da atmosfera através de diferentes mecanismos, tem composição química e propriedades óticas diferentes, e tem efeitos distintos na saúde humana devido à diferente capacidade de penetração no sistema respiratório. Levando em conta todas essas diferenças, partículas com diâmetro maior do que 2,5 μm são consideradas da fração grossa, enquanto que as menores são consideradas da fração

fina. Além dessa distinção geral, as partículas ainda podem ser divididas em modas. A moda de nucleação engloba as partículas de até 10 nm de diâmetro. As partículas que compõem esta moda são formadas a partir de vapores em processo de condensação ou através da nucleação de espécies atmosféricas formando novas partículas. Esses processos são seguidos pela coagulação com partículas maiores, causando a perda das partículas na moda de nucleação. A moda de Aitken caracteriza as partículas com diâmetros entre 10 nm e 100 nm. Em termos de números, essas duas modas representam a maior parte das partículas, mas devido ao tamanho pequeno, sua contribuição para a carga total de massa de material particulado na atmosfera é pequena. A moda de acumulação representa as partículas com diâmetro entre 0,1 µm e 2,5 µm. As principais fontes de partículas para esta moda são a coagulação de partículas das modas menores e a condensação de vapores em partículas existentes fazendo com que elas cresçam para essa faixa de tamanho. Os mecanismos de remoção das partículas da moda de acumulação são menos eficientes, logo há um acúmulo de partículas nessa moda. A moda grossa é composta por partículas com diâmetro maior do que 2,5 µm e suas partículas geralmente tem origem mecânica tais como partículas naturais de poeira do solo ou emissões de grãos de pólen pela vegetação. Sua velocidade de sedimentação é geralmente alta, portanto seu tempo de residência na atmosfera é relativamente baixo (Seinfeld e Pandis, 2006).

Além de todas as contribuições já citadas da floresta amazônica para a atmosfera, há ainda uma contribuição fundamental: a biologia da floresta tem uma forte influência na composição atmosférica (Artaxo et al., 2013), sendo a principal fonte dos núcleos de condensação de nuvens em condições naturais (condição que predomina durante a estação chuvosa, na ausência de queimadas). Sem a presença dessas partículas, que atuam como Núcleos de Condensação de Nuvens (do inglês Cloud Condensation Nuclei - CCN), não seria possível a formação de nuvens. Esses núcleos se formam a partir das partículas de aerossóis liberadas pela floresta de duas maneiras distintas. Os aerossóis primários gerados naturalmente na Amazônia são partículas biogênicas, de fração grossa, e podem ser constituídas de grãos de pólen, esporos de fungos e de samambaias, bactérias, fragmentos de folhas e animais, entre outros (Artaxo et al., 2005; Martin et al., 2010). Essas partículas primárias são na sua maioria

orgânicas e possuem traços de minerais como potássio, cálcio, magnésio, enxofre, fósforo, zinco, entre outros. Além disso, em geral são solúveis em água, e por isso atuam tão eficientemente como núcleos de condensação de nuvens (Artaxo et al., 2005). Além dos aerossóis primários gerados na própria floresta, a Amazônia ainda recebe aerossóis primários naturais através do transporte de longo alcance de partículas marinhas do oceano Atlântico e poeira do deserto do Sahara (Martin et al., 2010).

A segunda maneira através da qual a floresta produz partículas de aerossóis naturais é pela liberação de gases traços - os compostos orgânicos voláteis (COV) emitidos pela vegetação. Uma vez na atmosfera, esses gases são oxidados e convertidos em partículas através da condensação para novas partículas (nucleação) ou deposição em partículas pré-existentes. Essas partículas de aerossóis correspondem à fração fina. A emissão de COVs é controlada por uma série de processos biológicos com grande quantidade de feedbacks climáticos, incluindo a disponibilidade de radiação, água, nutrientes no solo e outros aspectos. A figura 2 evidencia os processos biológicos, físicos e químicos envolvendo a emissão de COVs e sua conversão em partículas. O papel do radical OH é fundamental na oxidação de compostos orgânicos, na produção de ozônio e na formação de aerossóis orgânicos secundários. A figura 3 ilustra dois diferentes processos de nucleação – homogênea e heterogênea. A nucleação homogênea é a conversão de gás para partícula na presença apenas de moléculas de gás. A nucleação heterogênea envolve a presença de alguma superfície para nucleação. Ocorre também transporte de aerossóis naturais secundários para dentro da região amazônica gerados a partir da conversão de gases emitidos pelo oceano (como o Dimetil Sulfeto - DMS) em partículas (Artaxo et al., 2013; Martin et al., 2010).

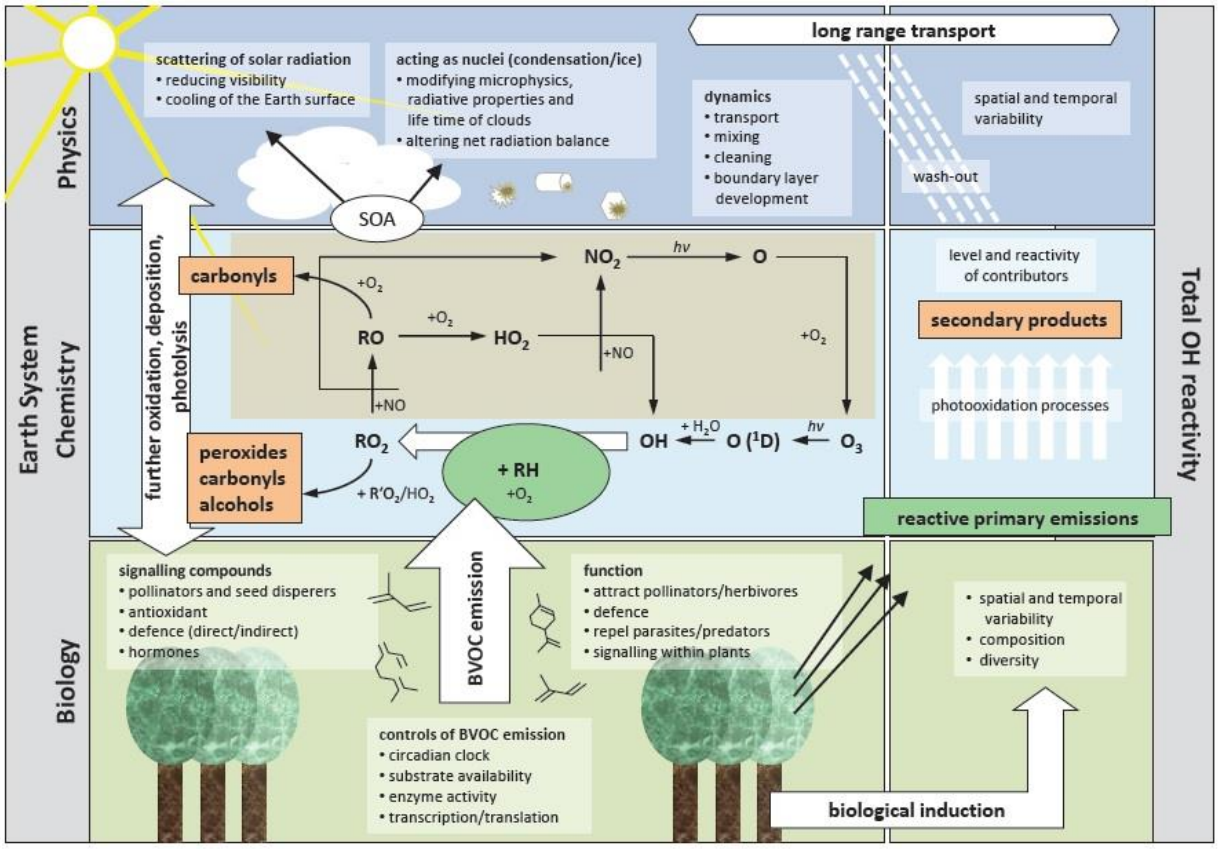

Figura 2 – Esquema ilustrando os processos atmosféricos de foto-oxidação durante o dia, incluindo os processos químicos envolvendo o radical OH, forças biológicas e físicas que disparam os processos além das conexões entre a floresta e a atmosfera. Os COVs são liberados na atmosfera através de diversos processos, são oxidados, e transformados em diferentes produtos. Dois caminhos principais são apresentados para níveis baixos (em azul) e altos (em marrom) de NO. Em ambos, compostos emitidos primariamente (em verde) e produtos (em laranja) podem se depositar em superfícies, se condensar em partículas, ou se envolver na formação de aerossóis orgânicos secundários. R é a generalização para qualquer grupo no hidrocarboneto RH, o radical peroxi (RO_2) e o radical alcoxi RO (Nölscher, 2012).

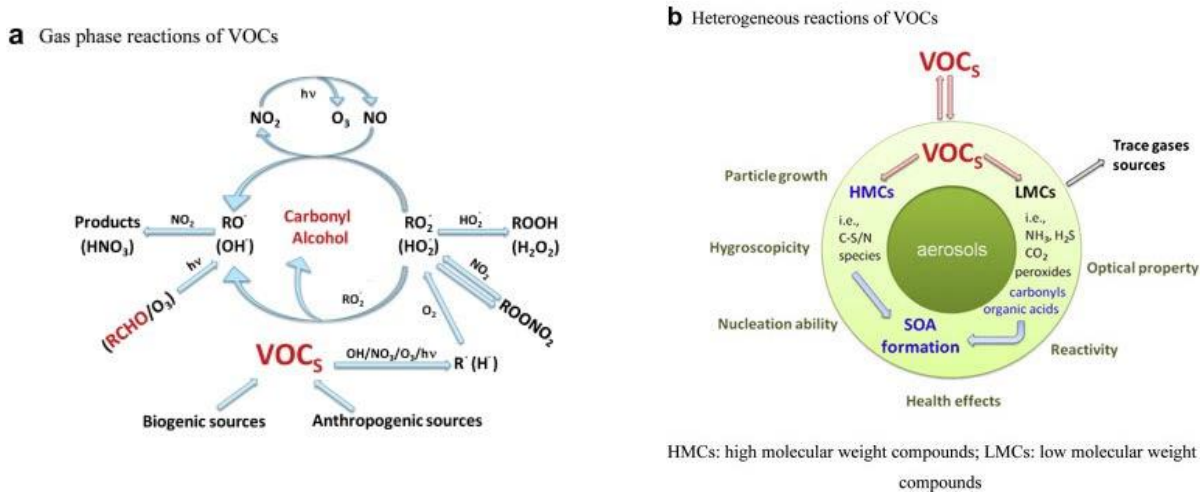

Figura 3 - Ilustração da interação entre VOCs e aerossóis na Amazônia tanto em processos heterogêneos (presença apenas de moléculas de gás) como homogêneos (envolve a presença de uma superfície para nucleação). Aerossóis orgânicos secundários são produzidos a partir de emissões de VOCs da floresta.

Entre 1960 e 2010, a população vivendo na Amazônia brasileira aumentou de 6 milhões de pessoas para 25 milhões. O uso do solo por essa crescente população tem causado fortes impactos na floresta, derrubando cerca de 1/5 de sua cobertura original de 5,5 milhões de km^2 (Davidson et al., 2012). O desmatamento na Amazônia tem como função principal disponibilizar terras para a criação de gado e para a agricultura, principalmente de soja (Malhi et al., 2008). A principal forma utilizada na transformação de floresta em pasto ou campo é por meio de derrubada seguido de queimadas. Na Amazônia as queimadas são provocadas quase que exclusivamente pelas atividades humanas, já que as taxas de precipitação são bastante altas durante o ano todo, suprimindo o surgimento de queimadas naturais. Os incêndios florestais são, portanto, provocados geralmente durante a estação seca, quando é mais fácil queimar a vegetação (Artaxo et al., 2013). A fumaça gerada pelas queimadas pode ser observada por sensoriamento remoto, e se estende frequentemente por mais de 8 milhões de km^2. A concentração de aerossóis e de gases traço nas regiões mais afetadas pelas queimadas atinge níveis que excedem os valores observados em áreas urbanas intensamente poluídas, como a cidade de São Paulo, tornando a atmosfera sobre essas regiões da Amazônia muito poluídas (Artaxo, 2002; Artaxo et al., 2006; Martin et al., 2010). Além dos graves efeitos para a saúde humana, a fumaça das queimadas tem

efeito significativo na composição atmosférica, principalmente na concentração, tamanho e propriedades óticas das partículas aerossóis e CCN. A alta concentração de partículas altera a microfísica das nuvens, seu tempo de residência e a precipitação, com grande influência no ciclo hidrológico, além de alterar a quantidade de radiação solar que chega à superfície (Cirino et al., 2014; Sena et al., 2013).

Os aerossóis podem interagir diretamente com a radiação solar de forma a provocar espalhamento e absorção de radiação. No processo de interação dos aerossóis com a radiação solar, cargas elétricas são excitadas e podem radiar de volta energia em todas as direções (espalhamento) ou converter parte da radiação incidente em energia termal (absorção). Alguns dos principais parâmetros que determinam o espalhamento e a absorção da luz pelas partículas são o comprimento de onda da radiação incidente e o tamanho da partícula. Partículas com diâmetro entre 0,1 μm e 1 μm são as mais eficientes espalhadoras de radiação solar. As partículas de aerossóis provocam também efeitos indiretos no balanço radiativo, influenciando nas propriedades das nuvens. As nuvens cobrem aproximadamente 60% da superfície terrestre. As mais baixas e espessas refletem radiação solar de volta ao espaço, e as mais altas e finas transmitem a radiação solar, mas bloqueiam a passagem da radiação infravermelha emitida pela Terra (Artaxo et al., 2006).

Forçante radiativa é definido pelo relatório AR5 do IPCC como uma mudança no fluxo radiativo descendente na tropopausa, após o reajuste das temperaturas estratosféricas ao equilíbrio radiativo, enquanto as temperaturas na troposfera e na superfície, além do vapor de água e cobertura de nuvens se mantem estáveis nos valores de antes da perturbação. A figura 4 mostra a forçante radiativa de diferentes gases, como o CO_2 e o CH_4, além de outros agentes, como as partículas de aerossóis e alterações no albedo devido a mudanças de uso do solo. Quase todos os fatores analisados têm origem antropogênica. Há muita incerteza em relação à magnitude, da forçante radiativa dos aerossóis, e por isso sua incorporação nos modelos climáticos é difícil. No entanto, a forçante radiativa direta global dos aerossóis é bastante significativa, correspondendo a um esfriamento da temperatura, da ordem de -0,5 ±0,4 W/m^2. A forçante radiativa indireta dos aerossóis é da ordem de -0,9 ±0,5 W/m^2, enquanto que a forçante radiativa do conjunto dos gases de efeito estufa é de +2,59

±0,26 W/m^2. Durante as queimadas, os aerossóis podem chegar a atenuar até 70% da radiação incidente ao nível do solo. O déficit de radiação na superfície, durante esses eventos pode atingir picos instantâneos de até -300 W/m², afetando significativamente o funcionamento do ecossistema amazônico (Sena et al., 2013). Essa alta concentração de partículas de aerossóis aumenta a fração da radiação difusa em relação à radiação direta, o que aumenta a penetração de radiação dentro do dossel da floresta (Cirino et al., 2014). A vegetação tem a capacidade de utilizar mais eficientemente a radiação difusa para realizar a fotossíntese. Diminuindo a quantidade de radiação solar que chega à superfície, os aerossóis causam um resfriamento, contrabalanceando em parte o efeito de aquecimento global dos gases de efeito estufa (Artaxo et al., 2006).

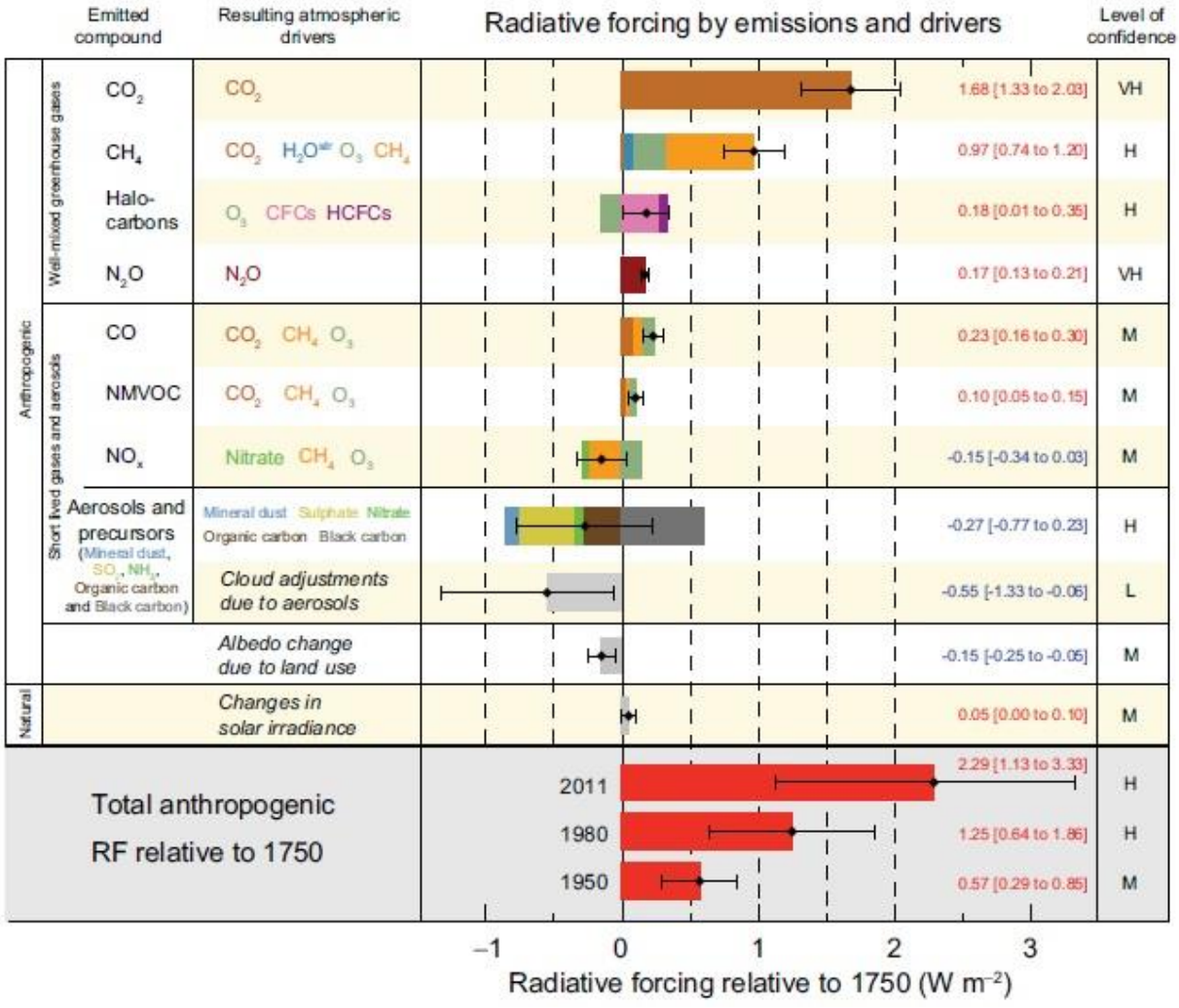

Figura 4 - Forçante radiativa por emissões e agentes, a maioria de origem antropogênica. Fonte: Relatório AR-5 do IPCC, WGI, 2013.

Devido a essa incerteza quanto à forçante radiativa dos aerossóis, e aos seus efeitos sobre o balanço radiativo, o clima, e as propriedades das nuvens, é muito importante caracterizar precisamente as propriedades óticas dos tipos representativos das partículas de aerossóis para compreender seus efeitos sobre o balanço de energia e o clima (Rizzo et al., 2013). O coeficiente de extinção é a soma dos coeficientes de espalhamento e de absorção para um dado comprimento de onda, e é uma importante ferramenta de caracterização das propriedades óticas dos aerossóis. O albedo de espalhamento simples (*Single Scattering Albedo* - SSA) é um parâmetro crítico na caracterização dos efeitos dos aerossóis no clima, e é calculado a partir da divisão do coeficiente de espalhamento pelo coeficiente de extinção (espalhamento + absorção). Os aerossóis de sulfato e o material orgânico são bons espalhadores de luz, e, portanto, maiores concentrações de aerossóis de sulfato e orgânicos estão associadas a valores mais altos de SSA (Artaxo et al., 2013). As partículas da fração fina, que tem a concentração aumentada durante a estação seca, são mais eficientes espalhadoras de luz em comparação com as partículas de moda grossa biogênicas que predominam na estação chuvosa (Rizzo et al., 2013). Na estação chuvosa, o balanço radiativo é dominado pela cobertura de nuvens, ou seja, o efeito direto dos aerossóis não é tão significante. Na estação seca o efeito direto dos aerossóis ganha relevância novamente devido às partículas emitidas pela queima de biomassa, e pode ser tão importante quanto o efeito radiativo da cobertura de nuvens (Rizzo et al., 2013).

O exponente de Ångström representa como o coeficiente de espalhamento ou absorção do aerossol depende do comprimento de onda da luz incidente (Seinfeld e Pandis, 2006). É um indicador qualitativo do tamanho médio da população de partículas (Rizzo et al., 2013; Schuster et al., 2006). Valores do exponente Ångström menores que 1 são geralmente associados a aerossóis de moda grossa (poeira do deserto, grãos de pólen, sal marinho), enquanto que valores maiores que 2 estão associados a uma população de aerossóis na moda fina, geralmente de fontes de poluição e queima de biomassa (Schuster et al., 2006). O exponente de Ångström é calculado a partir de valores medidos do coeficiente de espalhamento ou absorção, permitindo o cálculo do

angstrom de extinção (b_{ext}) em função do comprimento de onda (λ_x) (Seinfeld e Pandis, 2006):

$$\text{Expoente Angstrom} = -\frac{\log(\frac{b_{ext1}}{b_{ext2}})}{\log(\frac{\lambda_1}{\lambda_2})}$$

Os aerossóis carbonáceos orgânicos podem contribuir para a absorção da luz, mesmo não sendo compostos pelo chamado *black carbon*. Essa componente que absorve radiação sem ser *black carbon* é chamada de *brown carbon* devido à cor marrom que é observada nas amostras de filtros carregadas com estas partículas. *Brown carbon* define, portanto, a matéria orgânica com propriedade de absorver luz. O carbono elementar, algumas vezes chamado de *black carbon* equivalente (dependendo da técnica de medição), é a componente inorgânica do carbono que absorve luz, e sua fonte é principalmente a combustão (Andreae e Gelencsér, 2006). Tem alto poder de absorção da luz através de um amplo espectro de comprimentos de onda visíveis, e é a partícula mais abundante na atmosfera com esta propriedade. O termo "carbono elementar" é utilizado para designar o material à base de carbono que não se volatiliza a uma temperatura abaixo de 550 °C. O termo fuligem é amplamente utilizado para definir o material à base de carbono gerado pela combustão e que tem alta capacidade de absorção de luz. No entanto, "*black carbon*" equivalente é o termo mais utilizado para designar aerossóis à base de carbono que absorvem luz. Tanto o coeficiente de absorção quanto o de espalhamento aumentam da estação chuvosa para a estação seca na Amazônia (Rizzo et al., 2013), mostrando que as emissões de queimadas aumentam a concentração atmosférica tanto de *black carbon* equivalente quanto de aerossóis carbonáceos espalhadores.

A compreensão em detalhes de alguns componentes atmosféricos é importante para uma análise mais profunda dos processos que envolvem o ciclo de vida dos aerossóis na Amazônia. O OH, por exemplo, é o principal radical livre oxidante na troposfera. É formado pela fotólise do O_3 e consumido na formação do mesmo (Seinfeld e Pandis, 2006). Os compostos orgânicos voláteis (COV) são um grupo de gases atmosféricos orgânicos que são liberados pela vegetação em seu processo metabólico. A vegetação amazônica libera naturalmente COVs para a atmosfera,

predominantemente o isopreno e monoterpenos. As emissões globais de hidrocarbonetos pela vegetação são maiores do que a emissão antrópica. A maior taxa de emissão dos COVs ocorre nos trópicos, onde as temperaturas e a incidência de radiação são mais altas (Seinfeld e Pandis, 2006). O isopreno (2-metil-1,3-butadieno; C_5H_8) é o principal composto orgânico volátil biogênico emitido na Amazônia, e o principal hidrocarboneto emitido na atmosfera depois do metano (Chen et al., 2014; Lin et al., 2012). Ele é emitido principalmente pela vegetação decídua na presença da PAR (radiação fotossinteticamente ativa). A taxa de emissão é maior quanto maior for a temperatura. As funções que o isopreno exerce na planta ainda são alvo de debates científicos. Sua emissão é altamente dependente da temperatura e da luz; praticamente não há emissão de isopreno sem iluminação (a. M. Yáñez-Serrano et al., 2015).

Os compostos nitrogenados também cumprem uma importante função na química atmosférica. Os óxidos de nitrogênio (NO_x = NO + NO_2) são classificados juntos pois a interconversão entre o NO e o NO_2 na troposfera é muito rápida (aproximadamente 5 minutos). O NO é o principal óxido de nitrogênio formado durante a combustão por altas temperaturas. O nitrogênio que o compõe pode vir tanto do N_2 atmosférico quanto do próprio combustível. A reação do NO_2 com o O_3 forma radicais de nitrato, que podem agir na oxidação dos COV biogênicos, formando produtos condensáveis que podem gerar AOS. Segundo o inventário nacional de emissões realizado pelos EUA em 2011, as emissões antrópicas são responsáveis por 90% do NO_x mundial (Xu et al., 2014). O nitrato de amônio (NH_4NO_3) também é de extrema importância, principalmente na formação de partículas. O ácido nítrico (HNO_3) é o principal produto de oxidação do NO_x na atmosfera. Na presença da amônia (NH_3), ele pode formar o aerossol nitrato de amônio (NH_4NO_3), uma das componentes majoritárias em algumas regiões (Seinfeld e Pandis, 2006).

Na Amazônia, a predominância da composição de aerossóis na fração fina é de compostos orgânicos, que representam de 70% a 90% da massa total de aerossóis com tamanho abaixo de 1 mícron. São compostos de carbono associado com outros elementos químicos, tais como hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, etc. Centenas de compostos orgânicos já foram identificados, incluindo, hidrocarbonetos, ácidos carboxílicos, cetonas, aldeídos, álcoois, compostos aromáticos entre muitos outros.

Podem ser emitidos diretamente das fontes na fase particulada (aerossol primário); ou ser formados através da condensação ou nucleação de compostos orgânicos voláteis, depois de estes terem passado por uma ou mais transformações químicas na fase gasosa para um composto menos volátil (formando o aerossol secundário). A carga de carbono orgânico na fração fina é maior durante o dia do que durante a noite, provavelmente devido à produção de aerossóis orgânicos secundários através da oxidação fotoquímica dos gases biogênicos precursores (Chen et al., 2009;). Açúcares, açúcares alcoólicos e ácidos graxos representam uma importante evidência da liberação de partículas biológicas primárias da floresta para a atmosfera, mesmo na fração fina. A atividade biológica noturna, que libera pequenos esporos de fungos na atmosfera, foi identificada através da detecção mais elevada de trealose, manitol, arabitol e ácidos graxos durante a noite. Glucose, frutose e sucrose tem concentrações significativamente mais altas durante o dia, período em que os grandes esporos de fungos são liberados, assim como esporos de samambaias, grãos de pólen e, menos significativamente, fragmentos de plantas. O período diurno é propício para essas emissões devido a sua mais baixa umidade relativa do ar, e maior velocidade do vento e atividade convectiva. Apesar das emissões de massa serem reduzidas durante a noite, as concentrações de carbono orgânico na fração grossa foram mais elevadas durante a noite do que durante o dia, provavelmente porque as partículas emitidas ficaram detidas na camada limite noturna mais baixa durante a noite do que durante o dia (Martin et al., 2010).

Hidrocarbonetos aromáticos são considerados os principais precursores antropogênicos de aerossóis orgânicos secundários (AOS) e o principal componente do AOS em áreas urbanas. Em áreas rurais, florestadas e também em escala global, os principais contribuintes para as concentrações de AOS são os produtos de oxidação do monoterpeno, sesquiterpeno e isopreno. Com o aumento da temperatura e da incidência de radiação solar, as reações químicas na fase gasosa se aceleram, e assim, a quantidade de AOS aumenta. O vapor de água pode influenciar significativamente as taxas de importantes reações químicas que levam à formação de AOS. A presença de NO_x afeta diversos caminhos intermediários da formação de AOS. A temperatura influencia na partição entre a fase gasosa e a fase particulada dos compostos orgânicos

(baixas temperaturas geram um aumento da concentração da fase particulada). Os AOS geralmente contem espécies de alto peso molecular que tem a natureza de oligômeros que são formados pela oxidação dos VOCs. A concentração típica das partículas orgânicas em áreas rurais é de 3,5 μg m^{-3}, e de 5 a 20 μg m^{-3} em atmosferas mais poluídas. Nas áreas rurais do Oeste dos Estados Unidos, a concentração de orgânicos é comparável com a do sulfato e representa entre 30% e 50% da massa total de PM_{10}. Em áreas mais poluídas, a concentração de orgânicos representa entre 10% e 40% da massa total. Os aerossóis orgânicos se acumulam principalmente na fração submicrométrica dos aerossóis (Seinfeld e Pandis, 2006). A figura 5 ilustra os processos de emissão de gases precursores e formação de AOS na Amazônia. Observamos que a emissão de partículas primárias biológicas orgânicas (PBA) interagem com os AOS através de processos que adicionam uma espécie de *coating* nas partículas. As emissões biogênicas são dominantes durante a estação chuvosa e possuem um importante papel também na estação seca.

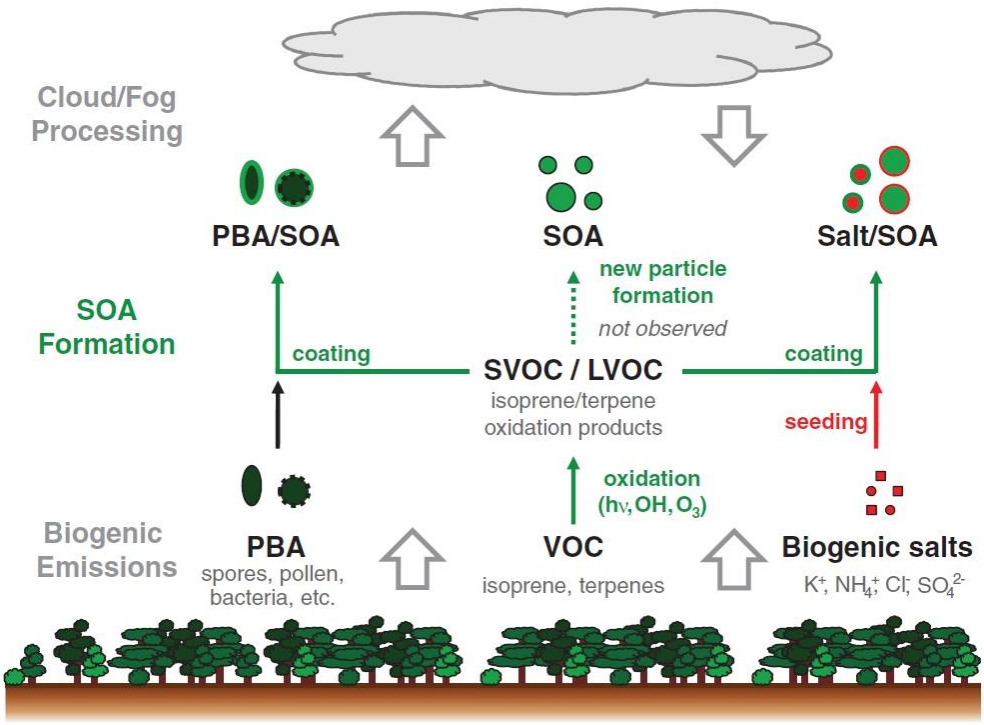

Figura 5 - Processos controlando a população de aerossóis na atmosfera Amazônica. As emissões biogênicas são enfatizadas, bem como os processos de transformação na atmosfera (Pöhlker et al., 2012).

2 – Objetivos

2.1 - Objetivo principal:

- Determinar os processos e fontes que contribuem para a fração fina do aerossol na Amazônia Central durante a estação seca.

2.2 - Objetivos específicos:

1. Determinar a composição orgânica e inorgânica de aerossóis da fração fina na estação seca na Amazônia Central.
2. Separar as componentes orgânicas e inorgânicas do aerossol correspondente às partículas biogênicas naturais e ao transporte a longa distância de aerossóis de queimadas.
3. Caracterizar em detalhes a fração orgânica dos aerossóis utilizando PMF (*Positive Matrix Factorization*) e identificar suas possíveis fontes e processos.
4. Realizar a associação entre a composição dos aerossóis e suas propriedades óticas em relação aos coeficientes de espalhamento e absorção de radiação.

3 – Metodologia

3.1 – Descrição da área de estudo na Amazonia Central

Para o estudo da composição e propriedades de aerossóis da Amazonia Central, partículas de aerossóis foram coletadas na torre TT34 (2°35’39,24’’S, 60°12’33,42’’W), que tem 50 metros de altura e fica na Reserva Biológica de Cuieiras, no sítio de pesquisas do Experimento de Grande Escala da Biosfera-Atmosfera na Amazônia (LBA). A reserva é administrada pelo INPA – Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia. A estação de monitoramento está localizada 60 km a noroeste do centro da cidade de Manaus (AM) e a 40 km das margens da cidade (figura 6), a uma altitude de 110 metros acima do nível do mar, e é também conhecida como ZF2. O local é relativamente bem preservado, e as massas de ar que atingem a reserva ZF2 passam por 1.600 km de floresta intacta antes de serem amostradas na torre (Andreae, 2002; Pöschl et al., 2010). A vegetação é caracterizada como floresta de terra firme, e a altura do dossel na região perto da torre varia entre 30 e 35 metros (Martin et al., 2010). A média anual pluviométrica é de 2.200 mm, com duas estações bem marcadas, sendo a estação chuvosa ocorrendo de novembro a maio, e a estação seca de junho a outubro. Apesar dessa variabilidade sazonal, ocorre precipitação durante todo o ano (figura 7). A direção predominante do vento durante todo o ano é de nordeste (Araújo et al., 2002). Anomalias geradas pela Oscilação do Pacífico Sul podem causar uma estação chuvosa mais seca (El Niño) ou uma estação seca mais úmida (La Ninã) (Andreae, 2002). O período total de coleta dos dados foi do dia 13/07/2013 ao dia 16/12/2013. Esse período compreende toda a estação seca e o início da transição para a estação chuvosa (Martin et al., 1988).

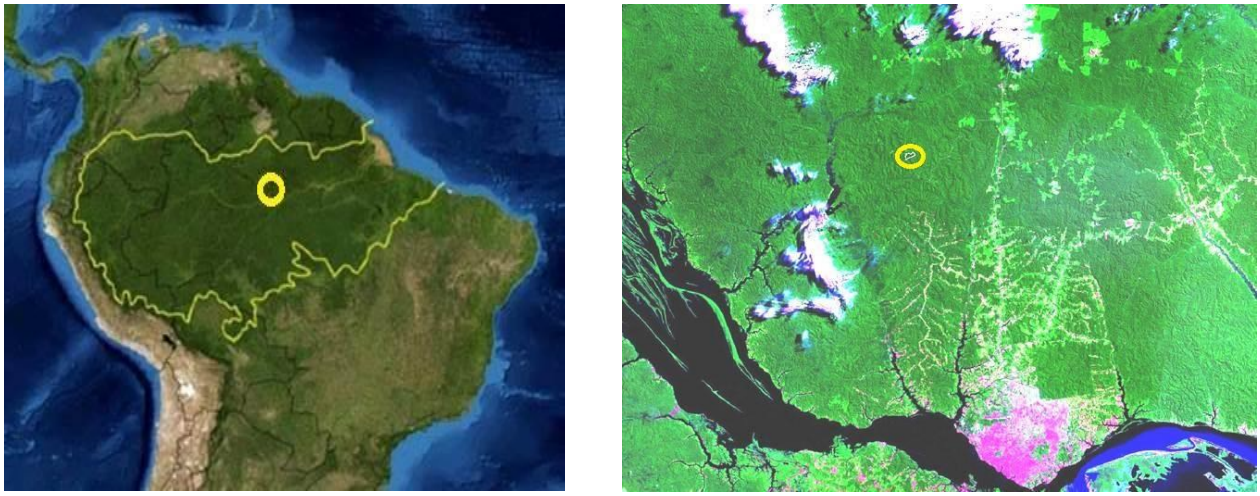

Figura 6 - Mapa da localização da estação amostradora de aerossóis utilizada neste estudo situada na Reserva ecológica Cuieiras, também chamada de ZF2. A figura da esquerda mostra a localização da reserva na Amazônia, e a figura da direita mostra a localização da reserva em relação à Manaus.

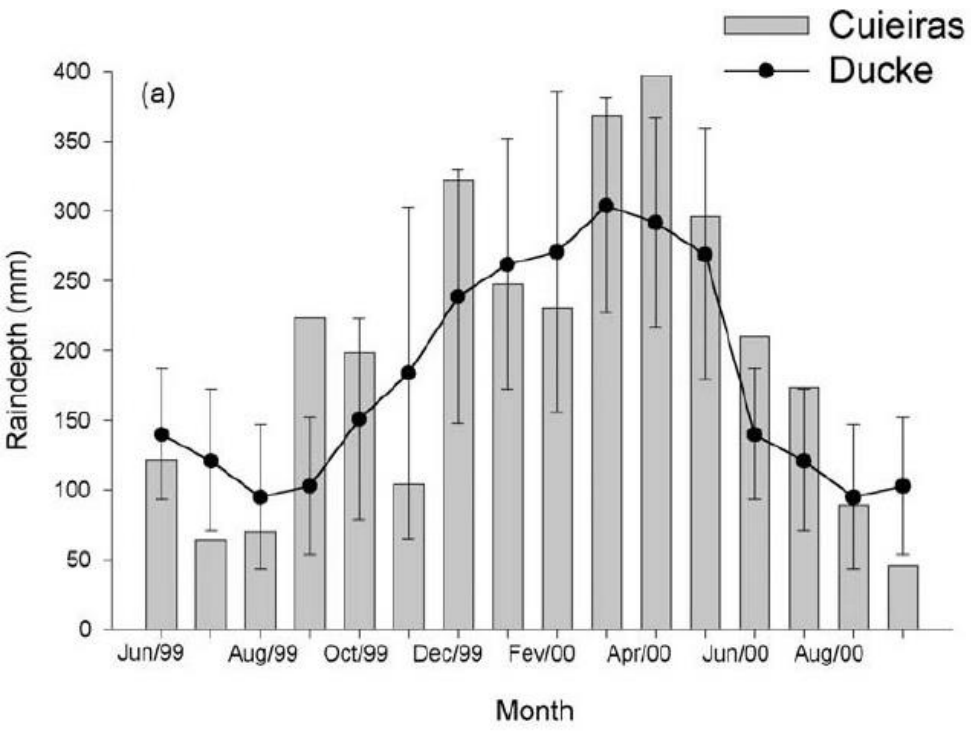

Figura 7 – Variabilidade sazonal da precipitação média na ZF2 (Cuieiras) e na Reserva Ducke, de junho de 1999 a agosto de 2000. A estação chamada de chuvosa vai de dezembro a junho e a estação seca de julho a novembro. Fonte: (Araújo et al., 2002).

Os instrumentos de amostragem de aerossóis foram instalados em um contêiner de dimensões 2,2 x 5,9 x 2,5 m localizado na base da torre TT34 (figura 8). Aerossóis foram coletados por três *inlets* localizados a 38,75 m de altura, na torre. O sistema consiste de um inlet PM10 e de um secador automático instalado no topo do contêiner. O secador mantém a umidade relativa do ar amostrado entre 20% e 50%, o que é essencial para a coleta de aerossóis, devido à grande quantidade de água na atmosfera amazônica. A temperatura dentro do contêiner é mantida a 26 ºC por dois aparelhos de ar condicionado. Esta temperatura relativamente alta evita a condensação do vapor de água com uma decorrente alteração das propriedades do aerossol. A 330 metros do contêiner, instalado em uma área de baixio 50 metros abaixo da base da torre, está um alojamento para os pesquisadores. A 720 metros, seguindo pelo baixio e subindo novamente, está instalado um gerador a diesel com 60 kw de capacidade. Ambos estão localizados vento abaixo da torre, segundo a direção predominante do vento durante o ano.

Figura 8 - Contêiner utilizado como plataforma de amostragem de aerossóis e gases na base da torre TT34 (esquerda) e arranjo experimental dos diferentes instrumentos dentro do contêiner (direita).

3.2 – Instrumentação empregada neste estudo

3.2.1 - A medida de aerossóis orgânicos com o ACSM (*Aerosol Chemical Speciation Monitor*, Aerodyne Research)

A espectrometria de massa é uma das mais importantes ferramentas analíticas disponíveis, e através dela podemos obter informações principalmente acerca da massa molecular e das características estruturais de gases e partículas. No caso de espectrometria de massa de aerossóis, essa técnica pode nos fornecer informações sobre a composição organica e inorgânica da fração de aerossóis com tamanho menor que 1 micron, a estrutura molecular, e a composição de misturas complexas presentes no aerossol.

O ACSM (figura 9) é uma versão compacta do AMS (*Aerosol Mass Spectrometer*), fabricado pela companhia americana Aerodyne Research, Inc, e foi projetado para caracterizar e monitorar, em tempo real, a concentração de massa e a composição química do material particulado não-refratário na fração submicrométrica.

Figura 9 – O instrumento ACSM operando no contêiner na estação ZF2. Um computador acoplado ao ACSM permitiu o acompanhamento em tempo real das medições, apontando necessidades de ajuste do ganho do detector (*Secondary Electron Multiplier* – SEM), além de ouras manutenções necessárias. O instrumento foi acompanhado de perto cotidianamente.

O instrumento possui 3 câmaras de vácuo (Figura 10). Uma lente aerodinâmica foca as partículas sub-micrométricas em um orifício crítico de 100 µm de diâmetro, onde as partículas adentram no ACSM, passando por um orifício crítico de. O feixe de partículas é transmitido pelas duas primeiras câmaras até a terceira câmara, a câmara de detecção. Nesta câmara as partículas impactam no coletor e são vaporizadas a uma temperatura de 600 ºC, e o vapor resultante é ionizado através da impactação de elétrons. Os ions gerados são analisados pelo espectrômetro de massa quadrupolo de análise de gás residual RGA de 70 eV (Pfeiffer Vacuum Prisma Plus System). A câmara de detecção ainda contém uma fonte efusiva de naftaleno, que é usada para a calibração e monitoramento de rotina do desempenho do instrumento. O sinal de íons deve ser corrigido para as contribuições de gases de *background* na região de detecção do instrumento, incluindo o naftaleno da fonte de calibração. Para isso, o sistema mede, alternadamente, uma amostra do ar exatamente como vem da atmosfera, e uma amostra de ar que antes passa por um filtro que remove todas as partículas, fornecendo ar livre de material particulado. O sinal das partículas é obtido pela diferença entre as medidas do ar amostrado da atmosfera e do ar livre de partículas (Ng et al., 2011). O sistema tem resolução temporal de 30 minutos, e excelentes limites de detecção.

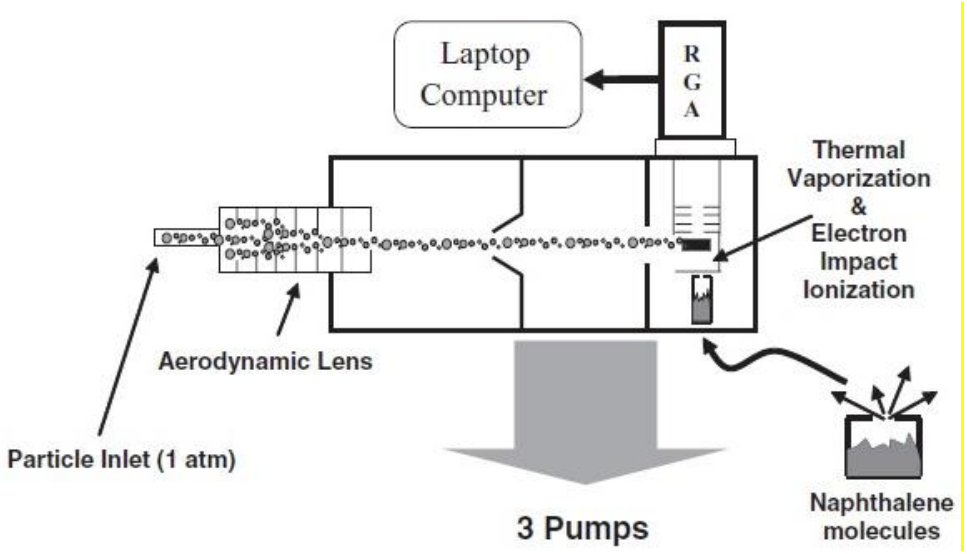

Figura 10 - Esquema de funcionamento interno do ACSM. As partículas submicrométricas que entram pelo *inlet* são focadas pelas lentes aerodinâmicas formando um feixe estreito que passa pelas três câmaras até chegar na câmara de detecção e impactar o vaporizador aquecido. O vapor resultante é ionizado através da impactação de elétrons e então é caracterizado quimicamente pelo espectrômetro de massa quadrupolo RGA (Ng et al., 2011).

Para converter o sinal eletrônico obtido no espectrômetro de massa em concentração atmosférica medida em µg m^{-3} é necessário realizar uma série de passos com correções nos diversos componentes do ACSM (lentes aerodinâmicas, espectrômetro, vaporizador e outros). A consolidação destas correções pode ser expressa na fórmula descrita em Ng et al., 2011:

$$C_s = \frac{EC}{T_{m/z}} * \frac{10^{12}}{RIE_s} \frac{Q_{cal} G_{cal}}{RF_{NO3}} \frac{1}{QG} \sum_{\text{all}i} IC_{s,i}$$

Onde C_s é a concentração de massa da espécie *s* (em µg m^{-3}), EC é a eficiência de coleção do ACSM (discutida no item 4.2), $T_{m/z}$ é a correção para a eficiência de transmissão de íons do quadrupolo (dependente da m/z), RIE_s é a eficiência relativa de ionização da espécie *s* (comparada com o NO_3), Q_{cal} é a taxa de fluxo volumétrico da amostra (medido em cm^3 s^{-1}) durante a calibração, enquanto que Q é a taxa de fluxo volumétrico da amostra durante a operação do instrumento (geralmente muito similar à da calibração). G_{cal} é o ganho do detector (SEM – *Secondary Electron Multiplier)* durante a calibração. Para garantir uma boa faixa dinâmica de medida e a linearidade do sistema de detecção, a voltagem do detector é ajustada para que o ganho do amplificador do espectrômetro de massa seja algo em torno de 20.000, que apesar de ser relativamente baixo, ajuda a maximizar a vida útil do detector no instrumento. G é o ganho do multiplicador durante a operação, geralmente semelhante ao seu valor durante a calibração. RF_{NO3} é o fator de resposta do nitrato (medido em amps de sinal por µg m^{-3} de aerossol amostrado). $\sum_{\text{all}i} IC_{s,i}$ representa o somatório do sinal de íons, o sinal eletrônico efetivamente medido pelo ACSM.

Na curva da eficiência de transmissão das lentes aerodinâmicas o corte equivalente a 50% de eficiência de coleta de partículas ocorre nos diâmetros 75 nm e 650 nm, medindo a fração de acumulação dos aerossóis. As principais espécies medidas pelo ACSM são os aerossóis orgânicos, sulfato, nitrato, cloreto e amônio. Por ser mais leve, mais compacto, consumir menos energia e ser mais barato e simples de operar do que o AMS, o ACSM é vantajoso pela praticidade de ser instalado nas mais

diversas campanhas de campo. O ACSM pode ser facilmente transportado e pode operar com uma intervenção mínima dos pesquisadores. Foi projetado com a mesma tecnologia de detecção e amostragem do AMS. No entanto, o ACSM não mede distribuição de tamanho, apenas o espectro de massa (a unidade de medida é massa por carga, m/z). Além disso, o ACSM é um espectrômetro de massa de resolução unitária, enquanto o AMS pode ser de alta resolução. Tem também sensibilidade e resolução temporal (resolução temporal de 30 minutos) reduzidas em relação ao AMS, mas possui sensibilidade suficiente para operar como instrumento de monitoramento fornecendo dados importantes como a especiação química e o espectro de massa (Ng et al., 2011).

Para calibrar o instrumento, foram utilizadas partículas de aerossóis gerados a partir de soluções de nitrato e sulfato de amônio (NH_4NO_3 e NH_4SO_4). O nitrato de amônio possui eficiência de coleção (EC) = 1 (discutida no item 4.2), portanto é uma espécie que pode ser utilizada para calibração da resposta absoluta do sistema. O sulfato de amônio, apresentando EC mais baixa, é calibrado relativamente ao nitrato de amônio. Um atomizador gera partículas de aerossóis de nitrato e sulfato de amônio, que passam por um secador para remoção de água e tem seu tamanho selecionado por um *Differential Mobility Analyzer* (DMA) (item 3.2.2) para partículas de 300 nm. Após isso, parte do fluxo é analisada pelo ACSM e parte por um *Condensation Particle Counter* (CPC), que mede o número de partículas que estão entrando no sistema (item 3.2.3). Sabendo-se o tamanho e concentração de número das partículas de aerossóis é possível calcular sua massa. As correntes do detector de massas medidas pelo ACSM, por exemplo, do nitrato e do amônio são comparadas com a massa inserida no sistema (pelo número de aerossóis de 300 nm). Após a calibração, definem-se os fatores obtidos como referência do instrumento. Qualquer alteração no desempenho geral do detector ou mudanças devido à variação na taxa de fluxo da amostra de ar podem ser monitoradas através dos sinais de íons do estado de referência, ou mesmo através do sinal padrão interno do naftaleno na m/z 128 e corrigidos no tratamento dos dados (Brito et al., 2014; Ng et al., 2011).

3.2.2 – A medida da distribuição de tamanho com o SMPS (*Scanning Mobility Particle Sizer*, TSI)

O SMPS (*Scanning Mobility Particle Sizer*), é utilizado para medir a distribuição de tamanho das partículas submicrométricas. Um analisador de mobilidade elétrica (DMA – *Differential Mobility Analyzer*) é utilizado para selecionar partículas de uma determinada faixa de tamanho (geralmente entre 10 e 450 nm). Acoplado ao SMPS está um contador CPC que calcula a fração de partículas para aquela determinada faixa de tamanho em análise (figura 11).

Figura 11 – Ilustração do sistema de medida de distribuição de tamanho SMPS. A figura ilustra um DMA *(Differential Mobility Analyzer*), que mede a mobilidade elétrica das partículas, à esquerda, acoplado ao CPC (*Condensation Particle Counter*), que conta o número total de partículas, à direita. Em cima do CPC está a garrafa contendo butanol, cujo vapor condensa sobre as partículas muito pequenas, aumentando seu diâmetro e permitindo que sejam contabilizadas pelo laser do CPC.

Para a medida de distribuição de tamanho pelo SMPS, uma série de etapas devem ser executadas. Inicialmente, cargas elétricas conhecidas são geradas nas partículas de aerossóis, e isso é feito por um neutralizador bipolar da TSI, de Kr 85. Formam-se então íons positivos e negativos. O campo elétrico dentro do DMA seleciona as partículas com tamanho adequado e descarta as demais partículas, baseado na mobilidade elétrica das mesmas. O CPC mede então a concentração de partículas de aerossóis em uma determinada faixa de tamanho. Uma descrição de vários tipos de SMPS pode ser encontrada em Wiedensohler et al., 2012. A figura 12 mostra o funcionamento interno do SMPS.

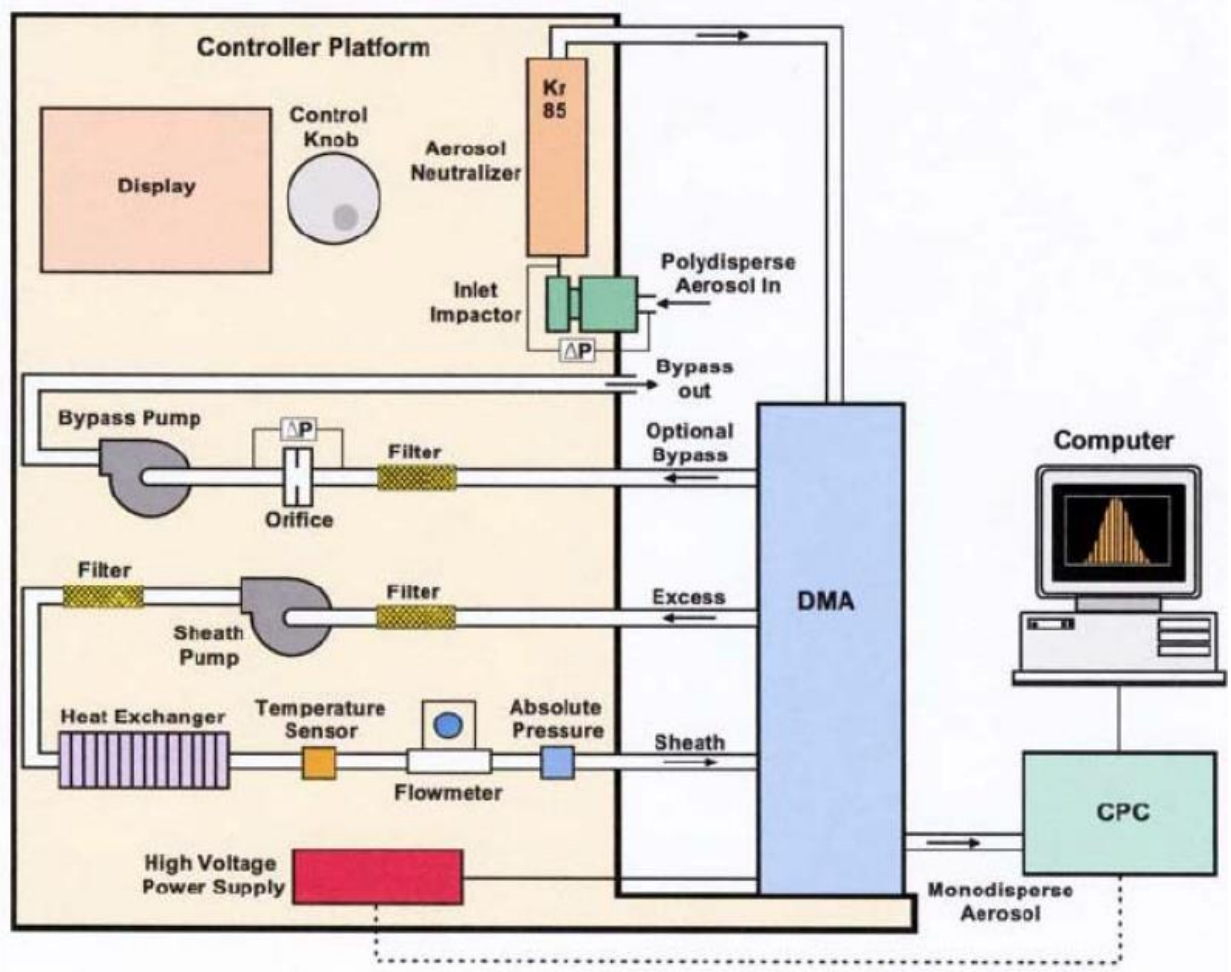

Figura 12 - Esquema de funcionamento do sistema SMPS Modelo 3936 da TSI. O neutralizador bipolar de Kr 85, utilizado para gerar as cargas necessárias nas partículas de aerossóis, é mostrado no topo da figura. O fluxo segue por dentro do DMA, e o campo elétrico dentro dele seleciona as partículas de tamanho adequado, baseado em sua mobilidade elétrica. Em seguida, o CPC acoplado (à direita) mede a concentração total de partículas em uma determinada faixa de tamanho.

3.2.3 – Contagem do número total de partículas com o CPC (*Condensation Particle Counter*, TSI)

O CPC (*Condensation Particle Counter*, TSI, Inc.) conta o número total de partículas na faixa de tamanho de 10 a mais de 1000 nm. Partículas nanométricas podem ter diâmetros muito menores do que o comprimento de onda da luz utilizada para a medida ótica. Por isso, a amostra passa por uma câmara saturada com vapor de butanol, que condensa sobre as partículas, aumentando seu tamanho, independentemente da composição química. Dessa maneira, são geradas partículas suficientemente grandes para serem medidas pela técnica de espalhamento de luz. Ao passar pelo contador ótico, cada partícula individualmente gera um pulso elétrico, registrado pelo instrumento continuamente. A figura 13 mostra o funcionamento interno do CPC, e o site do fabricante tem muitos detalhes dos vários CPCs em fabricação (www.tsi.com).

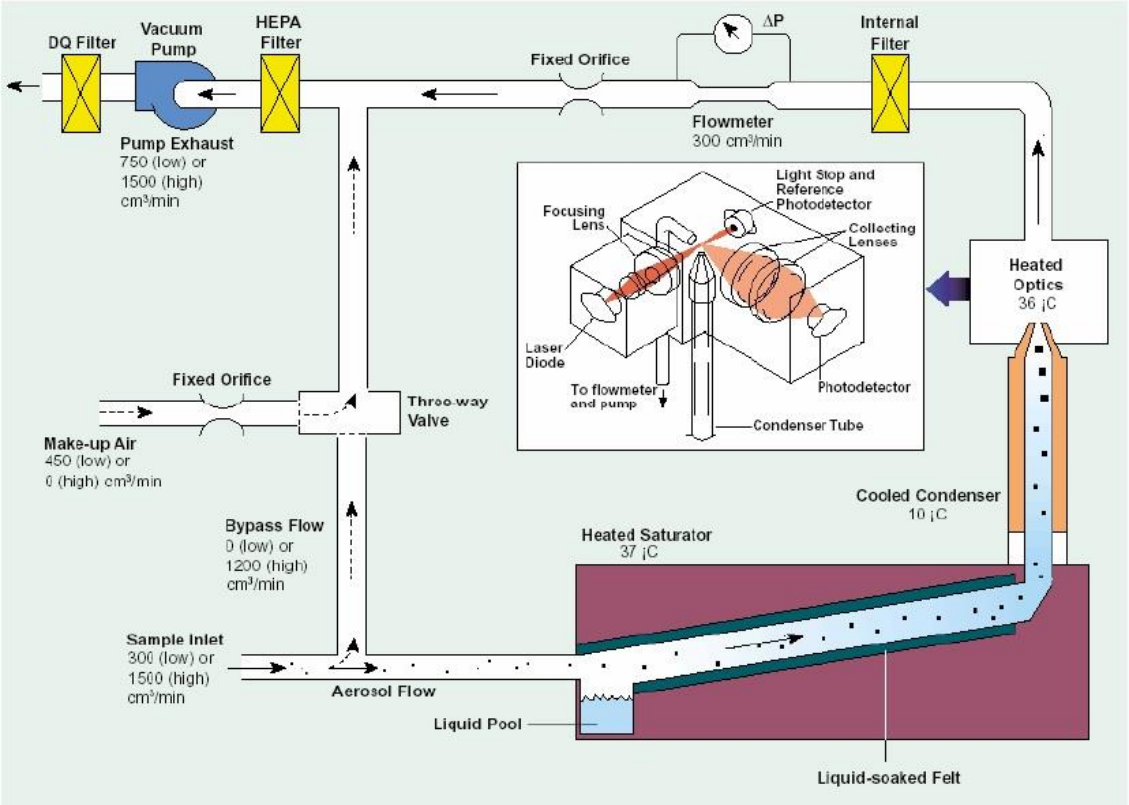

Figura 13 - Esquema de funcionamento do Condensation Particle Counter (CPC). A amostra passa primeiro por uma câmara saturada com vapor de butanol, que condensa sobre as partículas, aumentando seu tamanho, independentemente da

composição química. As partículas passam então por um contador ótico, onde cada uma gera um pulso elétrico, registrado pelo instrumento continuamente.

3.2.4 – A medida do espalhamento ótico com o Nefelômetro

O espalhamento de luz por partículas de aerossóis é importante pelos efeitos climáticos do aerossol, onde o espalhamento de luz altera o balanço radiativo atmosférico. O nefelômetro mede o coeficiente de espalhamento da luz devido à presença de partículas em suspensão na atmosfera. Neste instrumento, as partículas são bombeadas através do *inlet* para a câmara volumétrica de análise, e são então iluminadas por uma lâmpada halógena. O volume amostrado passa por uma série de obturadores ao longo do eixo principal do instrumento, sendo em seguida analisado por três tubos fotomultiplicadores (azul, verde e vermelho). O espalhamento de partículas é observado em um anteparo com alta eficiência de absorção de luz, para minimizar a possibilidade de espalhamento pelas paredes internas do instrumento. A máxima eficiência do espalhamento de radiação se dá quando o tamanho da partícula é da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da luz incidente. O nefelômetro da TSI mede o espalhamento em três comprimentos de onda: 450 nm (azul), 550 nm (verde) e 700 nm (vermelho). O coeficiente de espalhamento medido a 550 nm, por exemplo, é um indicativo da concentração numérica de partículas da moda fina (Anderson et al., 1996). A Figura 14 mostra o funcionamento interno do nefelômetro da TSI modelo 3563.

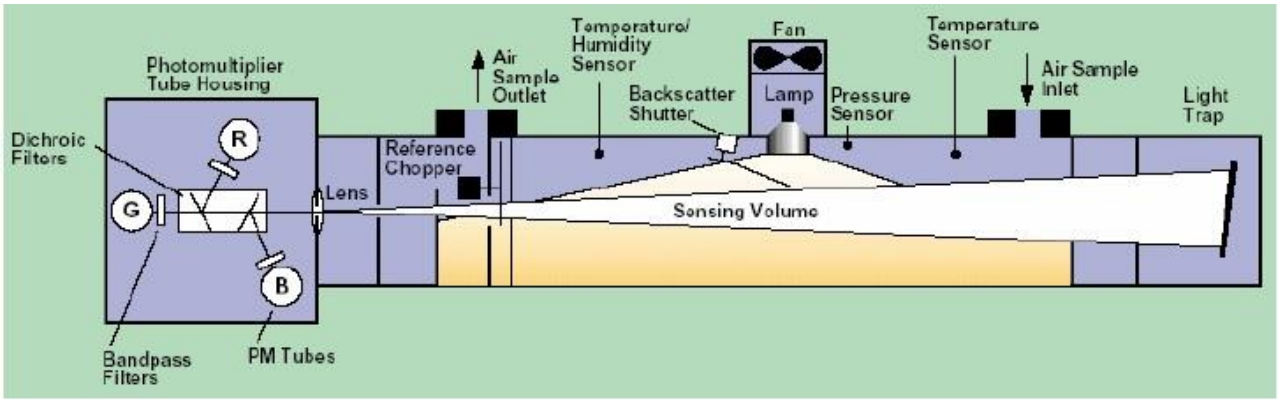

Figura 14 - Esquema de funcionamento do nefelômetro TSI 3563. As partículas são bombeadas através do inlet para a câmara volumétrica de análise, e são então iluminadas por uma lâmpada halógena. O volume amostrado passa por uma série de

obturadores ao longo do eixo principal do instrumento, sendo em seguida analisado por três tubos fotomultiplicadores (azul, verde e vermelho). O espalhamento de partículas é observado em um anteparo com alta eficiência de absorção de luz.

3.2.5 – A medida da absorção de aerossóis com o MAAP (*Multi Angle Absorption Photometer*)

A absorção de luz por partículas é uma importante propriedade ótica, ilustrando a capacidade do aerossol de absorver radiação no espectro de luz visível. Esta absorção é importante na determinação da forçante radiativa de aerossóis e constitui uma das propriedades intrínsecas das partículas com relevância climática. O MAAP *(Multi Angle Absorption Photometer*) mede, em tempo real, a concentração de *black carbon* equivalente. O alto poder de absorção da radiação pelo *black carbon* equivalente torna possível determinar a sua concentração através da medida de atenuação de um feixe de luz transmitido através de um filtro de partículas. O comprimento de onda do LED do instrumento é 670 nm. O instrumento desconta o espalhamento ótico que ocorre dentro do filtro e as interações entre as partículas coletadas para medir exclusivamente a absorção. O cálculo de transferência radiativa é realizado no próprio filtro de fibra de vidro (Hyvärinen et al., 2013). A figura 15 é a imagem do instrumento.

Figura 15 – MAAP (*Multi Angle Absorption Photometer*), utilizado para medir o *black carbon* equivalente através da atenuação de um feixe de luz (670 nm) em um filtro de partículas.

3.2.6 - Amostrador de Particulado Fino e Grosso (AFG) – Nuclepore

Neste estudo também foram coletadas partículas de aerossóis em filtros para determinação de sua concentração de massa e composição elementar. Para isso, utilizamos o Amostrador de Particulado Fino e Grosso (AFG). No AFG, são utilizados dois filtros Nuclepore em sequência, que coletam o material particulado por impactação inercial em dois intervalos de tamanho. A fração grossa é coletada em um filtro de 10 mícrons de poro, que com a ajuda de um inlet seleciona partículas menores que 10 mícrons de tamanho. A fração de tamanho de partículas menores que 2 mícrons é coletada em um filtro Nuclepore de 0,4 mícrons de poro (Hopke et al., 1997). A massa dos aerossóis coletados nos filtros do AFG é determinada através da análise gravimétrica, cujo princípio resume-se a medir a massa do filtro antes e após a amostragem das partículas em uma balança analítica de alta precisão e sensibilidade. O material depositado nos filtros gera uma diferença entre as massas medidas antes e depois da coleta. A quantidade de material depositado é obtida subtraindo-se, da média final da pesagem, a média inicial e a média dos filtros brancos. Filtros brancos são filtros que pertencem ao mesmo lote de fabricação e são submetidos aos mesmos processos de análise que os filtros amostrados (montagem nos AFG, análise quantitativa), mas não usados na amostragem. Conhecendo-se o volume de ar amostrado, determina-se a concentração do material coletado nas frações fina e grossa correspondentes a cada filtro.

3.3 - Metodologia de análise

3.3.1 - Análise estatística por Fatoração de Matriz Positiva (PMF – Positive Matrix Factorization)

A técnica PMF, um modelo receptor via análise de fatores, foi utilizada no espectro dos aerossóis orgânicos não-refratários para auxiliar na identificação das fontes das partículas atmosféricas e os processos de transformação. O principal diferencial do PMF em relação a outras técnicas de análises de fatores é a condição de que as amostras não podem ter uma contribuição de fonte negativa, ou seja, uma fonte não pode ter porcentagem negativa de algum elemento ou emitir uma massa negativa (Paatero e Tapper, 1994). A análise foi realizada através do software de interface PET (*PMF Evaluation Tool* – Ferramenta de avaliação do PMF) fornecido pela Aerodyne.

A fatoração de matriz positiva visa minimizar a soma dos quadrados dos residuais medidos, assim como aplicar um peso inverso à estimativa dos erros dos pontos de dados (função Q). Não exige informação prévia acerca da série temporal ou do perfil dos fatores. Na fórmula (1), **X** é uma matriz de *n* linhas por *m* colunas, consistindo de medidas de *n* espécies químicas em *m* amostras. Ela representa o conjunto do espectro de massa do ACSM em concentração de massa (μg m^{-3}) medido na série temporal. No caso do ACSM, as colunas desta matriz são as m/z enquanto que as linhas são a escala de tempo (Ulbrich et al., 2009). Neste estudo, a matriz **X** possui 2901 linhas (médias de 1 hora para quase 5 meses de medidas) e 70 colunas (m/z). O objetivo do modelo receptor é determinar o número de fontes *p*, a composição química de cada fonte e a quantidade que cada fonte *p* contribui para cada amostra. O modelo pode ser descrito como:

$$\mathbf{X = GF + E} \qquad (1)$$

Onde **G** é uma matriz *m* por *p*, cujas colunas são as séries temporais dos fatores. **F** é uma matriz *p* por *n*, cujas linhas são os perfis dos fatores (espectro de massa). **E** é uma matriz *m* por *n* que representa a parte da variância dos dados não modelados pelo fator *p*, ou seja, é o resíduo (E = X – GF). As análises de PMF do ACSM convergiram bem, demonstrando a adequação do método na determinação de fontes e processos atmosféricos que processam aerossóis na Amazônia.

3.3.2 – Determinação de carbono orgânico e elementar (OC e EC)

O carbono orgânico e elementar são as principais componentes da matéria orgânica presente nos aerossóis atmosféricos (Seinfeld e Pandis, 2006). O método da refletância termal ótica foi utilizado para estimar a razão entre o OC (*organic carbon* – carbono orgânico) e o EC (*elemental carbon* – carbono elementar). Neste método, o filtro de fibras de quartzo é primeiramente aquecido gradualmente da temperatura ambiente até 550 ºC em uma atmosfera de hélio puro, sem conter oxigênio, resultando na volatização seletiva dos compostos orgânicos da amostra. Em seguida, o filtro é exposto a uma atmosfera oxidante com 98% de hélio e 2% de oxigênio e a temperatura é elevada gradualmente até 800 ºC em algumas etapas. Os compostos orgânicos são vaporizados e imediatamente oxidados a dióxido de carbono no forno de oxidação. O carbono que evolui em cada temperatura em cada etapa da metodologia para dióxido de carbono é convertido em metano e medido por um detector de chama de ionização. A refletância e transmitância de luz da amostra são monitoradas ao longo do processo de combustão, e costuma diminuir durante a volatização na atmosfera de hélio devido à pirólise do material orgânico. Quando o oxigênio é adicionado, a refletância aumenta enquanto o EC absorvedor de luz é oxidado e removido da amostra. Depois que todo o carbono foi oxidado a partir da amostra, uma concentração e volume de metano conhecidos são injetados no forno da amostra. Assim, cada amostra é calibrada com uma quantidade de carbono conhecida. Baseado na resposta da chama de ionização e dos dados de transmissão de laser, as quantidades de carbono orgânico e elementar são calculadas para a amostra. O OC é definido como o material que evolui desde o início do processo até que a refletância da amostra, após passar pelo seu mínimo, volta ao seu valor original. O material orgânico que evolui após esse ponto é definido como EC. Há, no entanto, alguma incerteza na separação entre EC/OC. O OC medido por este método é, na realidade, o OC que não absorve luz no comprimento de onda 637 nm, utilizado para medições de refletância, e o EC é o carbono que absorve luz (Seinfeld e Pandis, 2006) Uma descrição completa e detalhada da análise de EC/OC pode ser encontrada em (Birch e Cary, 1996).

4 - Resultados e discussão

Nesta sessão serão apresentados os resultados obtidos através de diferentes análises realizadas nos aerossóis coletados pelos instrumentos na Amazonia central. Primeiramente serão discutidos os resultados de distribuição de tamanho e concentração de partículas, seguido pela análise de espectrometria de massa, quando serão discutidos a caracterização química dos aerossóis e seu agrupamento em fatores através do PMF. Por fim, serão discutidos os resultados das propriedades óticas e dos processos de transporte de aerossóis por longas distâncias.

4.1 – A medida da distribuição de tamanho das partículas de aerossóis

A distribuição de tamanho é uma importante característica física dos aerossóis, que é bastante relevante para a determinação dos diversos impactos que as partículas podem ter nas propriedades atmosféricas. Na Amazônia, os principais impactos influenciados pela distribuição de tamanho são a interação das partículas com a radiação (absorção e espalhamento) e seu papel como núcleo de condensação de nuvens. Além disso, a interpretação da distribuição de tamanho permite certas conclusões acerca do tempo de vida dos aerossóis na atmosfera. A figura 16 representa a média da distribuição numérica de tamanho dos aerossóis obtidas neste estudo, para a estação seca da ZF2. Pode-se perceber que a moda de acumulação é três vezes maior do que a moda de Aitken, e que seu pico está centralizado em cerca de 150 nm. A predominância de partículas na moda de acumulação indica aerossóis envelhecidos, processados ma atmosfera. Isso é devido, provavelmente, à combinação entre AOS (aerossol orgânico secundário) e o transporte de longa distância de partículas provenientes da queima de biomassa dos incêndios que acontecem a centenas de quilômetros do local das medições. Este resultado é um indicativo

importante de que a atmosfera no local onde foram feitas as medidas é influenciada predominantemente por processos de grande escala, não apenas por fontes locais.

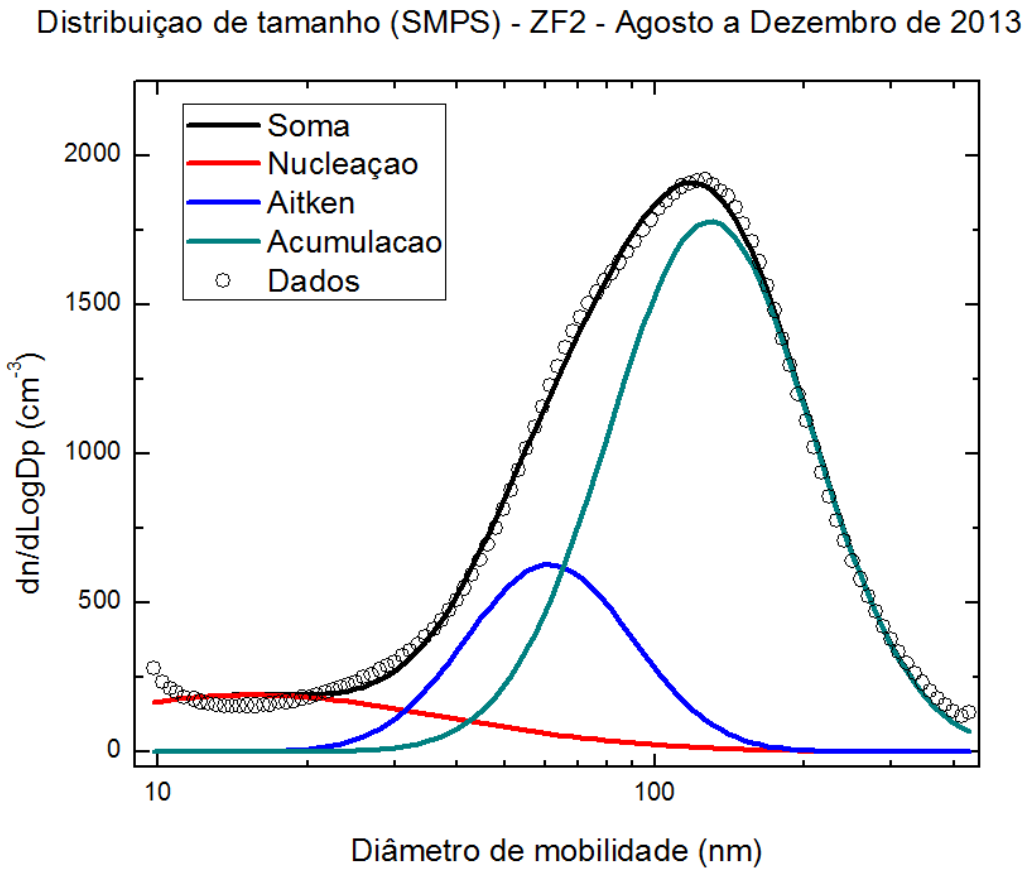

Figura 16 - Distribuição de tamanho média dos aerossóis entre agosto e dezembro de 2013 na ZF2. A moda de acumulação é três vezes maior do que a moda de Aitken, e seu pico está centralizado em cerca de 150 nm.

O ciclo diário da mediana da distribuição de tamanho pode ser observado na figura 17. Observamos nesta figura que durante a noite o diâmetro médio das partículas diminui até atingir o mínimo de 97nm. Ao longo da manhã, o diâmetro das partículas cresce progressivamente até atingir o máximo de cerca de 127 nm às 16:00, passando a diminuir no final da tarde até o início da manhã. As partículas crescem durante o dia através da condensação de vapores orgânicos emitidos pela vegetação e da produção fotoquímica de aerossóis secundários que coagulam nas partículas existentes, aumentado seu tamanho..

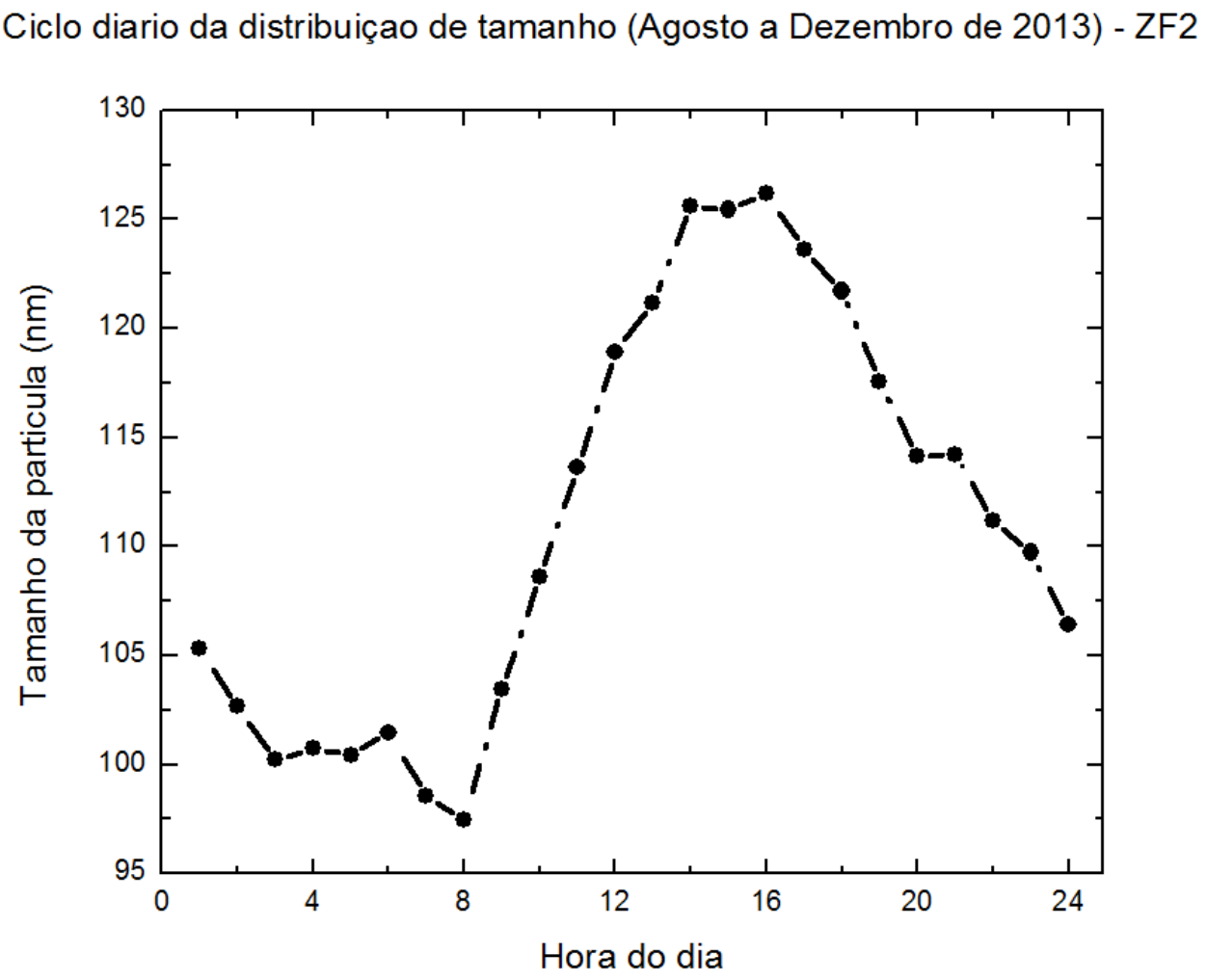

Figura 17 - Ciclo diário da distribuição de tamanho das partículas entre agosto e dezembro de 2013 na ZF2. As partículas atingem um diâmetro médio de 97 nm no início da manhã, e o máximo de 127 nm às 16:00. Este ciclo diário pode estar relacionado a processos fotoquímicos e à evolução diurna da camada limite. A variável hora do dia representa a hora local.

Integrando a distribuição de tamanho de partículas do SMPS, podemos contabilizar a quantidade total na faixa de tamanho analisado de partículas presente na atmosfera durante o período. A figura 18 mostra a série temporal da concentração total de partículas entre agosto e novembro. A média para todo o período foi 1419 partículas/cm³. Esse valor é alto quando comparado com a estação chuvosa no mesmo local (220 partículas/cm³ foi o valor medido no mesmo local reportado por Artaxo et al., 2013), mas abaixo de valores encontrados em outras regiões da Amazônia mais afetadas diretamente pelas queimadas durante a estação seca. Por exemplo, Brito et

al., 2014 encontraram em Porto Velho, Rondônia, uma média de 5.700 partículas/cm³ em Setembro de 2012 (estação seca).

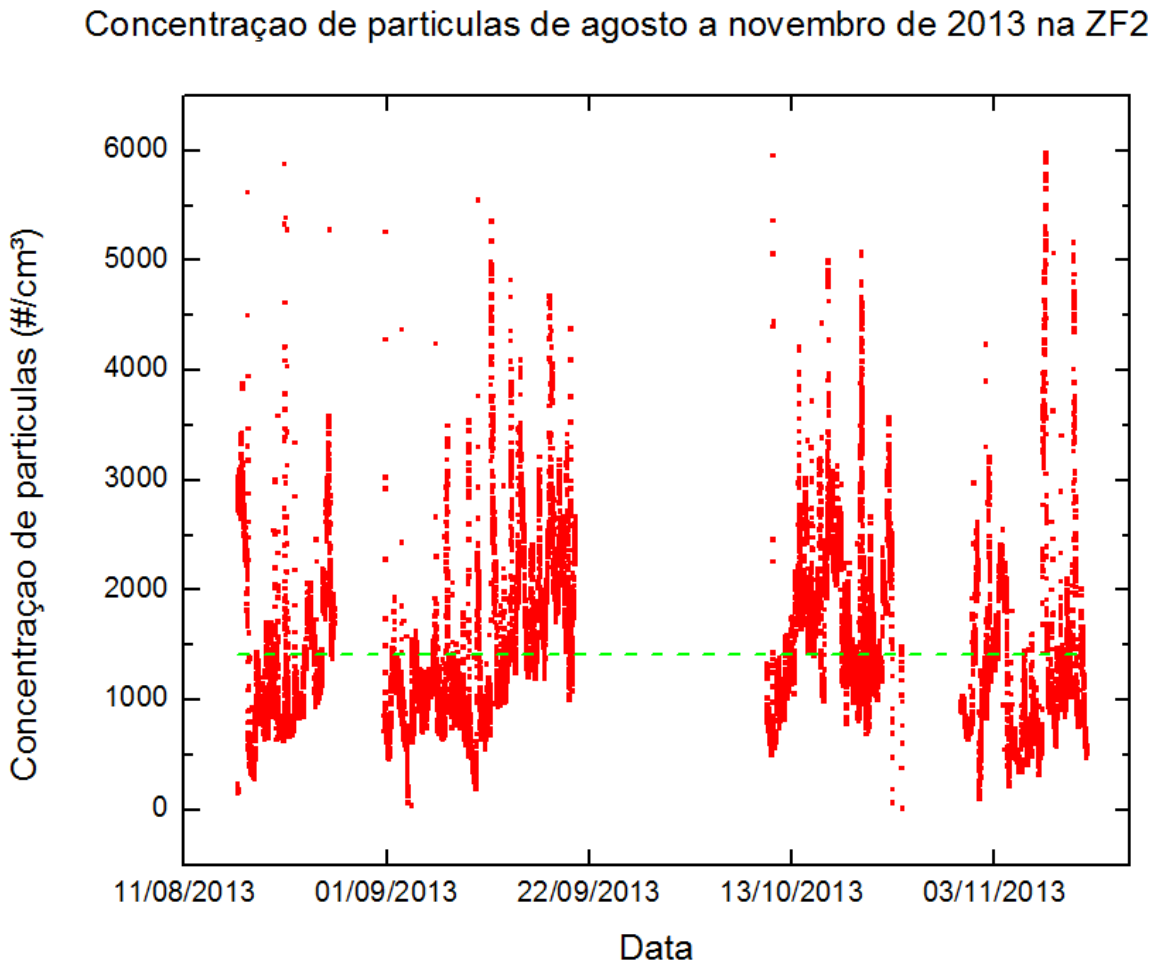

Figura 18 - Concentração de partículas (#/cm³) medida entre agosto e novembro de 2013 na ZF2. A linha verde representa a média para o período (1419 partículas/cm³).

A figura 19 representa a mediana do ciclo diário da concentração de partículas para a estação seca. A concentração de partículas varia relativamente pouco ao longo do dia, indo de um mínimo de cerca de 1050 partículas/cm³ para um máximo de 1375 partículas/cm³. Podem-se observar dois picos diários. Um deles, ligeiramente maior, ocorre as 13:00, e pode estar relacionado à atividade fotoquímica, produzindo mais partículas associadas ao AOS. O segundo pico ocorre durante a madrugada. Ele é ligeiramente menor e sua origem está em discussão em vários trabalhos (Rissler et al., 2006; Yáñez-Serrano, 2015). É possível que seja associado a processos biológicos

noturnos. Observamos também que após as 18:00, a concentração de partículas aumenta devido ao formação e crescimento da camada limite noturna.

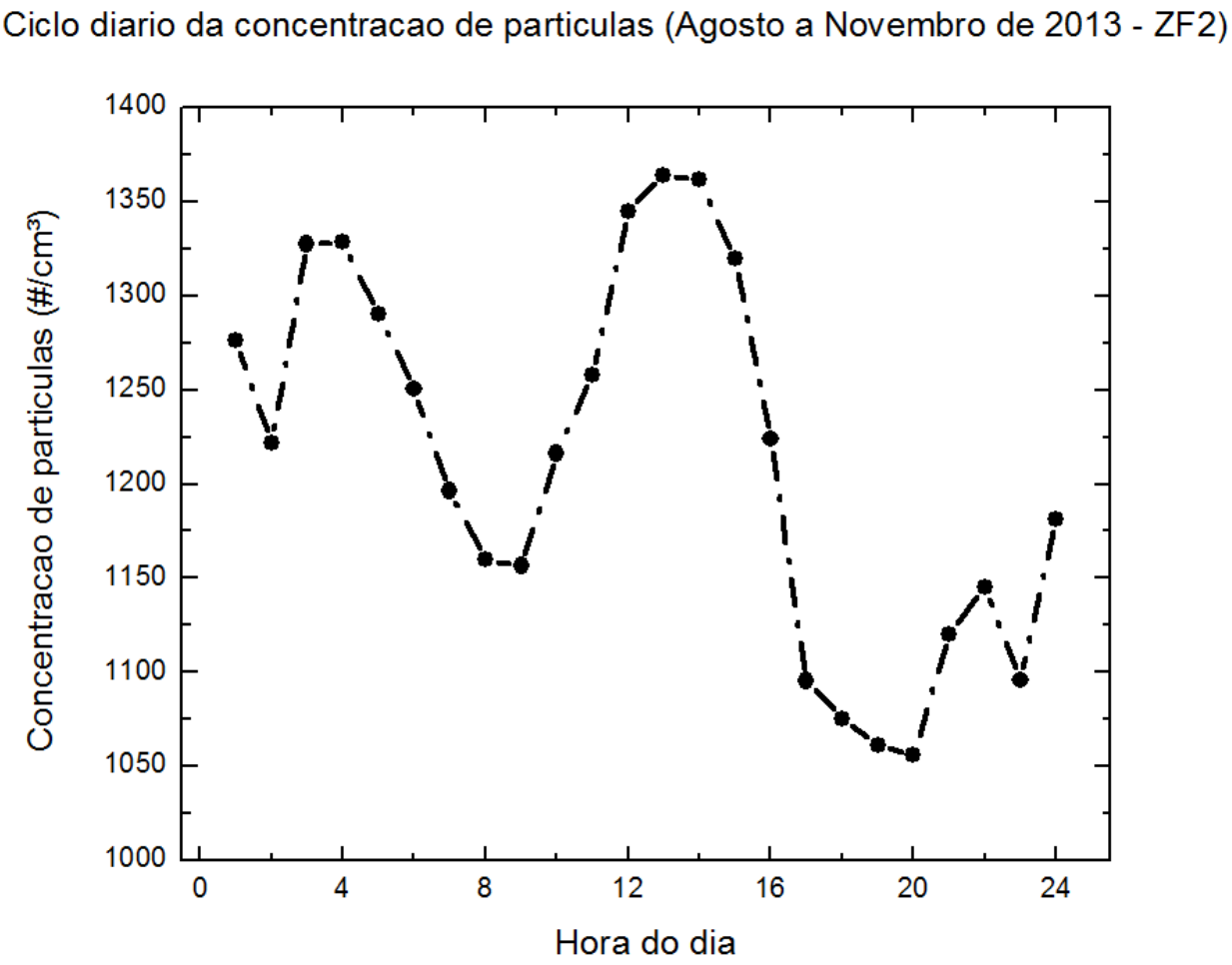

Figura 19 - Ciclo diário da concentração de partículas entre agosto e novembro de 2013 na ZF2. Dois picos de concentração podem ser observados claramente; um à tarde, que pode estar relacionado à atividade fotoquímica, e outro de madrugada, que pode estar relacionado à processos biológicos e à evolução da espessura da camada limite noturna. A variável hora do dia representa a hora local.

O grande aumento na concentração de partículas da estação chuvosa para a estação seca medido no mesmo local pode ser explicado, parcialmente, pelo aumento na quantidade de focos de queimadas na estação seca. No entanto, essa explicação não contempla todos os fatores que podem influenciar a concentração de partículas de aerossóis. Uma explicação complementar pode ser o arrefecimento da deposição úmida que é muito forte na Amazonia, pela alta taxa de precipitação. Os aerossóis naturalmente produzidos e emitidos pela floresta se concentram na atmosfera, e com a

diminuição das chuvas durante a estação seca, o processo de retirada dessas partículas da atmosfera pela captura nas gotas de chuva (antes ou depois de sua formação e queda) se torna menos recorrente, permitindo um acúmulo das partículas na atmosfera e sua permanência por um tempo maior. Além disso, a menor cobertura de nuvens durante a estação seca provoca um aumento na disponibilidade de radiação solar além de maiores temperaturas, o que intensifica os processos fotoquímicos de reações na atmosfera que formam os aerossóis orgânicos secundários a partir dos gases precursores.

4.2 – Determinação da Eficiência de Coleção (EC) do ACSM e comparação com a integral da distribuição de tamanho

Alguns fatores podem comprometer a transmissão e a detecção das partículas pelo ACSM, tais como a eficiência de transmissão das lentes aerodinâmicas para partículas esféricas (altamente dependente do tamanho das partículas, design das lentes e pressão de operação), perda de transmissão devido à não-esfericidade das partículas que causa alargamento no feixe de partículas (essas perdas são menos significativas) e, finalmente, a eficiência de detecção das partículas que atingem o vaporizador. Vários trabalhos na literatura indicam que este último fator depende fortemente da composição química e do estado físico do aerossol amostrado. Partículas líquidas possuem uma EC maior do que as partículas sólidas pois elas tendem a aderir à superfície do vaporizador, sendo portanto, coletadas com eficiência próxima de 100% (EC=1), enquanto que as partículas totalmente sólidas tendem a ser ricocheteadas (*bouncing effect*). Normalmente, este fator varia de 0,5 a 1, sendo observada dependência em vários aspectos, tais como umidade relativa, acidez da partícula ou fração de nitrato. Geralmente, aerossóis medidos em ambientes dominados por partículas orgânicas – excetuando ambientes dominados por queimada fresca - são coletados com uma EC de 0,5 (Ng et al., 2011; Middlebrook et al, 2012).

Existem diferentes maneiras de se estimar a EC do ACSM. Neste estudo, foi escolhida a comparação da massa de aerossóis de todas as espécies medidas pelo ACSM com a soma da determinação de *black carbon* equivalente, medida pelo MAAP

e da integral de massa da distribuição de tamanho medida pelo SMPS. Este método foi utilizado em outros estudos com sucesso (Brito et al., 2014; Sun et al., 2010). O SMPS mede o diâmetro e número das partículas, portanto, pode-se calcular o volume dos aerossóis em um dado instante. O SMPS mede todos os aerossóis dentro do range de mobilidade estipulado - tanto as não-refratárias, medidas pelo ACSM, quanto *black carbon* equivalente, medidas pelo MAAP. Assumindo que as espécies medidas pelo ACSM e o *black carbon* equivalente são as principais componentes dos aerossóis em PM1, compara-se com o SMPS para avaliar a EC do ACSM. Para se obter a concentração de massa através das medidas do SMPS deve-se converter a distribuição numérica medida para distribuição de volume, que deve ser então integrada. O volume integrado do SMPS é convertido para concentração de massa seca aplicando-se a densidade seca das partículas estimadas pelas densidades dos aerossóis $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3, dos orgânicos e do *black carbon* equivalente, considerando suas contribuições relativas baseado nos dados do ACSM e do MAAP (Sun et al., 2010).

Algumas discrepâncias entre os instrumentos se apresentam e devem ser avaliadas. O ACSM mede eficientemente partículas de aerossóis com tamanho aerodinâmico na faixa de 75-650 nm, podendo variar um pouco de aparelho para aparelho. O SMPS foi utilizado com um limite de tamanho de mobilidade de 450 nm durante os meses de julho, agosto e setembro, e com um limite de 300 nm durante os meses de outubro e novembro. Para o cálculo da EC, foi utilizado somente o período em que o instrumento mediu as partículas com diâmetros até 450 nm. A conversão do diâmetro de mobilidade para o diâmetro aerodinâmico é feita multiplicando o tamanho de mobilidade pela densidade média dos aerossóis. Para determinar a densidade média dos aerossóis, deve-se somar as concentrações de massa de cada espécie (do ACSM e *black carbon* equivalente) multiplicadas pela respectiva densidade de cada uma e dividir essa soma pela massa total. As densidades consideradas para os diferentes compostos são assumidas pela comunidade de AMS como sendo: 2 g cm^{-3} para o *black carbon* equivalente, 1,7 g cm^{-3} para o sulfato, 1,7 g cm^{-3} para o nitrato, 1,7 g cm^{-3} para o amônio, e 1,7 g cm^{-3} para o cloreto. Para determinar a densidade dos aerossóis orgânicos foi utilizada a fórmula descrita por Kuwata et al., 2012, que leva em consideração as razões H:C e O:C. A densidade média dos aerossóis orgânicos

encontrada foi 1,72 g cm^{-3}, e a densidade média total de todos os aerossóis foi 1,737 g cm^{-3}.

O SMPS mede em termos de tamanho a mobilidade elétrica das partículas. Este tamanho de mobilidade é convertido em tamanho aerodinâmico. Nesta métrica, estima-se que o SMPS tenha amostrado de 17,37 nm até 781,65 nm. Para realizar as conversões necessárias, temos que assumir que as partículas são consideradas esféricas. A figura 20 apresenta a correlação entre as medidas obtidas da soma do ACSM e do MAAP com a integral da distribuição de tamanho convertida em massa do SMPS para uma CE = 0,55.

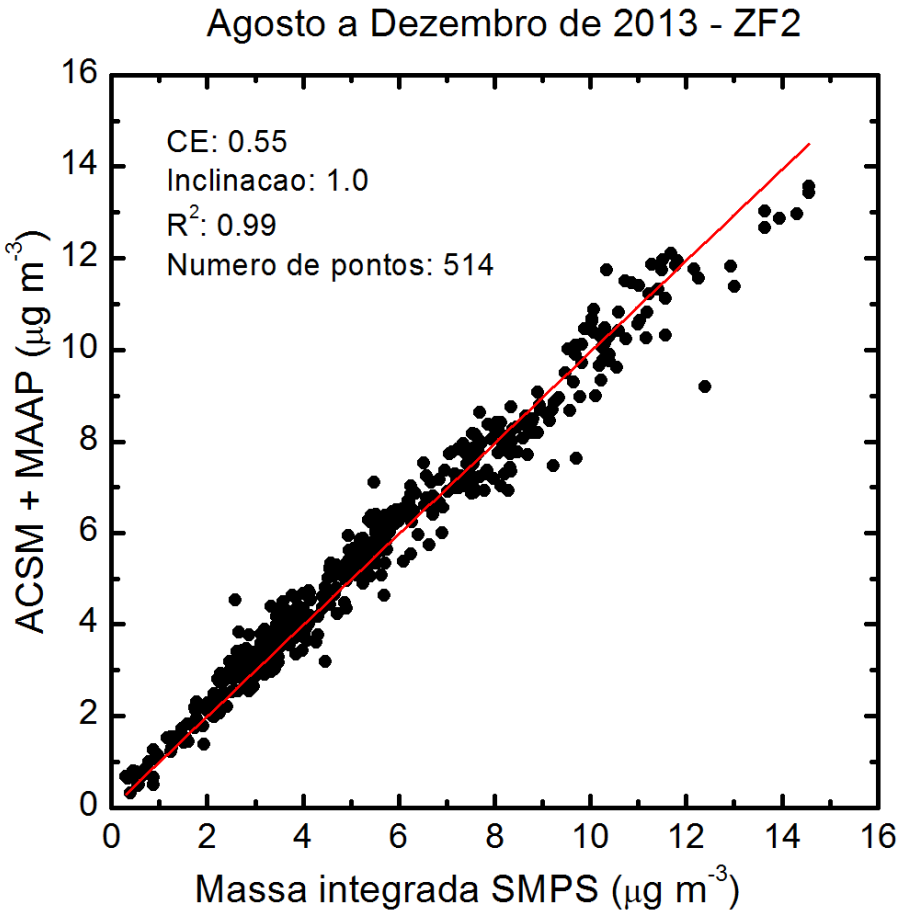

Figura 20 - Comparação entre a soma da concentração de massa das espécies medidas pelo ACSM e MAAP versus a massa integrada da distribuição de tamanio medida pelo SMPS. A eficiência de coleção encontrada foi 0,55.

Outras medições na Amazônia, utilizando o mesmo método de determinação da EC, encontraram resultados variados. Chen et al., 2014 encontraram uma eficiência de

coleção equivalente a 1 para a estação chuvosa durante o experimento AMAZE (*Amazonian Aerosol Characterizion Experiment*) no mesmo sítio de medições, a ZF2. Tal eficiência de coleção foi justificada pela indicação de que uma fração significativa dos aerossóis era líquido. Brito et al., 2014, durante o experimento SAMBBA (*South American Biomass Burning Analysis*), também encontraram EC = 1, compatível com dados de avião da região. Dada a proximidade de fonte de queimada durante a campanha, estima-se também que uma fração considerável do aerossol estivesse ainda na fase líquida. No caso deste estudo, as partículas são mais processadas na atmosfera, mais envelhecidas. Foi notado que as partículas envelhecidas derivadas da queima de biomassa podem não ser liquidas o que diminui a EC do ACSM para estas partículas (Middlebrook et al., 2012). No caso da Amazônia, com muita umidade na atmosfera, o equilíbrio entre os estados sólido e liquido das partículas pode ser diferente de outras regiões.

4.3 – Resultados do ACSM para a composição química do aerossol submicrométrico (PM1)

Os resultados mais importantes do ACSM referem-se à sua propriedade de medir em tempo real a composição orgânica e inorgânica de aerossóis. Esta composição orgânica e inorgânica é apresentada nas figuras 21, 22 e 23. Nestas figuras é possível ver a clara predominância da fração orgânica (em média 78%) no espectro de massa dos aerossóis. Este valor é alto quando comparado a medições em áreas urbanas (Carbone et al., 2013 encontraram 59% em Santiago de Chile), mas é ainda menor do que o valor encontrado em regiões mais diretamente afetadas pelas queimadas, como nas medições do experimento SAMBBA (92,9%, reportado em Artaxo et al., 2013). A concentração média de massa da fração orgânica é 4,6 μg m^{-3}, sendo o percentil de 10% = 1,8 μg m^{-3} e o percentil de 90% = 7,8 μg m^{-3}. Esta concentração é consideravelmente mais alta do que os valores medidos durante a estação chuvosa por estudos anteriores no mesmo local. Chen et al. mediram a concentração média de massa da fração orgânica no valor de 0,78 μg m^{-3} durante o experimento AMAZE em 2009, e Artaxo et al. reportaram 0.4 μg m^{-3} em fevereiro de

2013. No experimento SAMBBA, durante a estação seca em Rondônia (região de queimadas), a concentração média de orgânicos medida foi 11,4 µg m^{-3}. A maior carga de partículas finas durante a estação seca neste estudo é provavelmente devido ao transporte de longa distância da queima de biomassa, que é tão comum durante a estação seca na Amazônia. A região se mostra, portanto, altamente dominada por aerossóis orgânicos – tanto de aerossóis biogênicos (naturais primários ou AOS) quando de partículas provenientes da queima de biomassa.

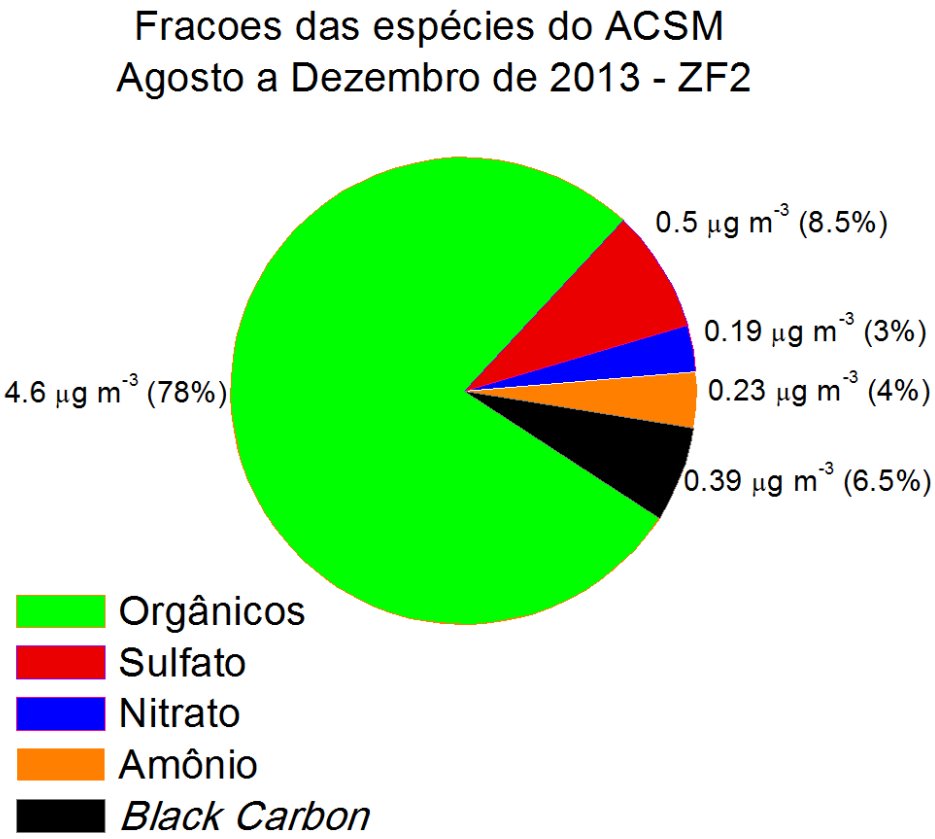

Figura 21 - Contribuição relativa (*pie chart*) de cada fator para a concentração média de massa entre agosto e dezembro de 2013 da ZF2. Há uma evidente predominância dos orgânicos (78%).

O sulfato é o principal componente inorgânico na fração de massa dos aerossóis na Amazônia, tanto durante a estação chuvosa quanto durante a estação seca (Fuzzi et al., 2007; Yamasoe et al., 2000). No entanto, a contribuição do sulfato para a massa total dos aerossóis submicrométricos é maior na estação chuvosa do que na estação seca. Isso porque os aerossóis gerados pelas queimadas apresentam uma quantidade

alta de componentes orgânicos. A fração em massa de sulfato encontrada por Brito et al., 2014 durante o SAMBBA foi de 2,7%, consideravelmente menor do que a encontrada neste estudo (8,5%). Deve-se levar em conta, no entanto, que as medições do SAMBBA foram feitas muito próximas das fontes, enquanto que neste estudo os aerossóis medidos são majoritariamente provenientes de fontes distantes, pois são aerossóis bem processados e oxigenados.

Durante o experimento AMAZE, 0,05 μg m^{-3} da carga total do sulfato foi atribuída a fontes biogênicas de dentro da bacia amazônica, derivado de gases que contem enxofre (como o DMS e o H_2S, por exemplo). Esse valor representa 10% da carga total medida no presente estudo. No AMAZE, a carga de sulfato que ultrapassava o valor de 0,05 μg m^{-3} foi atribuída à advecção de partículas geradas a partir de gases contendo enxofre emitidos pelo oceano Atlântico e até mesmo de partículas provenientes de queimadas na África durante a estação chuvosa (Chen et al., 2009). O presente estudo foi realizado na mesma torre, e portanto, condições semelhantes podem ser assumidas, levando-se em conta as diferentes estações do ano. O aumento considerável da carga média total do sulfato (0,5 μg m^{-3}) pode ser explicado pelo aumento de queimadas na Amazônia, praticamente ausentes na estação chuvosa. A redução da remoção por precipitação na estação seca também auxilia na observação de maiores teores de sulfato.

A figura 22 representa a série temporal de todo o período analisado pelo ACSM – de 1 de agosto a 16 de dezembro de 2013. Pode-se observar como a concentração dos orgânicos chega a ser uma ordem de grandeza maior do que a concentração das frações inorgânicas e do *black carbon* equivalente. Alguns eventos de altas concentrações e as subsequentes quedas foram selecionados para serem estudados adiante através da análise da trajetória dos ventos que chegam à torre combinada com um levantamento das queimadas que ocorreram na Amazônia durante o período em questão (ítem 4.5). Pode-se observar na figura 22 como as concentrações parecem aumentar e diminuir juntas. Isso pode ser um indicativo de carga total de massa é formada majoritariamente por aerossóis secundários bem misturados e que sua concentração está mais associada a processos de grande escala do que a fontes locais.

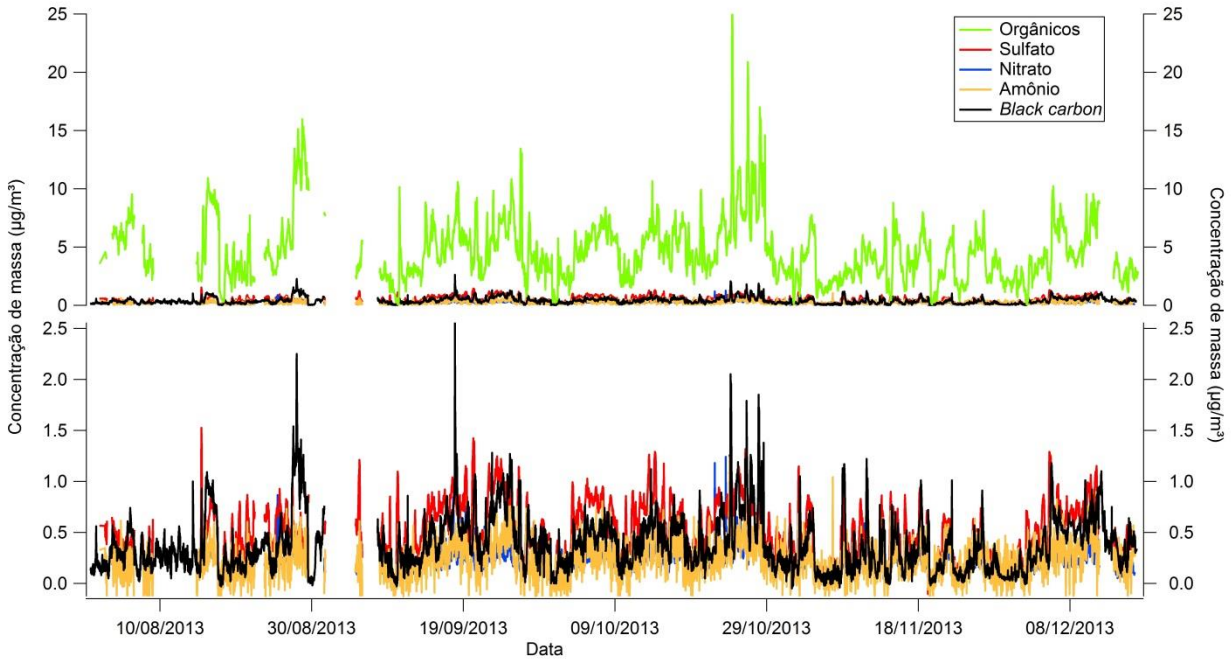

Figura 22 - Composição dos aerossóis não-refratários PM1 (ACSM) e concentração de *black carbon* equivalente entre agosto e dezembro de 2013 na ZF2. No gráfico superior a escala favorece a observação da concentração da fração orgânica, enquanto no gráfico inferior a escala favorece a observação da concentração dos outros componentes do espectro. As concentrações parecem aumentar e diminuir juntas. Isso pode ser um indicativo de carga total de massa é formada majoritariamente por aerossóis secundários bem misturados e que sua concentração está mais associada a processos de grande escala do que a fontes locais.

Na figura 23 pode-se observar a fração de massa de cada uma das categorias básicas do ACSM – orgânicos, sulfato, nitrato e amônio, além do *black carbon* equivalente, ao longo da série temporal. A dominância dos orgânicos é evidente, e é possível observar ainda períodos em que o sulfato e o *black carbon* equivalente aumentam sua fração.

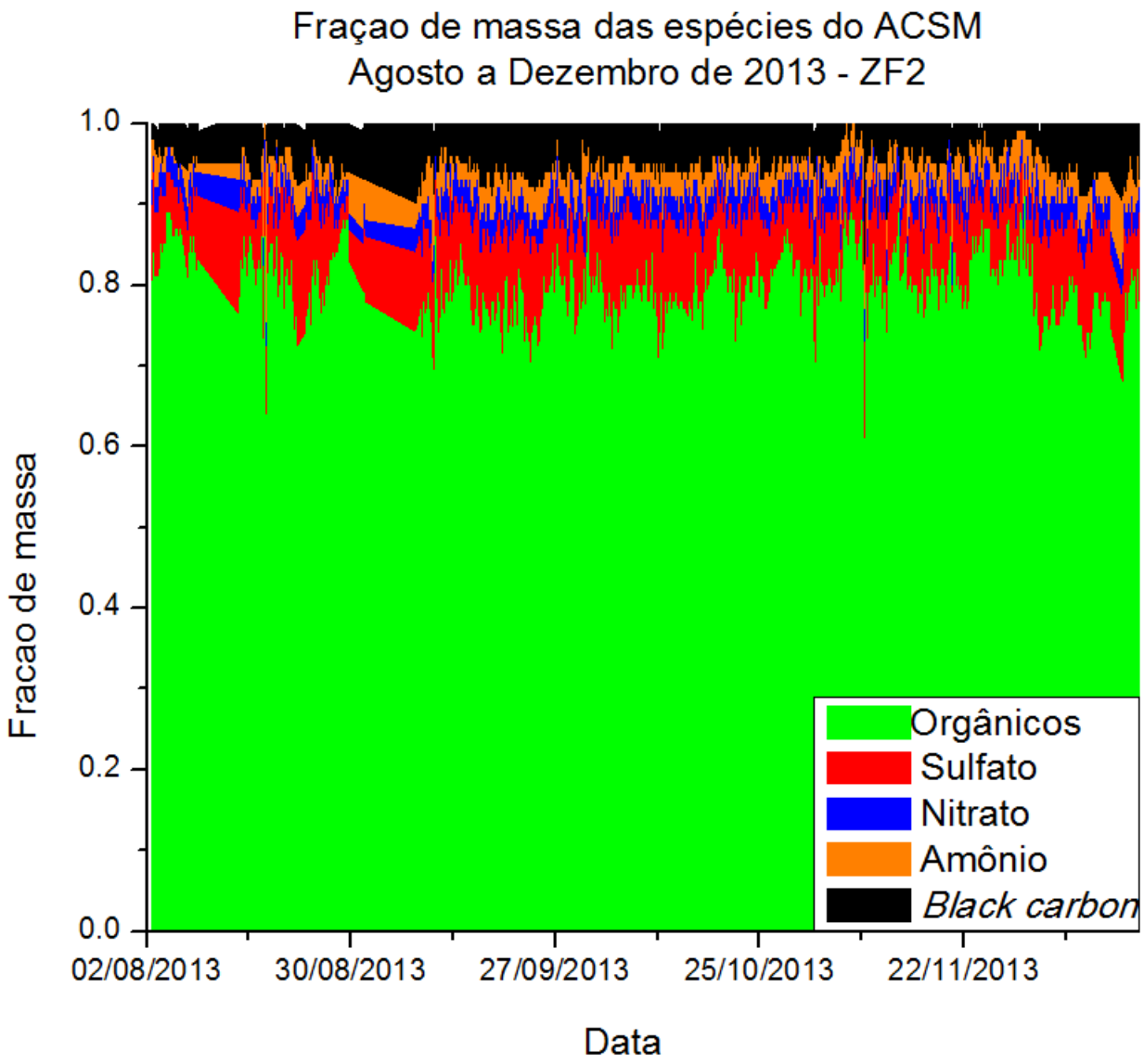

Figura 23 - Fração de massa de cada uma das espécies do ACSM. Pode-se perceber a dominância da fração orgânica, além dos períodos de aumento das frações do sulfato e do *black carbon* equivalente.

As tabelas 1, 2, 3 e 4 apresentam as médias, medianas e desvios padrão das concentrações das medidas do ACSM calculados para cada mês da campanha. As concentrações do cloreto estiveram abaixo do limite de detecção do instrumento, e por isso estão excluídas da tabela, da série temporal e do *pie chart*. Os valores de mediana mais altos para cada uma das espécies medidas são mais altos no mês de outubro.

Orgânicos

Mês	Média (µg m^{-3})	Mediana (µg m^{-3})	Desvio padrão (µg m^{-3})	Porcentagem dos dados
Agosto	5,66	4,97	3,24	58
Setembro	4,49	4,09	2,27	80
Outubro	5,43	5,12	2,94	100
Novembro	3,31	3,01	1,73	100
Dezembro	4,3	3,87	2,2	46

Tabela 1 – Concentração mensal da fração orgânica das partículas de aerossóis medida em 2013 na estação seca na ZF2. A mediana mais alta (5,12 µg m^{-3}) é no mês de outubro.

Sulfato

Mês	Média (µg m^{-3})	Mediana (µg m^{-3})	Desvio padrão (µg m^{-3})	Porcentagem dos dados
Agosto	0,46	0,43	0,20	58
Setembro	0,58	0,52	0,29	80
Outubro	0,60	0,64	0,25	100
Novembro	0,33	0,28	0,22	100
Dezembro	0,56	0,57	0,26	46

Tabela 2 – Concentração mensal da fração de sulfato das partículas de aerossóis medida em 2013 na estação seca na ZF2. A mediana mais alta (0,64 µg m^{-3}) é no mês de outubro.

Amônio

Mês	Média (µg m^{-3})	Mediana (µg m^{-3})	Desvio padrão (µg m^{-3})	Porcentagem dos dados
Agosto	0,19	0,18	0,18	58
Setembro	0,25	0,24	0,19	80
Outubro	0,27	0,27	0,19	100
Novembro	0,19	0,18	0,17	100
Dezembro	0,27	0,26	0,18	46

Tabela 3 – Concentração mensal da fração de amônio das partículas de aerossóis medida em 2013 na estação seca na ZF2. A mediana mais alta (0,27 μg m^{-3}) é no mês de outubro.

Nitrato

Mês	Média (μg m^{-3})	Mediana (μg m^{-3})	Desvio padrão (μg m^{-3})	Porcentagem dos dados
Agosto	0,19	0,18	0,10	58
Setembro	0,20	0,18	0,12	80
Outubro	0,23	0,21	0,14	100
Novembro	0,15	0,13	0,09	100
Dezembro	0,19	0,18	0,09	46

Tabela 4 – Concentração mensal da fração de nitrato das partículas de aerossóis medida em 2013 na estação seca na ZF2. A mediana mais alta (0,21 μg m^{-3}) é no mês de outubro.

As concentrações dos aerossóis orgânicos, sulfato, e *black carbon* equivalente aumentam significativamente durante o dia (figura 24). Dois fatores atuam na variabilidade diária das concentrações observadas: 1) altura da camada limite; 2) produção por processos fotoquímicos e deposição de aerossóis.

A camada limite é a parte inferior da troposfera que age como uma conexão entre a superfície e a circulação de grande escala em níveis mais altos. É caracterizada por processos turbulentos termais e mecânicos, que são controlados pelas interações com a superfície e com a atmosfera livre acima. Uma parte da camada limite pode ser chamada de camada limite convectiva, pois é dominada pelo processo de convecção. Essa camada é importante por transportar momentum, energia, vapor de água e gases traço da superfície até uma altitude que pode variar entre 1 e 2 quilômetros, de onde estas espécies podem ser lançadas para a circulação geral da atmosfera. Através de medições de rádio sondagem, aviões e *lidar*, a altura da camada limite durante a estação seca foi estimada numa localidade bem próxima da ZF2 por Martin et al., 1988. A camada limite começava a crescer por volta das 7:30 horas (quando o fluxo de calor sensível se torna positivo) a partir de uma espessura de 340 metros até cerca a espessura máxima de 1.200 metros atingida por volta das 13:00 horas. A espessura medida típica da camada limite durante a noite foi de cerca de 250 metros. É possível

que durante a noite, quando a altura da camada limite é consideravelmente menor, partículas fiquem aprisionadas acima da camada limite, diminuindo a concentração medida. Quando o sol nasce, estimulando a convecção e a eventual quebra da camada limite, essas partículas passam a fazer parte dos fluxos e sua concentração aumenta consideravelmente na faixa próxima à superfície. Uma camada limite mais alta favorece o transporte a longa distância de partículas o que pode auxilar no aumento das concentrações de sultfato e *black carbon*. É possível também que uma parte do *black carbon* seja na verdade “*brown carbon*”, o que será discutido adiante. O perfil diário da componente orgânica é devido à produção fotoquímica de aerossóis orgânicos secundários.

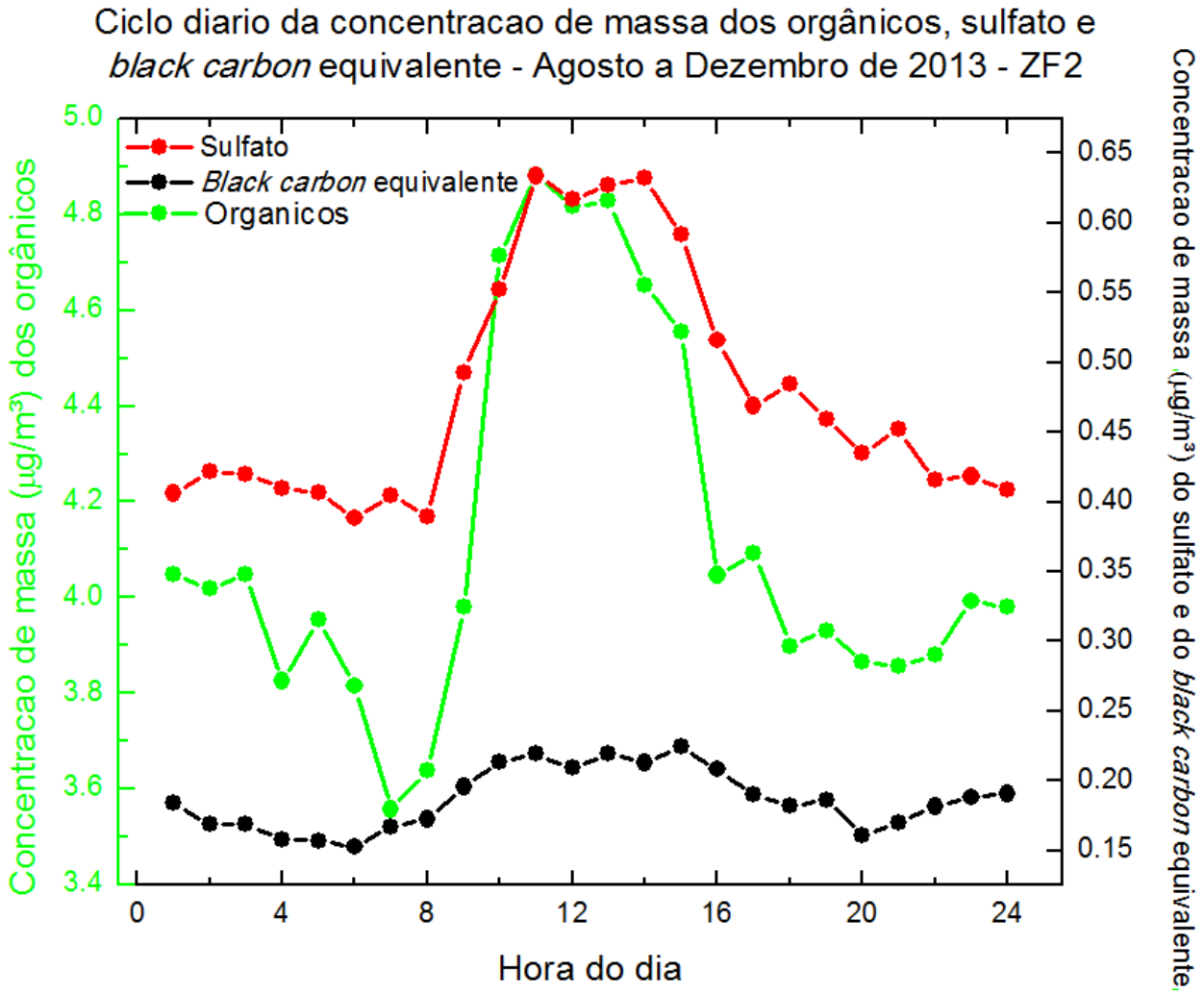

Figura 24 - Ciclo diário da concentração de massa dos orgânicos, do sulfato e do *black carbon* equivalente calculados para o período de agosto a dezembro de 2013 na ZF2. A escala da esquerda representa os orgânicos, enquanto que a da direita representa o sulfato e o *black carbon* equivalente. Pode-se observar que as três concentrações apresentam um aumento ao longo do período do dia.

4.3.1 – Resultados do aporte de fontes (determinadas pelo PMF)

O uso conjunto de medidas de ACSM com a técnica PMF é um poderoso aliado na discussão da estrutura de fontes e estados de oxidação do aerossol atmosférico (Ulbrich et al., 2009). O número de fatores real da base de dados é geralmente desconhecido. Por isso, a escolha do melhor número de fatores modelados para uma base de dados é a decisão mais crítica para a interpretação dos resultados do PMF

(Ulbrich et al., 2009). O valor do parâmetro de ajuste Q, que pode ser analisado na própria interface PET, é uma importante ferramenta para se avaliar o número de fatores. Adicionalmente, correlações com outros elementos, como o *black carbon* equivalente e as frações inorgânicas do ACSM foram essenciais para a determinação do número de fatores neste estudo. A solução de 4 fatores foi utilizada para identificar 3 diferentes classes de aerossóis orgânicos. A solução de 4 fatores apresentou dois fatores muito parecidos entre si (relacionados ao OOA). Portanto, esses dois fatores foram somados manualmente para gerar uma solução de 3 fatores diferentes dos 3 fatores apresentados originalmente pelo PMF. Em Ulbrich et al., 2009 os autores descrevem como um fator real pode se dividir em diversos novos fatores que, somados, representam o fator real. A recombinação levou em conta semelhanças no espectro de massa, perfil diário e a série temporal dos fatores (Carbone et al., 2013).

A solução de 3 fatores do PMF foi escolhida com base na correlação dos fatores com a fração inorgânica do ACSM e com o *black carbon* equivalente, além de uma análise dos ciclos diários. Os 3 fatores encontrados foram identificados como sendo BBOA (*Biomass Burning Organic Aerosol* – Aerossol Orgânico de Queima de Biomassa), OOA (*Oxygenated Organic Aerosol,* Aerossol Orgânico Oxigenado) e IEPOX-SOA (*Isoprene derived Epoxydiol–Secondary Organic Aerosol*, Aerossol Orgânico Secundário com compostos epóxi-diólicos derivados do isopreno). A tabela 5 mostra o coeficiente de correlação (R^2) entre cada fator do PMF e os parâmetros inorgânicos do ACSM e o *black carbon* equivalente. Observamos que temos uma estatística muito robusta, pois o número de pontos nesta análise é muito alto, da ordem de 2.877.

Frações inogrânicas do ACSM e MAAP	**Valor do coeficiente de correlação R^2**		
	OOA	**IEPOX-SOA**	**BBOA**
Sulfato	0,48	0,52	0,12
Nitrato	0,63	0,51	0,45
Amônio	0,31	0,26	0,14
Sulfato + Amônio	0,60	0,59	0,22
Black carbon	0,76	0,52	0,56

equivalente			

Tabela 5 – Correlação entre as frações medidas pelo ACSM e MAAP e os fatores determinados através do PMF. Estas correlações foram utilizadas como critério para a escolha das comparações mostradas na figura 25.

Pode-se observar que o *black carbon* equivalente apresenta correlação (R^2) estatisticamente significativa com todos os fatores do PMF, principalmente com o OOA. Isto é uma boa indicação de que os aerossóis submicrométricos medidos na estação seca na Amazônia Central são, de uma maneira geral, altamente influenciados pelas queimadas, uma vez que o *black carbon* equivalente é um importante marcador de queimadas. É difícil identificar as fontes originais do OOA, uma vez que este fator possui alto grau de oxidação, de processamento na atmosfera, perdendo boa parte de suas características originais, e pode significar uma mistura entre aerossóis de queimadas envelhecidos com AOS produzido localmente e oxidado. No entanto, a correlação alta com o *black carbon* equivalente é uma indicação de que boa parte dos aerossóis representados por este fator são originados em queimadas que ocorrem a grandes distâncias do local de medidas. A figura 25 representa a série temporal de cada fator e a sua correlação com a série temporal de outros diferentes parâmetros, escolhidos com base na tabela 5.

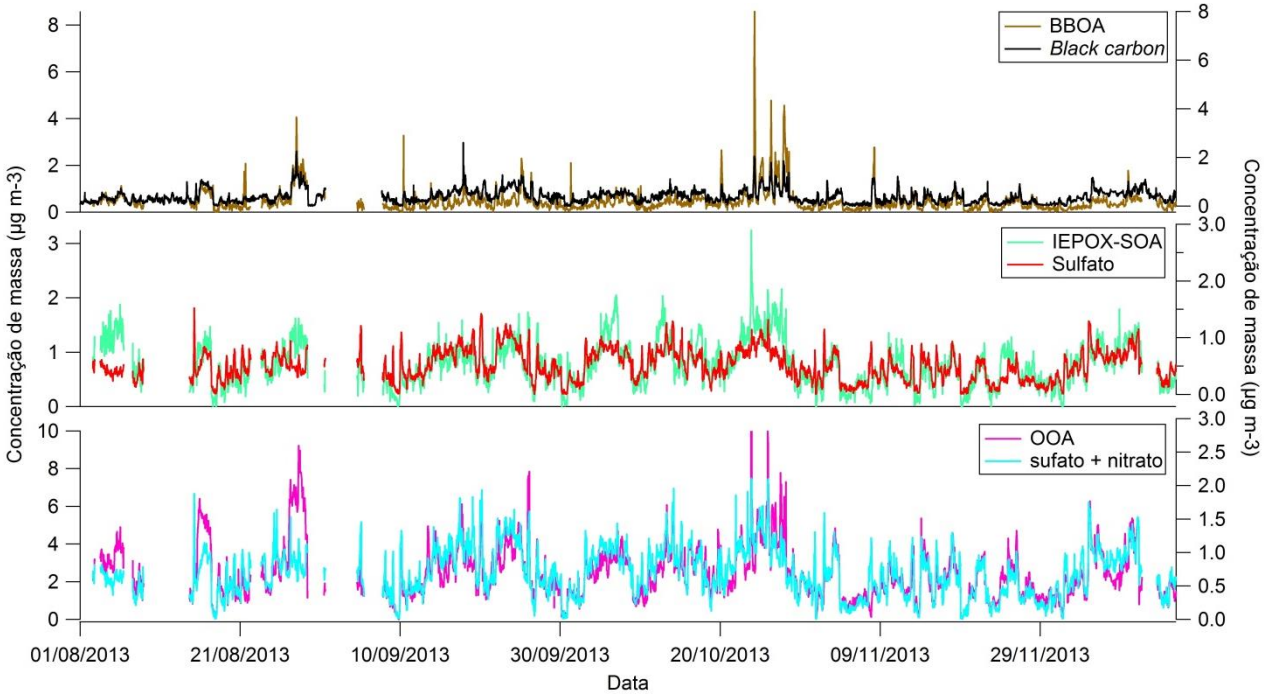

Figura 25 – Comparação da série temporal de cada um dos fatores com componentes inorgânicos do ACSM e com o *black carbon* equivalente. A escala da esquerda representa os fatores do PMF, enquanto que a escala da direita representa as componentes relacionadas. Apenas na correlação do OOA com o sulfato+nitrato as componentes estão em escalas diferentes.

A figura 26 mostra a composição do espectro de massa e a contribuição relativa em massa de cada fator discriminado pelo PMF. Observamos que 21% das partículas medidas tem origem biogênica, derivadas da oxidação do isopreno liberado pelo metabolismo da floresta (a chamada componente IEPOX-SOA). Cerca de 12% das partículas tem uma origem mais diretamente relacionada com as queimadas (BBOA). A ultima componente, responsável por 66% da massa (OOA), podem ter sua origem predominantemente de emissões de queimadas distantes, transportadas através de longas distâncias, devido ao relativamente alto grau de oxigenação (m/z 44). Os três fatores somados representam 99% da massa medida dos aerossóis orgânicos.

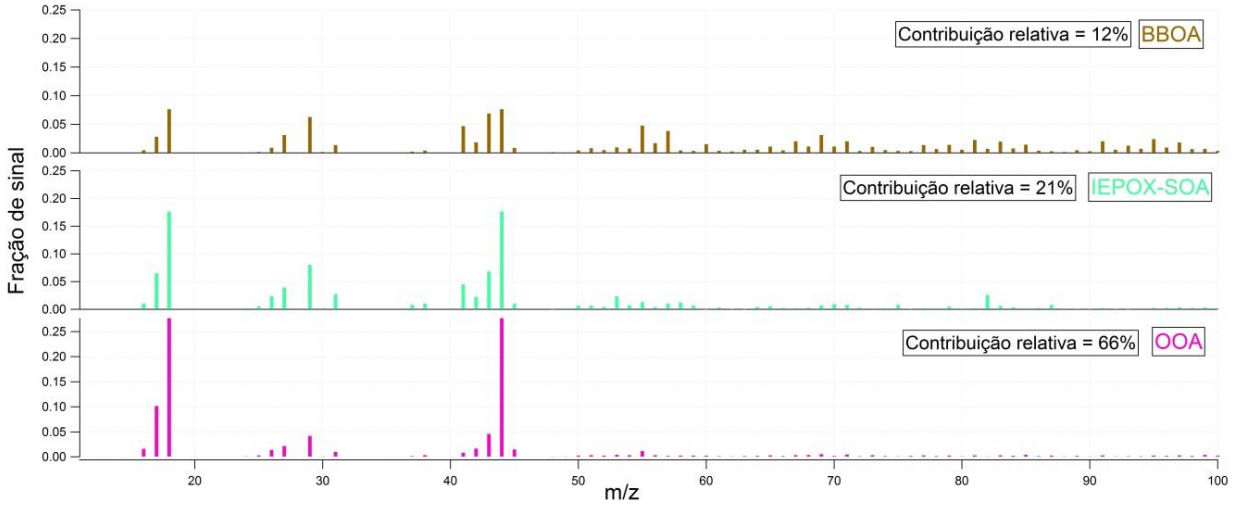

Figura 26 - Composição do espectro de massa de cada um dos fatores e sua contribuição. O fator OOA representa 2/3 da fração orgânica dos aerossóis submicrométricos. Pode-se observar a diferença na razão f43/f44 entre os fatores. Pode-se observar também as m/z 60 e 73 no BBOA, utilizadas como um dos critérios para sua definição, e a m/z 82 no IEPOX-SOA, um dos critérios para sua definição.

O fator BBOA pode ser identificado pela presença das m/z 60 e 73. Estudos em alta resolucão com o AMS mostram que estas m/zs são dominadas pelos fragmentos $C_2H_4O_2^+$ e $C_3H_5O_2^+$. Estes fragmentos são originados do composto químico levoglucosano e de outros anidro-açúcares similares (como o manosano e o galactosano). O levoglucosano (1,6 andiro-β-D-glucopiranose, cuja fórmula é $C_6H_{10}O_5$) é conhecido por ser um biomarcador da queima de biomassa por ser produzido à partir da pirólise de carboidratos como a celulose (Alfarra et al., 2007; Lee et al., 2010). A intensidade relativa da m/z 60 durante o experimento AMAZE foi insignificante, indicando uma ausência da influência das queimadas regionais para a carga total de partículas durante a estação chuvosa. A série temporal deste fator costuma apresentar boa correlação com a série temporal do *black carbon* equivalente, já que este fator é relacionado às queimadas mais frescas, que liberam grandes quantidades de *black carbon* na atmosfera.

O ciclo diário do BBOA é diferente do ciclo dos outros fatores (figura 27). Enquanto o OOA e o IEPOX-SOA aumentam durante o dia, o BBOA começa a diminuir sua concentração de massa a partir das 08:00, voltando a subir no final da tarde. Como o BBOA é um indicador de queimadas, e é basicamente composto por partículas

primárias, sua concentração não depende da atividade fotoquímica, que acontece mais durante o período do dia. E como a camada limite cresce de 250 metros durante a noite para até 1.200 metros às 13:00 horas (Martin et al., 1988), e as queimadas acontecem predominantemente no período da tarde (Prins et al., 1998) com as partículas se concentrando mais quando a camada limite é mais fina (noite), e tendem a se diluir num espaço maior quando a camada limite é mais espessa (dia). O ciclo diário do BBOA apresenta um comportamento oposto ao do *black carbon* equivalente observado neste estudo. Como o ciclo diário do *black carbon* equivalente tem o mesmo comportamento do ciclo diário dos outros fatores do PMF, que representam os aerossóis orgânicos não diretamente relacionados às queimadas mais frescas, há uma possibilidade de que parte do que está sendo medido pelo MAAP, através da atenuação da radiação, seja na realidade *brown carbon.*

O fator IEPOX-SOA (*Isoprene EPOXydiols-Secondary Organic Aerosols,* epoxidióis derivados do isopreno-aerossóis orgânicos secundários) é produzido pela foto-oxidação do isopreno em condições de baixa concentração de NO_x, ou seja, quando a atmosfera estiver bem limpa e com alta concentração de hidroperóxido orgânico (HO_2) (Chen et al., 2014). Nestas condições, o isopreno reage com a hidroxila (OH), e esta reação é responsável pela maior parte da oxidação do isopreno, gerando diversos produtos de baixa volatilização, que por sua vez geram os aerossóis orgânicos secundários. O fator pode ser identificado pela presença das m/z 53 ($C_4H_5^+$), 75 ($C_3H_7O_2^+$), e principalmente 82 ($C_5H_6O^+$) (Allan et al., 2014; Lin et al., 2012; Xu et al., 2014).

A produção do IEPOX-SOA geralmente produz também marcadores na atmosfera, como o 2-metiltetrol e o metilfurano (m/z 82). Esses marcadores podem não estar na molécula do IEPOX-SOA originalmente por serem extremamente voláteis, mas podem ser formados durante a decomposição de algumas das espécies do IEPOX-SOA, como por exemplo, a 3-metiltetrahidrofurano-3,4-diols (3-MeTHF-3,4-diols). A fração de orgânicos na m/z 82 (metilfurano) é um fator de elevada importância para a identificação do fator IEPOX-SOA, apesar de sua baixa contribuição relativa para a fração de massa orgânica dos aerossóis (não costuma passar dos 4%). A maior parte da massa está contida em outros valores do espectro. No entanto, a maior parte das

outras m/z são comuns a outros fatores, tornando esta m/z distintiva do fator IEPOX-SOA. Encontrar este fator em um ambiente não-poluído na Amazônia é esperado, uma vez que o isopreno é o princial COV emitido pela vegetação tropical além de que a atmosfera nesta região da Amazônia, livre de emissões antrópicas (ambiente com baixos níveis de NO_x), apresenta as condições ideais para a formação do IEPOX-SOA (Allan et al., 2014). Uma correlação estatisticamente significante foi observada entre a série temporal do fator e a série temporal do sulfato (figura 25). Estudos recentes em laboratório apontaram que a formação de AOS derivados do isopreno precisam de água, doadores de prótons (como H^+ e NH_4^+) para catalisar a abertura do anel do IEPOX e nucleófilos (H_2O, SO_4^{2-}, NO_3^-) para facilitar as reações na fase particulada. De todos estes fatores, Xu et al., 2014 encontraram que o sulfato é o que possui maior relação linear com o AOS derivado do isopreno. Ou seja, variações na concentração de sulfato levam diretamente a variações proporcionais na formação do IEPOX, indicando que o sulfato atua como um importante mediador na formação desta classe de aerossóis. Quando o IEPOX chega na fase de partícula, reações adicionais como a abertura do anel e o subsequente ataque nucleofílico pelo sulfato evitam a reversão da reação, que levaria o IEPOX de volta à fase gasosa (Xu et al., 2014). Por isso, uma das formas de determinar que o fator separado pelo PMF corresponde ao IEPOX-SOA foi relacionar a série temporal do fator com a série temporal do sulfato medido pelo ACSM. A relação encontrada foi estatisticamente significante (R = 0,52).

O ciclo diário do IEPOX-SOA mostra um aumento na concentração deste fator durante o dia (figura 27). Como este fator é formado por aerossóis orgânicos secundários, derivados do isopreno, é mesmo esperado que a atividade fotoquímica que acontece durante o dia tenha grande influência em sua concentração. O perfil diário deste fator acompanha os perfis diários dos aerossóis orgânicos em geral e o do sulfato (figura 24), tipicamente conhecido por ser um aerossol secundário.

O fator OOA representa uma recombinação de dois fatores similares encontrados pelo PMF. Um deles apresentava sinais de maior oxidação, e o outro, apesar de altamente oxidado, apresentava sinais de menor grau de oxidação. No entanto, o espectro de massa, o perfil diário e a série temporal desses fatores não apresentavam diferenças suficientes para justificar sua separação.

Este fator OOA é o que possui a maior fração da m/z 44, e portanto, é o que possui a maior razão de O:C. O alto grau de oxigenação indica elevado tempo de residência na atmosfera, indicando que os aerossóis representados por este fator são altamente envelhecidos e podem perder a assinatura original de sua emissão em termos das razões elementares ao longo do processo (Jimenez et al., 2009b). A m/z 44 é formada principalmente pelo fragmento CO_2^+. Este fragmento é típico da descarboxilação termal dos grupos de ácidos orgânicos (Alfarra et al., 2004). Este fator representa 66% da concentração de massa da fração orgânica dos aerossóis medidos pelo ACSM nesta região. Quanto mais envelhecidos os aerossóis, mais parecidos quimicamente eles ficam, o que torna muito difícil a separação deles em fatores com características próprias muito distintas. Por isso, o fator OOA provavelmente agrupa aerossóis de fontes distintas, com a característica em comum que eles são provavelmente provenientes de fontes localizadas a uma distância considerável da torre de coleta. A série temporal deste fator possui uma correlação estatisticamente significante com a série temporal da soma do nitrato e do sulfato medidos pelo ACSM (figura 25). O sulfato e o nitrato são conhecidos como espécies de aerossóis secundários, indicando portanto que o OOA é um fator representativo de aerossóis secundários, bem processados na atmosfera (Sun et al., 2010).

Este fator OOA é formado por aerossóis altamente processados e oxidados na atmosfera. Por isso, seu ciclo diário, que mostra claramente um aumento na concentração ao longo do dia (figura 27), é coerente, mostrando a mesma tendência do ciclo diário dos orgânicos totais e do sulfato. Como este fator representa 66% dos aerossóis orgânicos na Amazônia, com mais os 21% do IEPOX-SOA, fica evidente a importância da atividade fotoquímica na atmosfera desta região que tem temperaturas tão altas ao longo do ano e alta incidência de radiação.

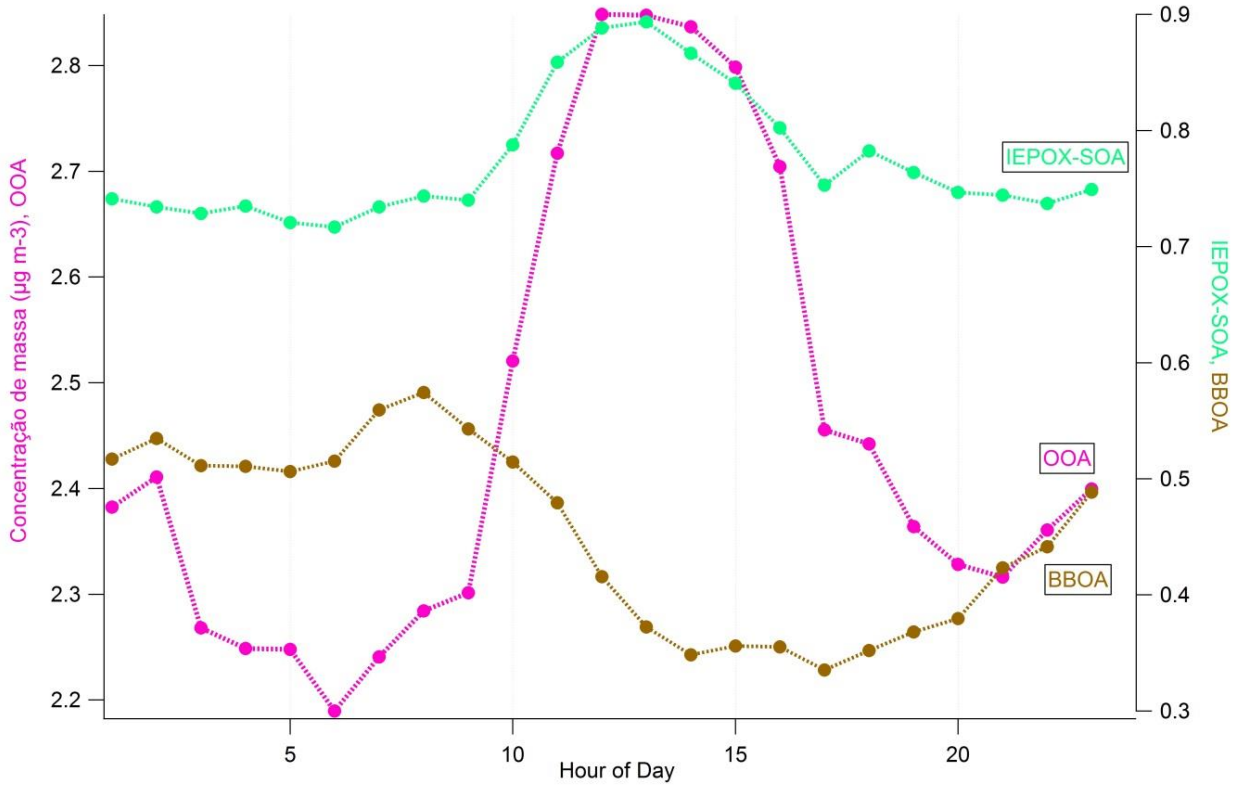

Figura 27 - Ciclo diário de cada um dos fatores do PMF. A escala da esquerda representa o fator OOA, enquanto que a escala da direita representa os fatores BBOA e IEPOX-SOA. Pode-se observar como os fatores OOA e IEPOX-SOA tem sua concentração aumentada ao longo do período diurno, que é coerente com o processo fotoquímico de sua formação. Já o fator BBOA diminui sua concentração ao longo do período diurno, o que pode estar relacionado ao aumento da espessura da camada limite. Seu ciclo é oposto ao do *black carbon* equivalente, o que não é esperado, a não ser que parte do que está sendo medido como *black carbon* equivalente seja na realidade *brown carbon*.

Yáñez-Serrano et al., 2015 mediram a razão de mistura do isopreno no ATTO, estação de medições que fica a 100 quilômetros da ZF2 e que possui condições semelhantes (região bem preservada, vento acima de Manaus), justificando uma comparação. A razão de mistura máxima foi observada entre 12:00 e 15:00, correspondente à concentração de massa máxima do fator IEPOX-SOA deste estudo. Foi observada também uma boa correlação entre a emissão de isopreno e a taxa de radiação, sendo o pico da emissão de isopreno coincidente com o pico de radiação incidente. Da estação chuvosa para a estação seca, a razão de mistura do isopreno aumentou 4 vezes, acompanhando um aumento da concentração de ozônio e NO_x.

4.4 – Propriedades óticas dos aerossóis submicrométricos

O estudo das propriedades óticas dos aerossóis é importante para compreender seus efeitos diretos e indiretos no balanço radiativo, e, portanto, algumas de suas influências no clima. A figura 28 mostra a série temporal do espalhamento e da absorção da radiação pelos aerossóis para todo o período estudado.

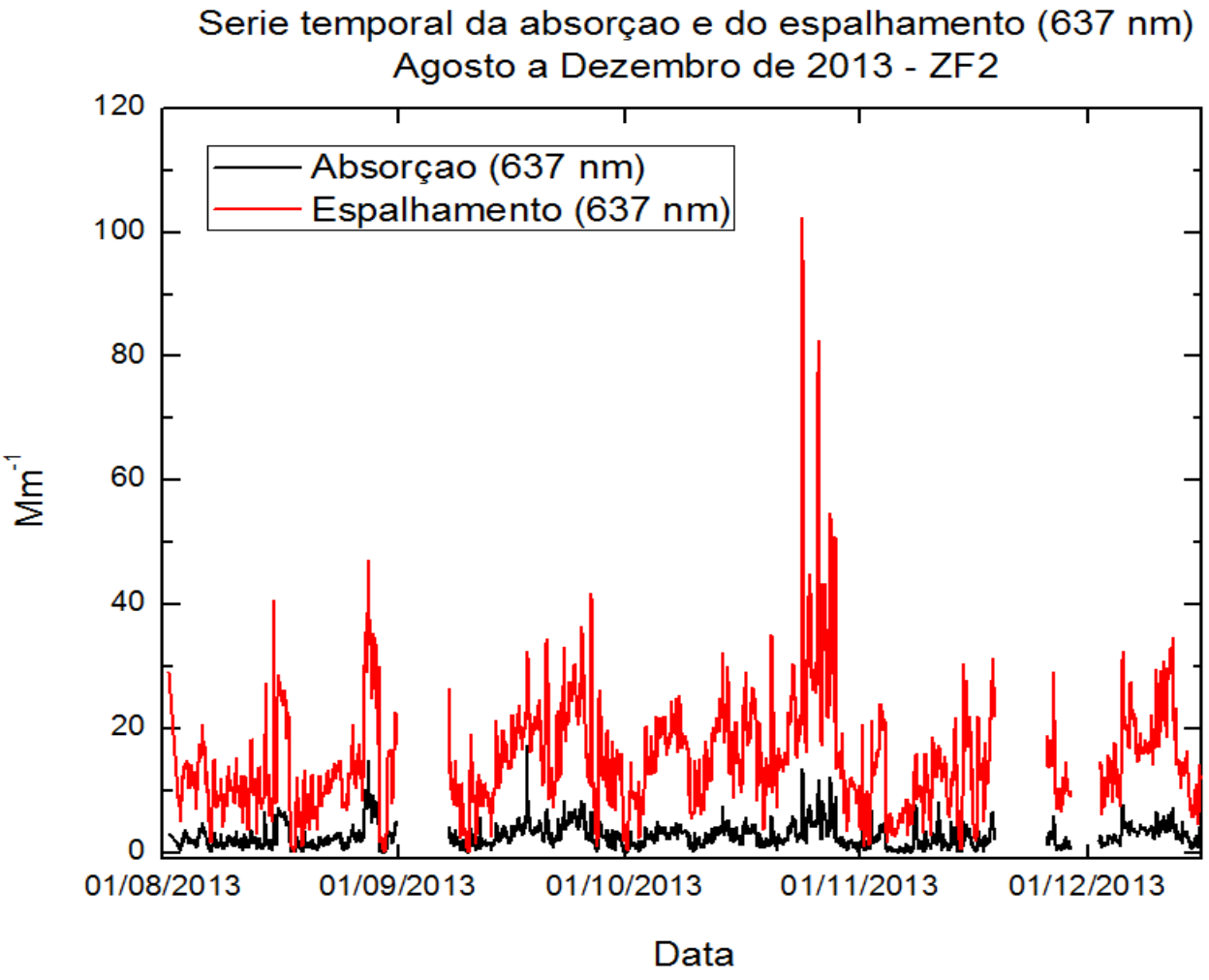

Figura 28 - Série temporal do espalhamento e da absorção de agosto a dezembro de 2013 na ZF2. Pode-se observar que o espalhamento é muito maior do que a absorção.

Pode-se observar que o coeficiente de espalhamento é muito maior do que a absorção. Este resultado é esperado, já que os aerossóis orgânicos dominam a massa dos aerossóis submicrométricos durante o período analisado, e são eficientes

espalhadores de radiação (Artaxo et al., 2013). O albedo de espalhamento simples (*SSA – Single Scattering Albedo)* é, portanto, relativamente alto (0,85), como pode ser observado na figura 29.

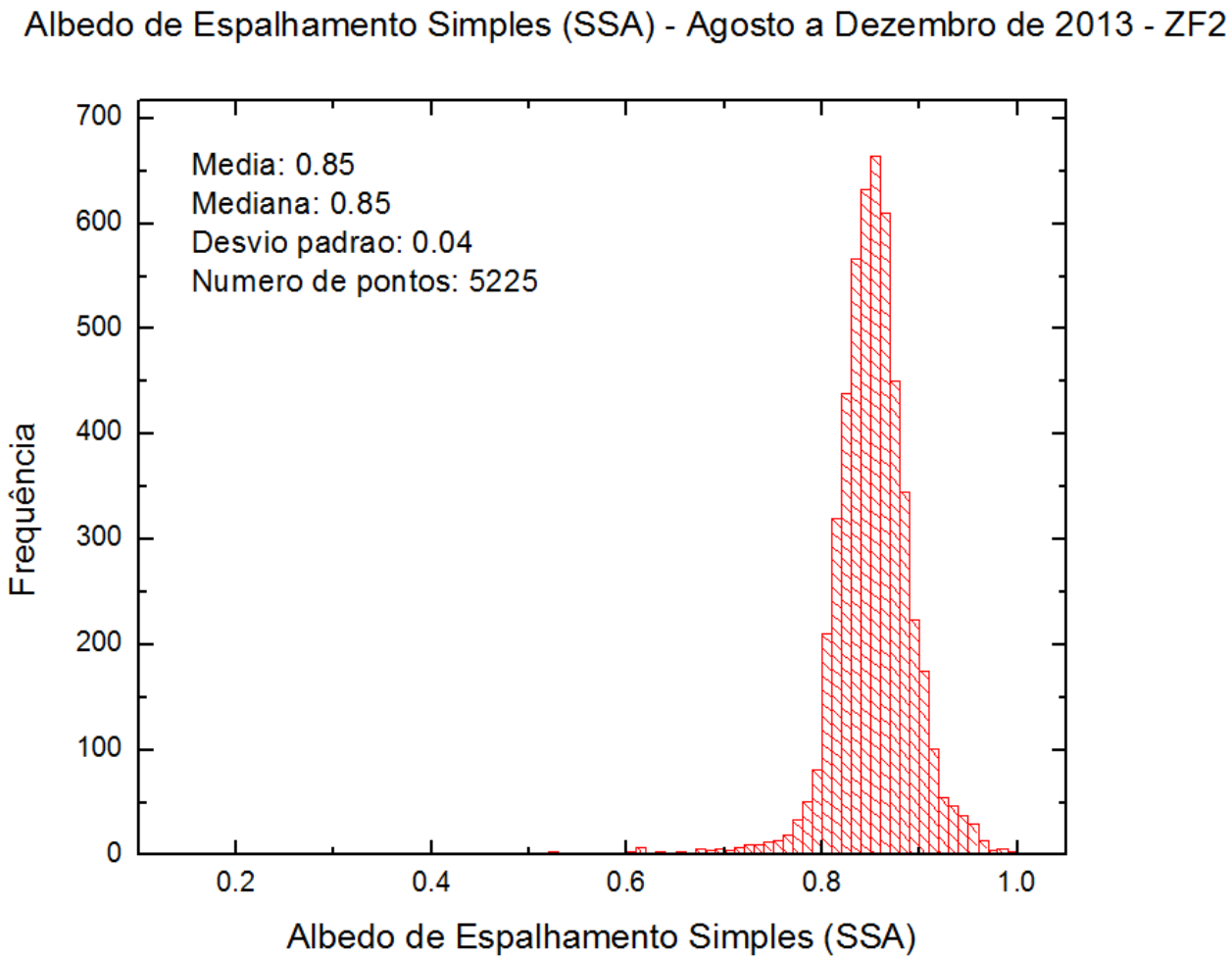

Figura 29 - Histograma do albedo simples de espalhamento (SSA), com a média, a mediana, o desvio padrão e o número de pontos. O valor da média e da mediana é relativamente alto (0,85), o que significa que o espalhamento domina a extinção da radiação.

O expoente Ångström de espalhamento foi calculado (figura 30) e a média encontrada foi 1,76. Este valor é muito próximo do valor medido por Rizzo et al., 2013 no mesmo local. Os autores encontraram uma média de 1,70 para a estação seca e 1,48 para a estação chuvosa. O aumento do expoente Ångström de espalhamento da estação chuvosa para a seca foi explicado pelos autores pela adição de aerossóis de menor diâmetro durante a estação seca devido às emissões de queimadas.

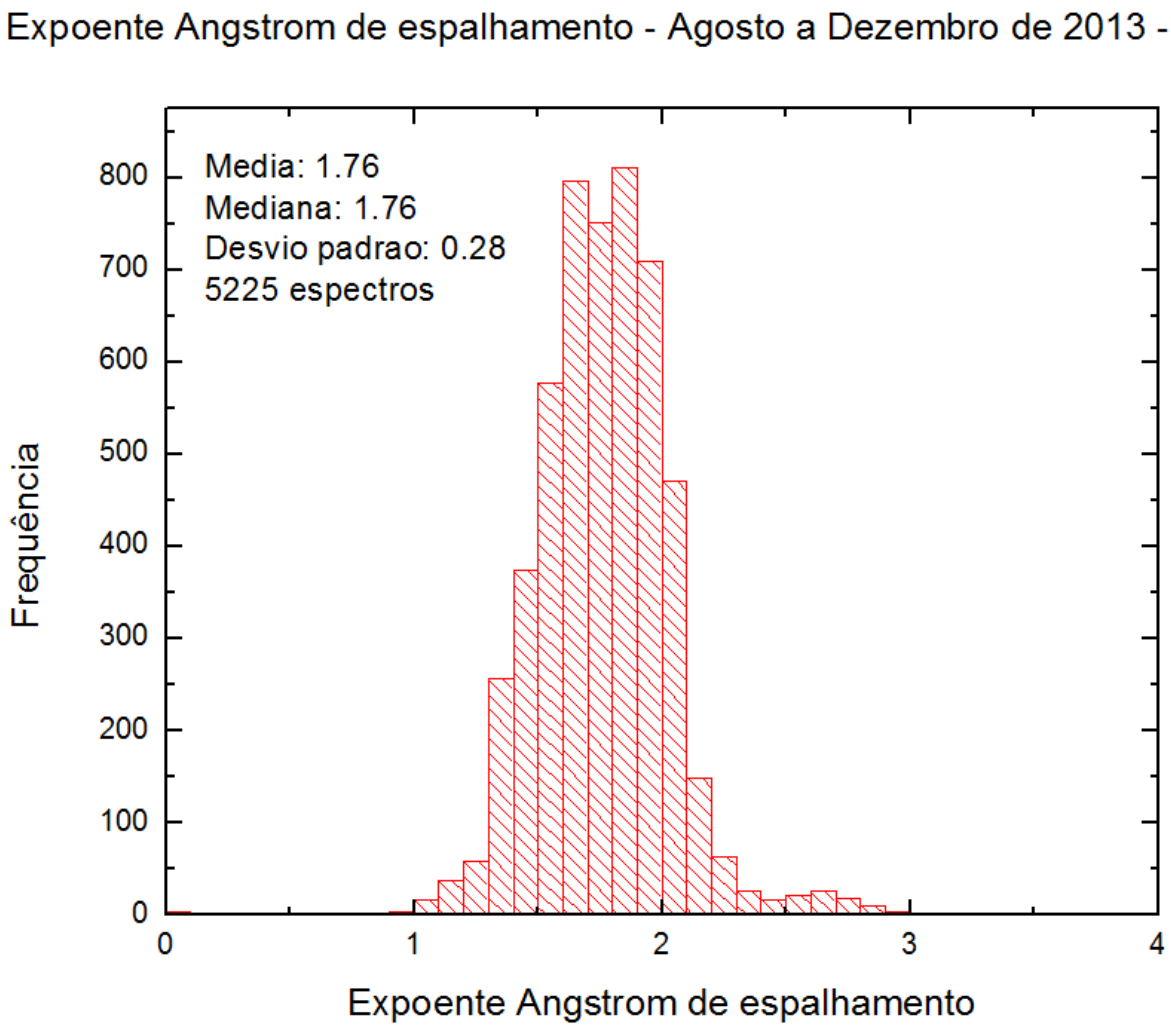

Figura 30 - Histograma do exponente Angstrom de espalhamento, com a média, a mediana, o desvio padrão e o número de pontos. O valor da média e da mediana (1,76) indica que aerossóis de menor diâmetro são adicionados à atmosfera durante a estação seca devido às queimadas.

As figuras 31 e 32 mostram a relação entre a concentração de massa dos aerossóis orgânicos e o coeficiente de espalhamento de radiação no espectro do visível dos aerossóis. Estas figuras mostram que os aerossóis orgânicos têm um papel importante no espalhamento de luz na região amazônica. Na figura 31, as cores representam os diferentes valores da concentração de sulfato. Observa-se que independente da concentração de sulfato, o espalhamento é dominado pelos orgânicos. Observou-se também que o coeficiente de espalhamento é maior para quantidades

maiores de sulfato misturadas aos orgânicos, apesar do sulfato ser um componente minoritário na massa dos aerossóis na Amazonia, sendo na maior parte menor que 10% da massa. O sulfato é um eficiente espalhador de radiação na faixa do visível (Seinfeld e Pandis, 2006), e em ambientes urbanos sua concentração na atmosfera é consideravelmente maior. Os aerossóis da floresta amazônica, portanto, por serem majoritariamente orgânicos, possuem um alto potencial de espalhamento da luz solar incidente, influenciando de maneira significativa as propriedades óticas da atmosfera na medida em que há alterações em sua concentração.

Na figura 32, as cores representam a quantidade de dias desde o início das medições. Podem-se observar duas tendências. Uma delas representa o início da estação de queimadas, com baixa carga de aerossóis, onde o espalhamento é menor. Quando temos alta carga de aerossóis de queimadas, em setembro/outurbo, o espalhamento é maior. Isso evidencia o papel das emissões de queimadas no controle das propriedades óticas na Amazônia.

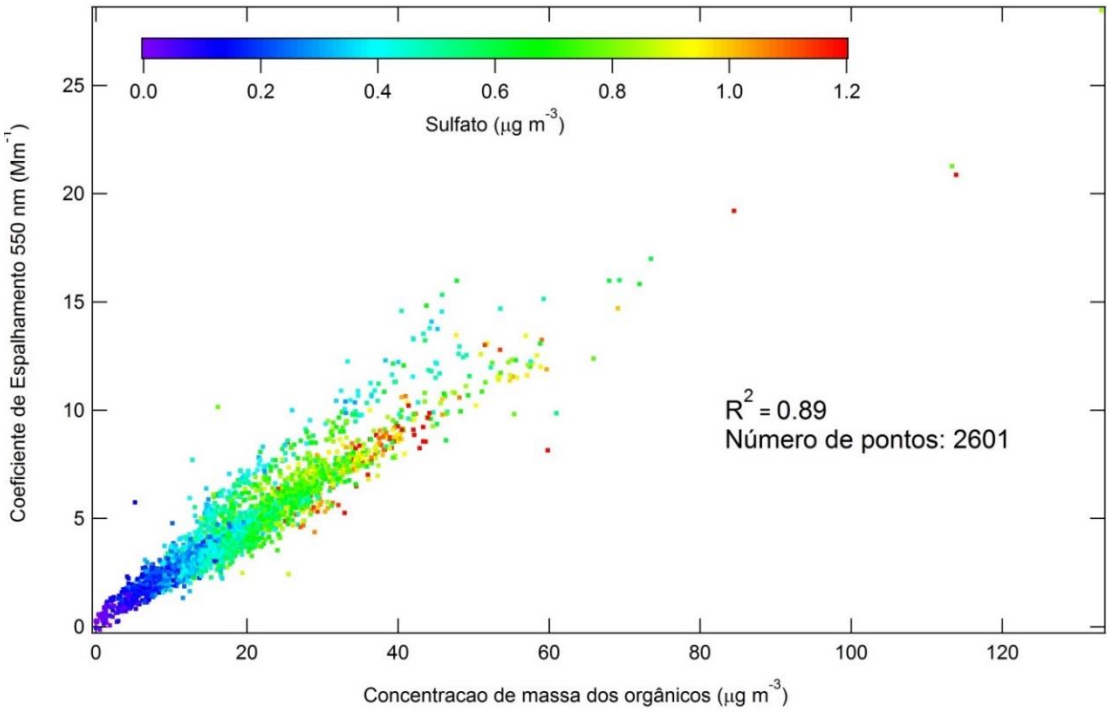

Figura 31 – Associação entre a concentração de massa dos aerossóis orgânicos e o espalhamento da radiação medido a 550 nm pelo nefelômetro. As cores representam a concentração de sulfato, sendo que o azul representa as menores concentrações, enquanto o vermelho representa as maiores concentrações.

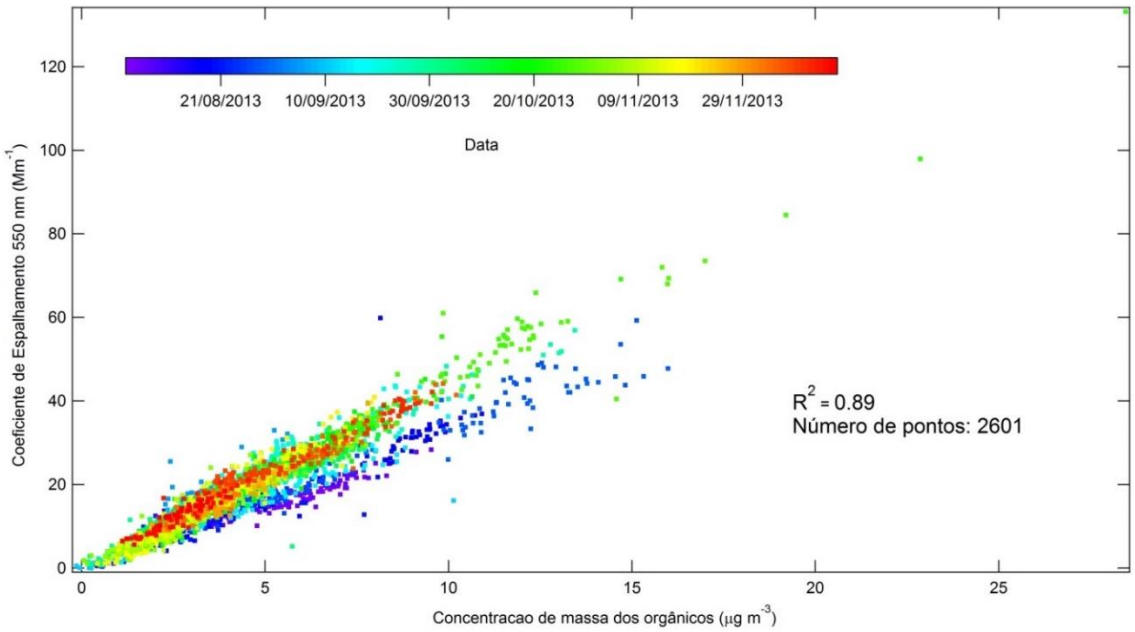

Figura 32 - Correlação entre a concentração de massa dos aerossóis orgânicos e o espalhamento da radiação medido a 550 nm pelo nefelômetro. As cores representam os dias transcorridos desde o início das medições, sendo que o azul representa os primeiros dias enquanto o vermelho representa os últimos.

Alem do espalhamento, outra propriedade ótica importante é a absorção de radiação visível. Para testar a hipótese de que uma parte significativa da atenuação de luz medida pelo MAAP é na verdade *brown carbon*, a razão OC/EC medida através da refletância termal ótica analisada para os filtros de quartzo foi utilizada. A tabela 6 sumariza os dados dos filtros coletados durante parte do período deste estudo.

Data	OC (μg m^{-3})	EC (μg m^{-3})	OC/EC	BC/EC
16/07 – 22/07	0,93	0,08	11,77	1,92
22/07 – 30/07	2,40	0,13	18,06	2,05
30/07 – 07/08	1,45	0,11	12,81	1,61
07/08 – 12/08	1,22	0,14	8,94	1,79
12/08 – 16/08	3,97	0,23	17,56	1,14
16/08 – 19/08	3,71	0,27	13,79	1,48
19/08 – 26/08	3,33	0,18	18,32	1,29
26/08 – 31/08	4,86	0,47	10,39	1,40
31/09 – 04/09	3,87	0,34	11,37	1,42
04/09 – 13/09	2,68	0,22	12,26	1,65
13/09- 16/09	3,25	0,38	8,60	1,12
16/09 – 20/09	3,89	0,55	7,10	1,24
20/09 – 27/09	3,91	0,32	12,33	1,52
27/09 – 30/09	4,56	0,25	18,07	1,43
30/09 – 04/10	4,06	0,13	32,26	1,42
04/10 – 07/10	5,04	0,45	11,12	1,04
07/10 – 10/10	3,35	0,24	13,80	1,73
10/10 – 15/10	2,07	0,27	7,66	1,69
15/10 – 21/10	2,07	0,22	9,55	1,47
Média	3,19	0,26	12,20	1,49

Tabela 6 – Análise de carbono orgânico e elementar nos filtros de quartzo, além do *black carbon* equivalente nos filtros de nuclepore para o período de agosto a novembro de 2013 na ZF2. A média da razão BC/EC é 1,49, indicando que parte do que foi medido como *black carbon* através da análise ótica pode ser na verdade *brown carbon*.

Para o período de amostragem dos filtros, a média de OC/EC é 12,2, o que evidencia mais uma vez a predominância da fração orgânica neste período. A média da razão BC/EC é 1,49, ou seja, o *black carbon* equivalente medido (através de análise ótica no filtro de nuclepore) é 50% do que o carbono elementar. Este resultado permite

que seja levantada a hipótese de que boa parte da absorção de aerossóis medidas pelo MAAP como atenuação de radiação, ao invés de *black carbon*, pode ser na verdade *brown carbon*. Ou seja, uma fração do carbono orgânico, ao invés de estar espalhando radiação, está na verdade também absorvendo. Esta hipótese é condizente com a análise dos ciclos diários, uma vez que o ciclo diário do *black carbon* equivalente segue o perfil diário dos orgânicos, enquanto que o ciclo diário do fator BBOA, que deveria acompanhar o ciclo do *black carbon*, apresenta um comportamento contrário. Como a caracterização do que é "*brown carbon*" e *black carbon* não é muito clara atualmente, existem muitas incertezas nesta área, mas a maior parte dos trabalhos indicam uma presença marcante de "*brown carbon*" em aerossóis de queimadas.

4.5 – Discussão dos processos de transporte a longa distância

Neste trabalho, foi identificada o transporte a longa distância de aerossóis de queimadas pela assinatura química, que precisa ser confirmada com análises sinóticas e de transporte a longa distânica. Foi realizado um estudo com os dados do modelo NOAA-HYSPLIT (*Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model*, site: http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php) para investigar as origens das massas de ar sobre a estação de medições. As seguintes figuras foram elaboradas a partir do cruzamento entre duas análises separadas. Uma delas é a análise da trajetória do vento utilizando o modelo HYSPLIT. A outra é o mapeamento das queimadas para um período específico, utilizando os dados de diferentes satélites disponibilizados pelo INPE (NOAA, GOES, AQUA (UMD), TERRA (UMD), METEOSAT, NPP NASA, ATSR ESA, TRMM NASA). As duas análises foram plotadas juntas na plataforma Google Earth, e dessa forma é possível analisar a relação entre o número de focos de queimadas e a trajetória de massas de ar atingindo o local de amostragem. Foram selecionados alguns períodos considerados de interesse especial para análise de acordo com o impacto das emissões de queimads nas medidas. Estes períodos serão apresentados em ordem crescente de concentração de massa de partículas. Nas figuras de análise, cada linha representa a trajetória da massa de ar que chegou à torre à meia noite de cada um dos dias do período. A linha azul representa a trajetória a 50

metros acima do nível do solo, e a linha vermelha representa a trajetória a 500 metros acima do nível do solo. A tabela 7 sumariza as concentrações das principais espécies do ACSM e do *black carbon* equivalente para cada um dos períodos analisados.

Espécies	**Todo o período ($\mu g\ m^{-3}$)**	**Período I ($\mu g\ m^{-3}$)**	**Período II ($\mu g\ m^{-3}$)**	**Período III ($\mu g\ m^{-3}$)**
Orgânicos	4,6	2,95	9,35	9,16
Sulfato	0,5	0,31	0,53	0,76
Nitrato	0,19	0,14	0,30	0,36
Amônio	0,23	0,14	0,28	0,39
Black carbon equivalente	0,39	0,27	0,72	0,73

Tabela 7 – Médias da concentração de massa dos orgânicos, sulfato, nitrato, amônio e *black carbon* equivalente para os 3 períodos em que as trajetórias das massas de ar foram analisadas.

O período I compreende o período entre os dias 27/09 e 02/10. A partir de uma análise da série temporal, observou-se que este era um dos períodos em que a concentração de partículas estava mais baixa, conforme pode ser visto na figura 33. Pode-se observar (figura 34) que as massas de ar são provenientes do oceano Atlântico, entrando no continente ao nordeste da bacia amazônica. As massas de ar neste período passam por relativamente poucos focos de queimadas isolados e bem distantes do site antes de atingirem a torre. Isso justifica as baixas concentrações de aerossóis observados.

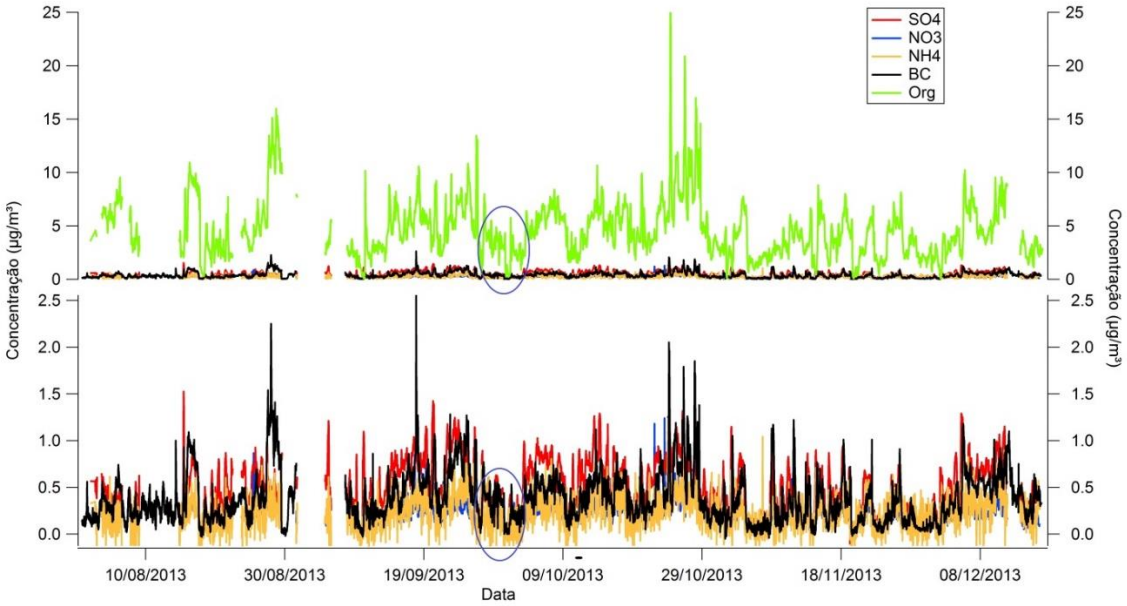

Figura 33 - Série temporal com o período indicado (27/09 a 02/10), que representa um período de concentrações baixas.

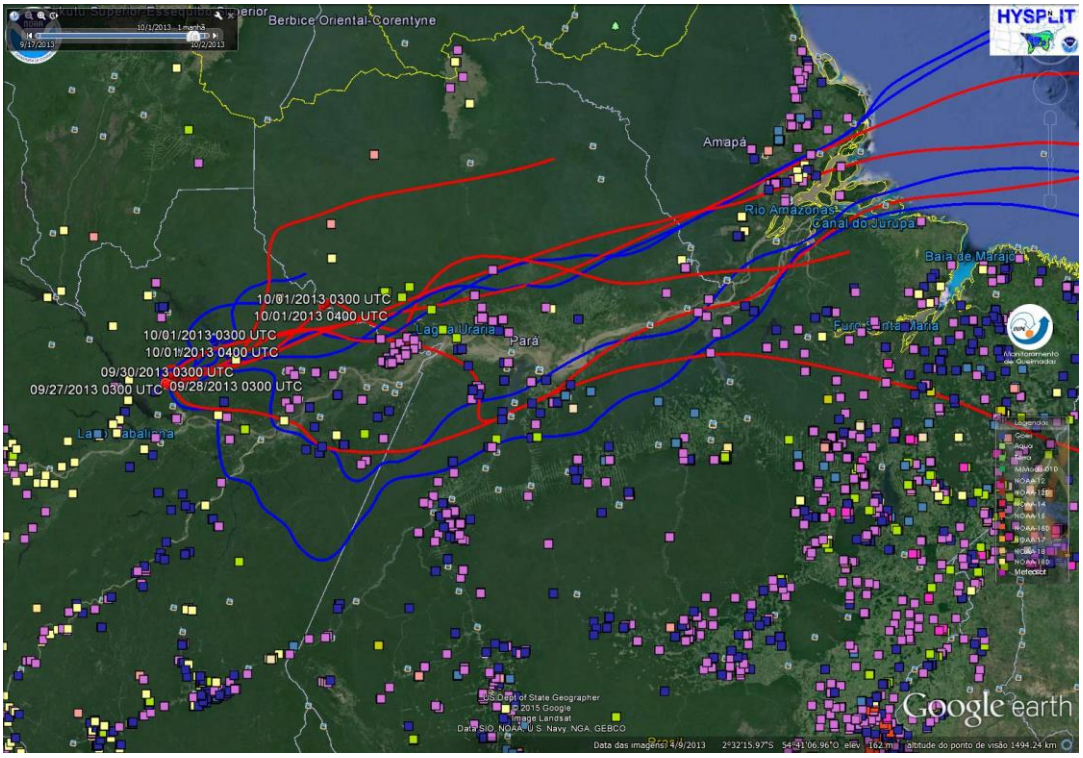

Figura 34 - 27/09 a 02/10, período de relativamente baixa concentração de partículas. As massas de ar percorrem grandes distâncias acima de áreas bem preservadas da floresta antes de serem amostradas. As linhas azuis representam o transporte na altura de 50 metros, e as vermelhas representam a altura de 500 metros (acima do nível do solo).

Observamos um grande acréscimo nas concentrações no período II, de 26/08 a 29/08. A figura 35 mostra a série temporal com o período II enfatizado, onde é possível identificar o incremento da concentração de massa dos aerossóis orgânicos além do significativo incremento do *black carbon* equivalente. A figura 36 mostra a trajetória das massas de ar e os focos de queimadas na região neste período Este é um dos períodos de maiores valores de concentração de partículas, e pode-se observar que as massas de ar chegam à torre vindas de direções distintas. Em dois dias, o vento chega pela parte sul, vindo do centro-oeste do Brasil. Isso representa uma verdadeira anomalia em relação à trajetória predominante durante o ano, e o vento está passando pelo continente há muitos dias antes de atingir a torre. As massas de ar nestes dias atravessam o arco do desmatamento, carregando consigo aerossóis processados de diversas queimadas pelo caminho, além de passarem muito próximas, ou mesmo por cima da cidade de Manaus. Em outro dia, as massas de ar chegam do Norte, passando por regiões sem queimadas detectadas pelos satélites utilizados. Em outro dia, as massas de ar chegam do Leste, passando por regiões limpas, mas, no entanto, parecem passar por Manaus antes de atingirem a torre.

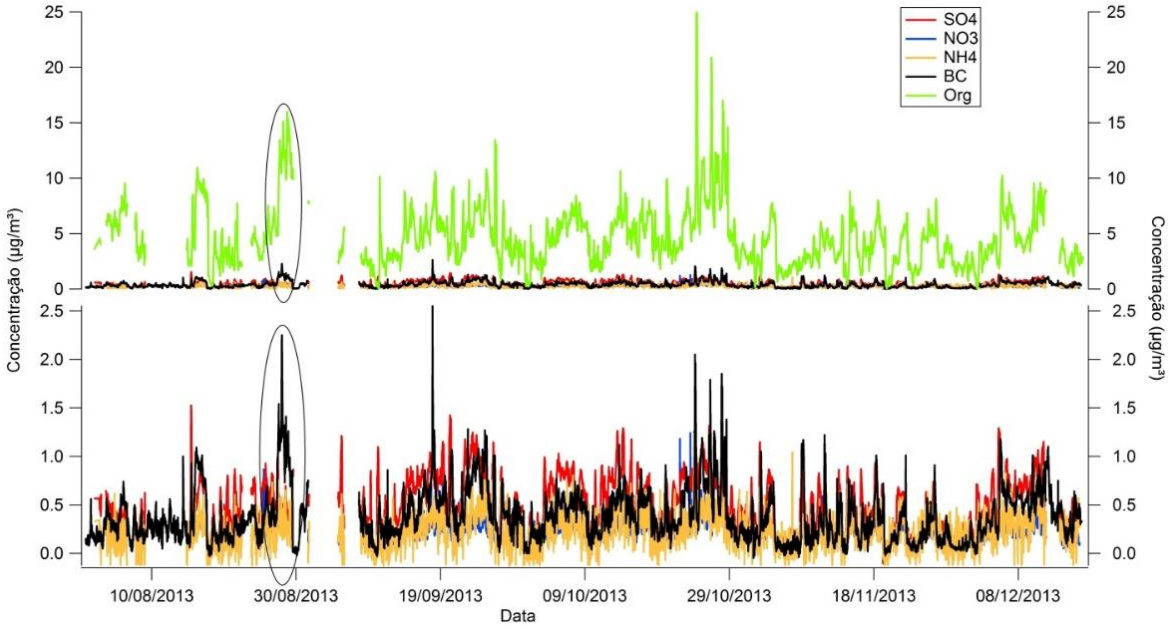

Figura 35 - Série temporal com o período indicado (26/08 a 29/08), que representa um período de concentrações relativamente altas.

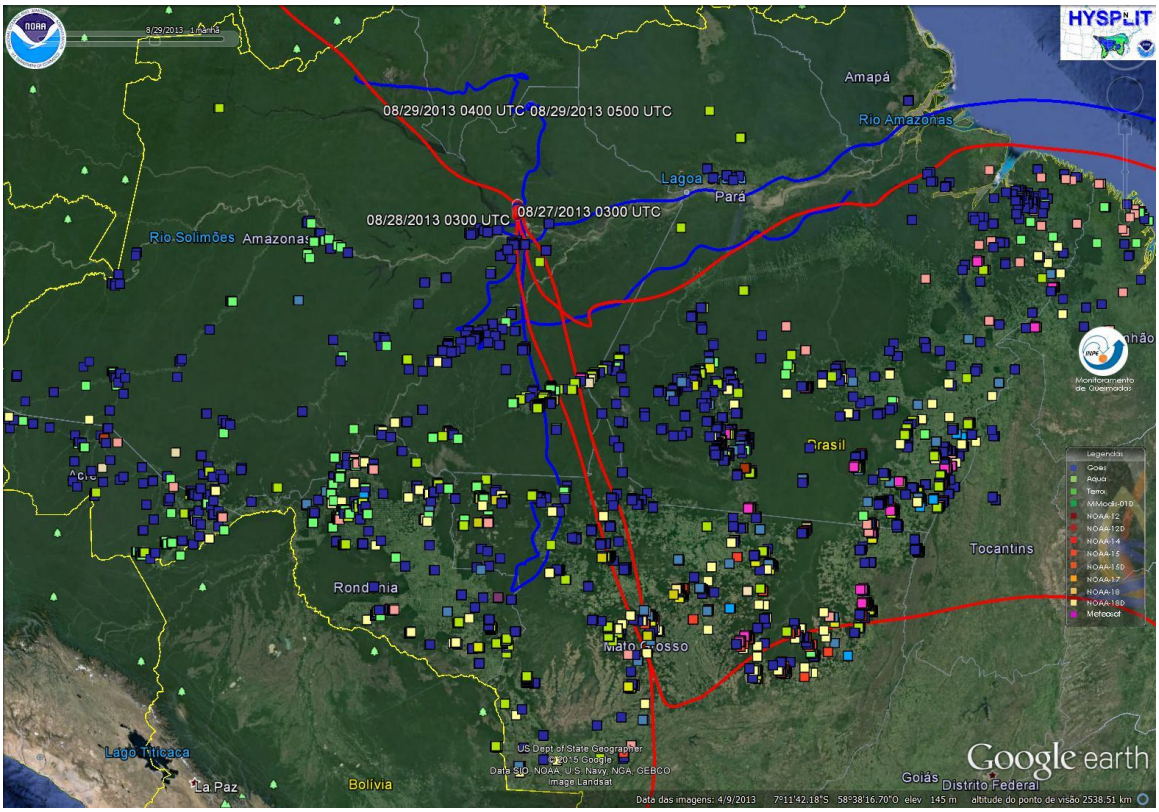

Figura 36 - 26 a 29 de agosto, período de altas concentrações de partículas. As massas de ar vêm do sul da América do Sul, passando por diversos focos de queimadas na região do Mato Grosso e de Rondônia. As linhas azuis representam o vento na altura de 50 metros, e as vermelhas representam a altura de 500 metros (acima do nível do solo).

O período III começa no dia 23/10 e vai até o dia 28/10. Este é o período de maior concentração de partículas, a partir de uma análise da série temporal (figura 37). As massas de ar vêm do oceano Atlântico, entrando na bacia amazônica pelo Leste, mas, no entanto, um pouco mais ao sul do que a direção predominante, passando por diversos focos de queimadas ao longo do estado do Pará (figura 38). Antes de atingirem a torre, algumas trajetórias do vento atravessam a cidade de Manaus. Os aerossóis orgânicos, o *black carbon* equivalente, e as outras componentes medidas pelo ACSM tem um grande aumento de concentração nesse período. Em geral, pode-se observar que a maioria dos focos de queimadas é bem distante da torre, comprovando que os aerossóis que chegam ao site são bastante processados e envelhecidos, o que está de acordo com o padrão da distribuição de tamanho média. Este é o período com a maior quantidade de focos de queimadas detectados, dentre os

períodos analisados. Uma das razões prováveis é que o mês de outubro representa na região de estudo a maior incidência de queimadas.

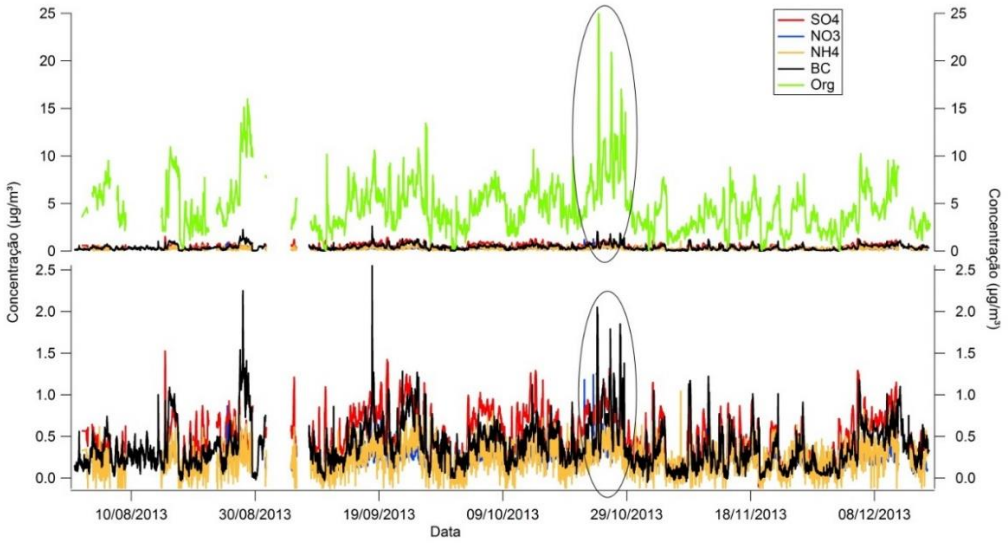

Figura 37 - Série temporal com o período indicado (23/10 a 28/10), que representa o maior valor de concentração medida no período.

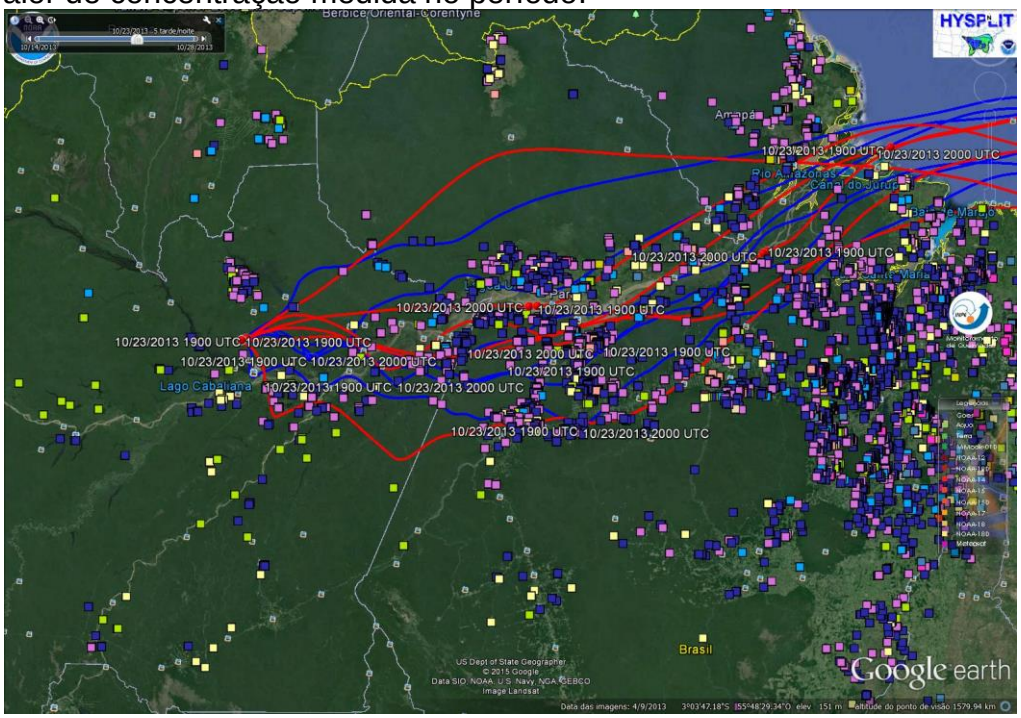

Figura 38 – Trajetórias de massas de ar para o período de 23 a 28 de outubro, com a maior concentração de massa dos aerossóis orgânicos. Observa-se que as massas de ar atravessam diversos focos de queimadas.

O estudo de trajetórias de massas de ar é compatível com as concentrações observadas. Apesar das limitações de cálculos de trajetórias em regiões tropicais

devido à convecção, dificil de ser modelada, este estudo mostrou consistência entre as trajetórias e as concentrações medidas.

5 - Conclusões:

O presente estudo foi pioneiro na operação por 5 meses de um espectrômetro de massa sendo utilizado na Amazônia central durante a estação seca. Durante esta estação, a concentração de partículas submicrométricas aumenta bastante na atmosfera amazônica quando comparado à estação chuvosa, e continua sendo amplamente dominada pela fração orgânica (78%), como acontece na estção chuvosa. A média da concentração de massa dos orgânicos não refratários menores que 1 mícron foi 4,6 μg m^{-3}, que corresponde a um aumento de um fator se comparado com as medidas durante a estação chuvosa no mesmo local (0,4 μg m^{-3}). A concentração de massa do sulfato é a segunda maior, 0,5 μg m^{-3}, seguida pela concentração de massa do *black carbon* equivalente, 0,39 μg m^{-3}. A concentração de massa do amônio medida foi 0,23 μg m^{-3}, e a do nitrato 0,19 μg m^{-3}. A concentração do cloreto esteve abaixo do limite de detecção do instrumento. A fração que os aerossóis orgânicos representam na carga total de partículas não se alterou muito da estação chuvosa para a seca. Nas medições realizadas durante a estação chuvosa de 2013, cujos resultados foram publicados por Artaxo et al., 2013, os aerossóis orgânicos representavam 81% da carga total de partículas. Neste estudo, apesar de a concentração de massa ser 10 vezes maior, eles representam 78% da carga total. Valores também similares ocorrem para outras componentes do aerossol.

Com a ajuda do PMF, os aerossóis orgânicos foram agrupados em 3 fatores, que foram identificados como sendo BBOA (*Biomass Burning Organic Aerosol* – Aerossol Orgânico de Queima de Biomassa), OOA (*Oxygenated Organic Aerosol,* Aerossol Orgânico Oxigenado) e IEPOX-SOA (*Isoprene derived Epoxydiol–Secondary Organic Aerosol*, Aerossol Orgânico Secundário com compostos epóxi-diólicos derivados do isopreno). O fator OOA representa recombinação de dois fatores similares encontrados pelo PMF. O fator IEPOX-SOA, mais associado a emissões biogênicas, representa 21% dos aerossóis orgânicos. O fator BBOA, associado a emissões frescas de queimadas,

representa 12% da carga total dos orgânicos. Já o OOA, que é associado a emissões de fontes diversas, mas que pelo alto grau de oxidação indica que essas emissões estão a uma distância grande de onde eles foram medidos, representa 66% dos aerossóis orgânicos.

Para todo o período estudado, o espalhamento da radiação é muito maior do que a absorção. O albedo simples de espalhamento (SSA) médio obtido foi de 0,85, o que é esperado, uma vez que os aerossóis orgânicos são predominantes na população de partículas, e eles são eficientes espalhadores. O expoente Ångström de espalhamento é 1,76, relativamente maior do que o encontrado na estação chuvosa em outros estudos, representando a adição de aerossóis de menor diâmetro proveniente das queimadas na estação seca. A análise da razão OC/EC e BC/EC indica que parte do que está sendo medido como black carbono pelo MAAP através da atenuação de radiação é na verdade carbono orgânico absorvedor, o chamado "*brown carbon"*, o que é condizente com as análises dos ciclos diários.

A distribuição de tamanho de partículas mostra um diâmetro médio para o período de 150 nm (que pertence à moda de acumulação), caracterizando partículas bem processadas e envelhecidas na atmosfera. O ciclo diário da distribuição de tamanho revela que as partículas crescem durante o dia, e esse crescimento é relacionado ao processamento fotoquímico, além da condensação dos compostos orgânicos voláteis, que são emitidos predominantemente durante o dia. A concentração média de partículas foi de 1419 partículas/cm^3, muito maior do que a concentração média na estação chuvosa (220 partículas/cm^3), mas ainda menor do que em locais mais próximos das queimadas (5.700 partículas/cm^3).

Boa parte do aumento da concentração de partículas na estação seca é explicada pela ocorrência das queimadas durante esse período. No entanto, ainda que a concentração seja significativamente maior, ainda é muito menor do que a concentração típica de áreas urbanas com emissões locais de poluentes. O local onde as medidas foram realizadas é altamente preservado, e as massas de ar passam por centenas ou milhares de quilômetros de floresta segundo sua direção predominante ao longo do ano, sem passar por Manaus. Outros estudos na Amazônia revelaram que em

locais mais próximos das fontes de emissão, a concentração pode ser semelhante ou superior à de cidades com altos níveis de poluição.

A região claramente sofre as influências das emissões de queimadas devido ao significativo aumento da concentração de massa de material particulado e *black carbon* equivalente durante a estação seca. Devido ao grau de processamento dessas partículas, nossas medidas mostram a influência de emissões de queimadas que ficam a uma distância significativa do local de medições. Pode-se concluir que o impacto antrópico das queimadas na floresta amazônica possui grande influência na composição da atmosfera sobre a floresta e suas interações com as nuvens, precipitação e propriedades óticas. Além disso, o ciclo diário do fator dominado por aerossóis orgânicos secundários revela que a atividade fotoquímica tem um papel fundamental na concentração de aerossóis na atmosfera amazônica.

6 - Recomendações para estudos futuros:

Este estudo reuniu medidas de narureza diferentes em uma base de dados bastante extensa temporalmente. Estudos futuros poderiam explorar mais a análise de trajetória de massas de ar, utilizando médias diárias ao invés de um ponto só por dia, para assim poder se ter uma ideia melhor do comportamento das massas de ar para cada dia. Uma análise paralela da distribuição de tamanho das partículas para cada período também acrescentaria conhecimentos relevantes, pois ajudaria na estimativa do nível de processamento das partículas na atmosfera, e, portanto, do seu tempo de residência e distância.

Além disso, medições paralelas de gases relevantes poderiam ser acrescentadas, como o ozônio, CO e COVs. Seria muito interessante acompanhar em tempo real as emissões de isopreno, por exemplo, e relacionar isso com o fator IEPOX-SOA. A medida de CO ajudaria no acompanhamento das queimadas e do fator BBOA, e auxiliaria no estudo da diluição e envelhecimento das massas de ar.

Por fim, o ACSM é um instrumento bastante robusto, com informações em tempo real de espectrometria de massa, algo muito novo na Amazônia. No entanto, ele é uma versão simplificada do AMS. Medidas futuras poderiam ser feitas utilizando um AMS de alta resolução, para melhor caracterização química da população de aerossóis na Amazônia central.

A região amazônica está passando por transformações importantes e um programa de monitoramento contínuo da atmosfera é fundamental para entendermos melhor o papel das mudanças climáticas e de alterações no uso do solo para a região Amazônica.

7 – Referências Bibliográficas:

Alfarra, M. R., Coe, H., Allan, J. D., Bower, K. N., Boudries, H., Canagaratna, M. R., … Worsnop, D. R. (2004). Characterization of urban and rural organic particulate in the Lower Fraser Valley using two Aerodyne Aerosol Mass Spectrometers. *Atmospheric Environment*, *38*(34), 5745–5758. doi:10.1016/j.atmosenv.2004.01.054

Alfarra, M. R., Prevot, A. S. H., Szidat, S., Sandradewi, J., Weimer, S., Lanz, V. a., … Baltensperger, U. (2007). Identification of the Mass Spectral Signature of Organic Aerosols from Wood Burning Emissions. *Environmental Science & Technology*, *41*(16), 5770–5777. doi:10.1021/es062289b

Allan, J. D., Morgan, W. T., Darbyshire, E., Flynn, M. J., Williams, P. I., Oram, D. E., … Coe, H. (2014). Airborne observations of IEPOX-derived isoprene SOA in the Amazon during SAMBBA. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *14*(20), 11393–11407. doi:10.5194/acp-14-11393-2014

Anderson, T. L., Covert, D. S., Marshall, S. F., Laucks, M. L., Charlson, R. J., Waggoner, A. P., … Bates, T. S. (1996). Performance Characteristics of a High-Sensitivity, Three-Wavelength, Total Scatter/Backscatter Nephelometer. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, *13*, 967–986.

Andreae, M. O. (2002). Biogeochemical cycling of carbon, water, energy, trace gases, and aerosols in Amazonia: The LBA-EUSTACH experiments. *Journal of Geophysical Research*, *107*(D20), 8066. doi:10.1029/2001JD000524

Andreae, M. O. (2007). Aerosols Before Pollution. *Science*, (January), 50–51.

Andreae, M. O. (2009). Correlation between cloud condensation nuclei concentration and aerosol optical thickness in remote and polluted regions. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *9*(2), 543–556. doi:10.5194/acp-9-543-2009

Andreae, M. O., & Gelencsér, A. (2006). Black carbon or brown carbon ? The nature of light-absorbing carbonaceous aerosols. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3131–3148.

Araújo, A. C., Nobre, A. D., Krujit, B., Elbers, A., Dallarosa, R., Stefani, P., … Kabat, P. (2002). Comparative measurements of carbon dioxide fluxes from two nearby towers in a central Amazonian rainforest: The Manaus LBA site. *Journal of Geophysical Research*, *107*(D20). doi:10.1029/2001JD000676

Artaxo, P. (2002). Physical and chemical properties of aerosols in the wet and dry seasons in Rondônia, Amazonia. *Journal of Geophysical Research*, *107*(D20), 8081. doi:10.1029/2001JD000666

Artaxo, P., Gatti, L. V., Leal, A. M. C., Longo, K. M., Freitas, S. R. De, Lara, L. L., … Rizzo, L. V. (2005). Química atmosférica na Amazônia: a floresta e as emissões de queimadas controlando a composição da atmosfera amazônica. *Acta Amazonica*, *35*(2), 185–196. doi:10.1590/S0044-59672005000200008

Artaxo, P., Oliveira, P. H., Lara, L. L., Pauliquevis, T. M., Rizzo, L. V, Junior, C. P., … Agosto, A. (2006). EFEITOS CLIMÁTICOS DE PARTÍCULAS DE AEROSSÓIS BIOGÊNICOS E EMITIDOS EM QUEIMADAS NA AMAZÔNIA. *Revista Brasileira de Meteorologia*, 168–189.

Artaxo, P., Rizzo, L. V., Brito, J. F., Barbosa, H. M. J., Arana, A., Sena, E. T., … Andreae, M. O. (2013). Atmospheric aerosols in Amazonia and land use change: from natural biogenic to biomass burning conditions. *Faraday Discussions*, *165*, 203. doi:10.1039/c3fd00052d

Barth, M., McFadden, J. P., Sun, J., Wiedinmyer, C., Chuang, P., Collins, D., … Stroud, C. (2005). Coupling between Land Ecosystems and the Atmospheric Hydrologic Cycle through Biogenic Aerosol Pathways. *Bulletin of the American Meteorological Society*, *86*(12), 1738–1742. doi:10.1175/BAMS-86-12-1738

Birch, M. E., & Cary, R. A. (1996). Elemental Carbon-Based Method for Monitoring Occpational Exposures to Particle Diesel Exhaust. *Aerosol Science and Technology*, *25*(3), 221–241.

Brito, J., Rizzo, L. V., Morgan, W. T., Coe, H., Johnson, B., Haywood, J., … Artaxo, P. (2014). Ground-based aerosol characterization during the South American Biomass Burning Analysis (SAMBBA) field experiment. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *14*(22), 12069–12083. doi:10.5194/acp-14-12069-2014

Carbone, S., Saarikoski, S., Frey, A., Reyes, F., Reyes, P., Castillo, M., … Hillamo, R. (2013). Chemical Characterization of Submicron Aerosol Particles in Santiago de Chile. *Aerosol and Air Quality Research*, 462–473. doi:10.4209/aaqr.2012.10.0261

Chen, Q., Farmer, D. K., Rizzo, L. V., Pauliquevis, T., Kuwata, M., Karl, T. G., … Martin, S. T. (2014). Fine-mode organic mass concentrations and sources in the Amazonian wet season (AMAZE-08). *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, *14*(11), 16151–16186. doi:10.5194/acpd-14-16151-2014

Chen, Q., Farmer, D. K., Schneider, J., Zorn, S. R., Heald, C. L., Karl, T. G., … Martin, S. T. (2009). Mass spectral characterization of submicron biogenic organic particles in the Amazon Basin. *Geophysical Research Letters*, *36*(20), L20806. doi:10.1029/2009GL039880

Cirino, G. G., Souza, R. a. F., Adams, D. K., & Artaxo, P. (2014). The effect of atmospheric aerosol particles and clouds on net ecosystem exchange in the Amazon. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *14*(13), 6523–6543. doi:10.5194/acp-14-6523-2014

Costa, M. H., & Foley, J. a. (1999). Trends in the hydrologic cycle of the Amazon Basin. *Journal of Geophysical Research*, *104*(D12), 14189. doi:10.1029/1998JD200126

Davidson, E. a, de Araújo, A. C., Artaxo, P., Balch, J. K., Brown, I. F., C Bustamante, M. M., … Wofsy, S. C. (2012). The Amazon basin in transition. *Nature*, *481*(7381), 321–8. doi:10.1038/nature10717

Davidson, E. a., & Artaxo, P. (2004). Globally significant changes in biological processes of the Amazon Basin: results of the Large-scale Biosphere-Atmosphere Experiment. *Global Change Biology*, *10*(5), 519–529. doi:10.1111/j.1529-8817.2003.00779.x

Fuzzi, S., Decesari, S., Facchini, M. C., Cavalli, F., Emblico, L., Mircea, M., … Gatti, L. V. (2007). 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*, *112*(D1), D01201. doi:10.1029/2005JD006741

Hopke, P. K., Xie, Y., Raunemaa, T., Biegalski, S., Landsberger, S., Artaxo, P., & Cohen, D. (1997). Aerosol Science and Technology Characterization of the Gent Stacked Filter Unit PM 10 Sampler. *Aerosol Science and Technology*, (April 2013), 726–735.

Hyvärinen, A. P., Vakkari, V., Laakso, L., Hooda, R. K., Sharma, V. P., Panwar, T. S., … Petzold, A. (2013). Correction for a measurement artifact of the Multi-Angle Absorption Photometer (MAAP) at high black carbon mass concentration levels. *Atmospheric Measurement Techniques*, *6*(1), 81–90. doi:10.5194/amt-6-81-2013

Jimenez, J. L., Canagaratna, M. R., Donahue, N. M., Prevot, a S. H., Zhang, Q., Kroll, J. H., … Worsnop, D. R. (2009a). Evolution of organic aerosols in the atmosphere. *Science (New York, N.Y.)*, *326*(5959), 1525–9. doi:10.1126/science.1180353

Jimenez, J. L., Canagaratna, M. R., Donahue, N. M., Prevot, a S. H., Zhang, Q., Kroll, J. H., … Worsnop, D. R. (2009b). Evolution of organic aerosols in the atmosphere. *Science (New York, N.Y.)*, *326*(5959), 1525–9. doi:10.1126/science.1180353

Kuwata, M., Zorn, S. R., & Martin, S. T. (2012). Using elemental ratios to predict the density of organic material composed of carbon, hydrogen, and oxygen. *Environmental Science & Technology*, *46*(2), 787–94. doi:10.1021/es202525q

Lee, T., Sullivan, A. P., Mack, L., Jimenez, J. L., Kreidenweis, S. M., Onasch, T. B., … Collett, J. L. (2010). Chemical Smoke Marker Emissions During Flaming and

Smoldering Phases of Laboratory Open Burning of Wildland Fuels. *Aerosol Science and Technology*, *44*(9), i–v. doi:10.1080/02786826.2010.499884

Lin, Y., Zhang, Z., Docherty, K. S., Zhang, H., Budisulistiorini, S. H., Rubitschun, C. L., … Surratt, J. D. (2012). Isoprene Epoxydiols as Precursors to Secondary Organic Aerosol Formation : Acid-Catalyzed Reactive Uptake Studies with Authentic Compounds, 250–258.

Malhi, Y., Roberts, J. T., Betts, R. A., Killeen, T. J., Li, W., & Nobre, C. A. (2008). Climate Change, Deforastation, and the Fate of the Amazon. *Science*, (January), 169–172.

Marengo, J. A. (2006). On the Hydrological Cycle of the Amazon Basin : A historical review and current State-of-the-art. *Reviews of Geophysics*, *21*(3a), 1–19.

Martin, C. L., Fitzjarrald, D., Garstang, M., Oliveira, A. P., Greco, S., & Browell, E. (1988). Structure and Growth of the Mixing Layer Over the Amazonian Rain Forest. *Journal of Geophysical Research*, *93*(D2), 1361–1375.

Martin, S. T., Andreae, M. O., Althausen, D., Artaxo, P., Baars, H., Borrmann, S., … Zorn, S. R. (2010). An overview of the Amazonian Aerosol Characterization Experiment 2008 (AMAZE-08). *Atmospheric Chemistry and Physics*, *10*(23), 11415–11438. doi:10.5194/acp-10-11415-2010

Martin, S. T., Andreae, M. O., Artaxo, P., Baumgardner, D., Chen, Q., Goldstein, A. H., … Trebs, I. (2010). SOURCES AND PROPERTIES OF AMAZONIAN AEROSOL PARTICLES. *Reviews of Geophysics*, (2008). doi:10.1029/2008RG000280.TABLE

Middlebrook, A. M., Bahreini, R., Jimenez, J. L., & Canagaratna, M. R. (2012). Evaluation of Composition-Dependent Collection Efficiencies for the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer using Field Data. *Aerosol Science and Technology*, *46*(3), 258–271. doi:10.1080/02786826.2011.620041

Ng, N. L., Herndon, S. C., Trimborn, a., Canagaratna, M. R., Croteau, P. L., Onasch, T. B., … Jayne, J. T. (2011). An Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM) for Routine Monitoring of the Composition and Mass Concentrations of Ambient Aerosol. *Aerosol Science and Technology*, *45*(7), 780–794. doi:10.1080/02786826.2011.560211

Nölscher, A. (2012). *Total OH Reactivity Measurements at the Biosphere-Atmosphere Interface*.

Paatero, P., & Tapper, U. (1994). Positive Matrix Factorization: a non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values. *Environmetrics*, *5*, 111–126.

Pöhlker, C., Wiedemann, K. T., Sinha, B., Shiraiwa, M., Gunthe, S. S., Smith, M., … Andreae, M. O. (2012). Biogenic potassium salt particles as seeds for secondary organic aerosol in the Amazon. *Science (New York, N.Y.)*, *337*(6098), 1075–8. doi:10.1126/science.1223264

Pöschl, U., Martin, S. T., Sinha, B., Chen, Q., Gunthe, S. S., Huffman, J. a, … Andreae, M. O. (2010). Rainforest Aerosols as Biogenic Nuclei of Clouds and Precipitation in the Amazon. *Science*.

Prins, E. M., Feltz, J. M., Menzel, W. P., & Ward, D. E. (1998). An overview of GOES-8 diurnal fire and smoke results for SCAR-B and 1995 fire season in South America. *Journal of Geo*, *103*(98), 821–835.

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

Rizzo, L. V., Artaxo, P., Muller, T., A. Wiedensohler, M. P., Cirino, G. G., Arana, A., … Kulmala, M. (2013). Long term measurements of aerosol optical properties at a primary forest site in Amazonia. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *13*(1), 1–23. doi:10.5194/acp-13-1-2013

Roberts, G. C., Andreae, M. O., Zhou, J., & Artaxo, P. (2001). Artaxo_ Cloud_Condensation_Nuclei_in_Amazonia_Marine_GRL_Greg_Roberts.pdf. *Geophysical Research Letters*.

Schuster, G. L., Dubovik, O., & Holben, B. N. (2006). Angstrom exponent and bimodal aerosol size distributions. *Journal of Geophysical Research*, *111*(D7), D07207. doi:10.1029/2005JD006328

Seinfeld, J. H., & Pandis, S. N. (2006). *ATMOSPHERIC From Air Pollution to Climate Change SECOND EDITION* (2nd ed., p. 1225). Hoboken, New Jersey: Wiley-Interscience.

Sena, E. T., Artaxo, P., & Correia, a. L. (2013). Spatial variability of the direct radiative forcing of biomass burning aerosols and the effects of land use change in Amazonia. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *13*(3), 1261–1275. doi:10.5194/acp-13-1261-2013

Sun, J., Zhang, Q., Canagaratna, M. R., Zhang, Y., Ng, N. L., Sun, Y., … Worsnop, D. R. (2010). Highly time- and size-resolved characterization of submicron aerosol particles in Beijing using an Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer. *Atmospheric Environment*, *44*(1), 131–140. doi:10.1016/j.atmosenv.2009.03.020

Ulbrich, I. M., Canagaratna, M. R., Zhang, Q., Worsnop, D. R., & Jimenez, J. L. (2009). Interpretation of organic components from Positive Matrix Factorization of aerosol mass spectrometric data. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2891–2918.

Wiedensohler, A., Birmili, W., Nowak, A., Sonntag, A., Weinhold, K., Merkel, M., … Bastian, S. (2012). Mobility particle size spectrometers: harmonization of technical standards and data structure to facilitate high quality long-term observations of atmospheric particle number size distributions. *Atmospheric Measurement Techniques*, *5*(3), 657–685. doi:10.5194/amt-5-657-2012

Xu, L., Guo, H., Boyd, C. M., Klein, M., Bougiatioti, A., Cerully, K. M., … Ng, N. L. (2014). Effects of anthropogenic emissions on aerosol formation from isoprene and monoterpenes in the southeastern United States. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, (x), 2–7. doi:10.1073/pnas.1417609112

Yamasoe, H. A., Artaxo, P., Miguel, A. H., & Allen, A. G. (2000). Chemical composition of aerosol particles from direct emissions of vegetation " res in the Amazon Basin : water-soluble species and trace elements. *Atmospheric Environment*, *34*.

Yáñez-Serrano, a. M., Nölscher, a. C., Williams, J., Wolff, S., Alves, E., Martins, G. a., … Kesselmeier, J. (2015). Diel and seasonal changes of biogenic volatile organic compounds within and above an Amazonian rainforest. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *15*(6), 3359–3378. doi:10.5194/acp-15-3359-2015

Yáñez-Serrano, A. M. (2015). *DYNAMICS OF BIOGENIC VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS IN AND ABOVE A CENTRAL AMAZONIAN FOREST SITE*.