

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

TÉCNICAS ANALÍTICAS NUCLEARES
APLICADAS À MEDIDA EM LARGA ESCALA
DE AEROSSÓIS ATMOSFÉRICOS NA
REGIÃO AMAZÔNICA

Fábio Gerab

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

Banca examinadora:

Prof. Dr. Alberto W. Setzer (INPE)

Prof. Dr. Iuda David Goldman vel Leijbman (IFUSP)

Prof^a. Dra. Marina Vasconcelos (IPEN)

Prof. Dr. Paulo Eduardo Artaxo Netto (Orientador - IFUSP)

Prof. Dr. Reinaldo Calixto de Campos (PUC-RJ)



Iberê Luiz Caldas

Prof. Iberê Luiz Caldas
Presidente da Comissão de Pós-Graduação

Paulo Artaxo Netto

Prof. Dr. Paulo Eduardo Artaxo Netto
Orientador:

Apoio: FAPESP

São Paulo

Março de 1996

584.5/13

G 354x

D
esc. 2

TÉCNICAS ANALÍTICAS NUCLEARES
APLICADAS À MEDIDA EM LARGA ESCALA
DE AEROSSÓIS ATMOSFÉRICOS NA
REGIÃO AMAZÔNICA

Fábio Gerab

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Gerab, Fábio

Técnicas analíticas nucleares aplicadas à medida
em larga escala de aerossóis atmosféricos na
Região Amazônica. São Paulo, 1996.

Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo.
Instituto de Física. Departamento de Física Aplicada
Área de Concentração: Física Nuclear
Orientador: Prof. Dr. Paulo Eduardo Artaxo Netto

Unitermos: 1. Aerossóis; 2. Poluição do ar;
3. Queimadas na Amazônia; 4. Meio ambiente;
5. Técnicas analíticas nucleares.

USP/IF/SBI-03/96

Dedico esta tese a

Fábio Gerab

que vem me acompanhando ao longo dos
últimos 31 anos e cujo empenho e esforço
foram essenciais ao longo de todo este trabalho.

Agradecimentos

Muitas foram as pessoas que contribuíram para este trabalho. Desejo aqui manifestar minha gratidão para com todas elas e, destacadamente, quero agradecer:

Ao Prof. Dr. Paulo Eduardo Artaxo Netto, pela orientação atenta e pelo incentivo ao longo de todo o trabalho.

Ao Prof. Dr. Marcos Nogueira Martins, pelo apoio dado durante o processo de mudança para áreas de pesquisa em Física Aplicada.

Aos Profs. Drs. Erik Swietlicki, Jan Pallon e Klas Malmqvist, pelo apoio científico e pelo suporte técnico recebido na Universidade de Lund, Suécia.

À Prof. Sandra Hacon, pelo apoio e pelas discussões sobre questões ligadas às emissões de mercúrio na Amazônia.

Ao Dr. Greg Ayers, pelas análises de Cromatografia Iônica, realizadas na Austrália.

Ao Prof. Dr. Reinaldo Calixto de Campos, pelas quantificações de mercúrio no aerossol atmosférico amostrado na Amazônia.

Ao Sr. Tarsis Germano e ao Sr. Eduardo Tadeu Fernandes, pelo auxílio durante as irradiações PIXE e durante o desenvolvimento do PIGE.

Aos amigos Karla Maria Longo, Alexandre Lima Correia e Márcia Akemi Yamasoe, pela revisão do manuscrito e pelas muitas sugestões durante a fase de redação desse trabalho.

A Sr^a. Ana Lúcia Loureiro e ao Sr. Alcides Camargo Ribeiro, pelo apoio técnico durante todo o trabalho

A todos os integrantes do GEPA, pelas horas de discussão, amizade e trabalho.

A todo o corpo técnico do LAMFI, pela competência durante a irradiação de milhares de amostras coletadas nesse trabalho.

A todos os pesquisadores e técnicos que participaram dos trabalhos de campo e das amostragens na Amazônia.

À FAPESP, pelo apoio financeiro recebido durante este trabalho.

Abstract

This work presents the characterization of the atmospheric aerosol collected in different places of the Amazon Basin. We studied both the biogenic emission from the forest and the particulate material which is emitted to the atmosphere due to the large scale man-made burnings during the dry season.

The samples were collected during a three year period at two different locations in the Amazon, namely the Alta Floresta (MT) and Serra do Navio (AP) regions, using stacked unit filters. These regions represent two different atmospheric compositions : the aerosol is dominated by the forest natural biogenic emission at Serra do Navio, while at Alta Floresta it presents an important contribution from the man-made burnings during the dry season. At Alta Floresta we took samples in gold shops in order to characterize mercury emission to the atmosphere related to the gold prospection activity in Amazon. Airplanes were used for aerosol sampling during the 1992 and 1993 dry seasons to characterize the atmospheric aerosol contents from man-made burnings in large amazonian areas. The samples were analyzed using several nuclear analytic techniques: Particle Induced X-ray Emission for the quantitative analysis of trace elements with atomic number above 11; Particle Induced Gamma-ray Emission for the quantitative analysis of Na; and Proton Microprobe was used for the characterization of individual particles of the aerosol. Reflectancy technique was used in the black carbon quantification, gravimetric analysis to determine the total atmospheric aerosol concentration and Cold Vapor Atomic Absorption Spectroscopy for quantitative analysis of mercury in the particulate from the Alta Floresta gold shops. Ionic chromatography was used to quantify ionic contents of aerosols from the fine mode particulate samples from Serra do Navio. Multivariate statistical analysis was used in order to identify and characterize the sources of the atmospheric aerosol present in the sampled regions.

High atmospheric aerosol concentrations were observed in large amazonian areas due to emission from man-made burnings in the June-September period. The emission from burnings dominate the fine mode of the atmospheric aerosol with characteristic high contents of black carbon, S and K. Aerosols from biomass burnings are correlated to the increase in the Aerosol Optical Thickness of the atmosphere during the Amazonian dry season.

The Serra do Navio aerosol is characterized by biogenic emissions with strong marine influence. The presence of trace elements characteristic of soil particulate associated with this marine contribution indicates the existence of aerosol transport from Africa to South America. We observed common composition characteristics in the biogenic emission aerosols from Serra do Navio and Alta Floresta.

High mercury concentrations associated to the atmospheric aerosol inside the Alta Floresta gold shops were observed. About 3% of the total mercury concentration inside the gold shops is associated to the atmospheric particulate. A substantial part of this mercury is associated to the fine mode, easing its transportation with the biomass burnings aerosol. A large fraction of the mercury associated to the aerosol is non-volatile, being strongly tied to the particulate in suspension in the atmosphere.

Resumo

Neste trabalho o aerossol atmosférico, presente em diferentes localidades da região Amazônica, foi caracterizado. Foram estudadas as emissões biogênicas naturais da floresta, bem como as emissões de material particulado para a atmosfera, devido à ocorrência em larga escala de queimadas na Amazônia durante a estação seca.

O aerossol atmosférico foi coletado durante um período de aproximadamente três anos em duas diferentes regiões da Amazônia, utilizando-se amostradores de particulado fino e grosso. As amostragens foram realizadas na região de Alta Floresta (MT) e de Serra do Navio (AP). Essas regiões são representativas de condições atmosféricas distintas: as emissões de queimadas são pouco significativas para a composição do aerossol atmosférico de Serra do Navio, dominada pela emissão biogênica natural da floresta. A atmosfera de Alta Floresta caracteriza as regiões da Amazônia onde o impacto das queimadas é expressivo durante a estação seca. Em Alta Floresta foram realizadas amostragens em casas de queima de ouro, caracterizando as emissões de mercúrio para o particulado atmosférico relacionadas com as atividades garimpeiras na Amazônia. Aeronaves foram utilizadas para a amostragem de aerossóis durante as estações secas de 1992 e 1993, caracterizando as concentrações atmosféricas dos aerossóis de queimadas ao longo de vastas regiões da Amazônia. As amostras foram analisadas utilizando-se diversas técnicas analíticas nucleares: "Particle Induced X-ray Emission", para a quantificação dos elementos traços com número atômico superior a 11; "Induced Gamma-ray Emission", para a quantificação de Na; "Scanning Proton Microprobe", para a caracterização de partículas individuais de aerossol. A técnica de reflectância foi utilizada na quantificação de "black carbon" e a concentração total de aerossóis atmosféricos foi determinada por análise gravimétrica. "Cold Vapor Atomic Absorption Spectroscopy" foi utilizada na quantificação de mercúrio presente no particulado atmosférico nas casas de queima de ouro de Alta Floresta. Para as amostras de particulado fino de Serra do Navio, constituintes iônicos do aerossol foram quantificados utilizando-se cromatografia iônica. Técnicas estatísticas multivariadas foram utilizadas na identificação e na caracterização das fontes de aerossol atmosférico presentes nas diferentes regiões.

Observaram-se elevadas concentrações de aerossóis atmosféricos em vastas regiões da Amazônia devido às emissões de queimadas para o período compreendido entre os meses de junho e setembro. As emissões de queimadas são predominantes na fração fina do aerossol atmosférico, sendo caracterizadas por grandes emissões de "black carbon", S e K. As elevadas emissões de aerossóis pelas queimadas estão correlacionadas com o aumento do "Aerosol Optical Thickness" da atmosfera durante a estação seca na Amazônia.

O aerossol de Serra do Navio é caracterizado por emissões biogênicas, apresentando forte influência marinha. Foi observada uma semelhança entre as composições do aerossol de origem biogênica presentes em Serra do Navio e em Alta Floresta. A presença de elementos traços característicos de partículas de solo associados à contribuição marinha para o aerossol de Serra do Navio indica o transporte de aerossóis provenientes da África para a América do Sul.

Observaram-se elevadas concentrações de mercúrio associadas ao aerossol atmosférico presente no interior das casas de queima de ouro de Alta Floresta. A concentração de mercúrio, associada ao particulado atmosférico, representa cerca de 3% da concentração total de mercúrio no interior das casas de queima. Uma fração substancial do mercúrio está associada ao particulado fino, facilitando o seu transporte juntamente com o aerossol emitido nas queimadas. A fração não volátil do mercúrio associado ao aerossol é considerável, estando fortemente ligada às partículas em suspensão na atmosfera.

ÍNDICE

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	1
1) Introdução.....	1
I.2) Utilização da queima de biomassa.....	2
I.3) Estimativas da quantidade de biomassa queimada e das emissões de CO ₂ para a atmosfera.....	4
I.4) A combustão e os efeitos do fogo sobre a vegetação.....	7
I.5) As emissões para a atmosfera devido à queima de biomassa e seus efeitos.....	9
I.6) As emissões naturais de aerossóis pela vegetação.....	15
I.7) A queima de biomassa e os seus efeitos nos ciclos de nutrientes.....	16
I.8) A questão do mercúrio atmosférico na Amazônia.....	18
I.9) A rede de monitoramento de aerossóis atmosféricos operada pelo GEPA na Amazônia.....	19
I.10) Objetivos deste trabalho.....	21
CAPÍTULO II - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS E ANALÍTICAS	25
II.1) Introdução.....	25
II.2) Descrição das técnicas de amostragem do material particulado.....	26
II.3) Determinação da concentração total de material particulado por gravimetria e da concentração de “Black Carbon”.....	27
II.4) O método de análise elementar PIXE (Particle Induced X-ray Emission).....	29

II.5) A análise de elementos leves pelo método PIGE (Particle-Induced Gamma Emission).....	37
II.6) A análise de partículas individuais de aerossol.....	45
II.7) A análise de aerossóis atmosféricos por Cromatografia Iônica.....	52
II.8) Medidas de mercúrio nas amostras de aerossol e de ar, usando Absorção Atômica.....	55

CAPÍTULO III - MÉTODOS ESTATÍSTICOS MULTIVARIADOS.....56

III.1) Introdução.....	56
III.2) A técnica de Análise de Componentes Principais aplicada aos aerossóis atmosféricos.....	56
III.3) Determinação do número de componentes retidas.....	60
III.4) Rotação das componentes retidas na ACP.....	61
III.5) Critérios de significância para os “Component Loadings”.....	62
III.6) Resultados quantitativos para a ACP : APCA (“Absolute Principal Component Analysis”).....	62
III.7) Análise por agrupamento - “Cluster Analysis”.....	68
III.8) Exclusão de “outlayers” e estimativas dos valores faltantes.....	69

CAPÍTULO IV - USO DE AERONAVES EM MEDIDAS EM LARGA ESCALA DE AEROSSÓIS NA AMAZÔNIA.....71

IV.1) Introdução.....	71
IV.2) Campanha de amostragem de 1992.....	72

IV.3) Campanha de amostragem de 1993.....	73
IV.4) Resultados obtidos na caracterização em larga escala de aerossóis na Amazônia.....	76

CAPÍTULO V - CARACTERIZAÇÃO DO AEROSSOL DA SERRA DO NAVIO.....

92

V.1) Introdução.....	92
V.2) Técnicas estatísticas aplicadas à análise da composição da fração fina dos aerossóis de Serra do Navio.....	100
V.3) Técnicas estatísticas aplicadas à análise da composição da fração grossa dos aerossóis de Serra do Navio.....	106
V.4) “Absolute Principal Component Analysis” (APCA) aplicada à fração fina do aerossol de Serra do Navio.....	110
V.5) “Absolute Principal Component Analysis” (APCA) aplicada à fração grossa do aerossol de Serra do Navio.....	115

CAPÍTULO VI - CARACTERIZAÇÃO DAS EMISSÕES DAS CASAS DE QUEIMA DE OURO EM ALTA FLORESTA.....

121

VI.1) Introdução.....	121
VI.2) Resultados das amostras coletadas na chaminés das casas de queima de ouro de Alta Floresta.....	123
VI.3) Análises multivariadas aplicadas às amostras coletadas nas chaminés das casas de queima de ouro de Alta Floresta.....	126
VI.4) Análise de partículas individuais de aerossol característico das emissões das casas de queima de ouro.....	131

VI.5) Análise das amostras coletadas no interior das casas de queima de ouro de Alta Floresta.....	134
VI.6) “Absolute Principal Component Analysis” (APCA) aplicada ao aerossol atmosférico presente no interior das casas de queima de Alta Floresta.....	142
CAPÍTULO VII - CARACTERIZAÇÃO DO AEROSSOL EM ALTA FLORESTA.....	146
VII.1) Introdução.....	146
VII.2) Análise de componentes principais aplicada às concentrações medidas em Alta Floresta.....	148
VII.3) Análise de componentes principais aplicada às concentrações elementares medidas em Alta Floresta.....	158
VII.4) Análise de Componentes Principais Absolutas aplicada aos resultados de concentração elementar medidos em Alta Floresta.....	162
VII.5) Comparação entre as assinaturas das fontes de aerossol características de Alta Floresta e de Serra do Navio, durante as estações seca e chuvosa.....	166
VII.6) Medidas de partículas individuais de aerossol provenientes de queimadas em Alta Floresta usando-se “Scanning Proton Micro-Probe”.....	176
VII.7) Intercomparação entre os resultados de “Aerosol Optical Thickness” e as concentrações medidas em Alta Floresta.....	177
CAPÍTULO VIII - CONCLUSÕES.....	185
REFERÊNCIAS.....	190

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO.

1.1) Introdução.

A partir da formação do planeta Terra, há cerca de 4,5 bilhões de anos atrás, teve início uma dinâmica e intensa cooperação entre o sistema geofísico, a biosfera e a composição atmosférica. Essa cooperação, que continua até os nossos dias, é responsável pela diversificação dos processos físico-químicos que modelam o planeta como um todo. Num passado recente uma parte da biosfera (o ser humano) adquiriu a capacidade de alterar globalmente a composição da atmosfera numa rápida escala temporal. A interferência das atividades antropogênicas no equilíbrio dos ecossistemas terrestres vem se acentuando, a despeito de que apenas uma minúscula fração dos seus complexos fenômenos físicos, químicos e biológicos esteja compreendida.

A atmosfera terrestre originou-se na infância do planeta, em um período marcado por uma intensa atividade vulcânica. As emissões vulcânicas, principalmente vapor de água, dióxido de carbono (CO_2) e nitrogênio, contribuíram com os elementos fundamentais para a formação da vida: carbono, nitrogênio, oxigênio e hidrogênio. O CO_2 e o vapor de água são gases que regulam a temperatura do planeta através do chamado “efeito estufa”. O “efeito estufa” natural mantém a temperatura média da Terra acima do ponto de congelamento da água, o que favoreceu o aparecimento da vida no planeta. A radiação solar, interagindo com o CO_2 , o nitrogênio e o vapor de água, propiciou o aparecimento de moléculas complexas que, absorvidas pelos oceanos, originaram os primeiros aminoácidos, precursores dos seres vivos.

Estima-se que os primeiros sistemas vivos apareceram nos oceanos, há cerca de 3,5 bilhões de anos atrás, protegidos pela absorção da letal radiação ultravioleta pela água, já que a camada protetora de ozônio ainda não se havia formado. Com o aparecimento da fotossíntese para a alimentação de certas espécies, iniciou-se a produção de oxigênio (O_2). O oxigênio foi se acumulando na atmosfera, iniciando a fotoprodução de ozônio (O_3), que passou a atuar como uma proteção contra a radiação ultravioleta presente no espectro da radiação solar. A presença de O_2 , O_3 , CO_2 e vapor de água na atmosfera permitiu, há cerca de 350 a 400 milhões de anos atrás, a migração da vida para além da hidrosfera. Uma vez no solo, a vida prosperou rapidamente, originando uma considerável diversidade biológica.

O oxigênio atmosférico, associado à existência de vegetação, trouxe consigo o fogo. A respiração e o fogo tornaram-se, então, as duas principais fontes de CO₂ para a atmosfera terrestre. Os processos bioquímicos passaram, assim, a regular a composição da atmosfera através dos vários ciclos biogeoquímicos. Quase a totalidade dos gases presentes na atmosfera passaram a ser reciclados ou produzidos através das plantas e das atividades da micro e da macrofauna. O vulcanismo e outros processos geológicos também vêm contribuindo com a emissão e a absorção de gases que são integrados aos diferentes ciclos biogeoquímicos.

A presença do fogo na história do planeta pode ser detectada pela variação da concentração de carbono grafítico ao longo do tempo. Altas concentrações de carbono grafítico no final do Cretácio-Terciário indicam a ocorrência de incêndios florestais de grandes proporções, capazes de terem alterado o clima global do planeta no período (Wolbach et al., 1985; Wolbach et al., 1988). O uso do fogo pelo homem primitivo teve início há cerca de 1 a 1,5 milhões de anos atrás (Brain e Sillen, 1988), marcando o início da interferência do homem na composição da atmosfera. A chegada do homem ao continente Australiano (40.000 anos atrás) foi acompanhada por um incremento em cerca de 1.000 vezes na concentração de carbono grafítico em sedimentos (Schüle, 1990).

Entretanto, só recentemente é que as contribuições antropogênicas para a atmosfera se tornaram significativas em escala global. A expansão demográfica verificada no último século alterou substancialmente a cobertura florestal do planeta, primeiramente na Europa e na Ásia e depois, estendendo-se para todos os continentes. Entretanto, somente há 150 anos atrás, com o advento da revolução industrial, é que surgiu uma nova e poderosa força controladora da composição atmosférica. O uso em larga escala da queima de combustíveis fósseis e de biomassa para diferentes atividades antropogênicas é hoje responsável pela emissão de grandes quantidades de gases e de material particulado para a atmosfera. Atualmente as emissões provenientes de queima de carvão, petróleo e gás natural para a produção de energia dominam as emissões globais. O segundo mais importante processo de emissão vem da alteração do uso do solo para a expansão das atividades agrícolas, através da queima de florestas e de savanas em regiões tropicais.

1.2) Utilização da Queima de Biomassa.

Antes da presença do homem como um agente modelador das paisagens e da geografia terrestre e, particularmente, como um fator modificador das diferentes coberturas vegetais do planeta, imperava um equilíbrio entre o fogo e a vegetação. As emissões devido à queima de

biomassa eram posteriormente reabsorvidas pela regeneração da vegetação. Entretanto, esse balanço foi alterado pela inserção do fogo como uma ferramenta fundamental ao desenvolvimento sócio-econômico da humanidade. No Brasil, o uso do fogo remonta há épocas pré-históricas. Pesquisas arqueológicas apontam que seres humanos já ocupavam a região central do Brasil há 32.000 anos (Coutinho, 1990), sendo que nessa época já era constatada a prática do uso do fogo.

Andreae (Andreae, 1991) aponta diversos usos para as queimadas de florestas ou cerrados na agricultura. São elas: limpeza da terra para desenvolvimento de atividades agrícolas; controle do crescimento de arbustos e pragas em pastagens; fertilização da camada superior do solo de pastagens e áreas cultivadas pelas cinzas remanescentes das queimadas (comprometendo a fertilidade do solo a longo prazo); produção de lenha para produção de energia; produção de carvão vegetal para uso doméstico e industrial e controle do estoque de biomassa em florestas, minimizando a ocorrência de grandes incêndios florestais.

O fogo tem sido empregado em praticamente todos os períodos da história da humanidade. Nos dias atuais verifica-se uma intensificação do seu uso nas regiões tropicais, devido ao seu emprego na conversão de florestas em regiões agrícolas e na renovação de pastagens. Este processo está presente em muitos países em desenvolvimento da América do Sul, África e Ásia. Seiler e Crutzen (Seiler e Crutzen, 1980) apontam que a queima de biomassa nos países em desenvolvimento está associada aos fatores sócio-econômicos. Já Fearnside (Fearnside, 1993) argumenta que 70% do deflorestamento total na Amazônia brasileira no ano de 1991 foi promovido por fazendeiros de médio e grande portes, enquanto que somente 30% deve-se a atuação de pequenos proprietários de terras. A conversão de florestas em áreas prófícuas à realização de outras atividades econômicas, não é um processo recente nem tão pouco privativo das faixas tropicais do planeta. Grandes áreas são queimadas em florestas boreais, por exemplo na Sibéria, China e Estados Unidos. Historicamente não é claro se as queimadas estão aumentando ou diminuindo nos últimos 150 anos. Alguns pesquisadores (Pyne, 1991) apontam para grandes áreas queimadas no século XIX nos continentes Norte Americano e Europeu, como resultado da expansão populacional nesses continentes. Pode-se dizer que o processo de conversão de florestas já se completou em outras regiões. Como exemplo pode-se citar o continente europeu, onde a expansão econômica e demográfica verificada nos últimos séculos levou à destruição quase completa das suas coberturas vegetais originais. É consenso, entretanto, que nos últimos 40 anos as queimadas no Brasil aumentaram de intensidade. A sobrevivência das florestas tropicais representa, por si só, a conservação de um valioso patrimônio, tanto do ponto de vista da biodiversidade como no que tange a preservação das relações globais entre os diferentes ecossistemas terrestres.

As altas taxas de desmatamento nos trópicos são também preocupantes no que concerne à problemática envolvida em possíveis mudanças climáticas que podem vir a ocorrer em escalas regionais e globais, e as suas conseqüências. São significativas as emissões de gases e de aerossóis para a atmosfera associadas aos processos de queima de biomassa em larga escala. Essas emissões vêm adicionar-se às emissões majoritárias, oriundas do uso de combustíveis fósseis para a produção da energia necessária à manutenção do modo de vida característico do mundo moderno.

1.3) Estimativas da quantidade de biomassa queimada e das emissões de CO₂ para a atmosfera.

Calcula-se que, em escala global, as queimadas consomem anualmente 8.680 Tg (1 Tg = 10¹²g) de matéria seca (Levine, 1991). Cerca de 43% (3.690 Tg/ano) (Levine, 1991) decorrem da queima de savanas e cerrados (vegetação característica da savana brasileira). A queima de sobras de atividades agrícolas é responsável por cerca de 23% (2.020 Tg/ano) da biomassa total queimada (Levine, 1991). As queimadas de florestas tropicais contribuem com 18% (1.540 Tg/ano), enquanto que a madeira utilizada como combustível contribui com outros 16% (10.440 Tg/ano) (Levine, 1991). As queimadas liberam grandes quantidades de carbono para a atmosfera. Este carbono, inicialmente estocado na biomassa, é liberado na sua maior parte na forma de dióxido de carbono. Crutzen e Andreae (Crutzen e Andreae, 1990) estimaram que a emissão anual de carbono devido à queima de biomassa está entre 3.000 - 6.200 Tg/ano. Houghton e colaboradores estimaram a emissão líquida de carbono devido à queima de biomassa em valores entre 1.000 e 2.000 Tg para o ano de 1980 (Houghton et al., 1987; Houghton, 1991), associando a maior parte dessas emissões à queima de florestas tropicais, quando descontada a quantidade de carbono reabsorvida durante o processo de regeneração da cobertura vegetal. Uma estimativa realizada também para o ano de 1980 por Detwiler e Hall (Detwiler e Hall, 1988) coloca a emissão líquida de carbono nos trópicos para esse ano entre 500 e 2.600 Tg. Entretanto, a partir de 1980, devido ao incremento nas taxas de desmatamento (Myers, 1989), Houghton sugere que a emissão líquida anual nos trópicos passou a valores entre 1.100 e 3.600 Tg/ano (Houghton, 1991).

Estima-se, portanto, que a queima anual de 8.680 Tg/ano de biomassa seca (Levine, 1991) leva à liberação de 3.600 Tg/ano de CO₂ para a atmosfera (Houghton, 1991). Esse valor corresponde a cerca de 40% da emissão mundial de CO₂, uma vez que a emissão anual de CO₂ devido à queima de combustíveis fósseis é estimada em 5.200 Tg/ano (Andreae, 1991). Parte do

CO₂ emitido é posteriormente removido da atmosfera pela regeneração da cobertura vegetal. A tabela 1.1 (Adaptada de Andreae, 1991) apresenta a estimativa global das quantidades queimadas por região e as emissões de CO₂.

TABELA 1.1 - Estimativas das quantidades de biomassa queimada nos trópicos, separadas por regiões e por atividades. Adaptada de Andreae, 1991.

Região	Floresta	Savana	Combustível	Sobras Agrícolas	Total Região	Emissões de Carbono
	Tg/ano Mat. Seca	Tg/ano Mat. Seca	Tg/ano Mat. Seca	Tg/ano Mat. Seca	Tg/ano Mat. Seca	Tg/ano Carbono
América	590	770	170	200	1.730	780
África	390	2.430	240	160	3.210	1.450
Ásia	280	70	850	990	2.190	980
Oceania	-	420	8	17	450	200
Total	1.260	3.690	1.260	1.360	7.580	3.410

Nota-se que as emissões de CO₂ da África e da Ásia são superiores às da América e que as maiores emissões ocorrem como consequência das queimadas de savanas na África.

Na América do Sul a extensão dos ecossistemas dominados por florestas tropicais tem sido estimada em $7,6 \times 10^6$ km² (Martini, 1993), sendo que até hoje a maior parte é ainda coberta pelas suas florestas originais. Entretanto, as mudanças na cobertura vegetal do continente têm sido bastante acentuadas nas últimas décadas. A Floresta Amazônica se estende por uma área de aproximadamente 4×10^6 km² (Fearnside, 1995). Foi estimado que o total acumulado de desmatamento na Amazônia brasileira era de 29.000 km² em 1975 e de 125.000 km² em 1980 (Myers, 1980). Fearnside estimou que a taxa média de desmatamento na Amazônia brasileira entre os anos de 1978 e 1989 foi de 21.130 km² por ano (Fearnside, 1990) apontando para uma área total desmatada na Amazônia Legal (incluindo as áreas inundadas devido à construção de usinas hidroelétricas) de 415.200 km² em 1990 (Fearnside, 1995). Já dados do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), órgão do governo federal brasileiro, contestam essa informação, afirmando que a área desmatada até 1988 era de apenas 251.000 km² (Cunha, 1989). Entretanto, outros pesquisadores da mesma instituição afirmam que a área total desmatada da Amazônia brasileira até 1991 foi de 426.400 km² (INPE, 1992), não havendo até o momento um consenso sobre esta questão. A figura 1.1 exemplifica o padrão de desmatamento utilizado na Amazônia, onde o desmatamento acompanha as estradas abertas no interior da floresta. O caso apresentado demonstra a progressão do desmatamento entre os anos de 1976 e 1981 em uma área do Estado de Rondônia. Essa configuração, onde as áreas desmatadas penetram na floresta através de linhas transversais às vias públicas, é comumente chamada de “espinha de peixe”. Quando a

fragmentação da floresta, causada pelo desmatamento, ou seja, quando a área de floresta onde verificam-se alterações em termos de biodiversidade é incluída no cálculo da área total da floresta afetada pelo desmatamento, obtém-se que até 1988 a área de 590.000 km² da Amazônia havia sido afetada (Mantovani e Setzer, 1995), o que corresponde a cerca de 15% da porção original da Amazônia Brasileira.

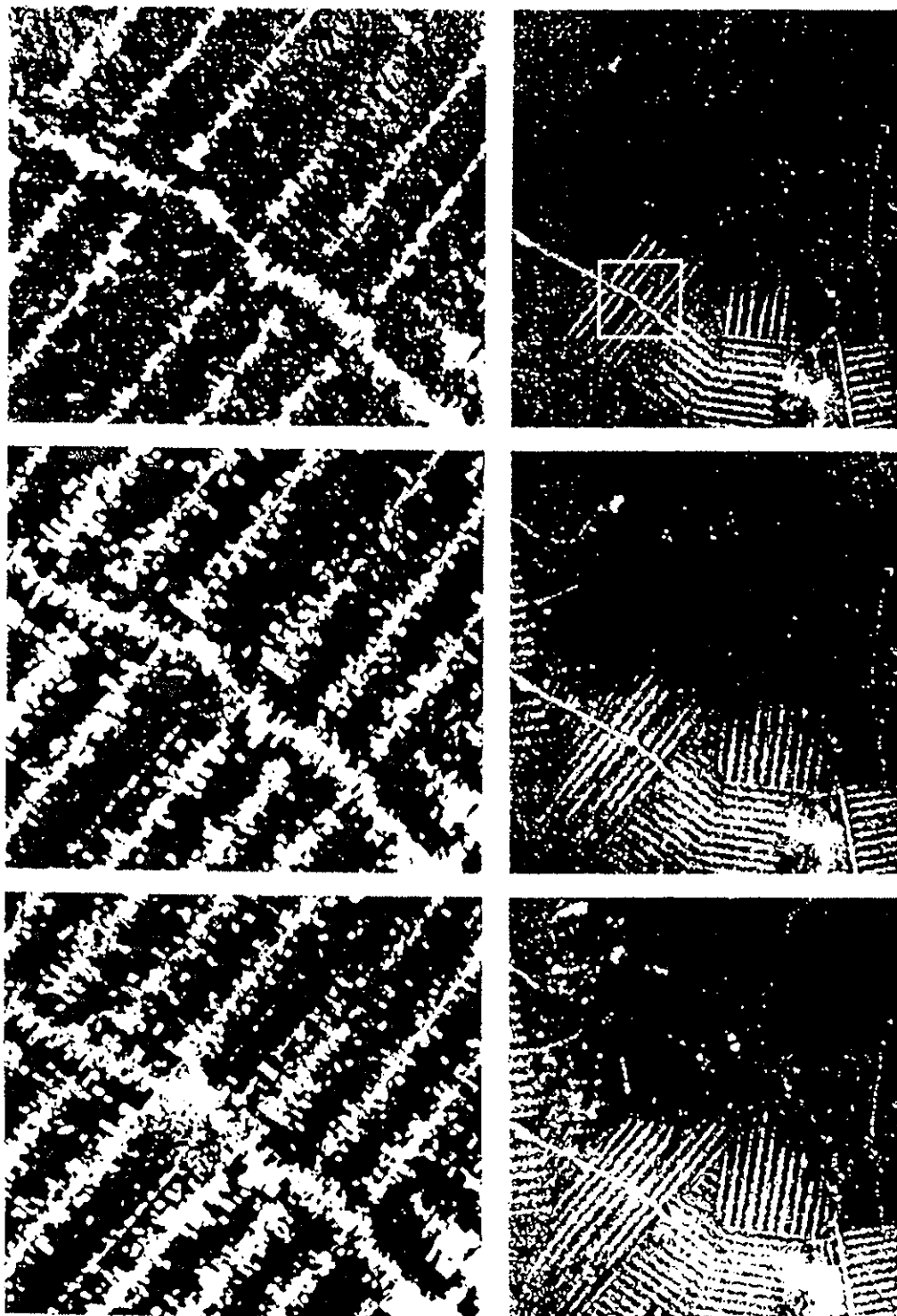


FIGURA 1.1 Evolução do desmatamento em Rondônia. O desmatamento segue as estradas construídas na floresta. Imagens Landsat para 1976 (no alto), 1978 (no centro) e 1981 (em baixo). As imagens à direita e à esquerda correspondem a quadrados com lados iguais a 185 km e a 30 km, respectivamente. Figura adaptada de Woodwell et al., 1987.

I.4) A combustão e os efeitos do fogo sobre a vegetação.

O vapor de água e o dióxido de carbono são os principais produtos primários resultantes da queima de biomassa. A produção desses compostos pode ser esquematizada pela seguinte reação:



onde o CH_2O representa a composição média da biomassa (Andreae, 1991). Essa reação pode, a grosso modo, ser essencialmente vista também como a reação respiração-fotosíntese (Andreae, 1991). Da esquerda para direita a reação 1.1 pode descrever o processo de respiração, enquanto que da direita para esquerda ela passa a descrever o processo de fotossíntese, que a longo prazo poderia, após um novo crescimento da vegetação, absorver o CO_2 emitido para a atmosfera durante a queima. Entretanto, essa reação representa de forma extremamente simplificada um processo complexo, que é o processo da combustão. Durante o processo de queima, além do CO_2 e do vapor de água, uma quantidade significativa de CO é produzida devido à combustão incompleta. São também emitidos diversos tipos de gases e de partículas. O processo de combustão pode ser dividido em duas fases: a fase “flaming” e a fase “smoldering”, que diferem tanto na aparência como na temperatura atingida em cada uma das fases e, por consequência, nas reações químicas que as caracterizam (Ward e Hardy, 1991). Segundo Ward e colaboradores, a quantidade relativa de biomassa consumida em cada uma das fases através da combustão varia de acordo com a eficiência de combustão (Ward et al., 1991), definida como a massa de carbono liberada na forma de CO_2 dividida pela massa total de carbono liberada. Em geral, a massa de carbono liberada na forma de CO , adicionada à massa de carbono liberada na forma de CO_2 , representa mais de 95% da massa total de carbono liberada. A fase “flaming” é caracterizada pela presença efetiva de chamas, onde as temperaturas são superiores a 850°C . A fase “flaming” domina o início da queimada, consumindo a matéria orgânica fina e de fácil combustão, além do material combustível depositado sobre a superfície do solo. As altas temperaturas envolvidas nessa primeira fase da queimada seca parcialmente o combustível restante, removendo parte da umidade e dos compostos voláteis (Lobert e Warnatz, 1993). O calor liberado pelas chamas faz com que a temperatura alcance valores de até 2.200°C . Nessa fase ocorre a decomposição de compostos de alto peso molecular em compostos mais leves.

Após a fase “flaming” inicia-se a fase “smoldering”, caracterizada por temperaturas mais baixas (Lobert e Warnatz, 1993). Nessa fase verifica-se uma grande emissão de CO, uma vez que a eficiência de combustão decresce a valores entre 0,75 a 0,85 (Ward et al., 1992). A fase “smoldering” pode perdurar por longos períodos de tempo e, por vezes, em áreas de florestas, permanece ativa por vários dias. Nesta fase verificam-se concentrações de oxigênio bastante baixas, muitas vezes menores que 5%. É na fase “smoldering” que são emitidas grandes quantidades de material particulado, de metano (CH₄), e de compostos orgânicos parcialmente oxidados (Andreae, 1991; Kaufman et al., 1990; Lobert e Warnatz, 1993; Ward et al. 1992).

O fogo afeta a vegetação de muitas maneiras, tendo fortes implicações nos processos de regeneração da cobertura vegetal. O fogo na vegetação atua como uma perturbação do funcionamento do ecossistema. Entretanto, o fogo pode integrar-se aos processos bioquímicos inerentes a certos ecossistemas, constituindo-se em um dos mecanismos de desenvolvimento da vegetação. Isto é verificado para as vegetações de savanas e de cerrados que, dispendo de estratégias de sobrevivência e de regeneração, estão adaptadas para resistir ao fogo (Menaut, 1993). As árvores e os arbustos existentes no cerrado possuem uma casca capaz de resistir aos incêndios. A porção das gramíneas localizada sobre o solo é completamente destruída. Entretanto, logo após o incêndio inicia-se a rebrota, pois sob o solo as plantas se mantêm vivas. O fogo faz parte do ciclo de desenvolvimento de muitas espécies características do cerrado (Coutinho, 1990). Entretanto, embora os ecossistemas de cerrados e de savanas sejam capazes de se regenerar rapidamente após uma queimada, os efeitos a longo prazo devido uma elevada frequência de incêndios (queimadas anuais ou bianuais) são danosos ao ecossistema do cerrado.

A interação entre o fogo e as florestas tropicais mostra um quadro diverso daquele encontrado para as savanas e os cerrados. As florestas tropicais criam um microclima próprio, com alta umidade relativa do ar ao longo de todo o ano, que elimina praticamente a ocorrência natural do fogo. Assim, diferentemente dos cerrados e das savanas, as florestas tropicais não possuem o mesmo grau de adaptação ao fogo. As queimadas de regiões de floresta na Amazônia são precedidas pelo corte da madeira que, após a sua secagem ao sol durante meses, é então incendiada. Assim, o efeito do fogo sobre as florestas tropicais torna-se particularmente importante (Uhl e Kauffman, 1990). O intenso desmatamento, usando-se o fogo como ferramenta de limpeza da terra, tem seu impacto ecológico não somente sobre a área diretamente afetada pela queimada, mas também sobre as regiões adjacentes (Skole e Tucker, 1993). Esse impacto ecológico se apresenta na forma de uma diminuição da biodiversidade provocada pela destruição ou pela fragmentação do habitat de diferentes espécies. A diminuição da biodiversidade é também provocada pela facilitação do acesso à floresta, pela penetração mais profunda do vento no interior da mata, pela penetração na floresta de espécies animais estranhas à fauna natural original e pelas mudanças nos processos de absorção da água e de drenagem do solo. O impacto

sobre as regiões adjacentes ao desmatamento deve-se também ao surgimento de fortes diferenças entre os microclimas característicos das regiões de floresta e das regiões que sofreram fortes alterações em sua cobertura vegetal (Skole e Tucker, 1993).

1.5) As emissões para a atmosfera devido à queima de biomassa e seus efeitos.

A queima de biomassa é um fenômeno complexo onde, além da emissão majoritária de gases como o CO_2 , o CO e o vapor de água, são também emitidos diversos outros compostos. Esses compostos podem ser emitidos tanto na fase gasosa como na fase particulada. A tabela 1.2 (adaptada de Andreae, 1991) apresenta estimativas de emissões de alguns desses gases devido às queimadas, bem como a estimativa de emissão para a atmosfera de material particulado. Percebe-se a existência de uma acentuada variabilidade das estimativas das emissões sendo, em geral, o limite superior da estimativa cerca de 100% maior que o limite inferior. Nota-se também acentuadas diferenças entre os resultados provenientes de trabalhos de campo e os resultados devidos aos experimentos em laboratório. Isto é particularmente verdadeiro para o óxido nítrico, cujas medidas em laboratório são significativamente menores que os resultados devido aos estudos de campo. Constata-se a existência de emissões consideráveis de metano, "Non-Methane Hydrocarbons" (NMHC) e matéria particulada durante o processo de queima de biomassa. Dois terços da massa de particulado são emitido como carbono orgânico na sua fase particulada, sendo este o constituinte majoritário do particulado emitido durante as queimadas. Cerca de 20% da massa de material particulado emitido é composta por carbono elementar. Assim, a fração mineral do material particulado emitido representa, aproximadamente, 10% da massa total do particulado emitido para a atmosfera durante as queimadas.

Além da grande variedade de emissões atmosféricas diretas, os gases emitidos reagem entre si na atmosfera produzindo compostos secundários. Na região tropical a temperatura elevada, a alta umidade atmosférica e a alta concentração de partículas em suspensão fazem com que diversas reações químicas ocorram mais rapidamente do que em regiões temperadas.

TABELA 1.2 - Emissões de gases e de partículas em queimadas. Valores em gramas por quilograma de CO₂ emitido. Tabela adaptada de Andreae, 1991.

Espécies	Estudos de Campo	Medidas em Laboratório	Valor provável
CO	65-140	59-105	100
Metano	6,2-16	11-16	11
NMHC	6,6-11	3,4-6,8	7
Óxido Nitroso	0,18-2,2	0,01-0,05	0,1
NO _x	2-8	0,7-1,6	2,1
Amônia	0,9-1,9	0,08-2,5	1,3
Compostos orgânicos de Nitrogênio	-	0,24-0,93	0,6
SO ₂ + Sulfato	0,1-0,34	-	0,3
COS	0,005-0,016	-	0,01
Cloreto de Metila	0,023-0,033	0,02-0,3	0,05
O ₃ (*)	4,8-40(*)	-	30(*)
Matéria Particulada Total	12-82	-	30
Carbono Orgânico Particulado	7,9-54	-	20
Carbono Elementar	2,2-16	-	5,4
Potássio Particulado	0,24-0,58	-	0,4

(*) Ozônio produzido fotoquimicamente nas plumas de queimadas. Resultados em moles emitidos por 1.000 moles de CO₂.

Os gases emitidos em queimadas contêm essencialmente os mesmos constituintes que formam o "smog" fotoquímico urbano: CO, NO_x e hidrocarbonetos. Essa mistura, quando exposta à luz produz ozônio, que possui propriedades fitotóxicas (Kirchhoff et al., 1992). O radical hidroxila (OH[•]) também é produzido secundariamente em grandes quantidades (Artaxo et al., 1992b). A queima de biomassa emite para a atmosfera gases com alto potencial de absorção para as radiações de longo comprimento de onda, como é o caso do CO₂, do metano, do vapor de água, do O₃ e dos óxidos de nitrogênio. Esses gases absorvem a radiação na faixa térmica, proveniente da superfície da terra, contribuindo para o aumento do efeito estufa (Siegenthaler e Sanhueza, 1991). Diversos desses gases têm um tempo de residência na atmosfera longo, podendo ser transportados a milhares de quilômetros, fazendo parte da circulação atmosférica global do planeta. Esse é o caso do CO₂, cujo tempo de permanência na atmosfera é de aproximadamente 105 anos. A partir dos anos 70, o aumento verificado na concentração atmosférica de CO₂ não pode mais ser explicado somente pelo aumento do consumo de combustíveis fósseis. Isto é mostrado na figura 1.2, adaptada de Lashoff (Lashoff e Tirpak, 1989; Lashoff, 1991). O desmatamento nas regiões tropicais é apontado como uma das causas para esse incremento adicional das concentrações de CO₂ (Houghton, 1991). De acordo com Lobert e colaboradores (Lobert et al., 1991), a contribuição dos processos de queima de biomassa é significativa no balanço total das emissões de HCN (cianeto de hidrogênio), CH₃CN (acetonitrila), NO_x (cuja emissão em queimadas representa cerca de 12% das emissões totais), CO (contribuindo com valores entre 22% e 32% das emissões totais para a atmosfera) e CH₃Cl

(cloreto de metila), cuja emissão devido às queimadas está avaliada em 42% do total lançado na atmosfera. A emissão desses gases afeta o balanço de radiação da atmosfera. O "Global Warming Potential" (GWP) fornece uma medida quantitativa da potencialidade em relação ao aquecimento global da atmosfera, devido às emissões de gases com propriedades radiativas capazes de atuar no sentido de incrementar o efeito estufa (Siegenthaler e Sanhueza, 1991; Lashof e Ahuja, 1990). Lashof (Lashof, 1991) estimou que as queimadas contribuem com valores que vão de 3 a 25% do GWP devido às emissões totais de gases que contribuem para o efeito estufa, sendo o valor provável para esta contribuição em torno de 13%. O maior impacto das queimadas sobre o GWP deve-se aos efeitos indiretos das emissões de CO, seguido pelos efeitos das emissões de NO_x e metano (Lashof, 1991).

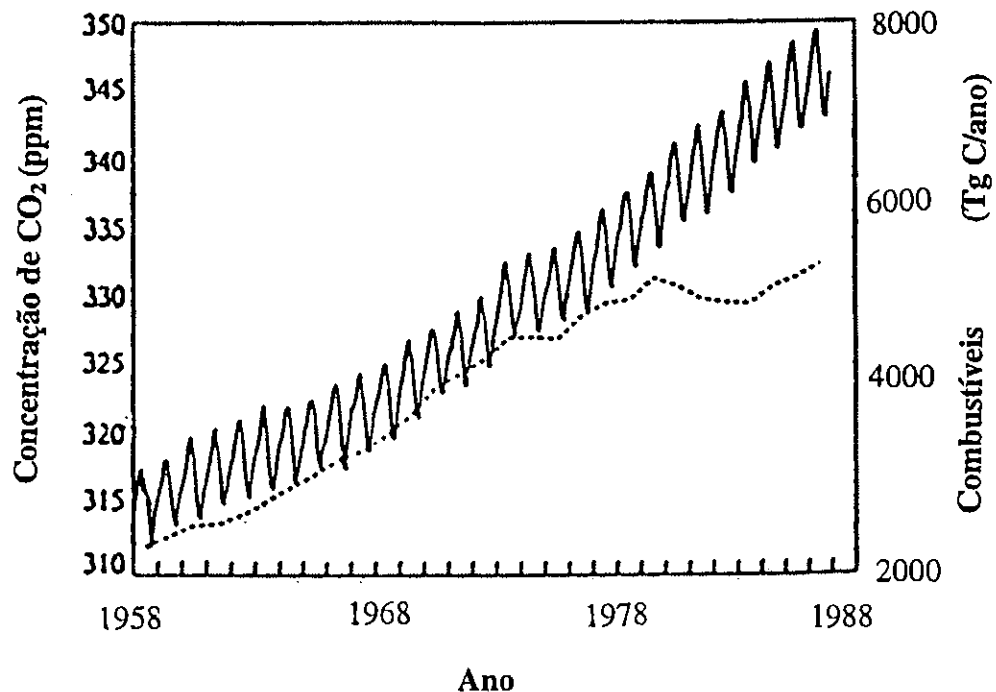


FIGURA 1.2 Comparação entre a evolução da concentração de CO₂ na atmosfera (linha contínua), adaptada de Lashoff e Tirpak, 1989, e as emissões de carbono devido ao consumo de combustíveis fósseis (linha pontilhada), adaptada de Lashoff, 1991.

A produção de ozônio é resultante da oxidação do CO ou dos hidrocarbonetos na presença de luz e de concentrações de NO_x ao menos da ordem de 30 µg/Tonelada (Jaffe, 1992). As etapas dos processos de produção de O₃ na atmosfera encontram-se descritas na literatura (Finlayson-Pitts et Pitts, 1986; Harrison et al., 1991). Como consequência da queima de biomassa verificam-se altas concentrações de ozônio em regiões tropicais. São reportadas concentrações ao nível do solo de 40 µl/m³ de O₃ nas proximidades de Brazzaville, no Congo (Cros et al., 1988) e entre 30 e 80 µl/m³ em Cuiabá, no Brasil (Kirchhoff, 1991). Para altitudes

mais elevadas, entre 1 e 3 quilômetros, as concentrações são ainda maiores: entre 80 e 100 $\mu\text{l}/\text{m}^3$ em Brazzaville (Cros et al., 1988); 70 $\mu\text{l}/\text{m}^3$ em Cuiabá (Kirchhoff, 1991) e entre 60 e 70 $\mu\text{l}/\text{m}^3$ sobre a região Amazônica (Setzer et al., 1991). A figura 1.3 apresenta as concentrações de ozônio e monóxido de carbono de medidas por Kirchhoff e colaboradores (Kirchhoff, 1992) nos anos de 1988, 1989 e 1990 em Cuiabá. Nota-se uma grande sazonalidade nas concentrações de O_3 , que durante os meses de agosto, setembro e outubro, época de grande incidência de queimadas na Amazônia, passam de concentrações típicas de 10 $\mu\text{l}/\text{m}^3$ para concentrações da ordem de 35 $\mu\text{l}/\text{m}^3$. Esse padrão de concentração é seguido pela concentração de CO, emitido durante as queimadas. Enquanto na estratosfera o ozônio protege a vida por absorver ultravioleta. Já o ozônio produzido pelas reações fotoquímicas entre os gases emitidos durante a queima de biomassa concentra-se na troposfera e possui uma elevada toxicidade para a biota (Kirchhoff et al., 1992). Algumas estimativas apontam que, em uma base anual, as queimadas produzem globalmente cerca de 38% do ozônio e 32% do CO na troposfera (Levine, 1991). As emissões de queimadas também afetam a camada de ozônio estratosférico. Diversos gases traços emitidos nas queimadas estão envolvidos ativamente nas complexas reações químicas que contribuem para o declínio das concentrações de ozônio estratosférico. Cerca de 20% do cloro de metila provém de queimadas e esse composto é responsável pela segunda maior fonte do cloro livre envolvido na diminuição da camada de ozônio estratosférico (Andreae, 1991). O N_2O , também emitido nas queimadas, é uma grande fonte de nitrogênio reativo na estratosfera. O fato de uma grande parte das queimadas ocorrer nas proximidades da Zona de Convergência Intertropical (ZCIT) acentua a importância dessas emissões, uma vez que, devido aos fortes movimentos convectivos verticais presentes nessa região, até mesmo gases com curto tempo de residência na atmosfera podem vir a atingir a estratosfera.

As queimadas são uma grande fonte de material particulado para a atmosfera global e o Brasil contribui significativamente para as emissões globais devido à queima de florestas tropicais (Setzer e Pereira, 1991). Em termos de matéria particulada em suspensão (aerossóis), as emissões mundiais devido à queima de biomassa estão ao redor de 104 Tg por ano, sendo que cerca de 49 Tg/ano são emitidos na fração fina do aerossol (diâmetro aerodinâmico menor de 2 μm) (Levine, 1990a). Esse aerossol emitido preferencialmente na fração fina tem um tempo de residência na atmosfera suficientemente longo para participar da circulação atmosférica global. Em termos de carbono orgânico, as queimadas em todo o planeta são responsáveis por um terço das emissões mundiais. As discrepâncias entre os fatores de emissão de particulados em queimadas são maiores do que para as emissões de compostos gasosos. Em parte isto se dá pela grande diferença das emissões de aerossóis nas fases “flaming” e “smoldering” do fogo, e pela faixa de tamanho das partículas coletadas nos diferentes experimentos de campo. Seiler e Crutzen (Seiler e Crutzen, 1980) sugerem um fator de emissão para queimadas de florestas e savanas entre 200 a 450 Tg/ano para a matéria particulada total, mais elevado que o resultado

apresentado na tabela 1.2, compatível com uma emissão global da ordem de 104 Tg/ano (Andreae, 1991).

Concentrações de CO e O₃ na Amazônia

Monitoramento contínuo em Cuiabá (*)

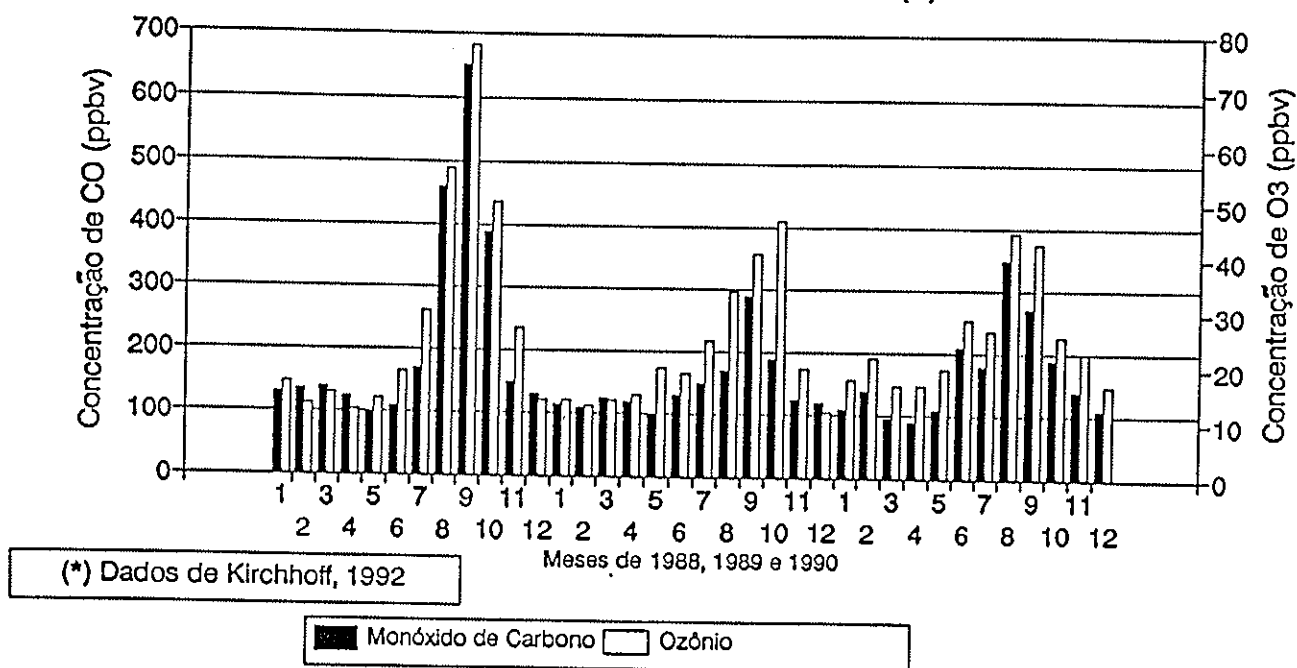


FIGURA 1.3 Concentrações de Monóxido de Carbono e de Ozônio na estação de monitoramento de Cuiabá, operada pelo INPE. Observa-se um aumento significativo das concentrações de CO e de O₃ entre os meses de agosto e novembro (figura adaptada de Kirchhoff, 1992).

A análise elementar da composição do aerossol emitido na queima de cerrados mostrou que as partículas emitidas eram enriquecidas em Si, Ca, Cl, K e outros elementos (Yamasoe, 1994). Leslie (Leslie, 1981) sugere que o enriquecimento em Fe da fração mais grossa do aerossol deve-se a uma contribuição terrígena. Os resultados disponíveis para as emissões de aerossóis de queimadas em florestas tropicais referem-se a trabalhos feitos exclusivamente na região Amazônica (Artaxo et al., 1982; Artaxo et al., 1993a; Artaxo et al., 1993b). Demonstrou-se que elementos como S, K, Cl e P são emitidos preferencialmente na fração fina do aerossol, mas que uma parcela significativa desses elementos é emitida também na fração grossa, especialmente para o caso do P. Elementos como Ca, Si, Fe e Ti são emitidos principalmente na fração grossa. Os aerossóis emitidos para a atmosfera pelas queimadas constituem uma complexa mistura química de compostos orgânicos e inorgânicos, presentes simultaneamente nas fases sólida, líquida e gasosa (Woods et al., 1991). Dentro dessa complexa mistura destacam-se alguns

processos de emissão de partículas provenientes de queimadas. Na fração fina são emitidos compostos orgânicos diretamente pela queima, bem como indiretamente, através da conversão dos gases emitidos em partículas, em processos de condensação e de coagulação (Graedel e Crutzen, 1993). A fração grossa pode ser produzida majoritariamente pela emissão de cinzas e de material orgânico semi-queimado. A forte convecção atmosférica, provocada pelo fogo, contribui para a dispersão dessas partículas.

Na combustão de biomassa uma componente majoritária das emissões é o chamado "black carbon" (BC), ou negro de fumo. O BC possui alta seção de choque de absorção de luz na região do visível. Segundo Andreae (Andreae, 1991) a queima de biomassa é responsável por 86% das emissões globais de "black carbon". É comum a designação errônea do "black carbon" como carbono elementar ou carbono gráfico. Essas duas formas de carbono citadas correspondem a somente uma fração do "black carbon", não descrevendo toda a sua complexidade química (Cachier, 1993). A definição de certas partículas como componentes do "black carbon" relaciona-se com as suas propriedades ópticas e com o seu alto grau de polimerização. Robock (Robock, 1988) demonstrou que as temperaturas superficiais em grandes regiões dos Estados Unidos foram reduzidas de 1,5 a 4^oC durante o dia, em decorrência das grandes queimadas no Canadá ocorridas em julho de 1982. Parte da energia solar é impedida de alcançar a superfície terrestre, sendo absorvida pelo "black carbon" presente na atmosfera, causando o aquecimento da troposfera. Em contrapartida as queimadas emitem grandes quantidades de material particulado com alta seção de choque de espalhamento da luz solar. Este é o caso das partículas de sulfato, que espalham a radiação solar de volta ao espaço, atuando de forma a resfriar a atmosfera (Ackerman e Toon, 1981, Holben et al., 1991). As características radiativas dos aerossóis são, entretanto, mais complexas, dependendo do tamanho e da morfologia das partículas, da sua composição e do grau de mistura de partículas com alta seção de choque de espalhamento e de partículas com alta seção de choque de absorção da radiação solar (Martins et al., 1995). A mistura dessas partículas pode ser interna ou externa. A mistura externa se dá quando partículas com diferentes propriedades ópticas coexistem na mesma parcela de ar, enquanto que a mistura interna é caracterizada por um aglomerado de partículas com diferentes propriedades ópticas. O tipo de mistura é fundamental na determinação final das interações entre o particulado e a radiação solar (Lenoble, 1991; Martins et al., 1995).

Além dos efeitos diretos da interação das partículas de aerossol com a atmosfera existem também os efeitos indiretos do aerossol no balanço radiativo da atmosfera. Os efeitos indiretos devem-se à atuação das partículas solúveis de aerossol como núcleos de condensação de nuvens (NCN) (Crutzen e Andreae, 1990; Cachier e Ducret, 1991; Ducret e Cachier, 1992, Hallet et al., 1989, Radke et al. 1991). Segundo Rogers e colaboradores (Rogers et al., 1991) mais de 80% das partículas emitidas em queimadas podem atuar como núcleos de condensação de nuvens,

alterando o mecanismo formador das nuvens, bem como o número e a distribuição de tamanho das gotas no seu interior (Wigley, 1989). Van-Dinh e colaboradores verificaram que o número de NCN gerados pela queima de biomassa nas savanas africanas é da mesma ordem de grandeza que aqueles gerados pelas outras fontes de aerossol presentes na região (Van-Dinh et al., 1994). Mudanças no padrão de formação de nuvens podem causar alterações nos ciclos hidrológicos e no padrão de precipitação das regiões tropicais (Andreae, 1991, Goldammer e Crutzen, 1993), interferindo também com o albedo terrestre (Twomey, 1977), mudando a reflexividade média da cobertura de nuvens do planeta. De acordo com Wigley (Wigley, 1989) o aumento na concentração de NCN é inversamente proporcional ao fluxo de radiação que atinge a superfície terrestre. Assim, as altas taxas de emissão de aerossóis em regiões tropicais, onde 75% da precipitação retorna à atmosfera na forma de vapor de água (Salati, 1985), pode levar a mudanças em todo o padrão meteorológico dessas regiões, visto a intensa cooperação dos aerossóis com o ciclo hidrológico.

1.6) As emissões naturais de aerossóis pela vegetação.

Em uma floresta tropical a vegetação tem um papel fundamental no controle e na composição do aerossol atmosférico. A floresta tropical é tida como a principal fonte de partículas orgânicas para a atmosfera (Cachier et al., 1985; Crozat et al., 1978). Até o momento somente alguns estudos foram realizados no sentido de compreender os processos de emissão biogênica natural de aerossóis pelas florestas tropicais (Lawson and Winchester, 1979; Orsini et al., 1982, Artaxo e Orsini, 1986, Artaxo e Orsini 1987, Artaxo e Maenhaut, 1990, Artaxo et al., 1988, Artaxo et al., 1990a, Artaxo et al., 1992b, Artaxo et al., 1993b; Artaxo e Hansson, 1995). A emissão biogênica de aerossóis consiste em muitos tipos diferentes de partículas e uma fração significativa provém do processo de conversão de gases para partículas, principalmente de gases orgânicos e de gases de enxofre. Existem alguns estudos sobre a emissão contínua de aerossóis pelas plantas. Crozat (Crozat, 1979) defende que a maior fonte de partículas orgânicas para a atmosfera é proveniente da ação das florestas (Simoneit et al., 1990; Cachier et al., 1985), enquanto que Fish (Fish, 1972) sugere que a névoa observada em regiões florestais pode ser devido à partículas submicrométricas, formadas pela desagregação do aerossol biogênico emitido pelas plantas pela ação de descargas elétricas. A abrasão das folhas pela ação dos ventos pode também gerar partículas ricas em metais pesados (Beauford et al., 1977). Os processos de transpiração das plantas podem levar à migração de Ca^+ , SO_4^{2+} , Cl^- , K^+ , Mg^{2+} e Na^+ para a atmosfera (Ferry e Ward, 1959). Elementos como K, P, S, Zn e Rb estão presentes nos fluidos

das plantas superiores, sendo transportados das plantas para a atmosfera durante os processos de transpiração e de gutação (Nemeruyk, 1970).

A vegetação é uma fonte significativa de gases como COS, DMS (dimetil sulfeto), DMDS ("dimetil disulfeto), SO₂, H₂S, CS₂, MeSH (metil mercaptano) e outros gases de enxofre. A emissão de DMS pelas plantas foi observada por Lovelock (Lovelock, 1974). Geralmente a taxa de emissão dos gases de enxofre pelas plantas aumenta com a temperatura (Fall et al., 1988), entretanto acredita-se que a vegetação possa ser o maior absorvedor do COS retirado da atmosfera (Brown e Bell, 1986). A maior parte dos gases de enxofre é rapidamente oxidada para sulfato, atuando como núcleos de condensação de nuvens, contribuindo também para a acidificação das deposições úmidas sobre a floresta.

1.7) A queima de biomassa e os seus efeitos nos ciclos de nutrientes.

As queimadas interferem com os ciclos de nutrientes do ecossistema florestal amazônico de diferentes maneiras. As queimadas podem provocar danos ao solo (Coutinho, 1990), pois a perda da cobertura vegetal, mesmo que temporária, pode alterar as características físico-químicas do solo (Goldammer e Crutzen, 1993). A perda e a redistribuição dos nutrientes afeta a produtividade do solo a longo prazo, embora, logo após a queimada, verifique-se a sua fertilização pelas cinzas, que aumentam a disponibilidade de nutrientes a curto prazo. Entretanto, a exposição do solo nu às intempéries pode remover rapidamente a camada mineral depositada pela queimada. Por vezes, esse processo faz com que a perda de nutrientes seja maior que a deposição devido à combustão (Menaut et al., 1993). Os estoques de nitrogênio e de enxofre disponíveis para o ecossistema são bastante afetados pela queimada por serem facilmente volatilizados (Kauffman et al., 1994). O mesmo ocorre com o estoque de carbono, emitido como CO e CO₂ durante a combustão.

O enxofre é emitido principalmente na forma de SO₂. Estudos sobre o ciclo de enxofre em regiões de floresta tropical úmida da África (Bingemer et al., 1992) constataram uma grande influência das queimadas no ciclo natural desse elemento. Os autores determinaram que são formados naturalmente entre 2 e 26 µg/Tonelada por dia de sulfato em regiões de floresta do Congo. Entretanto, durante o experimento verificaram-se altas concentrações de aerossóis de enxofre, da ordem de 156 µg/Tonelada na fração fina e 92 µg/Tonelada na fração grossa do aerossol. Segundo os autores, a outra fonte provável de enxofre, que justificaria as concentrações medidas na região, é a queima de biomassa. O ciclo de enxofre na região Amazônica foi

estudado durante a época de chuvas (Andreae e Andreae, 1988) e durante a estação seca (Andreae et al., 1990). Verificou-se que a concentração de sulfatos foi maior na estação seca; 60% do sulfato medido foi atribuído às queimadas, 25% aos aerossóis de origem marinha e apenas 15% do sulfato presente na atmosfera durante a estação seca foi atribuído à emissão natural da floresta. Comparando esses resultados com os resultados obtidos durante a estação seca na África (Bingemer et al., 1992) observa-se que o fluxo de emissão de H_2S é maior para a Amazônia, tanto na estação seca como na estação chuvosa.

Nas queimadas o nitrogênio é emitido principalmente como NO e NO_2 . Entretanto, constata-se a emissão de nitrogênio na sua forma molecular (N_2), que passa a estar indisponível para a vegetação, incapaz da absorção direta do nitrogênio presente na atmosfera. A emissão de N_2 representa uma perda importante para o ecossistema como um todo, podendo afetar o ciclo biogeoquímico do nitrogênio (Levine, 1990; Lobert et al., 1990; Lobert e Warnatz, 1993). Segundo Lobert e colaboradores, experiências de laboratório apontam perdas entre 5 e 20% na taxa global da fixação do nitrogênio em ecossistemas devido à ação do fogo (Lobert et al., 1991). Já Crutzen e Andreae (Crutzen e Andreae, 1990) sugerem que até 50% do nitrogênio da biomassa é perdido no processo de combustão.

A emissão de ácidos orgânicos para a atmosfera (ácido acético e ácido fórmico) durante a queima de biomassa (Talbot et al., 1988), juntamente com a produção de ácido nítrico e ácido sulfúrico a partir dos compostos de nitrogênio e de enxofre (Hales, 1995) emitidos nas queimadas são responsáveis pela acidificação das precipitações nas regiões tropicais (Andreae, 1991; Sanhueza et al., 1991; Crutzen e Carmichael, 1993). Os compostos ácidos podem atingir a vegetação diretamente, através da precipitação de substâncias ácidas pela água da chuva, neblina ou pela deposição seca, diretamente sobre a cobertura vegetal e indiretamente, através da gradual acidificação do solo. Embora o problema de acidificação não seja tão grave nos trópicos como nas regiões industrializadas (Crutzen e Andreae, 1990), pode haver um dano cumulativo lento para as florestas tropicais. Isto é especialmente verdadeiro no que concerne ao dano devido à precipitação ácida sobre as folhas (McDowll, 1988), que na região tropical possuem uma vida média mais longa, podendo acumular os danos devido à exposição prolongada a um ambiente acidificado. Os elementos traços majoritários que são emitidos em queimadas de savana são Cl , S , K , Cu e Zn (Yamasoe, 1994; Gaudichet et al., 1994). Esses elementos são emitidos junto com a fração fina do aerossol na queima de florestas tropicais. Assim, o transporte a longa distância de gases e de particulado fino emitido nas queimadas pode alterar o balanço de nutrientes em uma região continental como a Amazônia.

1.8) A questão do mercúrio atmosférico na Amazônia.

O aerossol atmosférico presente na região Amazônica é constituído basicamente pelo aerossol natural (biogênico, ressuspensão do solo e marinho) e de queimadas. A influência de outras emissões antropogênicas relacionadas com as atividades urbanas e industriais é pequena devido à baixa densidade demográfica da região. Entretanto, existem outras fontes de gases e partículas para a atmosfera, associadas às diferentes atividades econômicas da Amazônia. Estas fontes, embora minoritárias quando comparadas às fontes naturais e de queimadas, podem ser significativas em uma escala local ou regional. Dentre estas fontes minoritárias de gases e de partículas para a atmosfera destaca-se a emissão de mercúrio durante a mineração do ouro. Até pouco tempo esta fonte era considerada pouco importante para o ciclo global do mercúrio (Andren e Nriago, 1979) no meio ambiente; entretanto, esta posição tem sido revista recentemente. Embora o Brasil não possua minas de cinabre (HgS) já há algum tempo que o mercúrio vem sendo utilizado na mineração de ouro no Brasil. Estima-se que as importações oficiais de Hg pelo Brasil entre janeiro de 1986 e junho de 1989 (848 toneladas), representem somente 50% do total do Hg consumido no país durante o mesmo período (Laborão, 1989). Aparentemente, nos dias atuais, uma grande parte do mercúrio utilizado na mineração de ouro penetra de forma irregular no Brasil, através das fronteiras com o Paraguai, Bolívia e Venezuela (Silva, 1989). Além disso, a mineração de ouro no Brasil está longe de contar com um controle governamental mais efetivo, tornando difícil estimar a produção total de ouro no país, bem como a quantidade de mercúrio empregada nessa atividade (Hacon, 1996).

O mercúrio é usado tanto na mineração mecanizada como na manual (Pfeiffer e Lacerda, 1988). Entretanto, a quantidade de mercúrio na mineração do ouro depende da tecnologia empregada. O Hg é utilizado para separar o Au através da decantação do amálgama Hg-Au, facilmente formado pela adição de Hg ao sedimento enriquecido em Au pelo processo de mineração. O Hg pode ser liberado para o meio ambiente ainda durante o processo de amalgamação do ouro (Malm et al., 1990). Entretanto, uma parte significativa do mercúrio é perdida para a atmosfera no processo de recuperação do ouro presente no amálgama Au-Hg. Parte dessa perda se dá durante a queima do amálgama na própria região de garimpo, enquanto que a outra parte ocorre durante a purificação do ouro no ato da sua comercialização, nas chamadas "casas de queima de ouro". Essas casas de comércio localizam-se em centros urbanos, emitindo grandes quantidades de vapor de mercúrio diretamente para a atmosfera (Cleary, 1990). Baseado em trabalhos de campo, Pfeiffer e Lacerda (Pfeiffer e Lacerda, 1988) estimaram que em média são perdidos para o ambiente 1,3 kg de mercúrio para cada kg de ouro produzido no Brasil. Mais de 55% desse mercúrio é liberado para a atmosfera como mercúrio elementar na forma de vapor (Pfeiffer e Lacerda, 1988).

O mercúrio é um elemento traço natural no meio ambiente, sendo encontrado tanto na sua forma orgânica como na forma inorgânica. Ele é emitido para o ambiente em diferentes compostos químicos por processos naturais e pelas atividades humanas. Esses compostos não possuem uma função metabólica estabelecida (OECD, 1974), porém, a sua presença em células de organismos vivos representa uma contaminação devido tanto às fontes naturais como às fontes antropogênicas (GESAMP, 1986). Em geral os valores de fundo para a concentração de Hg no ambiente são baixos e a maior parcela do Hg presente no ambiente é de origem natural. Entretanto, em termos locais as fontes antropogênicas podem ser muito superiores às emissões naturais (GESAMP, 1986; Lacerda e Salomons, 1991). No meio ambiente o Hg é facilmente transportado pelos ventos, chuvas e rios. Na atmosfera o Hg ocorre tanto na forma gasosa como na forma particulada, e em várias formas químicas (GESAMP, 1986). Sua concentração na atmosfera varia fortemente com as condições meteorológicas, especialmente quando o Hg está associado a partículas de aerossol. Na Amazônia já foram observadas altas concentrações de Hg na atmosfera nas proximidades das casas de queima (Malm et al., 1990), e os níveis de Hg atmosférico encontrados na região de mineração na Amazônia representam um risco potencial à saúde das populações locais (Hacon, 1991; Hacon, 1996).

As elevadas emissões de partículas de aerossol para a atmosfera devido às queimadas na Amazônia possuem dois efeitos potenciais sobre a concentração e a dispersão do Hg atmosférico na região: a volatilização do Hg contido como elemento traço natural da biomassa para a atmosfera, e a adsorção e transporte do Hg pelas partículas emitidas em queimadas. A questão das emissões de Hg devido às queimadas de florestas é polêmica (Veiga et al., 1994; Lacerda, 1995; Roulet et al., 1995) e depende da concentração de Hg nos diferentes sistemas florestais, bem como de estimativas da quantidade de biomassa queimada em cada um deles. A adsorção do Hg na superfície das partículas de aerossol na atmosfera pode alterar o tempo de residência do mercúrio na atmosfera, servindo também como um vetor de transporte do Hg para outras localidades.

1.9) A rede de monitoramento de aerossóis atmosféricos operada pelo GEPA na Amazônia.

O Grupo de Estudos de Poluição do Ar (GEPA) do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (IFUSP) realiza medidas atmosféricas na Amazônia desde 1980 (Orsini et al., 1982; Artaxo et al., 1982; Artaxo et al., 1987; Artaxo et al., 1990b), objetivando estudar as propriedades físico-químicas do aerossol emitido na bacia Amazônica, tanto devido às

queimadas como aos processos biogênicos naturais. Em 1992 foram instaladas três estações de monitoramento atmosférico na Amazônia. Duas delas, localizadas nas regiões de Alta Floresta (Estado do Mato Grosso) e de Serra do Navio (Estado do Amapá), estão em regiões dominadas pela floresta tropical úmida. A terceira estação localiza-se na cidade de Cuiabá (Estado do Mato Grosso do Sul), uma região onde a vegetação de cerrado predomina. Essas estações vêm operando continuamente desde sua instalação, coletando amostras do aerossol atmosférico característicos das estações úmida e seca (estação de queimadas) na Amazônia. As amostras coletadas são posteriormente analisadas usando uma vasta gama de técnicas analíticas. As concentrações de "background" são de cerca de $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ na estação de chuvas.

A figura 1.4 apresenta a série temporal das concentrações de material particulado fino (MPF) e de material particulado grosso (MPG) observada na estação de monitoramento de aerossóis instalada em Alta Floresta. Concentrações de mais de $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$ são observadas para os meses de queimadas (julho, agosto e setembro).

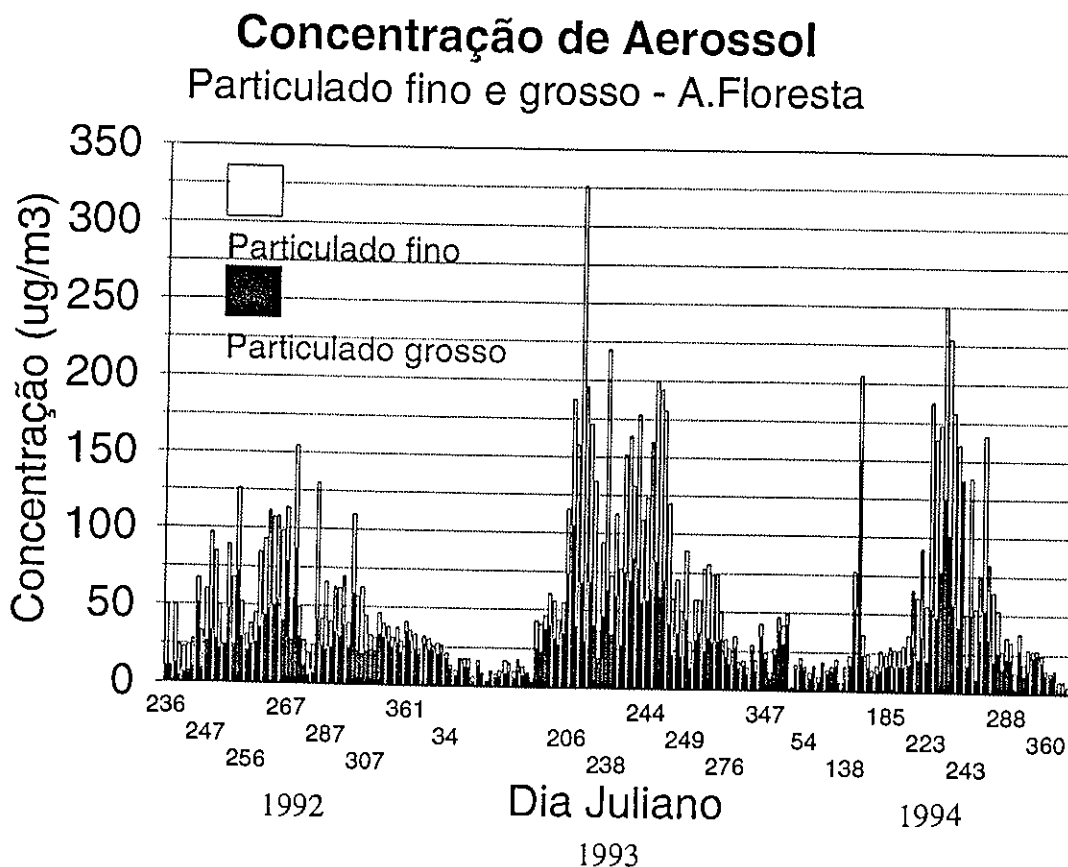


FIGURA 1.4 Concentração de massa para o particulado atmosférico de Alta Floresta, medida para os anos de 1992, 1993 e 1994.

Além da rede de monitoramento de aerossóis atmosféricos do GEPA, está em operação desde 1992 uma segunda rede monitoramento, operada pelo INPE (Instituto Nacional de

Pesquisas Espaciais) e pela NASA (“National Aeronautics and Space Administration”) (Holben et al., 1995). Esta segunda rede está equipada com fotômetros solares capazes de monitorar diversas propriedades ópticas da atmosfera. A figura 1.5 mostra a localização das três estações de amostragem e de monitoramento de aerossóis atmosféricos do GEPA, bem como a posição onde estão instaladas as estações de monitoramento das propriedades ópticas da atmosfera. As estações de monitoramento de ambas as redes estão em regiões sob forte influência da queima de biomassa durante o final da estação seca na Amazônia. A figura 1.6 mostra um exemplo dos resultados obtidos por esta segunda rede de monitoramento para as medidas da espessura óptica do aerossol (“Aerosol Optical Thickness”, AOT) (Horvath, 1993) no comprimento de radiação de 339 nm. O AOT relaciona-se com a absorção e o espalhamento de luz, em uma dada faixa de comprimentos de onda da radiação solar, ao longo de toda a coluna de ar existente sobre a superfície, uma vez que a medida é realizada observando-se o espectro solar que atinge a superfície terrestre. Os resultados de AOT disponíveis relacionam-se, portanto, com a presença de material particulado na atmosfera, distribuído ao longo de toda a coluna de ar existente sobre o “Sun Photometer” (SP). É possível observar o efeito das emissões de queimadas na Amazônia a partir de agosto, havendo um acréscimo de uma ordem de grandeza no AOT para o apogeu da estação de queimadas, mostrando uma estreita correlação entre as emissões de queimadas verificadas pela rede de monitoramento de aerossóis e as alterações das propriedades ópticas da atmosfera no mesmo período.

I.10) Objetivos deste trabalho.

Esse trabalho se concentrará no estudo das emissões de aerossóis na Amazônia, empregando técnicas analíticas complementares na caracterização das amostras coletadas em Alta Floresta e em Serra do Navio pela rede de monitoramento operada pelo GEPA. Outras amostras coletadas na região Amazônica, visando a compreensão dos mecanismos de transporte e de dispersão do aerossol de queimadas também serão analisadas. Dentro do contexto exposto nessa introdução, pode-se dizer que os objetivos principais desse trabalho estão esquemática e sumariamente expostos conforme os tópicos seguintes:

- Aprimorar e implantar técnicas analíticas nucleares aplicadas ao estudo da composição elementar de aerossóis atmosféricos.

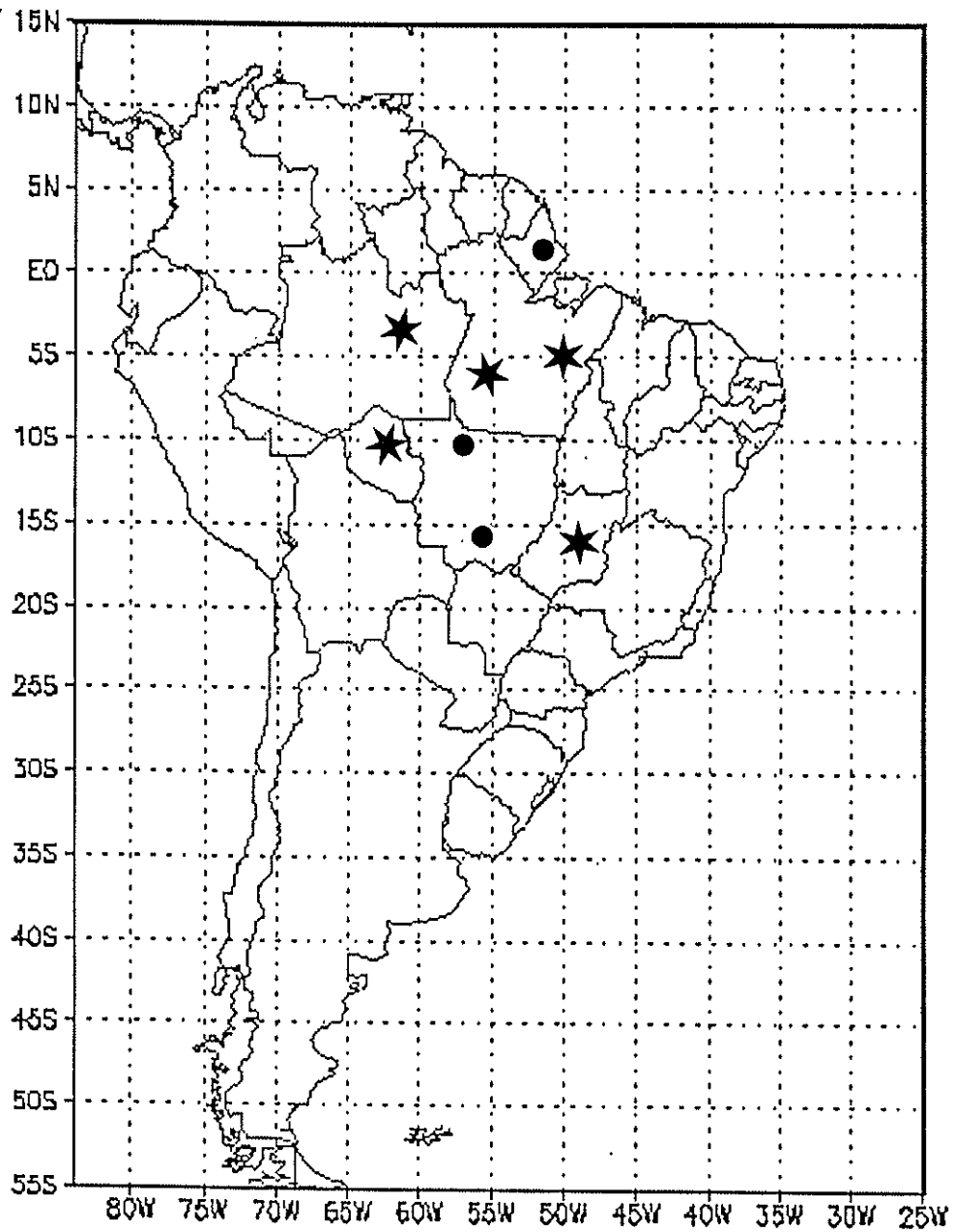


FIGURA 1.5 Mapa da América do Sul com a localização das estações amostradoras de aerossol atmosférico de Alta Floresta, Serra do Navio e Cuiabá (balões), operadas pelo GEPA. Também são mostradas as estações de monitoramento de parâmetros óticos na Amazônia (estrelas) operadas pela NASA/INPE.

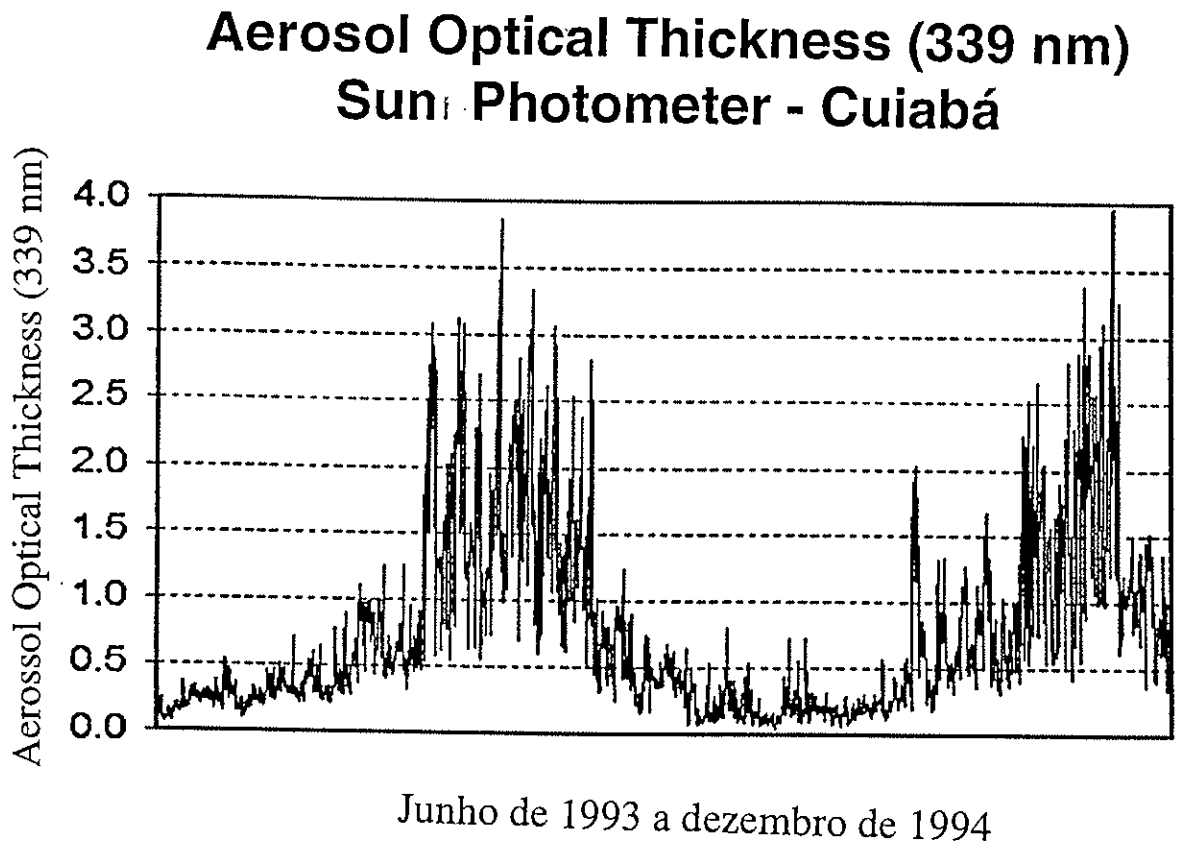


FIGURA 1.6 Resultados das medidas de "Aerosol Optical Thickness" (AOT) para um comprimento de radiação de 339 nm, proveniente da rede de monitoramento instalada na Amazônia. Nota-se o incremento de uma ordem de grandeza no AOT durante as estações secas de 1993 e 1994.

- Caracterizar a emissão de aerossóis atmosféricos pela queima de biomassa na região Amazônica, estudando o impacto das queimadas nas concentrações local e regional de aerossóis na região Amazônica.
- Caracterizar a sazonalidade das emissões naturais e antropogênicas de aerossóis atmosféricos na região Amazônica, comparando a emissão biogênica natural de aerossóis em diferentes regiões da Amazônia.
- Quantificar a contribuição das principais fontes de particulado na composição do particulado presente na atmosfera da região Amazônica durante as estações seca e chuvosa.
- Determinar a concentração de mercúrio presente no material particulado das casas de queima da região de Alta Floresta devido às atividades de garimpo na região.

CAPÍTULO II

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS E ANALÍTICAS.

II.1) Introdução.

Caracterizar as emissões de material particulado em uma região continental como a Amazônia exigiu a combinação de diferentes técnicas, sejam elas referentes à amostragem do aerossol, à análise da sua composição ou à determinação das concentrações elementares absolutas. Procurou-se ampliar ao máximo a medida de parâmetros considerados relevantes à caracterização dos vários tipos de aerossóis presentes na atmosfera Amazônica. Buscou-se o desenvolvimento da metodologia experimental mais adequada à medida de cada um desses parâmetros. Isso levou à aplicação de metodologias analíticas distintas, em grande parte derivadas de técnicas analíticas nucleares, mas, muitas vezes recorrendo-se a procedimentos normalmente associados à química analítica não nuclear.

A maior parte das análises teve lugar no Instituto de Física da USP, através da aplicação de metodologias implantadas pelo Grupo de Estudos de Poluição do Ar (GEPA), como o método "Particle Induced X-ray Emission" (PIXE), ou de procedimentos desenvolvidos ao longo deste trabalho, como ocorreu com o método "Particle Induced Gamma-ray Emission" (PIGE). Entretanto, por vezes o emprego de técnicas de medidas específicas exigiu a realização de experimentos fora do IFUSP, ora feitos diretamente pelo autor do trabalho, como no caso de "Scanning Proton Microprobe" (SPM), realizados na Suécia, ora realizados por grupos de pesquisa, dentro e fora do Brasil, com os quais o GEPA mantém estreita colaboração científica, como foram as análises de cromatografia iônica, e a quantificação de Hg no aerossol de Alta Floresta.

Neste capítulo estão descritas e discutidas as diferentes técnicas experimentais e analíticas utilizadas, enfatizando-se as novas técnicas desenvolvidas ao longo deste trabalho. Primeiramente serão descritas as técnicas de amostragem e preparação de amostras para a obtenção das concentrações de massa do material particulado, bem como as técnicas utilizadas na determinação da concentração de "Black Carbon". Posteriormente, serão abordadas as diferentes técnicas analíticas nucleares a que as amostras foram submetidas. Também descreveremos, de

maneira sucinta, os procedimentos experimentais realizados em parceria com outros grupos de pesquisa e cujos resultados foram integrados à análise final da composição do aerossol coletado.

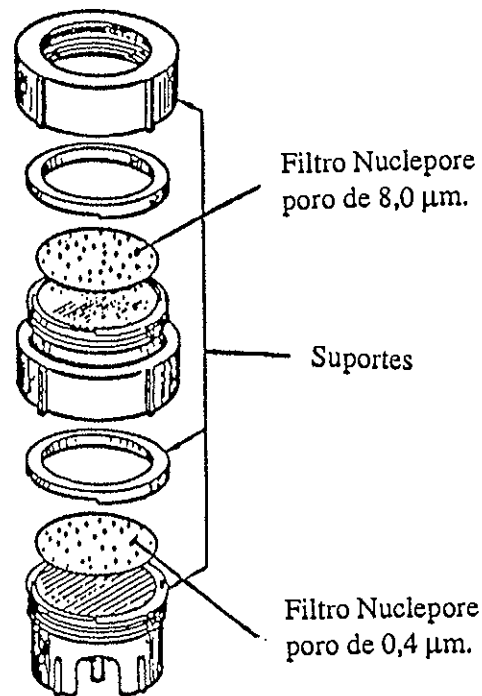


FIGURA 2.1 Amostrador de particulado fino e grosso (AFG), (Parker et al., 1977; John et al., 1983).

II.2) Descrição das técnicas de amostragem do material particulado.

A amostragem do aerossol analisado nesse trabalho deu-se prioritariamente através da utilização de estações fixas de monitoramento, instaladas em diferentes locais da região Amazônica. O particulado foi coletado com o auxílio do amostrador de particulado fino e grosso (AFG), esquematizado na figura 2.1, (Parker et al., 1977; John et al., 1983). No AFG os filtros Nuclepore com 47 mm de diâmetro colocados em série permitem a separação do particulado em duas faixas de tamanho. O primeiro filtro Nuclepore, chamado de filtro grosso, contém poros de 8 µm de diâmetro sendo capaz de reter, por impaction inercial, partículas com diâmetro aerodinâmico maior que 2,5 µm. O segundo filtro, chamado de filtro fino, contém poros de 0,4 µm, coletando partículas cujo diâmetro aerodinâmico é menor que 2,5 µm (PM_{2.5}) (Liu e Lee, 1976). O diâmetro aerodinâmico é

definido como sendo o diâmetro de uma partícula que tenha velocidade de sedimentação igual ao de uma partícula esférica de densidade unitária (Hinds, 1982).

Uma entrada de ar com diâmetro de corte nominal de 10 μm , colocado imediatamente antes do AFG, evita que partículas muito grandes, como fragmentos de folhas ou de insetos, sejam coletados no filtro grosso do AFG, permitindo apenas a amostragem do particulado inalável (Cahill et al., 1979; Ashbaugh, 1980), menor que 10 μm (PM_{10}).

Cada estação amostradora é composta por um “inlet” e o AFG propriamente dito, acoplados a um vaso de compensação, a uma bomba de vácuo e a integradores de volume. Procura-se utilizar um fluxo de ar através do sistema entre 20 e 7 litros por minuto. Cada integrador de volume é previamente calibrado em laboratório, utilizando-se “Precision Mass Flow Meters”, fabricados pela Teledyne Hastings-Raydist, calibrados com precisão melhor que 1% para medida de fluxo. Após a amostragem os filtros são armazenados em recipientes previamente preparados e, então, lacrados, evitando a contaminação dos filtros durante o transporte. A reprodutibilidade na coleta de aerossóis foi testada exaustivamente (Loureiro et al., 1994a). A figura 2.2 apresenta a comparação entre a massa do material particulado coletada pelo AFG e medida por um sensor de radiação beta (Artaxo et al., 1994a). As amostragens foram realizadas entre os meses de junho e agosto de 1994, na região metropolitana de São Paulo. O sistema de amostragem usando AFG foi operado por pesquisadores de Grupo de Estudos de Poluição do Ar da Universidade de São Paulo, enquanto que o detector beta foi operado por pesquisadores da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) do Governo do Estado de São Paulo. A qualidade da amostragem de ambos os métodos é demonstrada pela compatibilidade entre as medidas absolutas provenientes de duas técnicas independentes. O AFG foi empregado durante as amostragens nas estações fixas de monitoramento, o que não ocorreu com as amostragens efetuadas com o auxílio de aeronaves onde os procedimentos de amostragens foram adequados às condições específicas dos experimentos. Deixaremos a discussão da metodologia destas amostragens em aeronaves para o capítulo IV.

II.3) Determinação da concentração de massa gravimétrica da concentração de “Black Carbon”.

A determinação da massa do aerossol depositada no filtro é feita medindo-se a diferença de massa do filtro antes e depois da amostragem. Antes de serem montados nos amostradores, os filtros

são pesados em uma balança analítica com sensibilidade de 1 μg . Para evitar que cargas eletrostáticas nos filtros alterem os resultados da pesagem, os filtros são expostos por 12 horas à uma fonte de ^{210}Po , cuja radiação ionizante propicia a descarga elétrica. Os filtros têm 47mm de diâmetro, com massas antes da amostragem tipicamente de 15 e 18 mg para os filtros finos e grossos respectivamente. Após a amostragem, os filtros retornam ao laboratório sendo novamente pesados nas mesmas condições. O diferencial de massa no filtro corresponde a massa total de aerossol coletada em cada filtro.

Concentração de Particulado Inalável

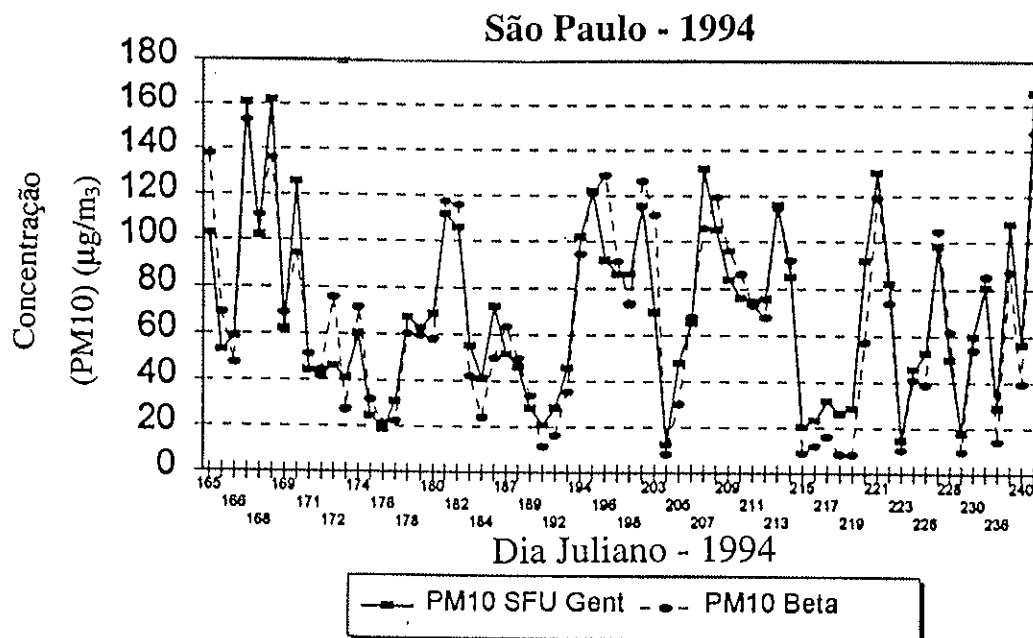


FIGURA 2.2 Comparação entre a concentração de material particulado inalável coletado na cidade de São Paulo usando-se um amostrador AFG e medido por intermédio de um sensor de radiação beta (Artaxo et al., 1994a)

Para compensar o acréscimo de massa devido a razões diferentes do depósito de particulado no filtro como, por exemplo, o acréscimo de massa devido à exposição do filtro à umidade, usa-se o chamado “branco de gravimetria”. Os filtros brancos são enviados a campo e seguem os mesmos procedimentos dos outros filtros. De volta ao laboratório eles são novamente pesados e determina-se o valor médio para o chamado “branco de gravimetria”. Esse valor é subtraído da massa do filtro amostrado. O acréscimo de massa devido a estes fatores é da ordem de 70 μg para o filtro Nuclepore fino e de 30 μg para o filtro Nuclepore grosso. Dividindo-se a massa total de aerossol depositada nos

filtros fino e grosso pelo volume amostrado obtêm-se as concentrações de massa do particulado na atmosfera. Para cada lote de fabricação dos filtros foram utilizados entre 7 e 15 filtros brancos.

A determinação das concentrações de “black carbon” (BC) é feita pela técnica de absorção óptica, ou refletância. O chamado BC compreende os compostos carbônicos com alta seção de choque de absorção de luz na região do visível (Cachier et al., 1985). Na análise por refletância o filtro é submetido a um feixe luminoso. Parte da intensidade deste feixe é absorvida pelo particulado, enquanto que a fração refletida é quantificada por um sensor fotoelétrico. O sistema foi intercalibrado com métodos padrão de determinação específica de BC pelo grupo de Gif-Sur-Yvette (Cachier et al., 1985) quando a eficiência do método foi demonstrada. Utilizou-se um “Smoke Stain Reflectometer” fabricado pela Diffusion Systems. A calibração desse equipamento foi feita com o auxílio de alvos padrão, com uma massa de BC depositada no filtro previamente conhecida, calibrado a partir de padrões construídos no IFUSP (Loureiro et al., 1994b). A concentração de BC é dada por:

$$BC(\mu\text{g}/\text{m}^3) = (a + b \cdot \text{Log}(\text{ref})) \cdot A/V \quad (2.1)$$

onde:

$$a = 30,90 \pm 0,15 \mu\text{g}/\text{cm}^2$$

$$b = -15,454 \pm 0,007 \mu\text{g}/\text{cm}^2$$

ref = refletância medida (valor entre 0 e 100%)

A = área do filtro (14,4 cm² para filtros de 47 mm de diâmetro)

V = volume amostrado (em m³)

II.4) O método de análise elementar PIXE (“Particle Induced X-ray Emission”).

O estudo da composição elementar de aerossóis atmosféricos usualmente requer a análise de uma grande quantidade de amostras com alta precisão e sensibilidade. A variabilidade das condições

atmosféricas, associada à elevada sazonalidade das emissões atmosféricas, impõe a realização de longos períodos de amostragem, cobrindo uma vasta distribuição espacial. Esse procedimento gera um grande número de amostras. Essas amostras devem ser analisadas de forma rápida, padronizada e com bons limites de detecção. Em amostras de material particulado é imprescindível o uso de uma técnica eficiente na quantificação de pequenas quantidades de massa, uma vez que raramente a massa depositada nos filtros ultrapassa alguns miligramas. Isto torna-se ainda mais crítico quando são coletados aerossóis em regiões remotas, onde as baixas concentrações tornam restrita a quantidade de massa disponível para análise. Faz-se também necessário o emprego de uma técnica capaz de quantificar os constituintes minoritários do aerossol, pois esses têm o papel de traçadores dos processos formadores do particulado atmosférico.

O método PIXE é baseado na detecção do espectro em energia dos raios X emitido pelos elementos constituintes da amostra, induzidos pela interação dos elementos presentes no alvo com um feixe de partículas carregadas. Este método demonstrou-se bastante adequado ao estudo da composição elementar de partículas de aerossóis atmosféricos. A aplicação do PIXE propicia uma análise multielementar, com sensibilidade da ordem de 1 ng/cm^2 , sendo uma análise rápida, não destrutiva, podendo ainda ser empregada simultaneamente a outras técnicas complementares (Johansson e Campbell, 1988; Artaxo, 1985; Tabacniks, 1992; Echalar, 1991; Martins, 1994).

No PIXE o número de fótons detectados, Y_i , com energia E_i , característicos das emissões de raios-X nas linhas K ou L de um dado elemento Z_i , pode ser escrito como:

$$Y_i = [\sigma_i(E_{ion}) \cdot Tl_i \cdot \epsilon_i \cdot (\Omega/4\pi) (S/\cos\theta) (N_0/(S \cdot A_i \cdot C_{ion}))] \cdot C_v \cdot t_i \quad (2.2)$$

onde:

$\sigma_i(E_{ion})$ = seção de choque de produção de raios- X do elemento i , por íons de energia E_{ion} .

Tl_i = é a absorção de raios- X de energia E_i pelos absorvedores

ϵ_i = é a eficiência intrínseca do detector para raios-X de energia E_i

Ω = é o ângulo sólido de detecção

S = é a seção transversal do feixe

$S/\cos\theta$ = é a área irradiada da amostra

N_0 = é o número de Avogadro

A_i = é a massa atômica do elemento i presente na amostra

C_{ion} = é a carga do íon utilizado

C_v = é a carga viva de irradiação (após a subtração do tempo morto do sistema de aquisição de dados)

t_i = é a espessura do elemento i (em ng/cm^2).

Na prática, a obtenção de todos os parâmetros físicos e geométricos da expressão acima é uma tarefa difícil de ser executada. Uma alternativa é a irradiação de padrões de calibração, com composição elementar e espessura conhecidas. A grandeza entre colchetes na equação 2.2 é definida como fator de resposta do sistema PIXE para o i -ésimo elemento (FR_i). Irradia-se um padrão para cada elemento a ser calibrado, determinando-se o chamado “Fator de Resposta”. Deste modo podemos escrever:

$$FR_i = I_i / (C_v \cdot T_i) \quad (2.3)$$

onde:

I_i é a integral do fotopico referente ao raios-X emitido pelo elemento i .

T_i é a espessura do alvo de calibração, em unidades de massa por unidade de área do elemento i (em ng/cm^2)

C_v é a carga viva da irradiação (em $\mu\text{Coulomb}$)

Durante a análise PIXE são determinadas tanto a carga viva, C_v , incidente no alvo como a área do fotopico referente ao raios-X do elemento i . Assim, o conhecimento prévio do fator de

resposta FR_i permite que a massa elementar depositada no filtro, t_i , (em ng/cm^2) seja dada pela seguinte equação:

$$t_i = I_i / (C_v \cdot FR_i) \quad (2.4)$$

A concentração elementar do particulado atmosférico (em ng/m^3) é obtida multiplicando-se o valor de t_i pela área amostrada do filtro (em cm^2) e dividindo-se pelo volume de ar amostrado (em m^3), de forma que:

$$C_i = (t_i) S_a / V = (I_i \cdot S_a / C_v \cdot FR_i) / V \quad (2.5)$$

onde:

C_i é a concentração do i -ésimo elemento no aerossol (em ng/m^3)

S_a é a área amostrada do filtro ($14,4 cm^2$)

I_i é a área do respectivo fotopico na amostra i (em número de contagens)

V é o volume de ar amostrado (em m^3)

O procedimento acima é adequado à análise de aerossóis, uma vez que tanto para os padrões de calibração como para as amostras valem as aproximações de alvo fino. Para uma amostra fina não são relevantes as correções devido à perda de energia do feixe de partículas incidentes na amostra, bem como é desprezível a atenuação dos raios-X devido aos fenômenos de auto absorção de raios-X na amostra.

O sistema PIXE utilizado nesse trabalho está instalado no Laboratório de Análise de Materiais por Feixes Iônicos do IFUSP (LAMFI). O arranjo experimental é composto por um acelerador eletrostático Pelletron, tipo Tandem, marca NEC, modelo 5SDH, com 1,7 MV de tensão

no terminal, acoplado à uma fonte de íons. Esta fonte opera por ionização do gás usando radiofrequência. O acelerador possui um estágio de troca de carga que pode operar tanto com um feixe de partículas alfa ou um feixe de prótons. A câmara de espalhamento foi desenvolvida no Grupo de Estudos de Poluição do Ar em 1983 (Tabacniks, 1983), estando acoplada aos seus respectivos sistemas de vácuo e de detecção.

Nesse trabalho as irradiações foram feitas usando-se um feixe de prótons com 2,4 MeV de energia. O sistema de detecção consistiu de um detector de Si(Li), marca KEVEX, com resolução nominal de 138 eV na linha Mn K_{α} de 5,898 keV de energia, com uma janela de berílio com 8 μm de espessura. A eletrônica de aquisição é composta por um pré-amplificador KEVEX e um amplificador TENNELEK 445, acoplados a um multicanal Ortec MCB 919. O multicanal está ligado a um computador IBM-PC compatível, controlado pelo sistema de aquisição Maestro, marca ORTEC.

Um absorvedor de berílio com 50,8 μm foi colocado em frente ao detector de Si(Li). Este absorvedor impede a penetração de prótons retroespalhados no cristal de Si(Li), evitando a degradação de sua resolução em energia devido aos danos de radiação. Em conjunto com o absorvedor de Be foi colocado um filtro de Mylar com 203 μm de espessura. Esse tipo de filtro, chamado de "funny filter", é dotado de um furo em seu centro com uma área correspondente a 30% da sua área total. O "funny filter" tem por objetivo adequar a estatística de contagem à detecção de raios-X provenientes de elementos com número atômico bastante distinto, absorvendo parte do raios-X de baixa energia (com alta taxa de produção) sem praticamente interferir com os raios-X mais duros, cuja taxa de produção é reduzida.

Após atravessar a amostra o feixe é coletado em um copo de Faraday, conectado a um integrador de corrente ORTEC e a um contador TENNELEC, onde obtém-se a carga total da irradiação. O sistema de aquisição computa o tempo gasto com o processamento dos sinais provenientes do detector, denominado tempo morto. A carga irradiada durante o tempo em que o sistema de aquisição esteve processando os dados (tempo morto) pode então ser subtraída da carga total irradiada, determinando-se assim a carga viva da irradiação.

Cada amostra foi irradiada por um período compreendido entre 400 e 600 segundos. A corrente foi ajustada de tal forma que a taxa de contagem no detector ficasse em torno de 2.000 contagens por segundo, garantindo assim um tempo morto menor que 20%. A calibração do sistema foi feita com padrões Micromatter, em condições semelhantes às de irradiação das amostras de

aerossol. A figura 2.3 apresenta o esquema da câmara de irradiação com os detectores de Si(Li) e HPGe utilizados nas medidas PIXE e PIGE respectivamente.

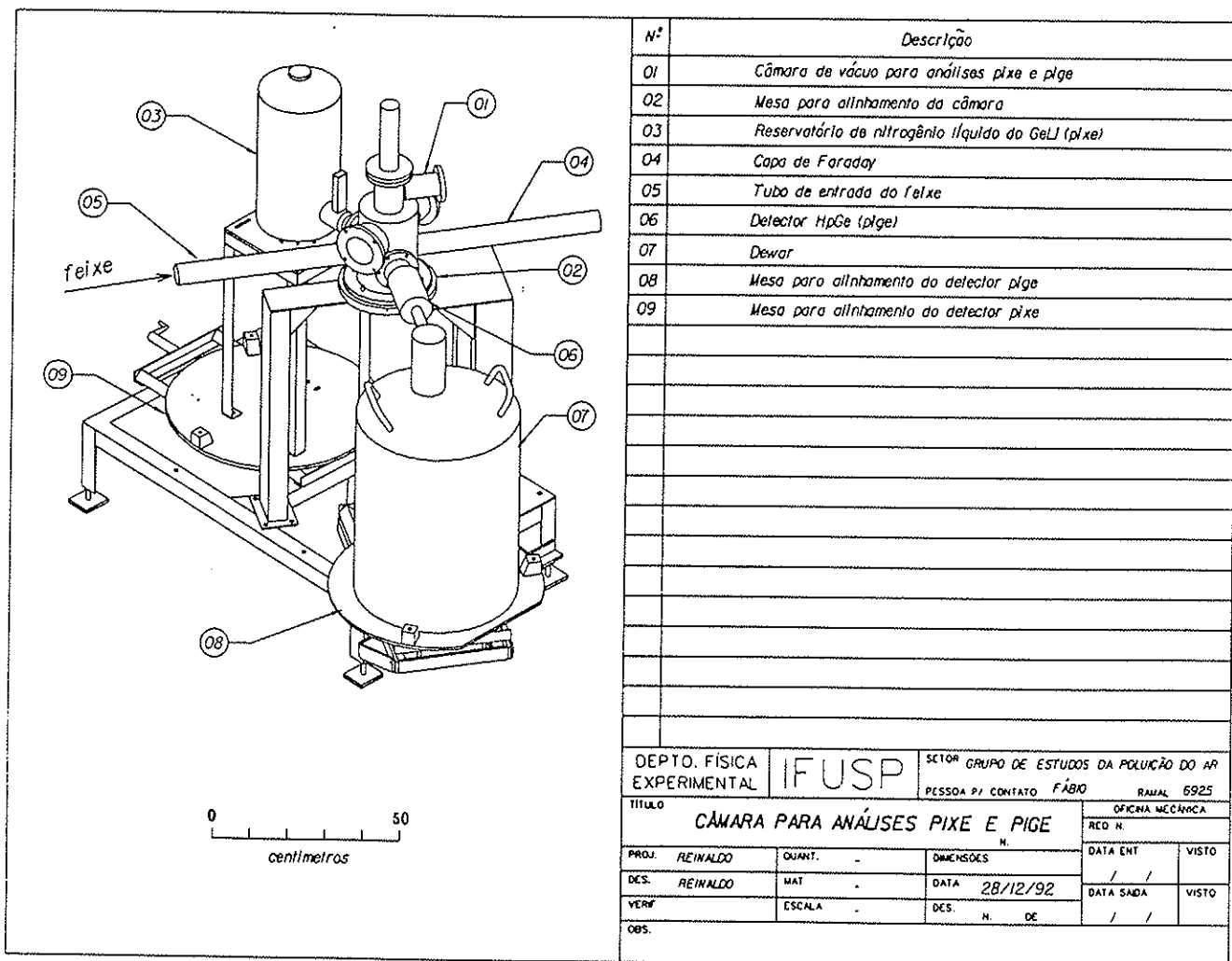


FIGURA 2.3 Vista esquemática da câmara de irradiação PIXE - PIGE.

A irradiação dos alvos brancos de gravimetria possibilitou a subtração dos elementos traços presentes no filtro e inerentes ao processo de fabricação usado pela Nuclepore. Os filtros utilizados em cada experimento foram provenientes de um mesmo lote de fabricação, facilitando a subtração das concentrações médias dos elementos traços existentes nos filtros.

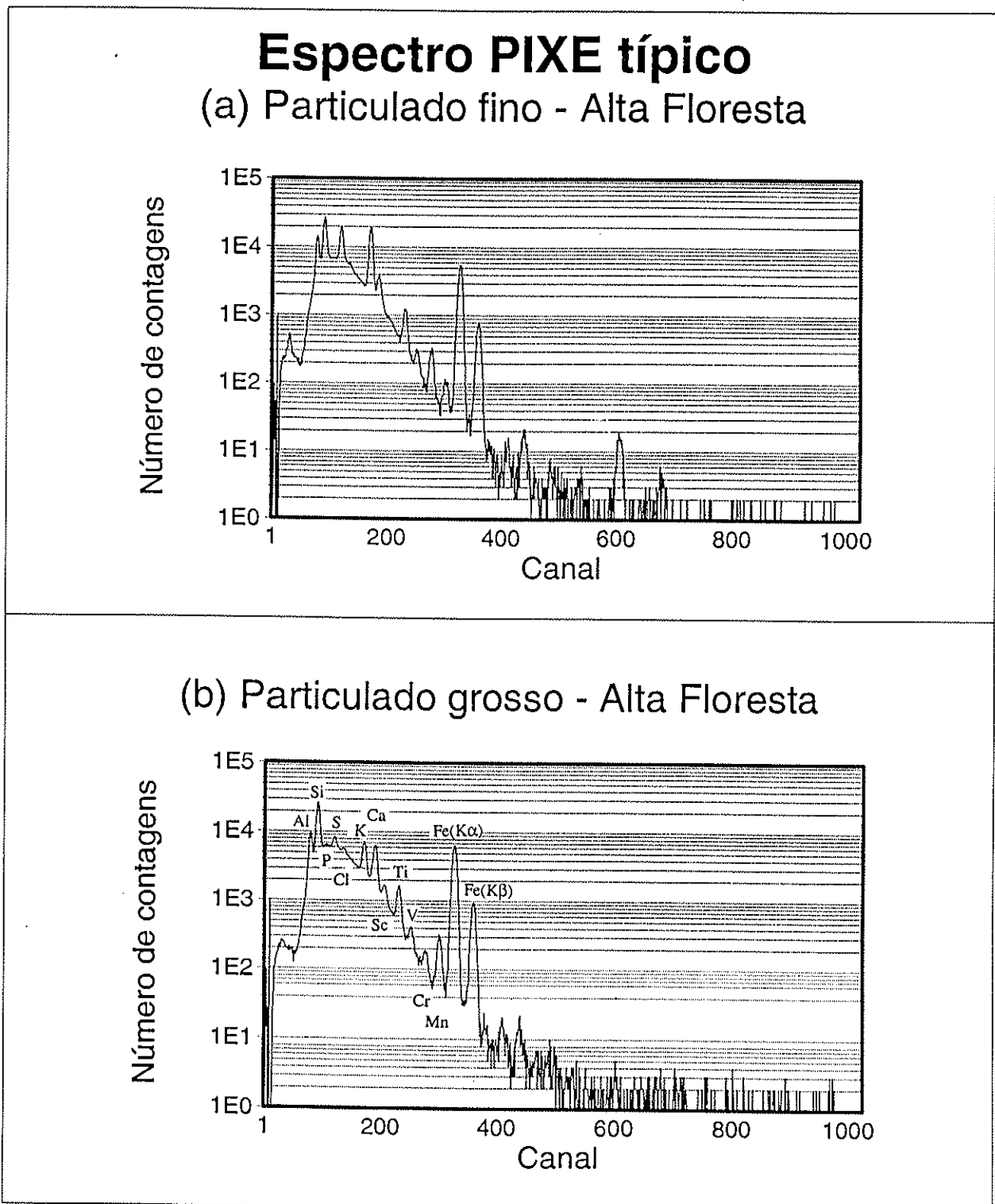


FIGURA 2.4 Espectros PIXE típicos. O exemplo mostrado refere-se às irradiações do particulado fino e para o particulado grosso, com um feixe de prótons de 2,4 MeV, para uma amostra coletada em Alta Floresta durante a estação seca.

Os espectros de raios-X obtidos foram ajustados usando o "software" AXIL-PC (Van Espen et al., 1979) desenvolvido na Universidade de Antuérpia, Bélgica. Sua execução foi feita utilizando-se microcomputadores compatíveis com IBM-PC. Este programa permite a determinação simultânea das áreas dos fotopicos presentes no espectro, considerando a incidência de picos soma e escape, bem como ajustando um modelo para o fundo de bremsstrahlung característico. A figura 2.4 mostra um espectro típico obtido na irradiação de uma amostra coletada em Alta Floresta.

O monitoramento do sistema de medidas foi efetuado por intermédio da irradiação de alvos de controle, chamados de "multilayers". Esses alvos são preparados através da evaporação seqüencial de diversos elementos sobre um substrato de Mylar. Dessa forma obtém-se um alvo com diferentes camadas contendo diversos elementos quantificados pelo PIXE. A cada conjunto de 18 amostras, procedia-se à irradiação do alvo "multilayer", de forma que uma eventual alteração na calibração do sistema PIXE pudesse ser detectada através da comparação direta dos espectros provenientes dessas irradiações de controle. A reprodutibilidade para a quantificação de Ti, Cu e Zr nas irradiações dos alvos "multilayers" pode ser observada na figura 2.5. Nota-se que a reprodutibilidade do sistema é melhor que 5% para esses elementos.

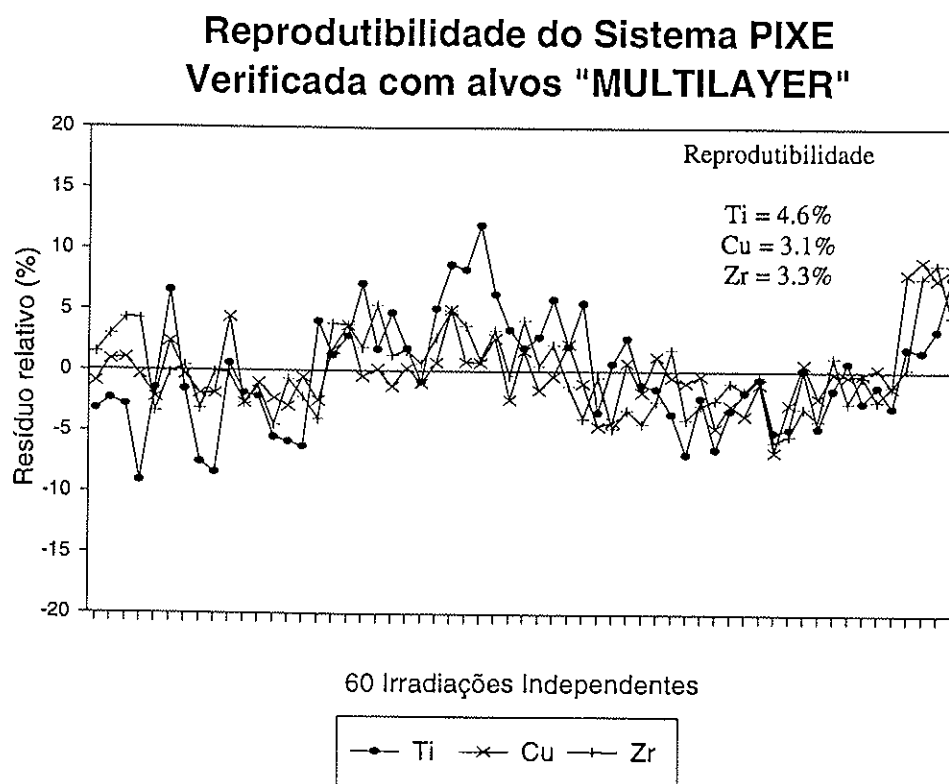


FIGURA 2.5 Reprodutibilidade do sistema PIXE do LAMFI para Ti, Cu e Zn. Um alvo de controle multilayer foi irradiado ao longo de seis meses.

Com esse sistema PIXE é possível medir simultaneamente em amostras de aerossóis cerca de 25 elementos, com número atômico maior ou igual ao do alumínio ($Z=13$), atingindo limites de detecção de até $0,1 \text{ ng/m}^3$ em análises de rotina. Recentemente, uma intercomparação entre sistemas analíticos para medidas de aerossóis atmosféricos, patrocinada pela Agência Internacional de Energia Atômica, demonstrou uma concordância melhor que 12% para medidas absolutas de concentração elementar, entre o sistema PIXE do LAMFI e o sistema PIXE instalado na Universidade de Gent, na Bélgica (Martins, 1994). Este valor se reduz a 6% para elementos cuja concentração se apresenta significativamente acima do limite de detecção.

II.5) A análise de elementos leves pelo método PIGE ("Particle-Induced Gamma Emission").

Devido à necessidade da utilização de absorvedores de raios-X na frente do detector de Si(Li) o PIXE, freqüentemente, não é capaz de detectar os raios-X emitidos por elementos mais leves que o alumínio, uma vez que estes são atenuados tanto no absorvedor de Be como no "funny filter". A autoabsorção de raios-X dentro da própria partícula de aerossol passa a ser um fator importante na quantificação das análises PIXE para o Na e o Mg (Asking et al., 1987), exigindo correções significativas no fator de resposta determinado pela irradiação dos padrões de calibração. Estas correções dependem da distribuição de tamanho das partículas depositadas no filtro, da morfologia e da densidade dessas partículas, parâmetros que são de difícil determinação. Assim, a medida de elementos mais leves que o Al, muitas vezes, exige a aplicação de outras técnicas analíticas. O sódio é um elemento importante na composição dos aerossóis, principalmente quando estes são coletados nas proximidades dos oceanos. Assim, tendo em vista a análise de amostras coletadas na base de Serra do Navio (AP), implantou-se um sistema de detecção de raios gama característicos do Na e induzidos por reações tipo $(p,p'\gamma)$. Este sistema assemelha-se ao PIXE e é chamado de PIGE. Como a energia dos raios gama emitidos é duas ou três ordens de grandeza maior que a energia dos raios-X, os fenômenos de absorção dos raios gama na própria amostra são desprezíveis.

A implantação do PIGE no LAMFI exigiu a modificação da estrutura da câmara de irradiação de maneira a possibilitar a colocação de um detector de germânio hiper-puro no interior da câmara de irradiação. A inserção do detector na câmara de vácuo teve por objetivo aumentar a taxa de contagem dos raios gama no detector através da maximização do ângulo sólido definido pela

geometria do cristal de HPGe em relação à amostra. O suporte construído para sustentar o detector de HPGe possibilita uma série de regulagens que permitem o completo alinhamento do detector junto à câmara de irradiação. Foram efetuadas modificações na entrada da câmara de irradiação construindo-se uma conexão desenhada para permitir a completa penetração do detector de HPGe dentro da câmara, garantindo uma isolação elétrica entre o detector e a câmara, bem como o funcionamento de todo o sistema em alto vácuo.

O detector de HPGe utilizado nas medidas PIXE foi um detector ORTEC, modelo GEM 20180, com 100 cm³ de volume e resolução nominal de 1,80 keV para a linha gama de 1,332 MeV do ⁶⁰Co. A calibração em energia do sistema de detecção foi realizada utilizando fontes gama calibradas de ¹³³Ba, ¹³⁷Cs, ⁶⁰Co, ¹⁵²Eu, ²⁰⁷Pb, ⁵⁴Mn e ²²Na. Posteriormente à calibração de energia, os padrões de calibração do sistema PIXE foram irradiados, adquirindo-se simultaneamente os espectros de emissão gama (PIGE) e de raios-X (PIXE). As áreas dos fotopicos provenientes da detecção dos raios gama pelo detector HPGe foram ajustadas usando o código computacional IDEFIX V03-PC/DOS (Gouffon, 1992) desenvolvido no Instituto de Física da Universidade de São Paulo.

Os testes iniciais do sistema PIGE-PIXE mostraram que a presença do detector de HPGe dentro da câmara de irradiação provocou uma alteração na taxa de contagem dos raios-X produzidos pelo alumínio do detector de HPGe e detectados no detector de Si(Li) do sistema PIXE, cuja posição é frontal ao detector HPGe. Esse problema foi contornado construindo-se um anteparo de acrílico com espessura de 1,5 mm que, colocado entre o feixe de prótons e o HPGe, impede que partículas carregadas alcancem o alumínio do detector. Se, mesmo assim, algum raios-X for produzido no detector PIGE, este será absorvido no anteparo de acrílico, não atingindo o detector de Si(Li). O acrílico foi escolhido devido ao fato de não conter nenhum elemento detectável pelo PIXE.

Uma dificuldade enfrentada na implantação do sistema PIGE foi a presença de pronunciadas ressonâncias nucleares para as linhas gama emitidas. As seções de choque de reação variam abruptamente com a variação da energia do feixe de prótons incidente (Asking et al., 1987; Litherland et al.; 1956). Isso pode ser notado na figura 2.6, extraída do artigo de Asking et al., 1987. Essa variação dificulta a quantificação por PIGE usando-se uma energia fixa para o feixe de prótons. Quando se pretende medir diferentes isótopos, a energia do feixe incidente apropriada para a medida de um determinado isótopo, devido a intensidade da seção de choque, é, em geral, imprópria para a medida de outro. Um segundo fator, que dificulta as análises quantitativas usando o PIGE, refere-se à estabilidade em energia do feixe. Uma instabilidade da energia do feixe incidente pode acarretar variações do fator de resposta determinado durante a calibração do sistema. Mesmo quando a

energia do feixe incidente é estável, a perda de energia do feixe ao atravessar uma determinada partícula pode levar a mudanças significativas no fator de resposta.

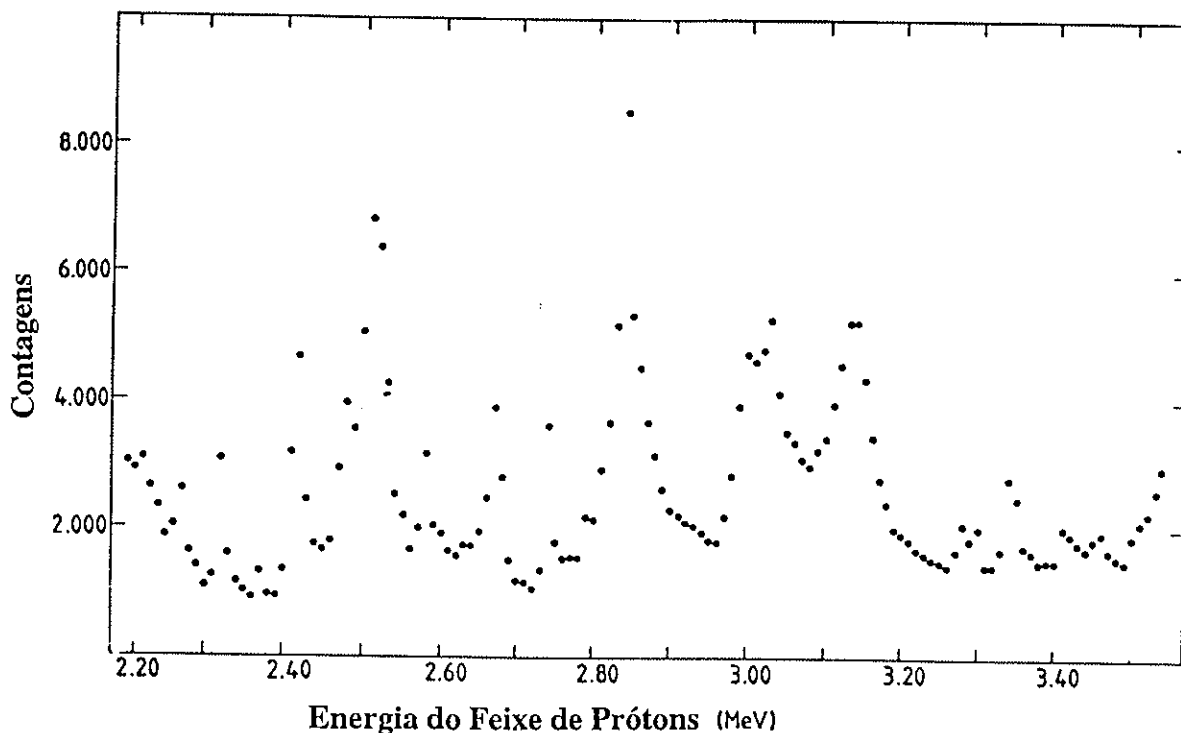


FIGURA 2.6 Produção de raios gama, com energia de 0.440 keV, na reação $^{23}\text{Na}(p,p'\gamma)^{23}\text{Na}$, em função da energia do feixe de prótons incidente. Figura adaptada de Asking et al, 1987.

Boni e colaboradores (Boni et al., 1988a; 1988b; 1989; 1990) sugeriram um aumento da dispersão em energia do feixe de partículas incidente, como forma de minimizar os efeitos da variação da seção de choque com a energia do feixe. Quando o alvo é irradiado com um feixe de energia variável, a taxa de reação é a resultante de uma média sobre a seção de choque, no intervalo escolhido para a variação da energia do feixe. Este sistema diminui a dependência da seção de choque de reação com a energia média de irradiação utilizada. Tal procedimento é de grande valia na utilização simultânea de PIGE e PIXE, pois a dispersão em energia do feixe não traz inconvenientes para o PIXE, uma vez que o fator de resposta para o PIXE possui uma dependência suave com a energia do feixe incidente.

A solução encontrada por Boni e colaboradores foi a colocação de um conjunto de diferentes absorvedores rotatórios entre o acelerador e a amostra. A alternância cíclica desses absorvedores produz a variação de energia desejada. O método descrito tem como inconveniente a introdução de

sistemas mecânicos (motores, rolamentos, etc...) no interior da câmara de irradiação. Esses equipamentos atuam como fonte de ruído elétrico para o sistema de detecção, além de dificultar a operação do sistema em alto vácuo. A presença de metais na frente do feixe pode também introduzir potenciais linhas específicas nas amostras de aerossol durante a irradiação.

Neste trabalho foi desenvolvido um novo método de variação de energia do feixe que explora as potencialidades do acelerador utilizado. O acelerador Pelletron NEC-5SDH, de 1,7 MV, instalado no LAMFI, permite, além do seu modo normal de operação a operação, por controle de fendas. O controle de fendas atua da seguinte forma: na fenda de colimação, localizada após o eletroímã analisador do feixe, existem dois sensores de corrente, um de cada lado do feixe. Esses sensores operam em modo diferencial. Assim, quando o feixe desloca-se do centro da fenda, o sistema detecta uma diferença na corrente induzida em cada sensor, verificando quando o feixe está com energia menor (está sendo muito defletido) ou com energia maior (pouco defletido) do que a energia necessária para seu perfeito alinhamento. Esse sistema de controle por fendas funciona acoplado ao conjunto acelerador. Quando um desvio é detectado automaticamente ("on line"), a tensão do terminal do acelerador é diminuída ou aumentada, realinhando o feixe. Quando a tensão do terminal sofre uma alteração, a energia do feixe muda, pois esta última depende diretamente da primeira.

Usando o controle por fendas, foi desenvolvido um método de variar controladamente a energia do feixe de íons do LAMFI. Isto foi feito através de uma variação perturbativa cíclica no campo magnético do ímã analisador. Quando a corrente no eletroímã defletor do feixe é gradativamente aumentada ou diminuída, aumentando ou diminuindo o campo magnético, força-se o acelerador, que está em modo de operação por fendas, a alterar a tensão do terminal a fim de garantir o alinhamento do feixe. Portanto, basta controlar externamente a corrente do eletroímã analisador para variar, da maneira mais conveniente para cada experimento, a energia do feixe do acelerador. Este controle foi possível com a construção de uma fonte de corrente que varia no intervalo de 0 a 400 mV. Esta fonte é interfaceada com um microcomputador e funciona como uma controladora da fonte de corrente do ímã analisador de feixe. Um esquema eletrônico desta fonte está mostrado na figura 2.7.

A fonte controladora permite a variação da corrente em dois estágios: o primeiro, varia a corrente entre 0 e 400 mV em 256 passos, portanto, em passos de $400/256=1,56$ mV, compondo o ajuste grosso da fonte. O segundo estágio subdivide o passo grosso de 1,56 mV em outros 256 passos, correspondendo ao ajuste fino da fonte. A modulação e a velocidade de variação destes passos são controlados por um programa a partir de um microcomputador. Com esta configuração tem-se completo controle do campo magnético do eletroímã, e, portanto, dentro dos limites de

operação por fendas da energia do feixe de íons. Os parâmetros de controle da variação de energia podem ser alterados por intermédio de comandos diretamente inseridos no microcomputador. O sistema pode ser desligado quando não se deseja utilizar uma varredura em energia.

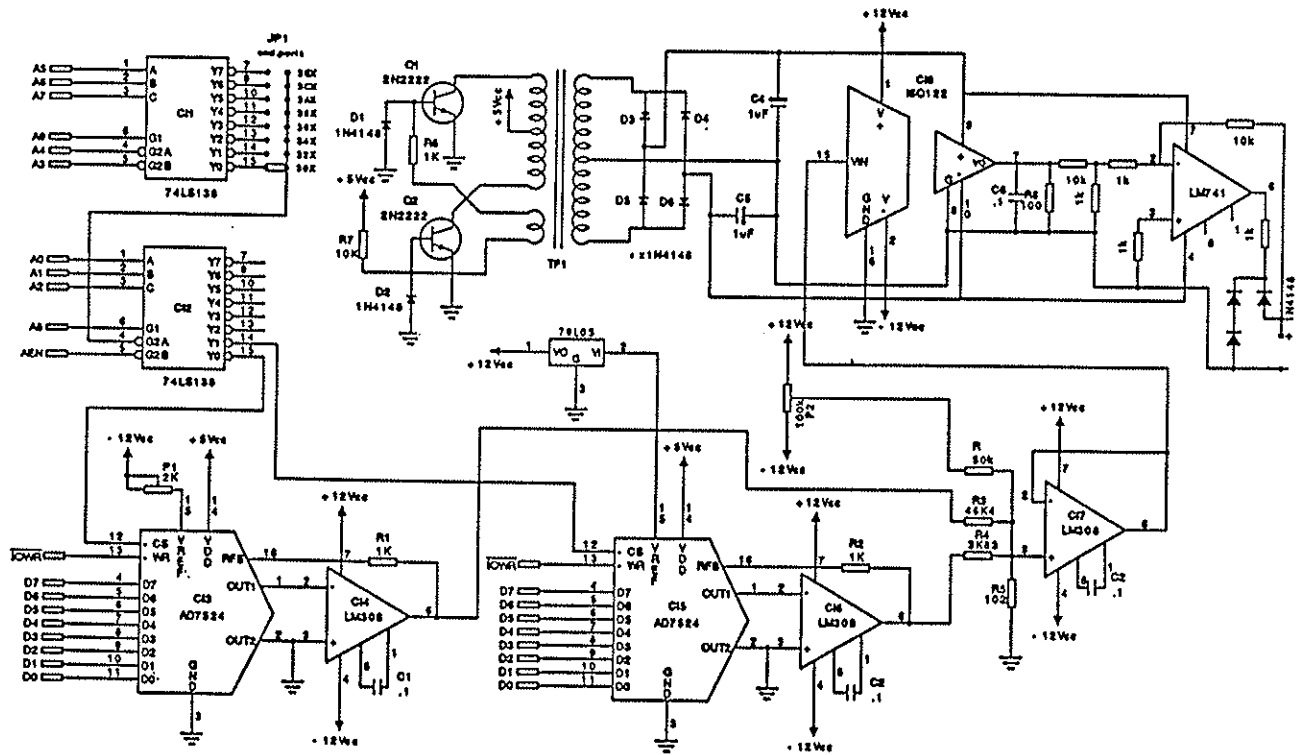


FIGURA 2.7 Esquema eletrônico do circuito controlador da fonte de corrente do ímã analisador de feixe.

Os testes efetuados em condições reais de operação mostraram ser possível uma variação da energia do feixe de 2,4 MeV num intervalo de 150 keV. Esta variação de energia é suficiente para eliminar os efeitos indesejáveis da variação das seções de choque de reação nas medidas com o método PIGE.

Para alguns elementos ou isótopos existe mais de uma linha gama característica. Este é o caso do alumínio, que possui várias energias de gamas característicos emitidos. Uma lista das principais reações e das principais linhas gama produzidas está mostrada na tabela 2.1

TABELA 2.1 - Principais reações e principais energias de radiação gama produzidas pela incidência de um feixe de prótons em isótopos de alumínio.

Energia (MeV)	Isótopo	Reação
0,107	^{27}Al	$^{27}\text{Al}(p,p'\gamma)^{27}\text{Al}$
0,362	^{27}Al	$^{27}\text{Al}(p,p'\gamma)^{27}\text{Al}$
0,426	^{27}Al	$^{27}\text{Al}(p,p'\gamma)^{27}\text{Al}$
0,561	^{27}Al	$^{27}\text{Al}(p,\alpha\gamma)^{24}\text{Mg}$

Para a quantificação pelo PIGE foram escolhidas energias de radiação gama, cuja intensidade é suficiente para uma medida quantitativa usando o sistema PIGE. Estas linhas devem ser características de um único isótopo, de forma a não haver dúvidas sobre qual é o elemento emissor. Evitou-se, também, o uso de linhas gama cuja energia é coincidente com a energia das linhas provenientes do fundo radioativo natural (Ejnisman e Pascholati, 1990; Ejnisman e Pascholati, 1994).

Todavia, durante as irradiações constatou-se a existência de falhas intermitentes no sistema de auto-controle do acelerador quando este operava por controle de fendas. Verificou-se que estes problemas eram decorrentes de falhas no controle da tensão da grade do triodo do acelerador, que, por sua vez, controla a corrente na agulha de corona e, portanto, o ajuste da energia do acelerador. Falhas no alinhamento do acelerador também comprometeram a ótica do feixe, gerando flutuações indesejáveis na corrente do acelerador. O controle da tensão da grade do triodo foi consertado. Entretanto, as falhas no alinhamento do acelerador são mais difíceis de serem resolvidas, e só haverá um novo alinhamento completo quando o LAMFI, provisoriamente instalado no nono andar do edifício que abriga o acelerador Pelletron do IFUSP, for removido para um outro laboratório, em fase de projeto. Em vista disso, optou-se por operar o sistema PIGE com energia fixa, otimizando o sistema para a detecção de sódio, visto ser esse um elemento fundamental para a análise de muitas de nossas amostras.

Para uma correta quantificação das concentrações do Na a energia fixa de 2,4 MeV foi adotada. Esta escolha deveu-se à existência de um patamar praticamente constante entre 2,40 e 2,35 MeV (Asking et al., 1987) para a seção de choque da reação $^{23}\text{Na}(p,p'\gamma)^{23}\text{Na}$, associada à emissão do raio gama de energia igual a 440 keV. Este patamar faz com que a variação da energia do feixe ao atravessar a partícula não prejudique a quantificação de Na por PIGE. Esta energia coincide com a energia usada durante as outras irradiações PIXE realizadas ao longo deste trabalho. A manutenção da mesma energia de irradiação é vantajosa, pois um aumento na energia do feixe de prótons leva ao

aumento da espessura do absorvedor de Be do detector de Si(Li). Caso contrário, prótons retroespalhados poderiam penetrar no cristal do detector de raios-X. Assim, um aumento da energia de irradiação, e, portanto, da espessura do absorvedor, levaria a uma maior atenuação de raios-X dos elementos mais leves, prejudicando a detecção de Al e de Si por PIXE.

Baseando-se nas irradiações dos padrões de calibração, determinou-se os limites de detecção do sistema para as linhas gamas selecionadas, quando da utilização de um feixe de prótons com 2,4 MeV de energia. Na tabela 2.2 são apresentados os fatores de resposta, FR, obtidos no PIGE para as irradiações em que a energia foi fixada em 2,4 MeV.

TABELA 2.2 - Fatores de resposta obtidos para o sistema PIGE referentes aos elementos F, Na, Mg e Al, durante irradiações com prótons de energia igual a 2,4 MeV.

ELEMENTO	Linha Gama (MeV)	FR ($\text{cm}^2/\mu\text{g}\times\mu\text{C}$) H^+ com 2,4MeV
^{19}F	1,236	$867,1 \pm 6,6$
^{23}Na	0,440	$70,4 \pm 1,3$
^{25}Mg	0,585	$2,47 \pm 0,11$
^{27}Al	1,012	$12,9 \pm 1,17$

Percebe-se uma grande sensibilidade para a detecção de F, que apresenta um fator de resposta com uma ordem de grandeza maior que o fator de resposta associado ao Na. A sensibilidade para a quantificação de Al por PIGE é menor. O mesmo acontece com o Mg, cujo fator de resposta é cerca de trinta vezes menor que o fator de resposta associado ao Na. Entretanto, notou-se que para amostras de aerossol a perda de energia dos prótons ao atravessar as partículas provocou significativas mudanças no fator de resposta.

A tabela 2.3 mostra os limites de detecção obtidos para os elementos leves mensuráveis por PIGE para irradiações típicas de filtros Nuclepore amostrados, com cargas totais irradiadas de $50 \mu\text{C}$.

TABELA 2.3 - Limites de detecção obtidos para os elementos leves mensuráveis pelo método PIGE.

Isótopo	Linha Gama (MeV)	Limite de detecção ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
^{19}F	1,236	0,00025
^{23}Na	0,440	0,025
^{25}Mg	0,585	0,55
^{27}Al	1,012	0,062

O limite de detecção foi calculado da seguinte maneira:

$$LD = [3 * (BG)^{1/2}] / (Q * FR) \quad (2.6)$$

onde:

LD = Limite de detecção (em $\mu\text{g}/\text{cm}^2$)

BG = Área do fundo na região do fotopico (em número de contagens).

Q = Carga total irradiada (em μC).

FR = Fator de resposta para a energia do gama característico (em $\text{cm}^2/\mu\text{C} \times \mu\text{g}$).

Mesmo o elevado limite de detecção encontrado para o F foi insuficiente para quantificar a presença deste elemento na composição dos aerossóis, indicando que o F não é um elemento relevante na composição dos aerossóis atmosféricos estudados neste trabalho. A otimização do sistema PIGE para a medida de Na, com a fixação da energia em 2,4 MeV, prejudicou a quantificação de Mg e Al pelo PIGE. A pouca sensibilidade na quantificação de Mg fez com que a sua concentração estivesse abaixo do limite de detecção do sistema PIGE para a quase totalidade das irradiações realizadas, inviabilizando o uso desta técnica na sua quantificação. A comparação entre as concentrações de Al nas amostras de aerossol, determinadas pelo PIGE com as concentrações determinadas pelo PIXE, demonstrou uma diferença sistemática entre os valores medidos. A concentração determinada pelo PIGE apresentou-se duas vezes maior que a concentração

determinada pelo PIXE (coeficiente de regressão linear = 2.069 ± 0.043 , com $R^2 = 0.94$). Lembrando que ambos os sistemas foram calibrados simultaneamente, usando os mesmos padrões de calibração, este desvio sistemático pode ter sua explicação na perda de energia do feixe de prótons ao atravessar a amostra, o que incorreria numa alteração do fator de resposta para o Al. Neste trabalho optou-se por utilizar as medidas PIXE como padrão. Assim, os resultados das concentrações de Al medidas pelo PIGE não foram utilizados na análise da composição elementar do aerossol amostrado.

No capítulo V estão apresentadas as comparações entre os resultados de concentração de Na medidos por PIGE e por cromatografia iônica para as amostras coletadas em Serra do Navio. A concordância entre os resultados obtidos pela aplicação das duas técnicas de medida foi excelente, como mostra a figura 5.4. A relação obtida entre as concentrações de sódio medidas por PIGE e por cromatografia iônica (CI) foi:

$$CI = (1,058 \pm 0,043) \text{ PIGE} + (4,0 \pm 10,0) \quad (2.7)$$

Este resultado demonstra que a fixação da energia de irradiação em 2,4 MeV foi adequada à determinação das concentrações de Na no aerossol atmosférico, utilizando-se o sistema PIGE implantado no LAMFI.

No futuro, o melhor alinhamento do acelerador do LAMFI, após a sua instalação em um novo laboratório, trará uma maior flexibilidade ao sistema PIGE, tornando operacional o sistema de varredura da energia do feixe desenvolvido neste trabalho. Isso possibilitará estender as medidas quantitativas por PIGE às concentrações de Mg e Al.

II.6) A análise de partículas individuais de aerossol.

A maioria dos estudos sobre a composição elementar de partículas de aerossol foi realizada usando métodos analíticos como PIXE, XRF (fluorescência de raios-X), NAA (análise por ativação neutrônica) entre outras técnicas, onde um grande conjunto de partículas é analisado conjuntamente. A microanálise de partículas individuais de aerossol proporciona uma informação diferenciada. Duas

técnicas de análise da composição elementar de partículas individuais de aerossol já se demonstraram capazes de produzir informações de qualidade: EPMA (Automated Electron Probe X-ray Microanalysis) e LAMMA (Laser Microprobe Mass Analysis) (Van Grieken et al., 1990). Com o desenvolvimento do "Scanning Proton Microprobe" (SPM), abriu-se uma nova possibilidade no estudo de partículas individuais de aerossol atmosférico. Essa recente técnica analítica começou a ser desenvolvida e aplicada para o estudo de aerossóis, demonstrando-se útil para a caracterização do particulado (Artaxo et al., 1992; Artaxo et al., 1993c; Treiger et al., 1994; Injuk et al., 1994; Orlic et al., 1994). Assim, neste trabalho procurou-se aplicar a técnica de micro PIXE, ou "Scanning Proton Microprobe" (SPM) para investigar a composição elementar de partículas individuais de aerossol.

O SPM associa as características de uma análise elementar como o PIXE às de um sistema com resolução espacial micrométrica. Usualmente este tipo de técnica é utilizada na análise de amostras biológicas (Forslind et al., 1985; Themner et al., 1987a; Lövestam et al., 1988; Martins et al., 1988) ou geológicas (Yang et al., 1993; Yang et al., 1994); entretanto, a alta resolução espacial permite o seu uso no estudo de partículas individuais de aerossol. Neste tipo de irradiação, um feixe de prótons altamente colimado é focalizado sobre uma partícula, de forma a possibilitar a construção de um espectro PIXE de cada partícula individualmente.

O sistema utilizado nas medidas foi o SPM do Departamento de Física Nuclear da Universidade de Lund. Este sistema encontra-se descrito em detalhes em: (Themner et al., 1987b; Malmqvist et al., 1989; Lövestam, 1989; Malmqvist et al., 1993). Utilizou-se um acelerador Van de Graff de 3,4 MeV, acoplado a uma linha de feixe de aproximadamente 12 metros de comprimento. Uma vista esquemática do sistema é mostrada na figura 2.8. Nesta linha de feixe foram colocados dois conjuntos de fendas ajustáveis. Cada conjunto é composto de uma fenda na direção X e outra na direção Y, capazes de produzir um feixe altamente colimado de formato retangular e de divergência conhecida. O primeiro conjunto de lentes é chamado de fendas objetivas, enquanto que o segundo compõe as fendas de abertura. Ambas as fendas foram firmemente fixadas sobre uma plataforma de concreto isolada do resto da estrutura do prédio por meio de mantas de borracha. Este cuidado evita que vibrações interfiram no alinhamento do sistema prejudicando a qualidade do feixe. Após as fendas de abertura, o feixe passa por um conjunto de três quadrupolos magnéticos que têm por função focalizar o feixe até dimensões micrométricas. As dimensões mínimas tipicamente alcançadas após a colimação são da ordem de dois μm . Um sistema de varredura do feixe, baseado no uso de dipolos magnéticos, controlados por computador, produz um deslocamento X-Y do feixe sobre a amostra para uma dada posição central. Tanto a frequência de varredura como a dimensão da grade são previamente escolhidas (Tapper et al., 1987).

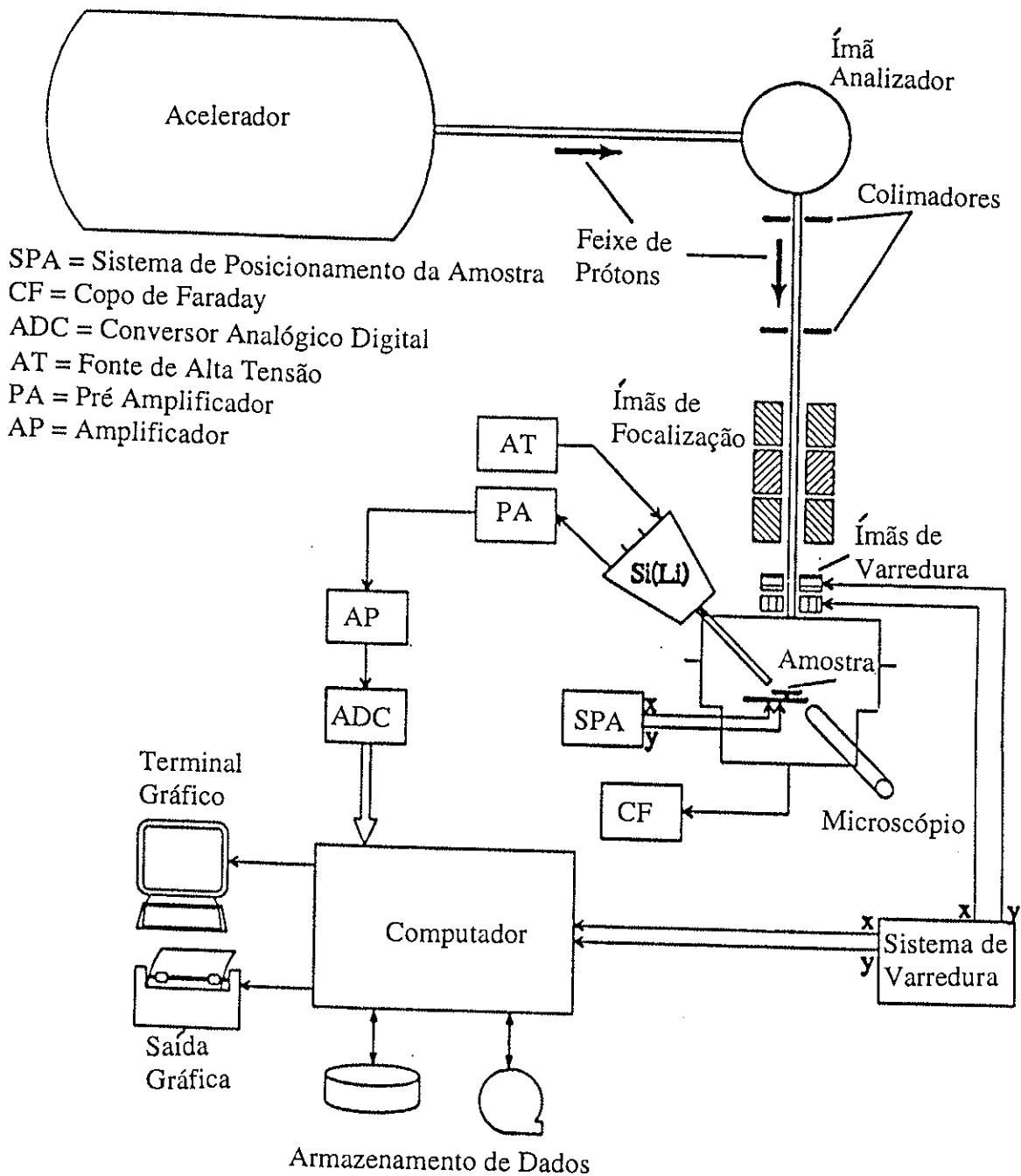


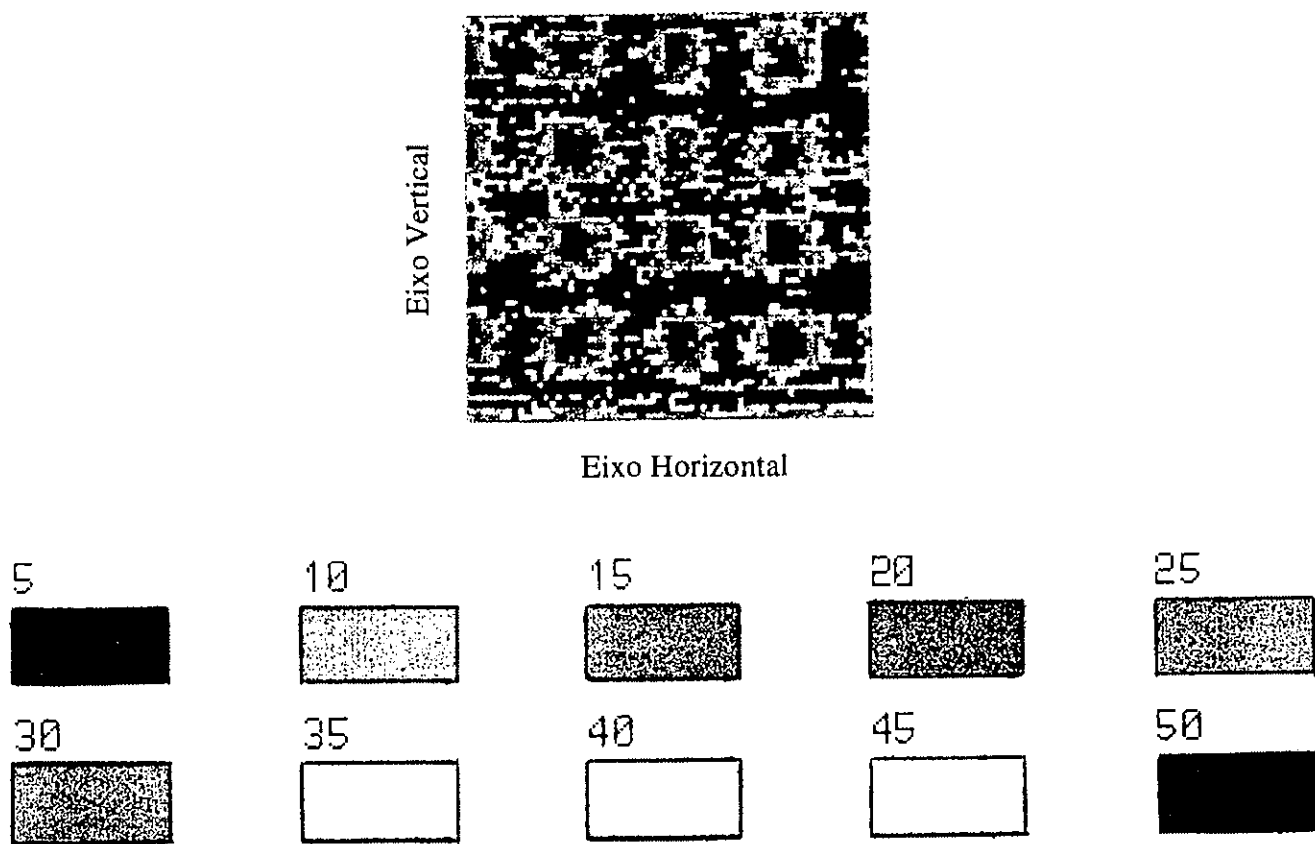
FIGURA 2.8 Vista esquemática do SPM do Departamento de Física Nuclear da Universidade de Lund, Suécia.

Este sistema possibilita medidas de PIXE e RBS (“Rutherford Back Scattering”) (Hult, 1992), com resolução espacial micrométrica. Um sistema de aquisição de dados foi especialmente desenhado (Lövestam, 1989), de maneira que todos os parâmetros são simultaneamente armazenados em tempo real, incluindo os parâmetros relativos à posição do feixe (pixel), a carga viva irradiada em cada pixel e os dados referentes a cada um dos detectores envolvidos na experiência, tais como a energia do raios-X emitido ou a energia do próton detectado no sistema RBS.

O SPM de Lund permite uma análise qualitativa durante a irradiação, construindo mapas das concentrações elementares para a região da grade de irradiação (“scan”) através de uma permanente reavaliação dos dados. O mesmo procedimento pode ser feito após o término da medida. Neste caso é possível separar regiões de interesse no interior do “scan” através da definição de máscaras, construindo-se, então, espectros independentes para cada região selecionada. Se numa determinada irradiação são detectadas duas ou mais partículas, é possível, usando-se da fabricação de máscaras, separar as partículas e proceder uma análise completamente independente para cada uma delas. Isso também permite a distinção entre as partículas e o substrato em que foram depositadas. Neste experimento foram irradiados os filtros Nuclepore amostrados na Amazônia. Um cuidado adicional foi tomado na preparação das amostras para a análise com SPM. Uma fina película de carbono foi evaporada sobre os filtros Nuclepore tornando as amostras condutoras, evitando o acúmulo de carga eletrostática numa pequena região da amostra.

A calibração do tamanho do feixe, bem como das dimensões de cada setor de irradiação foi feita usando-se uma grade de cobre (mesh 2.000), com tamanho de grade de 12,7 μm . O mapa da concentração elementar gerado nesta irradiação pode ser visto na figura 2.9. Percebem-se nitidamente os contornos da grade de cobre utilizada. Nesta figura o mapa de concentração elementar mostra as contagens referentes à linha K_{α} do raios-X do Cu. Na figura 2.10 mostramos o espectro de raios-X obtido. Os picos de raios-X K_{α} e K_{β} do Cu são vistos com perfeição, juntamente com uma pequena contaminação de ferro.

Na figura 2.11 estão apresentados os mapas construídos para diversos elementos durante a irradiação de uma partícula de aerossol coletada num filtro Nuclepore da fração grossa, durante a época de queimadas, em Alta Floresta. Uma alta concentração de Fe e Ti, caracteriza esta partícula como proveniente de ressuspensão de solo. Observando o mapa elementar dos prótons retro-espalhados, correspondente ao resultado de RBS, identifica-se na vizinhança da partícula a presença de um dos poros do filtro Nuclepore com diâmetro de 8 μm .



Escala de tonalidades relativa ao número de contagens detectado em cada Pixel, ao término da irradiação

FIGURA 2.9 Mapa elementar produzido pela irradiação de uma grade de cobre durante o procedimento de calibração da dimensão do feixe do SPM de Lund.

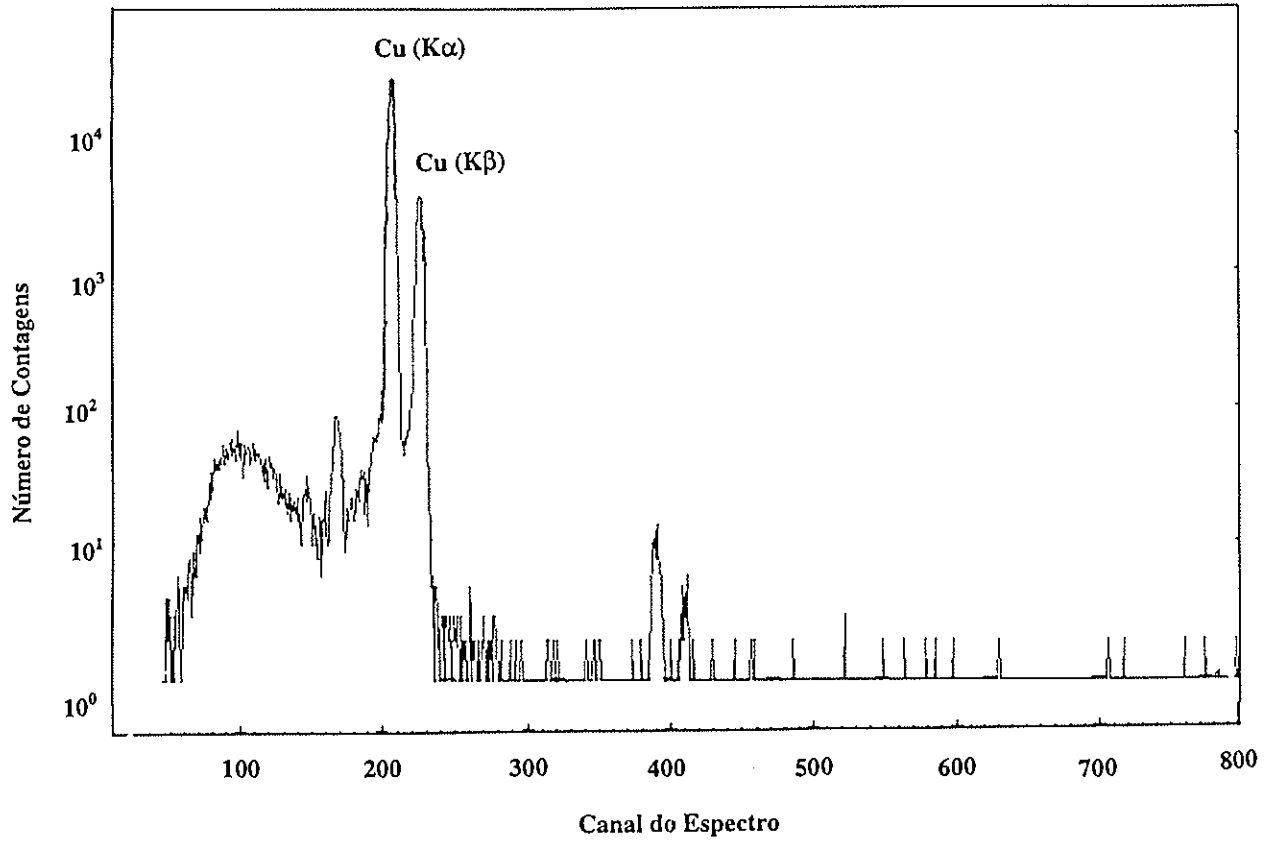


FIGURA 2.10 Espectro PIXE proveniente da irradiação, usando SPM, de uma grade de cobre, com tamanho de grade de $12,7 \mu\text{m}$.

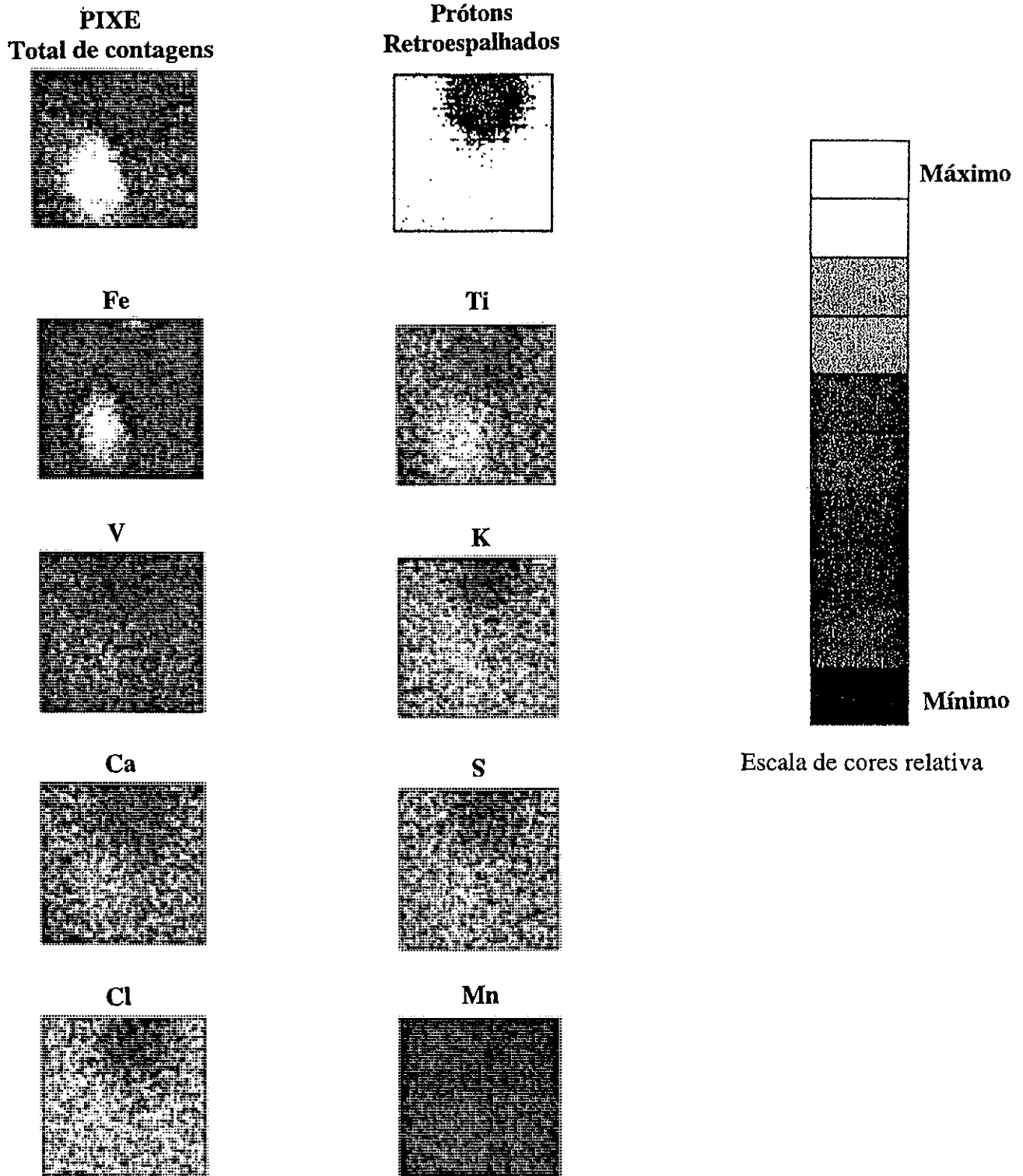


FIGURA 2.11 Mapa elemental produzido pela irradiação de uma partícula individual de aerossol, oriunda da fração grossa do particulado coletado em Alta Floresta.

Partículas provenientes de um filtro Nuclepore grosso, amostrado em Alta Floresta, podem ser vistas na figura 2.12. Neste caso, percebe-se que um grande número de partículas pode ser identificado no interior de um único “scan” (cujo tamanho do setor irradiado é quatro vezes maior que o anterior). Os mapas mostram a presença de diversos elementos na composição destas partículas, incluindo-se metais pesados. Como foi mencionado anteriormente, é possível proceder a análise em separado de cada partícula identificada. A figura 2.13 mostra o espectro PIXE de uma partícula típica proveniente das casas de queima de ouro. O ajuste e a quantificação dos espectros foram efetuados usando-se o programa HEX (Johansson, 1982). Nota-se que para uma única partícula vários elementos foram quantificados, incluindo ouro e mercúrio. A baixa estatística de contagem observada nos espectros RBS, provenientes da irradiação de partículas individuais de aerossol, fizeram inviável o uso desta técnica na determinação individual da massa de cada partícula.

Convém ressaltar que somente um número limitado das amostras coletadas prestou-se à análise por SPM, uma vez que a concentração das partículas no filtro deve ser suficientemente elevada para possibilitar a sua localização e suficientemente baixa para que não provoque a sistemática sobreposição das partículas. Além disso, a medida de partículas individuais nos filtros Nuclepore fino é bastante crítica. Nesse caso esbarra-se com as dimensões do feixe, em geral superior às dimensões do particulado depositado nos filtros finos. O número de amostras foi limitado pela disponibilidade do tempo de irradiação, visto que esta consome longos períodos de uso do acelerador, devido à baixa corrente de irradiação (100 pA). O uso de correntes mais elevadas gera danos por aquecimento na amostra, pois embora pequena, a corrente está concentrada em poucos μm^2 .

II.7) A análise de aerossóis atmosféricos por Cromatografia Iônica.

A cromatografia iônica é uma técnica capaz de separar e medir a concentração de íons em solução. Uma amostra líquida passa por coluna de troca iônica, seguida por uma unidade supressora e um detector de condutividade (Allen e Miguel, 1995). A coluna de troca iônica tem diferentes tempos de retenção para diferentes íons, liberando a passagem dos íons a tempos característicos. O sensor de condutividade possibilita determinar a concentração de cada íon.

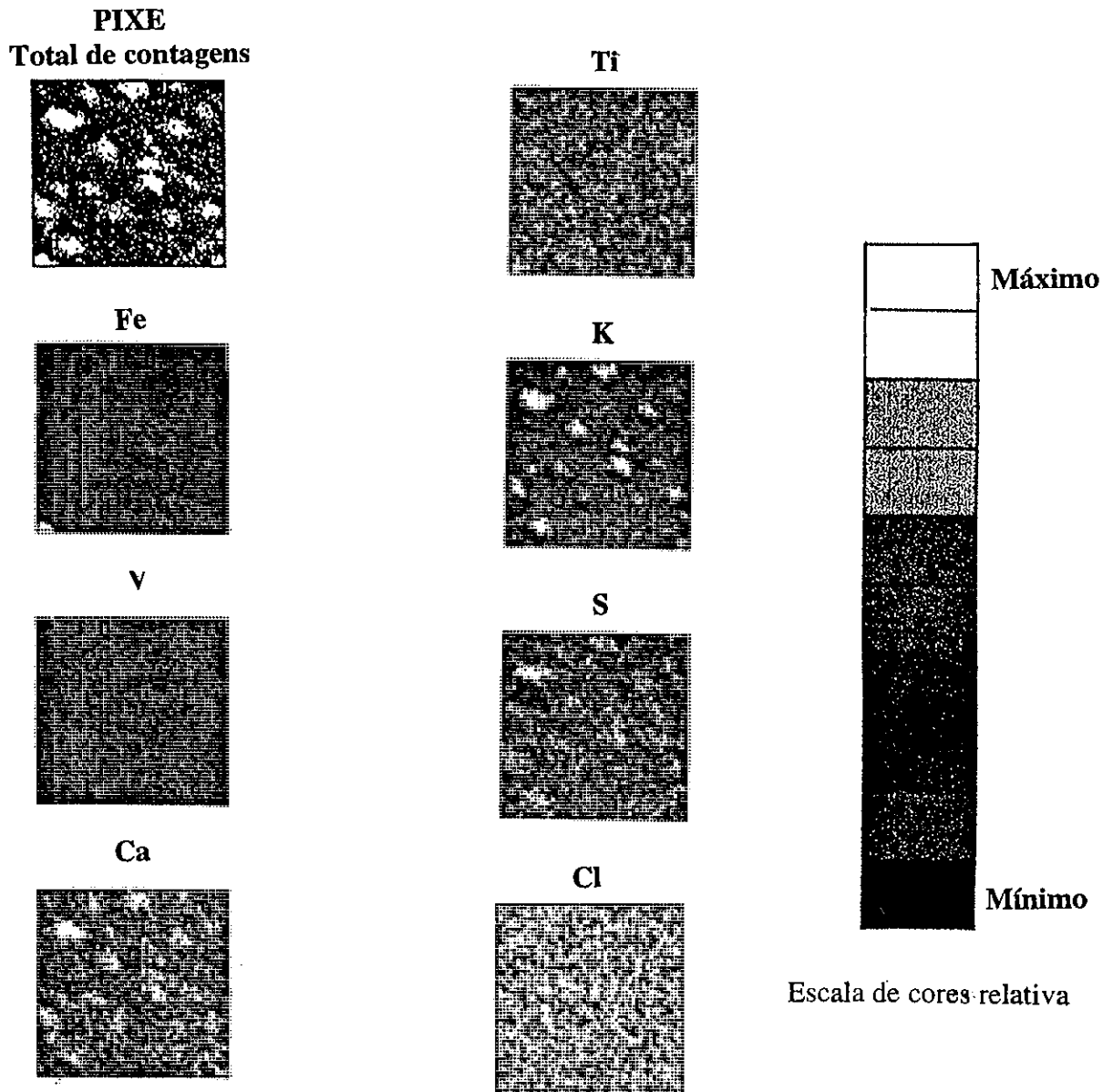


FIGURA 2.12 Mapa elemental contendo diversas partículas de aerossol atmosférico. Este mapa foi produzido pela irradiação com um feixe de prótons de 2,55 MeV de energia, utilizando-se o SPM da Universidade de Lund, de uma região de um filtro referente à moda grossa do particulado atmosférico coletado em Alta Floresta, com área de $64 \times 64 \mu\text{m}^2$.

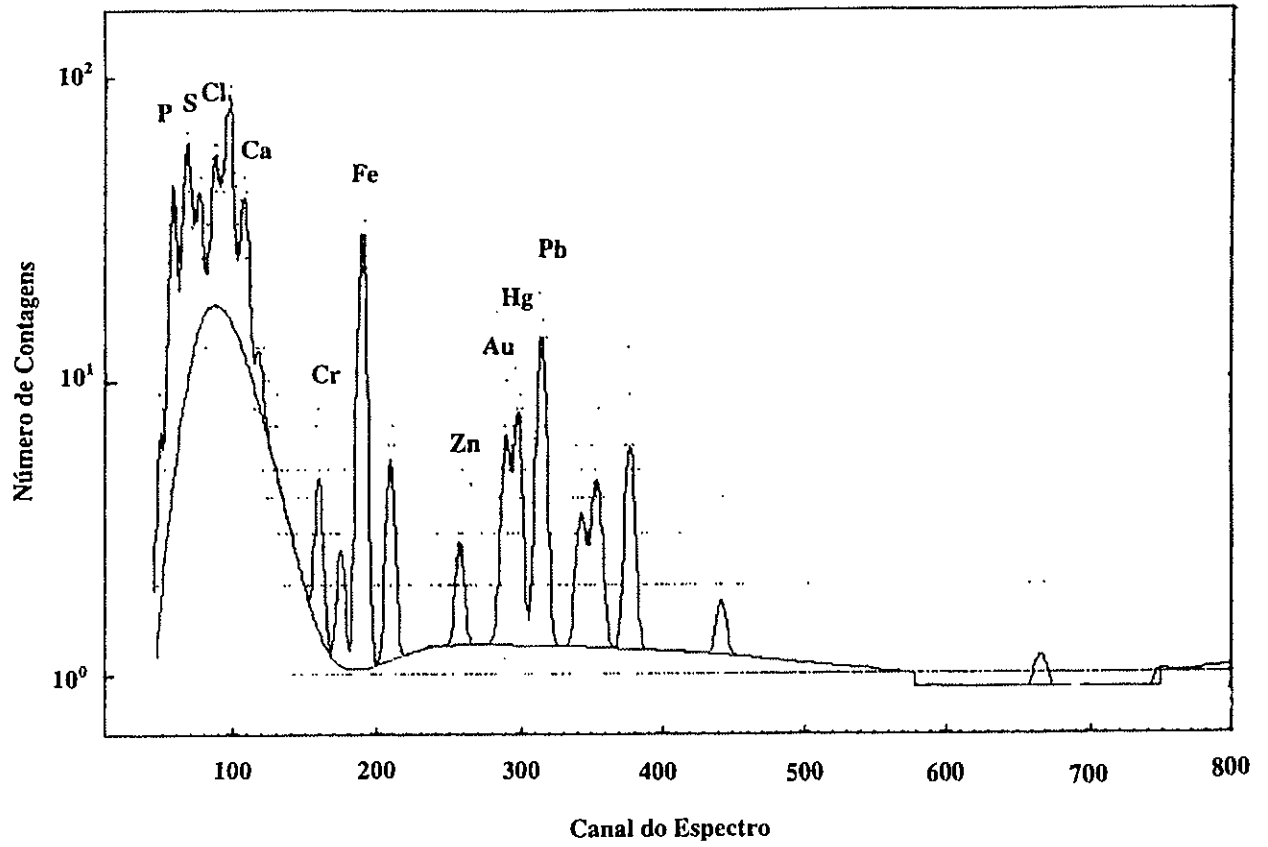


FIGURA 2.13 Espectro PIXE de uma típica partícula proveniente do refino do amálgama Au-Hg das Casas de Queima de ouro da cidade de Alta Floresta

As análises por cromatografia iônica apresentadas nesse trabalho foram realizadas em colaboração com o Dr. Greg Ayers do CSIRO, Austrália. Foram quantificados para as amostras de Serra do Navio, fração fina, os seguintes íons: H^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , $C_2O_4^{2-}$, PO_4^{3-} , acetato, ácido acético, formato, ácido fórmico e ácido metil sulfônico (MSA). A cromatografia iônica, ao contrário do PIXE, é um método de análise destrutivo, pois faz-se necessária a diluição da amostra em água. A cromatografia iônica mede somente a fração solúvel do composto presente no particulado.

II.8) Medidas de mercúrio nas amostras de aerossol e de ar usando Absorção Atômica.

Para a determinação do mercúrio total presente nos filtros coletados nas casas de queima de ouro em Alta Floresta foi utilizada a técnica de Espectrometria de Absorção Atômica pelo Vapor Frio, do inglês CVAAS ("Cold Vapor Atomic Absorption Spectroscopy") (Hacon et al., 1995). As análises por CVAAS foram realizadas pelo Dr. Reinaldo Calixto Campos, no Departamento de Química da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Estas análises permitiram a determinação do Hg total presente no particulado, pois o PIXE quantifica apenas a componente não volátil do Hg. A fração volátil é perdida quando a amostra é submetida ao alto vácuo da câmara de irradiação. Logo após a amostragem os filtros foram armazenados em recipientes lacrados e, a seguir, congelados, sendo assim enviados para as análises laboratoriais. Estas análises foram realizadas entre uma e duas semanas após a amostragem.

Foi também determinada a concentração do mercúrio total presente na atmosfera borbulhando-se ar atmosférico em dois frascos em série contendo solução de ácido sulfúrico, à concentração de 2 Normal, com 5% de permanganato de potássio ($KMnO_4$) (EPA, 1983). As amostras foram coletadas utilizando-se um fluxo de ar fixo de 1 litro por minuto, controlado por um rotâmetro. A eficiência de coleção do Hg para este sistema foi estimada em 95%. O limite de detecção para uma amostragem típica de 4 horas foi de 3 ng/m^3 (Hacon et al., 1995). A quantificação do Hg atmosférico foi feita por CVAAS, uma semana após a amostragem, com uma precisão estimada em 5%.

CAPÍTULO III

MÉTODOS ESTATÍSTICOS MULTIVARIADOS

III.1) Introdução.

Dentre os métodos utilizados para a interpretação de grandes bases de dados, onde tanto o número de casos quanto o número de variáveis são grandes, as análises estatísticas multivariadas têm se destacado. Quando duas ou mais variáveis de uma base de dados não são completamente independentes, elas podem ser agrupadas através da criação de uma única nova variável a partir das antigas. Esse procedimento reduz a complexidade do problema em questão, sem acarretar numa perda relevante de informação, ao mesmo tempo em que evidencia as relações entre as variáveis constituintes da base de dados.

O estudo de aerossóis atmosféricos é um caso típico onde este tipo de abordagem é útil. Neste trabalho usou-se a Análise de Componentes Principais (ACP), a Análise de Componentes Principais Absolutos (APCA), e a Análise por Agrupamento em "Clusters". Cada uma dessas técnicas está descrita nos itens seguintes.

III.2) A técnica de Análise de Componentes Principais aplicada a aerossóis atmosféricos.

A ACP foi primeiramente aplicada ao estudo de aerossóis por grupos das universidades de Illinois (Hopke et al., 1976) e da Califórnia (Henry e Hidy, 1979). A partir de então, a ACP tem sido empregada de forma sistemática no estudo da composição de aerossóis oriundos de áreas urbanas e áreas remotas, mostrando-se uma análise bastante eficiente na caracterização do particulado.

A Análise de Componentes Principais (ACP) é um modelo receptor, pois possibilita a identificação de fontes utilizando-se de informações provenientes das concentrações elementares medidas nas amostras de aerossóis coletadas. O propósito da ACP é reduzir a dimensão do espaço elementar que caracteriza o aerossol atmosférico em estudo. Através da diagonalização da matriz de correlação, tenta-se reduzir o número de variáveis (tipicamente de 10 a 20 variáveis)

para um número pequeno de componentes (tipicamente 2 ou 3) com perda mínima de informações. Trabalhando somente com a variabilidade temporal das concentrações elementares, a ACP reduz a dimensão do espaço das variáveis, tentando comprometer ao mínimo a explicação das variabilidades das concentrações medidas.

A ACP tem como vantagem o fato de dispensar o conhecimento prévio da composição elementar das fontes e do número de fontes de aerossol. A variabilidade temporal da contribuição dessas fontes nas concentrações elementares medidas, atua na ACP como elemento de separação das fontes, identificadas por intermédio dos autovetores mais significativos da matriz de covariância. Isto não acontece com outros modelos receptores, como, por exemplo, o modelo de Balanço Químico de Massa (BQM) (Winchester e Nifong, 1971). No BQM pressupõe-se que o perfil de concentrações elementares, observados no receptor, possa ser explicado por uma combinação linear dos perfis das concentrações elementares característicos das fontes emissoras. O BQM exige, portanto, o conhecimento da composição elementar das emissões das fontes (as assinaturas elementares das fontes) (Friedlander, 1973).

A ACP substitui um conjunto de variáveis interrelacionadas por um número menor de variáveis independentes (Thurston e Spengler, 1985). Henry e colaboradores (Henry et al., 1984) sugerem um tamanho mínimo da base de dados para que os resultados sejam estatisticamente significativos. A base de dados deve satisfazer a seguinte relação:

$$n > 30 + (m+3)/2 \quad (3.1)$$

onde n é o número de casos e m é o número de variáveis. Para uma aplicação típica com $m=17$ variáveis deve-se ter mais de 40 amostras medidas.

A ACP baseia-se na seguinte equação:

$$C_{ij} = \sum_{k=1}^p A_{ik} \cdot F_{kj} \quad (3.2)$$

onde : C é a matriz ($m \times n$) dos dados originais. Nesse trabalho a matriz C representa a matriz das concentrações para m variáveis quantificadas em n amostras analisadas.

F é a matriz ($p \times m$) representando as componentes principais.

A é a matriz ($m \times p$) das novas variáveis, representando a associação de cada variável com as componentes selecionadas.

Os índices i , j , p e k associam-se à:

i ($i=1, \dots, m$), associado às variáveis medidas.

j ($j=1, \dots, n$), associado às amostras

p é o número total de novas variáveis independentes

k ($k=1, \dots, p$) é o índice associados as componentes principais.

Em notação matricial a expressão 3.2 pode ser escrita como:

$$C = AF \quad (3.3)$$

Para eliminar o problema das diferentes métricas para cada variável, as concentrações elementares são normalizadas para média zero e variância 1. Esse procedimento torna comparáveis os valores absolutos de concentração das diversas variáveis, que podem diferir por ordens de magnitude (Manly, 1986; Artaxo, 1985; Andrade, 1993).

A matriz das concentrações normalizadas é dada por:

$$Z_{ij} = (C_{ij} - \langle C_i \rangle) / S_i \quad (3.4)$$

onde: $\langle C_i \rangle$ é o valor médio da variável i .

S_i é o desvio padrão da variável i .

Após a normalização a equação 3.2 se transforma em:

$$Z_{ij} = \sum_{k=1}^p W_{ik} \cdot P_{kj} \quad (3.5)$$

ou

$$Z = WP \quad (3.6)$$

onde: Z é a matriz das concentrações normalizadas.

P é a matriz das novas variáveis normalizadas (ou os Componentes Principais). Os elementos da matriz P são chamados de "Component Scores" (CS).

W é a matriz das novas variáveis após a normalização. Os elementos da matriz W são chamados de "Component Loadings" (CL).

A decomposição da matriz de dados Z no produto das matrizes W e P é feita através da diagonalização da matriz de correlação R (Harman, 1976), pela solução de um problema de autovalores e autovetores (Echalar, 1991).

$$R = ZZ^t \quad (3.7)$$

A solução exata é encontrada quando o número de componentes principais obtidas é igual ao número de variáveis iniciais. Nessa solução exata são explicados 100% da variabilidade original dos dados. Como as variáveis são intercorrelacionadas, é possível truncar o modelo em p componentes principais, com $p < m$, explicando uma fração significativa da variabilidade dos

dados. A matriz W corresponde ao peso das antigas variáveis (no caso as concentrações medidas, normalizadas para média zero e variância um) nas novas componentes principais.

III.3) Determinação do número de componentes retidas.

Existem diversos critérios utilizados para o truncamento da matriz P (Andrade, 1993). Heidam (Heidam, 1982) aponta alguns critérios para determinar o número ótimo de componentes retidas. É sugerido que o número de componentes deve ser significativamente menor que o das variáveis iniciais, que as componentes retidas devem explicar uma fração significativa tanto da variância total dos dados como da variância de cada uma das variáveis iniciais individualmente. Heidam aponta, também, que somente devem ser retidas as componentes cujos autovalores são maiores que um, uma vez que autovalores menores que a unidade carregam, em princípio, menos informação sobre a totalidade da base de dados que uma única variável.

Outro procedimento utilizado consiste em determinar o número de componentes retidas, calculando-se o desvio padrão associado a cada autovalor, como é apresentado por White (White et al., 1991). Quando o desvio padrão associado aos autovalores é da mesma ordem do espaçamento entre os autovalores de duas componentes subseqüentes, considera-se que não mais existe precisão estatística para a distinção entre as componentes, delimitando-se, assim, o número de componentes retidas (Andrade, 1993). North e colaboradores (North et al., 1982) estimaram o erro associado a cada autovalor a partir do problema de autovalores e de autovetores com perturbação, onde a perturbação está associada ao erro de amostragem. O erro associado aos autovalores foi estimado em:

$$\sigma_{\lambda} = \lambda \cdot (2/n)^{1/2} \quad (3.8)$$

onde: λ é o autovalor e n é o número de casos.

Yamasoe (Yamasoe, 1994) argumenta que o desvio padrão estimado por North não deve ser utilizado como base para o critério de truncamento de White, pois provoca um truncamento tardio da matriz P , levando à retenção de um número demasiadamente elevado de componentes

sem significado físico. Yamasoe, entretanto, sugere que o desvio padrão dado por North pode fornecer aproximadamente as incertezas envolvidas na ACP, podendo ser utilizado na avaliação dos erros associados aos autovalores.

Tendo em vista essas “divergências”, optou-se neste trabalho por determinar o número de componentes considerando aquelas cujo o autovalor λ é maior que um. Entretanto, autovalores menores, porém próximos a um, podem ser retidos, mas devem ser analisados com cautela. Assim, autovalores menores que um, mas que após a rotação VARIMAX (a ser discutida adiante) assumem valores maiores que um, podem vir a ser considerados tendo em vista a comunalidade explicada para as variáveis.

III.4) Rotação das componentes retidas na ACP.

Uma amostra individual pode ser vista como um ponto num espaço m-dimensional, onde m é o número de variáveis iniciais. O truncamento da matriz P representa a redução dimensional deste espaço, resultando em uma base ortogonal com dimensão menor que a da base original. A interpretação do significado das componentes obtidas é facilitada quando efetua-se uma rotação ortogonal do novo sistema de eixos, preservando a independência estatística das componentes retidas (Hopke, 1991). Existem vários critérios de rotação (Henry, 1987; Lowenthal e Rahn, 1987); o mais utilizado, e também o adotado nesse trabalho, é o método chamado de estrutura simples ou VARIMAX (Andrade, 1993; Echalar, 1991), baseado na maximização da seguinte função:

$$V = \sum_{k=1}^p \sum_{i=1}^m W_{ik} \cdot P_{kj} \cdot (W_{ik} / h_i)^4 - \sum \left\{ \sum (W_{ik}^2 / h_i^2) \right\}^2 \quad (3.9)$$

onde $h_i^2 = \sum w_{ik}^2$ é a comunalidade associada à variável i. Esta comunalidade corresponde à percentagem da variabilidade explicada para esta variável. W_{ik} é o “Component Loading” dessa variável na componente k. O método VARIMAX tem por característica preservar o valor das comunalidades encontradas durante a rotação, por ser uma rotação ortogonal.

O código computacional utilizado na ACP foi o STATGRAPHICS, da STSC, Inc. (STSC, 1991).

III.5) Critérios de significância para os “Component Loadings”.

Não existe na literatura um consenso em torno de um critério único sobre quais “Component Loadings”, CL, são estatisticamente significativos para a interpretação dos componentes principais. Child (Child, 1970) adota como critério que somente os CL maiores que 0,3 são estatisticamente significativos; entretanto, existem discrepâncias sobre este critério, sendo aceitos valores compreendidos entre 0,1 e 0,5.

Um outro critério considera significativos apenas os CL numericamente maiores que três vezes o desvio padrão associado ao CL, W_i , para a variável Z_i . Esse desvio padrão foi estimado (Heidam, 1982) como sendo aproximadamente:

$$\sigma_{w_i} \sim \{ (1-h_i^2) / (n-p) \}^{1/2} \quad (3.10)$$

Este valor é o mesmo antes e depois da rotação VARIMAX, pois n (número de amostras) e p (número de componentes retidas) são constantes e esta rotação preserva as comunalidades h_i . Neste trabalho usou-se o critério desenvolvido por Child, considerando significativos os CL maiores que 0,3.

III.6) Resultados quantitativos para a ACP: APCA (“Absolute Principal Component Analysis”).

A ACP fornece os “Component Loadings” (CL), contendo as associações entre as variáveis antigas e as Componentes Principais (CP) retidas. Fornece ainda os “Component Scores” (CS), que são os elementos da matriz P , que indicam a importância das componentes retidas para cada uma das amostras. Além destas informações, também é possível fazer um levantamento dos perfis absolutos de emissão de cada fonte a partir dos resultados da ACP, determinando-se a sua contribuição de cada fonte (ou componente retida) no valor absoluto de

cada variável medida. Esse procedimento é chamado de Análise de Componentes Principais Absolutas, APCA, (do inglês: "Absolute Principal Component Analysis").

Diferentes métodos de cálculo da APCA foram desenvolvidos para quantificar a contribuição das concentrações na composição das componentes retidas (Thurston e Spengler, 1985; Swietlicki, 1994; Yamasoe, 1994). Neste trabalho optou-se pelo uso de um procedimento denominado Caso Zero (CZ), desenvolvido por Artaxo (Artaxo, 1994b) para o cálculo da APCA. O método do caso zero está descrito abaixo:

Reescrevendo a equação 3.2 temos:

$$C_{ij} = \sum_{k=1}^p A_{ik} \cdot F_{kj} \quad (3.2)$$

onde C é a matriz das concentrações medidas, A é a matriz associada com as assinaturas das fontes e F é a matriz que contém as contribuições de cada fonte para cada amostra.

Reescrevendo a equação 3.5 temos:

$$Z_{ij} = \sum_{k=1}^p W_{ik} \cdot P_{kj} \quad (3.5)$$

O elemento Z_{ij} da matriz Z está relacionado com o elemento C_{ij} correspondente da matriz C pela equação 3.4.

$$Z_{ij} = (C_{ij} - \langle C_i \rangle) / S_i \quad (3.4)$$

onde $\langle C_i \rangle$ é a média das concentrações da variável i nas n amostras e S_i é o desvio padrão associado às concentrações médias.

Do mesmo modo, os “Component Scores” P_{kj} estão associados aos F_{kj} por:

$$P_{kj} = (F_{kj} - \langle F_k \rangle) / S_k \quad (3.11)$$

onde $\langle F_k \rangle$ é a média das concentrações da variável i nas n amostras e S_k o seu desvio padrão associado.

Se a normalização não fosse necessária para o cálculo da ACP, poderíamos obter diretamente os A_{ik} , que representam as assinaturas elementares (composição em percentagem de massa), da componente k para cada amostra j .

Através da ACP obtêm-se os “Component Scores” P_{kj} , e não os F_{kj} . Os P_{kj} estão relacionados aos F_{kj} , mas não são diretamente proporcionais a eles, não podendo representar as concentrações elementares como uma combinação linear dos CS. Assim, é necessário renormalizar os CS. Para isso, define-se uma nova grandeza, os “Absolute Component Scores” (ACS),

$$ACS_{kj} = F_{kj} / S_k \quad (3.12)$$

O ACS é a grandeza proporcional às contribuições das componentes retidas nas várias amostras. Os ACS podem ser calculados somando-se e subtraindo-se a grandeza $\langle F_k \rangle / S_k$ da equação 3.12:

$$ACS_{kj} = F_{kj} / S_k = F_{kj} / S_k - \langle F_k \rangle / S_k + \langle F_k \rangle / S_k \quad (3.13)$$

Introduzindo-se o resultado da equação 3.11 na equação acima temos:

$$ACS_{kj} = P_{kj} + \langle F_k \rangle / S_k \quad (3.14)$$

Mas, quando $F_{kj} = 0$, isto é, quando a amostra j não tem nenhuma contribuição da componente k temos:

$$\langle F_k \rangle / S_k = - P_{kj} \quad (3.15)$$

Pode-se então definir P_{k0} como o “Component Score” do caso zero, ou seja:

$$- \langle F_k \rangle / S_k = P_{k0} \quad (3.16)$$

Assim, para o caso zero a equação 3.14 transforma-se em:

$$ACS_{kj} = P_{kj} - P_{k0} \quad (3.17)$$

O CS do caso zero (P_{k0}) é o “Component Score” de uma amostra onde as concentrações de todas as variáveis correspondem a zero. P_{k0} está definido para cada uma das p componentes principais retidas; assim, esta amostra fictícia não contém contribuições de nenhuma das fontes, caracterizando uma amostra limpa, com concentrações nulas para todas as variáveis.

No método do caso zero acrescenta-se à matriz de dados C uma amostra onde todas as concentrações são iguais a zero e calcula-se novamente a análise de componentes principais, ACP, obtendo-se uma matriz W' e uma matriz P' , análogas às matrizes W e P da análise original.

As matrizes W e W' têm as mesmas dimensões, pois em ambas as análises é incluído o mesmo número de variáveis e extraído o mesmo número de componentes. A matriz P' tem uma coluna a mais que a matriz P , correspondente à introdução do caso zero. A única diferença entre a primeira e a segunda ACP deve ser a introdução de um caso onde todas as concentrações são nulas. O “Component Score” associado a esse caso contém, então, os valores dos P_{k0} desejados. A introdução desses P_{k0} na equação 3.17 leva à determinação dos “Absolute Component Scores” ACS_{kj} . Cada linha da matriz ACS_{kj} define um vetor, chamado de “Absolute Principal Component Score” (APCS), contendo a variabilidade associada à componente retida k .

A introdução do caso zero é uma perturbação da base de dados, portanto, os resultados do método apresentado aqui não são, em princípio, exatos. Entretanto, como a ACP exige um número grande de amostras, ou casos, essa perturbação torna-se desprezível. Echalar (Echalar, 1991) comparou o método do caso zero com o método sugerido por Thurston e Spengler (Thurston e Spengler, 1985) demonstrando a sua equivalência, uma vez que as diferenças encontradas para os ACP são menores que as incertezas associadas aos "Componet Scores".

Pode-se calcular a contribuição média de uma componente k , em uma variável i . Para isso, calcula-se uma regressão linear múltipla entre os valores obtidos para uma variável e os ACS determinados pelo caso zero. Desta forma, pode-se expressar as concentrações dadas por esta variável como uma combinação linear dos ACS, sendo os coeficientes desta regressão os A_{ik} da expressão 3.2.

Assim, o valor médio de uma variável pode ser expresso como:

$$\langle C_{ij} \rangle = \sum_{k=1}^p A_{ik} \cdot \langle F_{kj} \rangle \quad (3.18)$$

onde $\langle C_{ij} \rangle$ = valor médio da variável i .

A_{ik} = coeficiente de regressão entre a variável i e o APCS associado à componente k .

$\langle F_{kj} \rangle$ = valor médio do APCS associado à componente k .

A contribuição média de cada componente k na composição de uma dada variável i é dada por:

$$A_{ik} \cdot \langle F_{kj} \rangle \quad (3.19)$$

Para o cálculo da expressão 3.19 só devem ser considerados coeficientes de regressão estatisticamente significativos. Neste trabalho utilizamos os A_{ik} com nível de significância menor ou igual a 0,1. Quando o nível de significância para a correlação entre uma variável e um dos

APCS é maior que 0,1, o A_{ik} correspondente é assumido como zero, ou seja, não é possível determinar a responsabilidade da contribuição da componente k na variável i .

O valor de $\langle C_{ij} \rangle$ da expressão 3.18, quando comparado com o valor médio real da variável i (a média das concentrações medidas), fornece a fração da concentração da variável k , que foi explicada por cada um dos fatores pela análise de componentes principais.

Uma vantagem desse método é a possibilidade de calcular a contribuição de cada uma das componentes para todas as variáveis, mesmo para as variáveis que não participaram da ACP, devido à grande incidência de valores faltantes. Isso é possível uma vez que a regressão linear entre as variáveis e os APCS pode ser efetuada considerando somente as concentrações acima do limite de detecção. A posterior comparação entre $\langle C_{ij} \rangle$ da expressão 5.2 e o valor médio da variável, nos dá uma estimativa de quão bem a ACP pôde explicar a série temporal de uma variável inicialmente nela não incluída.

A contribuição, em concentração, da componente k para a concentração da variável i , medida na amostra j , pode ser calculada considerando-se somente as componentes retidas estatisticamente significantes para a variável i . Esta contribuição é obtida através da multiplicação da concentração C_{ij} pela contribuição relativa da componente retida k , na composição da concentração da variável i , segundo a expressão 3.20.

$$C_{ij-k} = C_{ij} \cdot \left[(A_{ik} \cdot F_{kj}) / \sum_{k=1}^P A_{ik-SIG} \cdot F_{kj} \right] \quad (3.20)$$

onde: C_{ij-k} = concentração da variável i , medida na amostra j , associada à componente k , considerando-se somente as componentes retidas estatisticamente significativas para a variável i .

A_{ik-SIG} = coeficiente de regressão entre a variável i e o APCS associado à componente k , estatisticamente significativo (com nível de significância menor ou igual a 0,1). Quando o nível de significância para a correlação entre a variável k e os F_{kj} é maior que 0,1, o A_{ik} correspondente é assumido como zero.

III.7) Análise por agrupamento - "Cluster Analysis".

A análise de "clusters" agrupa um conjunto de n amostras, cada uma com m variáveis de acordo com as suas similaridades, utilizando conceitos geométricos (Martins, 1994; Echalar, 1991). Neste tipo de análise as amostras são agrupadas considerando as suas distâncias quando estas são colocadas em um espaço m dimensional, onde cada eixo está associado a uma variável. Amostras próximas entre si correspondem a amostras similares em sua composição. Na análise de "cluster" a base de dados, tal como na ACP, é previamente normalizada para média zero e variância um, para evitar efeitos de métrica.

Quando o agrupamento se dá através das distâncias entre as amostras, medidas no espaço das variáveis, este é chamado de "Agrupamento por Casos". Muitas vezes é mais elucidativo proceder o "Agrupamento por Variáveis", onde as m variáveis são representadas no espaço n -dimensional das amostras. O agrupamento das variáveis, através da medida de suas distâncias neste espaço, fornece qualitativamente os grupos das variáveis mais fortemente correlacionadas.

Existem várias maneiras de se calcular as distâncias nos espaços das variáveis, ou das amostras. Neste trabalho utilizou-se a distância euclidiana quadrática:

$$d_{ij} = \sum_{k=1}^x (C_{ki} - C_{kj})^2 \quad (3.21)$$

onde : $x = m$ ou n

Como na ACP, n representa o número de variáveis e m o número de casos medidos. O índice x assume o valor m ($x=m$) no agrupamento por casos ou o valor n ($x=n$) no agrupamento por variáveis.

Muitas vezes utiliza-se uma representação gráfica dos resultados para visualizar os agrupamentos. Essa representação é chamada de dendrograma. No dendrograma o eixo vertical indica as variáveis ou os casos agrupados, enquanto que o eixo horizontal apresenta as respectivas distâncias entre as variáveis ou as amostras. A análise de "clusters" é intrinsecamente

qualitativa; sendo assim, as distâncias apresentadas no dendrograma estão em uma escala relativa.

Nesse trabalho a análise de clusters foi utilizada como uma análise auxiliar à ACP. Ambas as análises são completamente independentes, partindo de princípios matemáticos distintos. Assim, a análise por agrupamento em “clusters” torna-se um excelente teste de consistência dos resultados da ACP. Os agrupamentos em “Clusters” foram feitos utilizando-se o código computacional SPSS (SPSS, 1993).

III.8) Exclusão de “outliers” e estimativas dos valores faltantes.

Para aplicar uma análise de fatores principais em uma base de dados faz-se necessário proceder uma cuidadosa avaliação da qualidade desta base como um todo. Como o objetivo da ACP é reduzir a dimensão do espaço das variáveis, cada fator separado representa um comportamento coletivo, devendo estar associado a algum fenômeno que lhe deu origem.

Para a aplicação da ACP deve-se inicialmente extrair os chamados “outliers”, que são resultados que não se assemelham ao comportamento geral da base de dados. Os “outliers” (OL) são resultantes de fenômenos esporádicos, não associados às fontes de aerossol características da região em estudo. Os OL podem ter diferentes origens, podendo ser gerados durante a própria amostragem, durante o processo de manipulação da amostra, ou ainda, ter uma origem analítica. Um exemplo de OL gerado durante a amostragem é a presença de uma nova fonte de aerossóis durante uma única amostragem. Essa nova fonte pode modificar significativamente o valor de algumas variáveis dessa amostra específica, diferenciando-a completamente de todas as demais pela presença de OL em algumas variáveis. Os OL podem também ser gerados durante a manipulação da amostra devido à sua contaminação por algum elemento. Podem ainda ser gerados por problemas analíticos esporádicos que venham a alterar a quantificação de alguma variável.

A presença de OL na base de dados pode mascarar o resultado da análise de fatores da mesma forma que um único ponto, extremamente deslocado de uma curva ajustada, pode comprometer toda a qualidade de um ajuste. Quando é detectada a presença de um OL, ele é excluído, sendo, posteriormente, estimado como um valor faltante. Geralmente, o número de OL em uma base de dados é muito reduzido, nunca ultrapassando 1%. Assim, a sua substituição por

valores estimados não acarreta uma perda significativa de informação sobre a base de dados como um todo. Foram considerados OL os valores de concentração distantes da curva ajustada por mais de três desvios padrão. Excluir dos OL não significa ignorar resultados ou pré-selecionar os dados, mas sim separar a parte da base de dados que atende às exigências e às limitações do procedimento de análise multivariada.

Uma outra questão a ser considerada é a existência de valores faltantes (VF) na base de dados. Esses VF são inerentes ao processo de medida, sendo gerados por valores de concentrações inferiores ao limite de detecção do sistema analítico utilizado. É possível estimar um valor faltante que não interfira significativamente na análise de fatores. O método usado neste trabalho para estimar os VF está descrito abaixo, podendo ser tipicamente aplicado para variáveis com até 25% de valores faltantes (Heidam, 1982).

Para exemplificar o procedimento seguido na estimativa dos VF, suponha-se uma base de dados constituída por 100 amostras e por variáveis intituladas de A até Z. Suponha-se que as variáveis A, B, C e D sejam as únicas cujos valores medidos ficaram acima do limite de detecção para todas as 100 amostras, enquanto que a variável hipotética E não teve seu valor medido para 2 amostras, a variável F para 4, a variável G para 6 e assim sucessivamente. Como a ACP exige uma base completa, sem valores faltantes, somente as primeiras 4 variáveis poderiam participar da análise. Isto praticamente inviabiliza a ACP, visto que das 26 variáveis medidas somente serão utilizadas 4. Para completar os valores faltantes da base, inicialmente procede-se uma ACP considerando-se somente as variáveis completas, retendo-se os correspondentes "component scores" (CS). A seguir, calcula-se a regressão linear múltipla entre esses CS e a variável com menor número de valores faltantes (variável hipotética E), estimando-se, então, os dois valores faltantes a partir desta regressão. Introduzem-se os valores estimados na base de dados e repete-se a regressão com os CS, fazendo-se uma nova estimativa dos valores faltantes. Repete-se o processo até que se obtenha a convergência entre duas estimativas consecutivas. Isto garante que a avaliação dos valores faltantes não alterará a relação entre a variável e os CS. Completada a base de dados para a variável E esta é incluída em uma nova ACP e são extraídos novos CS. Com os novos CS repete-se o procedimento para a próxima variável com valores faltantes (variável F) e assim sucessivamente.

Para a aplicação do método acima, é imprescindível que a variável que esteja sendo avaliada tenha uma correlação forte com o conjunto de CS utilizado na regressão. Caso contrário, teremos variáveis completamente independentes, impossibilitando a avaliação de uma em relação as outras. Os procedimentos de exclusão dos OL e de estimação dos VF, descritos acima, são usualmente chamados de processo de validação dos dados. As variáveis com mais de 25% de valores faltantes não foram incluídas na análise de fatores principais feitas neste trabalho.

CAPÍTULO IV

USO DE AERONAVES EM MEDIDAS EM LARGA ESCALA DE AEROSSÓIS NA AMAZÔNIA

IV.1) Introdução.

Qualquer inferência sobre a distribuição das queimadas e das concentrações de aerossol na região Amazônica necessita de dados representativos desta região em larga escala. Por vezes um número limitado de estações amostradoras instaladas em terra torna-se insuficiente para o monitoramento em larga escala das emissões em uma região com dimensões continentais como a Amazônia. Uma visão global do efeito das queimadas na região pode ser obtida utilizando-se tanto os resultados fornecidos por técnicas de sensoriamento remoto, como através de amostragens feitas em aviões. Ambas as técnicas são utilizadas de maneira complementar, de forma a determinar a distribuição espacial dos aerossóis de queimadas presentes na troposfera durante o período de seca na região, juntamente com a caracterização do aerossol encontrado em diferentes regiões da Amazônia.

Nos períodos finais das estações secas dos anos de 1992 e 1993 foram realizadas campanhas de amostragem que contaram com a participação de aeronaves. Esses experimentos inseriram-se em diferentes projetos de colaboração científica internacional, que envolveram diversas instituições. O GEPA foi responsável pela caracterização do material particulado nestes projetos. Durante as campanhas de amostragem, imagens de satélite foram utilizadas para quantificar o número de focos de queimadas no Brasil. Esse trabalho foi realizado pelo Dr. Alberto Setzer, do INPE (Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais), utilizando metodologias aceitas internacionalmente. As imagens foram adquiridas diariamente através do "Advanced Very High Resolution Radiometer" (AVHRR) instalado no satélite da "National Oceanographic and Atmospheric Administration", NOAA-11, no canal térmico número 3 (3,55-3,93 μm) (Setzer e Pereira, 1991; Pereira e Setzer, 1994). As imagens foram coletadas diariamente pelo INPE, sendo automaticamente processadas e resultando em mapas contendo as posições dos focos de queimada registrados durante os experimentos. Essas informações foram utilizadas no experimento de campo para direcionar as aeronaves para as áreas de maior incidência de queimadas. A seguir serão detalhadas as referidas campanhas, com a posterior apresentação dos resultados obtidos.

IV.2) Campanha de amostragem de 1992.

A campanha de 1992 concentrou os esforços da equipe de pesquisadores brasileiros envolvidos no TRACE-A - "Transport and Atmospheric Chemistry near the Equator - Atlantic"- (Hoell, 1995), coordenado pela "National Aeronautics and Space Administration" (NASA). O experimento ocorreu em setembro de 1992, contando com os pesquisadores E. B. Pereira e A. W. Setzer do INPE, G. Monroe da Fundação Cearense de Meteorologia (FUNCEME) e pesquisadores do GEPA.

A aeronave empregada foi um avião bimotor Bandeirante EMB110, fabricado pela Embraer, pertencente à FUNCEME. Este avião é dedicado ao estudo de física de nuvens, com uma central de aquisição de dados, baseada em um microcomputador compatível com o padrão IBM-PC. Para a missão TRACE-A o avião foi equipado com um sistema medidas de aerossóis em tempo real, composto de um FSSP/PMS que mede partículas de 0,5 a 8 μm de diâmetro. Foi utilizado também um Aethalômetro para medidas de "black carbon" (BC), e um "contador de núcleos de condensação" -CNC (TSI - Termo Instruments Inc., modelo 3760) para medidas de partículas com diâmetro compreendido entre 0,010 e 0,5 μm (CN). Os resultados provenientes do sistema FSSP revelaram-se muito limitados para a caracterização de aerossóis provenientes da queima de biomassa devido ao fato deste instrumento ter pouca sensibilidade para partículas menores que 0,5 μm . Sendo assim, o FSSP foi usado apenas para a detecção da presença de nuvens durante o processo de aquisição de dados.

A posição e a altitude do avião foram fornecidas por um "global positioning system", GPS, (TNL-2.000). Também foram armazenados os dados referentes à temperatura e à pressão ambiente. Ambos os aviões utilizados nas campanhas de 1992 e 1993 não eram pressurizados, o que limitou a altitude dos vôos a 4.000 metros.

O material particulado foi coletado em dois amostradores independentes dotados de filtros Nuclepore de 0,4 μm de poro, com 25 mm de diâmetro. A ausência do filtro de 8 μm de poro justifica-se pois em altitudes típicas de vôo (2.000-3.000 m), não se espera encontrar uma fração relevante de particulado grosso. Esta hipótese foi confirmada pela baixa contagem apontada pelo FSSP. Um terceiro amostrador foi equipado com um filtro de teflon (CF_2) de 1 μm de poro e 25 mm de diâmetro. Estes filtros, embora não se prestem às irradiações PIXE, devido à sua baixa resistência ao calor e ao fluor contido no filtro, permitem maior fluxo de ar, sendo adequados à análise gravimétrica e à determinação de "black carbon". Um quarto sistema de amostragem de aerossóis instalado no avião foi dotado de um impactador em cascata (IC)

(Artaxo, 1985) simplificado, contendo somente dois estágios, com diâmetros de corte de $1,0 \mu\text{m}$ e $0,5 \mu\text{m}$ respectivamente.

Cada um dos sistemas amostradores foi dotado de bombas de vácuo portáteis Gast modelo MDAV111-KH e alimentados com 28 Volts DC, provenientes do sistema de baterias do avião, acoplados aos "Precision Mass Flow Meters" modelo TNALL-P, fabricados pela Teledyne Hastings-Raydist, alimentados com 127 Volts AC (400Hz). O uso de "Precision Mass Flow Meters" é imprescindível em amostragens usando-se aeronaves, pois eles são capazes de medir o volume de ar amostrado independentemente da pressão atmosférica, que varia com a altitude do avião.

Ao todo foram adquiridas 46 amostras em filtros Nuclepore, 26 amostras em teflon e 21 pares de amostras (dois estágios) nos IC. Nas tabelas 4.1 e 4.2 pode-se verificar que as amostragens cobriram praticamente toda a superfície do país. Na figura 4.1 mostra-se um mapa com os principais vôos das campanhas de 1992 e 1993. Em vários trechos foram feitas medidas em perfil. Estas medidas são feitas através de um vôo descendente em espiral. A descida inicia-se em 4.000 metros e prossegue até aproximadamente 500 metros. Isto permite que se determine o perfil vertical da concentração de aerossóis contida em uma coluna de ar, localizada na região de vôo.

IV.3) Campanha de amostragem de 1993.

Entre os dias 30 de agosto e 10 de setembro de 1993, foram realizadas amostragens a bordo do avião Bandeirante EMB110 pertencente ao INPE. Nestas amostragens utilizaram-se dois sistemas amostradores semelhantes aos utilizados durante a campanha de 1992 com o avião da FUNCEME: O primeiro sistema foi equipado com filtros Nuclepore fino, enquanto o segundo recebeu filtros de teflon.

Esta campanha de amostragem foi feita em cooperação com o Dr. Brent N. Holben, da NASA, em uma colaboração com o INPE e o IFUSP.

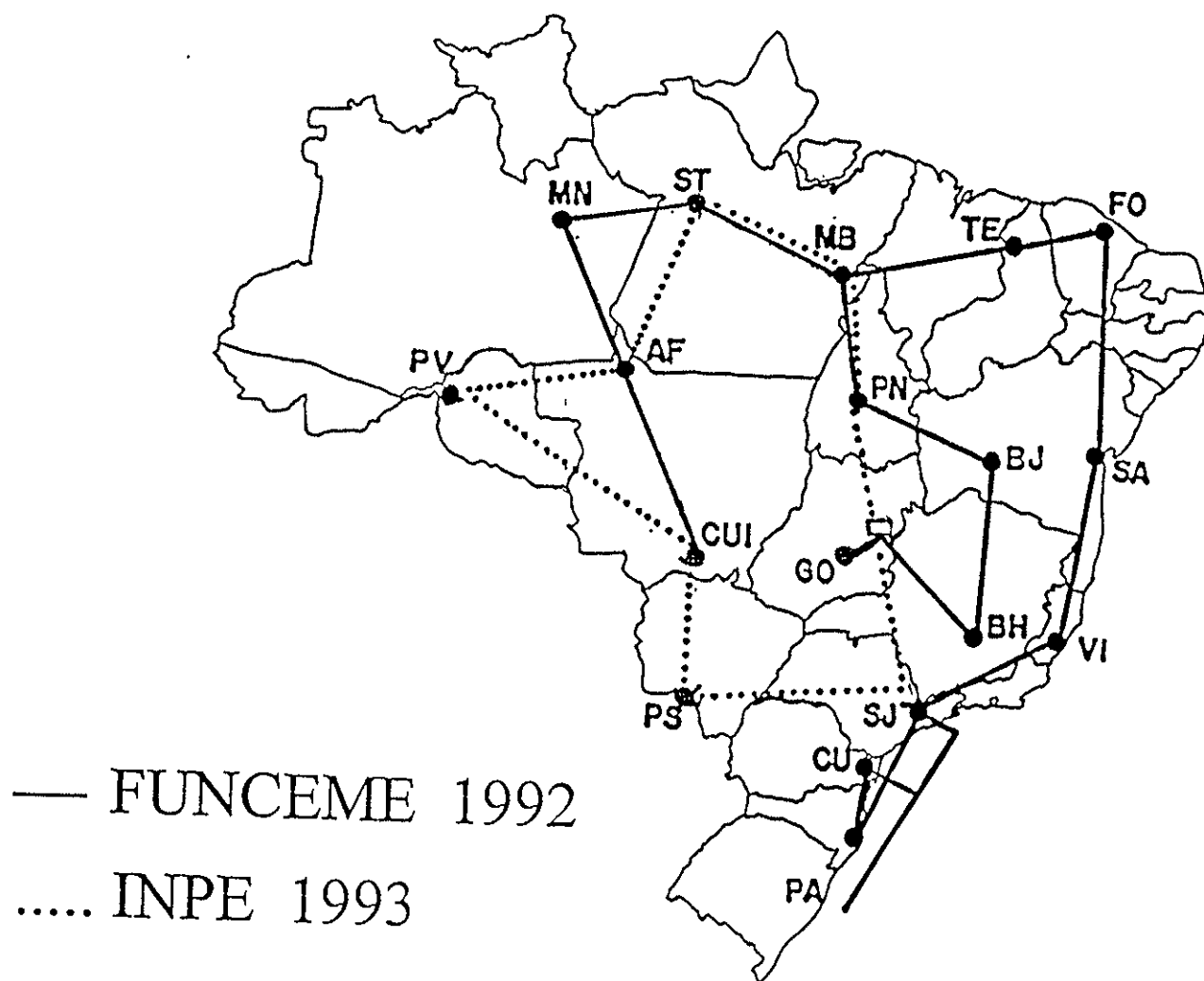


FIGURA 4.1 Principais vôos realizados nas campanhas de 1992 e 1993.

A NASA, em conjunto com o INPE, vem operando na região Amazônica uma rede de "Sun Photometers" (SP), ou espectrômetros solares. Este sistema é capaz de medir a radiação incidente na superfície terrestre em oito diferentes faixas de comprimentos de onda e está instalado nas cidades de Cuiabá, Santarém, Porto Nacional, Tucuruí, Brasília, Jamari e Alta Floresta. A rede de SP tem funcionado continuamente desde sua instalação em 1992, transmitindo os resultados coletados a cada 15 minutos diretamente para a NASA, através de um canal de comunicação por satélite, constituindo um banco de dados único sobre o efeito das altas concentrações de aerossol proveniente de queimadas na absorção da radiação solar incidente. Como a intensidade da radiação em cada faixa de comprimento de onda pode ser associada às propriedades de absorção de um tipo de particulado em suspensão (Holben et al., 1995), é interessante confrontar os resultados obtidos com a rede de SP com a concentração e a natureza

do particulado medido nas estações de monitoramento operadas pelo GEPA. A comparação entre as medidas realizadas pelas duas redes de monitoramento será apresentada no capítulo VII.

TABELA 4.1 - Datas e percursos dos vôos realizados durante a campanha aérea de amostragem realizada em 1992.

Decolagem	Destino	Data	Código do Vôo
Fortaleza	Terezina	02-09-92	FOTE02
Teresina	Marabá	02-09-92	TEMB02
Marabá	Marabá	03-09-92	MBMB03
Marabá	Santarém	04-09-92	MBST04
Santarém	Manaus	04-09-92	STMA04
Manaus	Alta Floresta	05-09-92	MAAF05
Alta Floresta	Alta Floresta	10-09-92	AFAF10
Alta Floresta	Cuiabá	11-09-92	AFCU11
Fortaleza	Ilhéus	18-09-92	FOIL12
Ilhéus	Vitória	18-09-92	ILVI12
Vitória	São Paulo	18-09-92	VISP18
São José dos Campos	Florianópolis	24-09-92	SJFL24
Florianópolis	Curitiba	24-09-92	FLCU24
São José dos Campos	Goiânia	26-09-92	SJGO26
Goiânia	Belo Horizonte	26-09-92	GOBH26
Belo Horizonte	Bom Jesus da Lapa	27-09-92	BHBJ27
Bom Jesus da Lapa	Porto Nacional	28-09-92	BJPN28
Porto Nacional	Porto Nacional	29-09-92	PNPN29
Porto Nacional	Marabá	29-09-92	PNMB29
Marabá	Teresina	29-09-92	MBTE29
Teresina	Fortaleza	29-09-92	TEFO29

Vários vôos com a aeronave do INPE foram efetuados com o intuito de intercalibrar os SP, utilizando-se para isso um SP de calibração portátil instalado no avião. A Tabela 4.2 mostra o itinerário de vôo seguido durante as amostragens, bem como as datas em que elas se realizaram.

TABELA 4.2 - Datas e percursos dos vôos realizados durante a campanha aérea de amostragem realizada em 1993.

Decolagem	Destino	Data	Código do Vôo
Santarém	Alta Floresta	30/08/93	STAF30
A.Floresta	Porto Velho	31/08/93	AFPV31
Porto Velho	Jamari(P.Velho)	05/09/93	PVJA05
P.Velho	Ariquemes	06/09/93	PVAR06
P.Velho	Jamari/Ariquemes	06/09/93	PVJA06
P.Velho	Ariquemes/Jamari	07/09/93	PVJA07
P.Velho	Ariquemes	08/09/93	PVAR08
P.Velho	Cuiabá	09/09/93	PVCU09
Cuiabá	Ponta Porã	09/09/93	CUPP09
Ponta Porã	São J. Campos	10/09/93	PPSJ10

IV.4) Resultados obtidos na caracterização em larga escala de aerossóis na Amazônia.

Devido às diferenças entre as instrumentações utilizadas nas campanhas aéreas de amostragem realizadas nos anos de 1992 e 1993, estas serão analisadas separadamente. Isto se deve principalmente ao fato de as concentrações de BC e CN, bem como a determinação do número de queimadas ao longo da expedição só estarem disponíveis para a campanha de amostragem realizada em 1992.

Primeiramente estão apresentados os resultados referentes à campanha de amostragem de 1992. A figura 4.2 mostra a distribuição dos focos de queimada no Brasil, detectados por sensoriamento remoto, entre os dias 1 e 10 de setembro de 1992. Percebe-se uma alta incidência de queimadas na Amazônia neste período. A tabela 4.3 apresenta o número de focos de queimada para os Estados de Mato Grosso, Pará, Tocantins e Maranhão, detectados mensalmente por

sensoriamento remoto e processados no INPE, obtidos durante a estação de queimadas de 1992. Estes Estados foram os que apresentaram o maior número de focos de queimada no período. Percebe-se que as queimadas concentraram-se principalmente nos meses de agosto e setembro, atingindo seu ápice no mês de agosto. Entre junho e setembro detectaram-se 123.000 focos de queimadas na Amazônia Legal, correspondendo a 74% do total de queimadas registradas no Brasil para o mesmo período (o total de focos de queimada detectados no território brasileiro para os meses de junho a setembro de 1992 foi de 166.411).

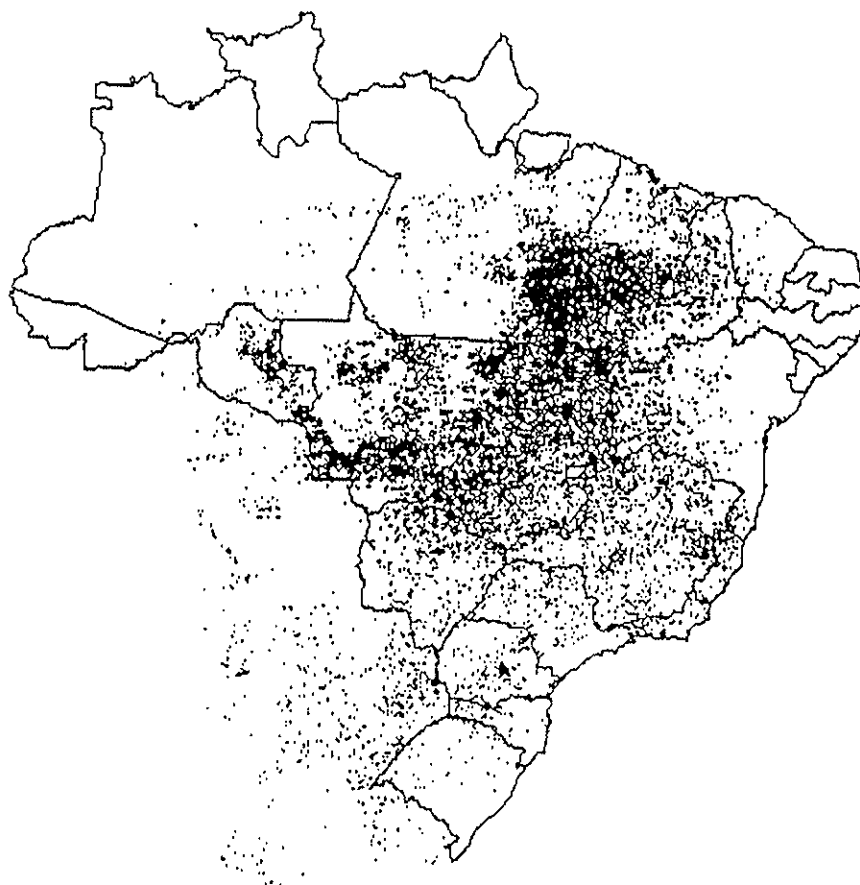


FIGURA 4.2 Distribuição dos pontos de queimada no território brasileiro, medidos por sensoriamento remoto entre 1 e 10 de setembro de 1992 (Pereira et al., 1995).

TABELA 4.3 - Número de focos de queimada detectados durante os meses de junho a setembro de 1992 e processados pelo INPE, para os Estados do Acre, Amazonas, Maranhão, Mato Grosso, Pará, Roraima e Tocantins

Estado	junho	julho	agosto	setembro	total por Estado
Acre	0	0	183	36	219
Amazonas	15	40	565	331	951
Maranhão	473	1.565	6.438	7.863	16.339
Mato Grosso	1.416	5.551	20.262	12.050	39.279
Pará	200	1.855	18.546	8.512	29.113
Roraima	24	145	3.422	2.834	6.425
Tocantins	1.376	2.812	11.970	14.347	30.505
Total Mensal	3.504	11.968	61.386	45.973	122.831

Os valores médios para concentração total de particulado, BC e CN, são apresentados na tabela 4.4. O valor máximo de concentração média foi medido no perfil MBMB03 ($207 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Os valores máximos de concentração de "black carbon" e de CN foram também encontrados para este perfil. Neste vôo o CNC atingiu o pico de $16.000 \text{ partículas}/\text{cm}^3$, enquanto que o BC alcançou cerca de $12 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Isto se deve principalmente à influência das queimadas ocorridas na região de Marabá. Para este evento, medidas do número e da concentração de focos de queimada, feitas por sensoriamento remoto, apontaram uma elevada incidência de queimadas na região durante os três dias que precederam o vôo. As menores concentrações de BC ($67 \text{ ng}/\text{m}^3$) e de CN ($677 \text{ partículas}/\text{cm}^3$) foram encontradas para o vôo de trânsito entre Fortaleza e Teresina, no dia 2 de setembro de 1992. Entretanto, a concentração total de aerossóis (MP) neste vôo ($17 \mu\text{g}/\text{m}^3$) supera a de outros na região Amazônica. Isto se deve à influência do aerossol de origem marinha, pobre em BC e em partículas submicrométricas.

TABELA 4.4 - Concentrações médias de MP, de BC e de CN, obtidas para cada um dos vôos realizados durante a campanha aérea de amostragem realizada em 1992.

Vôo	Altitude (m)	BC (ng/m ³)	CN Part./cm ³	MP (µg/m ³)	BC/MP (%)
FOTE02	2.600	67	677	17	0,4
TEMB02	2.586	491	-	42	1,2
MBST04	1.196	419	245	40	1,1
STMN04	2.244	1.710	4.343	33	5,2
MAAF05	1.706	865	1.500	32	2,7
PNMB29	2.365	1.408	3.863	111	1,3
GOBH26	1.345	722	3.000	21	3,4
BJPN27	2.770	554	2.559	16	3,5
SJPA24	2.650	667	2.568	26	2,6
PNPN27	p.v.	898	2.711	10	8,9
PNPN28	p.v.	697	2.817	16	4,4
AFAF10	p.v.	2.018	3.764	30	6,6
MBMB03	p.v.	7.382	9.908	207	3,6
MBMB29	p.v.	922	4.422	11	8,4
CUCU24	p.v.	1.000	4.743	23	4,3

p.v. = vôo realizado em perfil vertical.

A figura 4.3 mostra os perfis verticais das concentrações de BC e de “Condensation Nuclei” (CN), medidas com o CNC, para os vôos em perfil PNP27 e MBMB03. Nestes perfis foram obtidas as concentrações mínimas e máximas de BC e de CN. Contrariamente ao ocorrido no perfil MBMB03, quando foi registrado pelo AVHRR o maior número de pontos de queimadas durante o experimento, os perfis sobre Porto Nacional, realizados nos dias 27 e 28 de

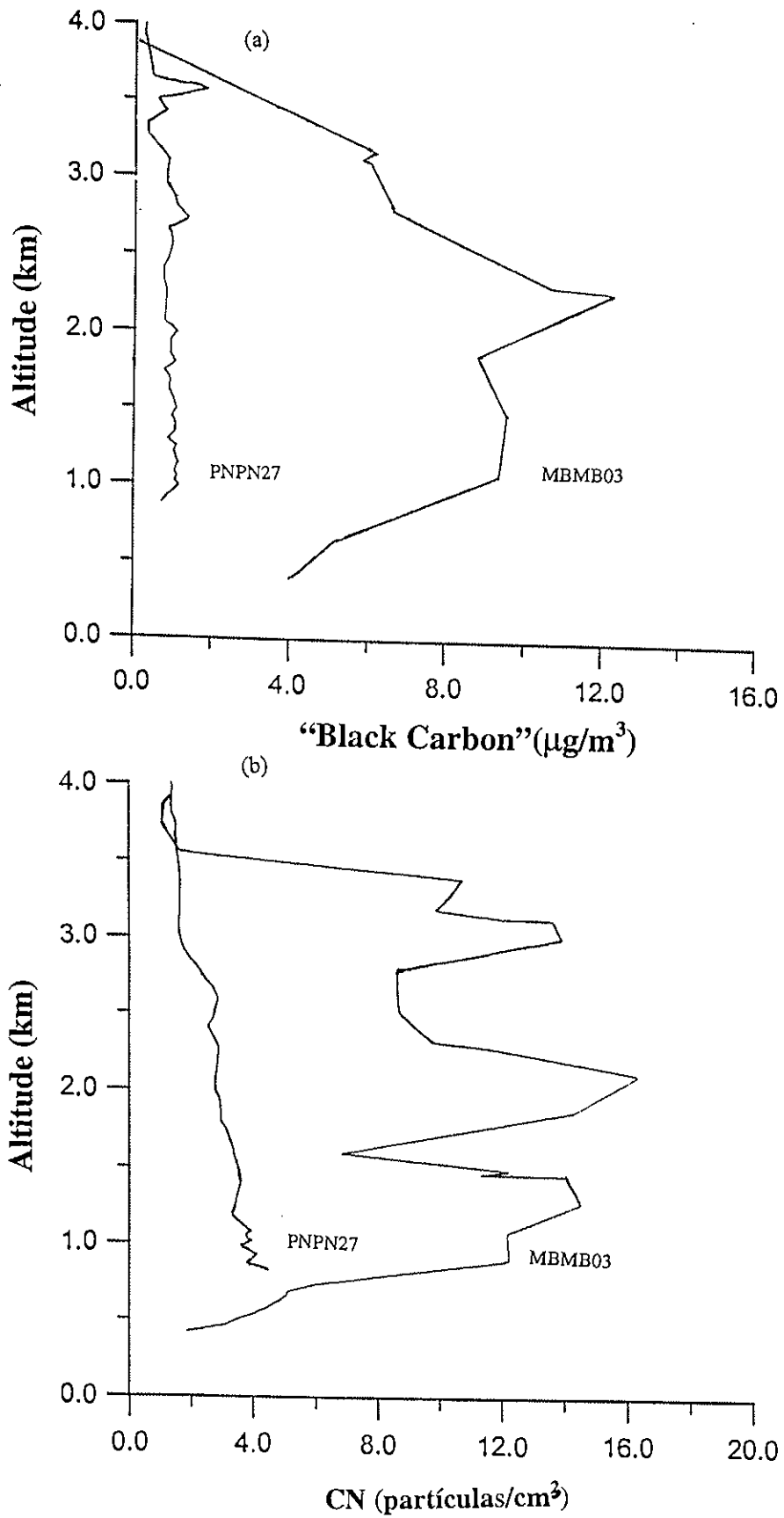


FIGURA 4.3 Perfis verticais das concentrações máximas e mínimas de BC (a) e CN (b). As concentrações máximas e mínimas foram obtidas para os vôos MBMB03 e PNP27, respectivamente.

setembro, apresentaram os menores valores para BC e CN, pois nestas datas a estação de queimadas já havia se encerrado devido ao início das primeiras chuvas. Tipicamente, as maiores concentrações encontram-se entre 2.000 e 3.000 metros acima do nível do mar. Os perfis de temperatura do ar demonstraram que as altas concentrações de poluentes são favorecidas pela presença de inversões térmicas. Este fenômeno é esperado para a estação seca devido à circulação anticiclônica troposférica na região (Pereira et al., 1995). A figura 4.4, referente ao perfil MBMB29 sobre Marabá, exemplifica esta condição. Este perfil vertical de concentrações foi caracterizado pela elevação das concentrações de BC e de CN entre 1.800 e 2.500 metros. Tal fenômeno deveu-se às condições meteorológicas existentes durante este perfil, onde a presença de duas camadas de inversão térmica, localizadas a 1.800 m e a 3.000 m, dificultavam a dispersão vertical dos poluentes de queimadas. Neste caso, as inversões térmicas atuaram de forma a confinar o particulado entre as duas camadas. O aparecimento destas condições meteorológicas potencializa o transporte do aerossol para regiões distantes das fontes. Nota-se também que, para baixas altitudes (<1.300 metros) este perfil apresenta um aumento da concentração de CN que não é acompanhado pelo aumento da concentração de BC. Este aumento de CN em baixa altitude está provavelmente associado à contribuição local de partículas orgânicas emitidas pela floresta.

A contribuição média do BC foi de $6,4 \pm 2,4$ % da massa total, considerando-se os vôos onde foram realizadas medidas em perfil (com exceção do perfil sobre Curitiba, não incorporado ao cálculo do valor médio por estar demasiadamente afastado das fontes de aerossóis provenientes de queimadas). Se computados todos os vôos sobre a Amazônia, a contribuição do BC para a composição da massa total do particulado medido ficou entre 0,4 e 8,9%. Estes valores são bastante inferiores aos medidos nas estações de monitoramento instaladas na região Amazônica, onde esta contribuição está entre 10 e 25% da massa do particulado fino, conforme resultados a serem apresentados no capítulo VII. Uma possível razão para esse empobrecimento são os processos de conversão gás-partícula ao longo das plumas de queimadas, que podem gerar uma quantidade significativa de aerossóis a partir dos gases emitidos pelas queimadas. Este aerossol, de origem orgânica, não contendo BC, contribui para o incremento da concentração total. Entretanto, parece pouco provável que somente o mecanismo de conversão gás-partícula seja responsável por um empobrecimento da contribuição da concentração de BC na concentração total de massa dos aerossóis nos níveis daqueles verificados nas amostras coletadas a elevadas altitudes.

A fim de correlacionar as concentrações de aerossol e de BC detectadas ao longo dos vôos com o número de focos de queimada registrados por técnicas de sensoriamento remoto, determinou-se o número de focos de queimada detectados durante os três dias que antecederam cada vôo. A integração do número de queimadas foi feita para as áreas delimitadas por

circunferências cujos raios variaram entre 50 e 1.000 km (Pereira et al., 1995). A tabela 4.5 mostra o número de focos de queimada detectados no território brasileiro durante os três dias que precederam os vôos, para raios de integração de 50, 250, 500 e 1.000 km. O número total de focos de queimada detectados no Brasil também é mostrado nesta tabela. As circunferências foram centradas na posição geográfica média de cada um dos vôos onde foram realizadas as medidas em perfil vertical. Nos casos em que as medidas foram coletadas em vôos de trânsito, as circunferências foram centradas a meio caminho entre os dois aeroportos utilizados na operação. Percebe-se que o perfil MBMB03, que apresentou as maiores concentrações de particulado e de BC também é o que apresenta o maior número de queimadas ocorridas durante os três dias precedentes ao vôo para os raios de integração compreendidos entre 50 e 1.000 km.

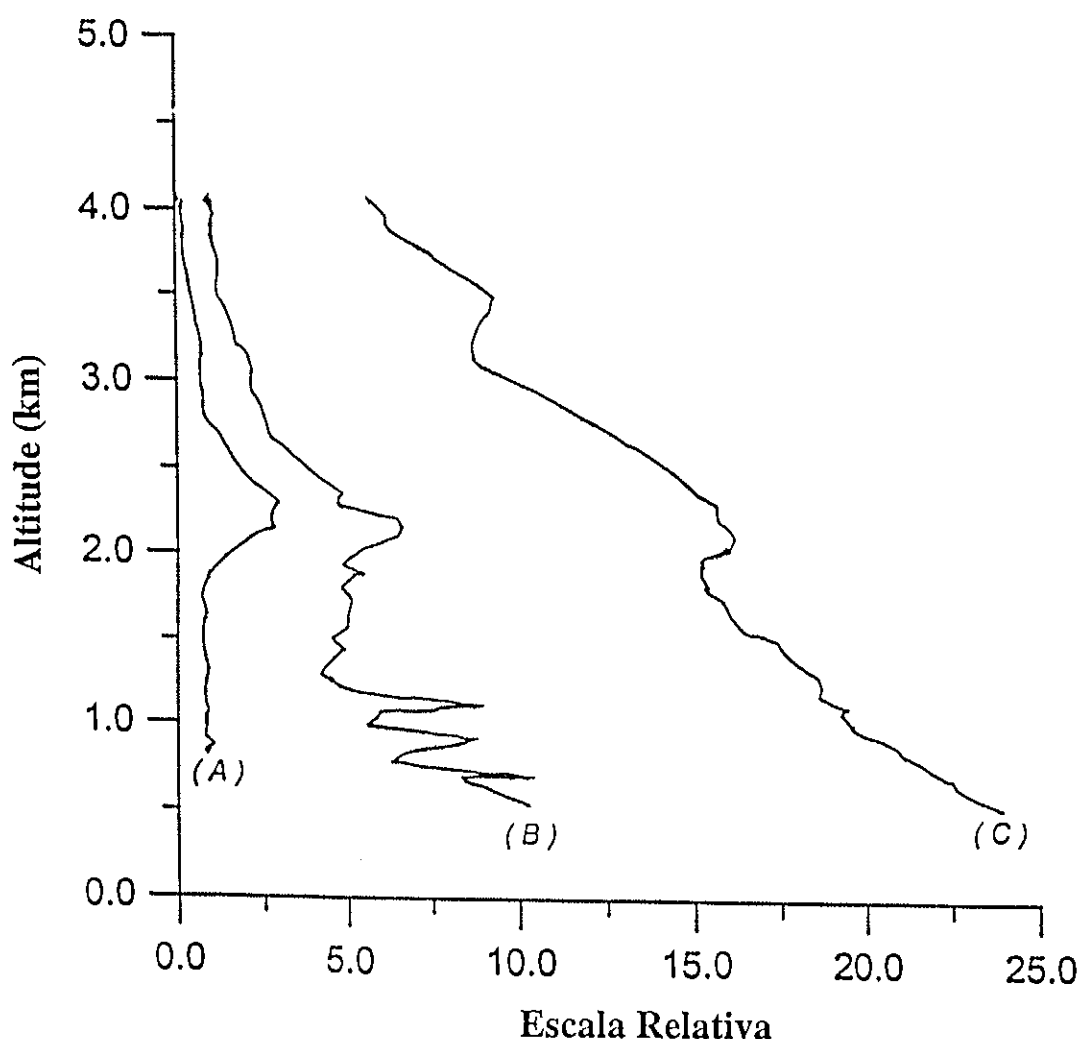


FIGURA 4.4 Perfis verticais de concentração de BC (A), de NC (B) e de temperatura (C), adquiridos durante o vôo em perfil vertical MBMB29, realizado no dia 29 de setembro de 1992 sobre a cidade de Marabá.

TABELA 4.5 - Número de focos de queimada detectados por sensoriamento remoto no interior de circunferências de raios de 50, 250, 500 e 1.000 km, ao longo das 72 horas que precederam os vôos. As circunferências estão centradas sobre a posição média do avião durante cada amostragem. O número de focos de queimada detectados no território brasileiro ao longo das 72 horas que precederam os vôos também é mostrado.

Vôo	Integração sobre R=50 km	Integração sobre R=250 km	Integração sobre R=500 km	Integração sobre R=1.000 km	Integração sobre todo o Brasil
FOTE02	0	25	259	5.124	11.665
TEMB02	52	1.310	4.638	8.273	11.665
MBST04	7	256	3.259	13.444	20.885
STMN04	2	13	33	2.788	20.885
MAAF05	1	10	83	4.278	16.391
PNMB29	15	400	2.496	8.439	10.816
GOBH26	6	55	407	1.971	6.262
BJPN27	6	358	1.021	2.394	4.299
SJPA24	0	10	64	415	3.297
PNPN27	37	498	1.904	8.729	10.816
PNPN28	52	615	2.080	7.075	11.921
AFAF10	191	924	3.640	12.208	14.710
MBMB03	659	3.953	8.803	13.650	17.104
MBMB29	90	401	1.686	6.917	10.816
CUCU24	2	10	126	665	3.297

Na tabela 4.6 estão apresentados os coeficientes de correlação entre o número de focos de queimada, determinados nos raios de 50, 250, 500, 1.000 e acima de 1.000 km, e a concentração média de BC, medida durante os perfis verticais, para diferentes intervalos de altitude. Os coeficientes de correlação foram calculados considerando-se todos os perfis realizados, à exceção do perfil sobre Curitiba, CUCU24. O perfil sobre Curitiba não foi utilizado por se encontrar muito distante das fontes emissoras de particulado proveniente de queimadas. Pode-se separar os resultados desta tabela em quatro grupos. O primeiro apresenta uma alta correlação entre o número de pontos de queimadas, quando estes são integrados até 500 km, e a concentração de BC para altitudes compreendidas entre 1.000 e 3.500 metros, mostrando ser este o limite de influência aproximado das queimadas na concentração local de particulado traçador de queimadas. O mesmo comportamento foi reportado para a correlação entre o número de focos de queimada detectados por sensoriamento remoto e medidas de concentração de ozônio troposférico (Setzer et al. , 1991). Para as integrações sobre uma circunferência de 1.000 km de raio ou mais, as correlações não são estatisticamente significativas para os níveis mais baixos (entre 1.000 e 2.500 metros), entretanto, são ainda fortes para o intervalo

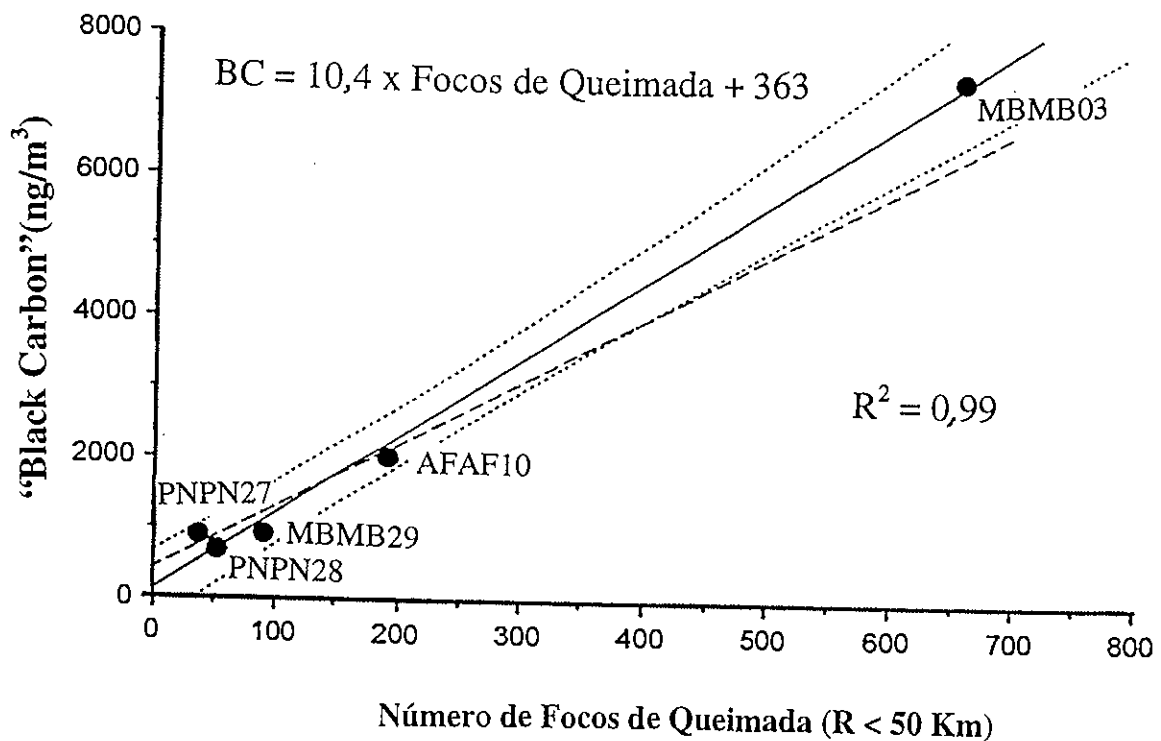


FIGURA 4.5 Concentração média de BC, detectada durante os vôos em perfil vertical, versus o número de focos de queimada, detectados por sensoriamento remoto em um raio de 50 km, durante as 72 horas precedentes a cada vôo. O coeficiente de correlação referente à reta ajustada (linha contínua) é significativo ($R^2=0,99$). As curvas tracejadas correspondem a um intervalo de confiança de 95%. Uma segunda regressão linear (reta tracejada) foi efetuada sem a inclusão dos valores referentes ao perfil MBMB03. Esta segunda regressão demonstra que a correlação não é um artefato devido à presença do evento MBMB03.

compreendido entre 2.500 e 3.500 metros, demonstrando que o transporte a longa distância do aerossol de queimada ocorre a altitudes em torno de 3.000 metros. Um evento onde houve o favorecimento de um transporte a longa distância foi mostrado na figura 4.4 onde, durante o perfil MBMB29, detectou-se uma compacta concentração de poluentes a 2.200 metros de altitude, aprisionada entre duas inversões térmicas. Acima de 3.500 metros a correlação é fraca para todos os intervalos de integração, não sendo mais estatisticamente significativa, confirmando que uma fração pequena do particulado atinge tais altitudes.

A figura 4.5 mostra a concentração de BC em função do número de focos de queimada integrados no raio de 50 km, considerando-se todos os vãos em perfil sobre a Amazônia. O coeficiente de regressão obtido ($R^2=0,99$) sugere a possibilidade de estimar a concentração total de BC e de outros poluentes associados às emissões de queimadas, utilizando-se dados de sensoriamento remoto. As correlações obtidas para a massa total de aerossol e para as concentrações de CN, determinadas pelo CNC, também são significativas.

TABELA 4.6 - Coeficientes de correlação médios entre o número de focos de queimada determinados nos raios de 50, 250, 500, 1.000 e acima de 1.000 km e a concentração média de BC em diferentes intervalos de altitude, usando-se os perfis: MBMB03, AFAF10, PNP27, PNP28 e MBMB29.

Intervalo de Altitude (metros)	Raio de integração (km)				
	50	250	500	1.000	Total sobre o Brasil
1.000-1.500	0,97	0,99	0,97	***	***
1.500-2.000	0,98	0,99	0,97	***	***
2.000-2.500	0,99	0,99	0,97	***	***
2.500-3.000	0,97	0,93	0,97	0,94	0,96
3.000-3.500	0,96	0,92	0,97	0,94	0,97
3.500-4.000	***	***	***	***	***

*** Coeficientes de correlação não estatisticamente significativos (intervalo de confiança de 95%)

As concentrações elementares, determinadas pela análise PIXE dos filtros coletados no avião, estão mostradas na tabela 4.7. Os desvios padrão associados, incidentes sobre os dois últimos algarismos significativos, aparecem entre parênteses. Como o tempo de amostragem dos filtros é de algumas horas, os resultados de concentração obtidos se referem ao valor médio das concentrações ao longo de todo o voo. Elementos associados ao solo, como Al e Si têm sua concentração variando entre 123 e 997 ng/m³ e 101 a 7.690 ng/m³ respectivamente, valores compatíveis com as concentrações da fração fina medidas nas estações de monitoramento instaladas em Alta Floresta. Para a fração grossa em Alta Floresta são obtidos valores uma ordem de grandeza maiores. Tal fato reforça a pouca importância de partículas de aerossóis maiores que 2 µm em altitudes maiores que 500 metros. As concentrações elementares obtidas nas estações de monitoramento instaladas em Alta Floresta ao nível do solo serão discutidas no capítulo VII.

Os elementos associados com emissões de queimadas como K, Ca e S (Yamasoe, 1995) apresentam concentrações bastante elevadas, alcançando 7.700, 1.080 e 11.000 ng/m³, respectivamente. S, K e Ca apresentam uma boa correlação com as concentrações de BC, como pode ser observado na tabela 4.8. As correlações entre as concentrações destes elementos e a concentração total do particulado também é boa. Os coeficientes de correlação entre as concentrações de Fe e de Ti com as concentrações de BC e massa total são também significativos, o que pode estar associado a um processo de ressuspensão de partículas de solo durante as queimadas. Cabe lembrar que as queimadas ocorrem no final da época de secas, quando uma grande quantidade de poeira está depositada sobre a biomassa.

Os resultados provenientes da análise elementar das amostras coletadas nos impactadores em cascata forneceram uma relação entre a composição elementar das partículas de aerossol com diâmetros aerodinâmicos maiores que 1 µm e as com diâmetros aerodinâmicos compreendidos entre 1 e 0,5 µm. A figura 4.6a apresenta a concentração relativa de massa para cada estágio, em porcentagem da massa total depositada. Os valores apresentados referem-se à média de todos os voos. As figuras 4.6b e 4.6c referem-se aos perfis verticais MBMB03 e PNP28, quando havia respectivamente altas e baixas concentrações provenientes de queima de biomassa. Notoriamente, elementos associados à poeira do solo (Al, Si, Mn, Fe e Ni) apresentam-se majoritariamente com diâmetros aerodinâmicos maiores que 1µm. O particulado mais fino é enriquecido em S, K, Cl, Zn, Br e Rb, caracterizados como traçadores de queimadas. Este padrão é obedecido tanto para voos com alta incidência de queimadas, como para aqueles onde o número de queimadas é menor. A exceção se faz para Cl e Zn que, para baixa incidência de queimadas, deslocam-se na direção de um particulado mais grosso.

TABELA 4.7a - Concentrações elementares referentes ao aerossol coletado durante a campanha aérea de 1992. Concentrações em ng/m^3 . Os desvios padrão das concentrações estão dados entre parênteses. Vôos em traslado.

Elemento	FOTE02	TEMB02	MBST04	STMN04	MAAF05	PNMB29	GOBH26	BJPN27	SJPA24
Al	322(42)	470(37)	123(84)	543(35)	430(49)	207(28)	***	173(18)	144,2(7,7)
Si	860(120)	1290(110)	2430(180)	1190(120)	686(88)	503(99)	495(90)	498(64)	315(38)
S	362(56)	749(54)	577(75)	1019(63)	1040(54)	1221(77)	510(51)	664((44))	950(73)
Cl	977(54)	258(18)	32(16)	***	74(16)	***	***	***	***
K	100,8(7,7)	555(21)	266(15)	737(27)	568(16)	760(28)	321(12)	409(15)	403(23)
Ca	237(42)	847(53)	218(42)	260(28)	477(31)	199(33)	***	275(22)	48,9(5,9)
Ti	26,5(3,2)	43,9(3,4)	14,1(3,3)	32,5(2,9)	26,4(3,8)	22,1(2,7)	***	19(1,8)	26,8(2,9)
Mn	***	14(1,4)	8,2(1,5)	6,1(1,0)	12,0(1,2)	5,9(1,2)	4,4(1,2)	6,2(0,8)	***
Fe	82,8(6,8)	135(8,5)	90,8(7,4)	100,0(6,8)	114,0(5,4)	173,5(8,6)	55,0(4,4)	86,6(4,8)	159(6,5)
Cu	2,73(0,75)	3,46(0,68)	1,96(0,77)	2,47(0,61)	6,92(0,85)	9,9(1,5)	1,75(0,46)	2,70(0,44)	8,0(2,7)
Zn	8,6(1,7)	3,77(0,8)	13,1(1,5)	7,0(0,8)	11,0(0,9)	7,7(1,1)	4,49(0,75)	4,57(0,65)	9,0(2,0)
As	***	1,77	***	1,21(0,5)	1,6(0,7)	2,45(0,75)	12,8(2,0)	***	***
Br	***	***	12,4(7,0)	***	12,3(5,2)	***	***	***	***
Sr	***	5,7	***	***	5,8(2,9)	***	***	***	***

*** Concentrações elementares abaixo do limite de detecção.

TABELA 4.7b - Concentrações elementares referentes ao aerossol coletado durante a campanha aérea de 1992. Concentrações em ng/m^3 . Os desvios padrão das concentrações estão dados entre parênteses. Vôos em perfil vertical.

Elemento	PNPN28	AFAF10	MBMB03	MBMB29	CUCU24
Al	147(19)	123(27)	997(84)	315(55)	596(45)
Si	***	486(73)	5.160(330)	630(200)	1.680(120)
S	556(46)	1.217(66)	3.760(220)	887(89)	944(62)
Cl	***	***	2.070(110)	***	***
K	311(12)	965(35)	7.690(390)	494(20)	480(18)
Ca	112(30)	381(28)	11.080(560)	149(48)	265(29)
Ti	21,0(2,6)	18,8(2,3)	164(11)	***	25,4(2,6)
Mn	4,5(0,8)	5,2(1,1)	251(14)	9,4(2,5)	9,3(1,1)
Fe	73,8(4,7)	87,2(5,2)	1.245(65)	113,5(8,0)	145(7,7)
Cu	2,61(0,49)	***	10,0(2,4)	6,2(1,1)	3,62(0,63)
Zn	5,1(0,7)	6,94(0,81)	29,7(3,8)	8,6(1,2)	8,1(0,9)
As	1,3(0,8)	***	***	***	***
Br	***	11,2(5,0)	44(12)	***	***
Sr	3,3(1,7)	5,7(1,8)	89(14)	***	***

*** Concentrações elementares abaixo do limite de detecção.

TABELA 4.8 - Coeficientes de correlação obtidos para as regressões lineares entre as concentrações elementares e as concentrações de BC, NC e MP, campanha de 1992.

Elemento	BC	NC	MP
S	0,98	0,90	0,91
K	0,98	0,88	0,91
Fe	0,96	0,87	0,91
Ca	0,95	0,84	0,89
Ti	0,94	0,87	0,87
Zn	0,87	0,74	0,83
Si	0,82	0,79	0,79
Al	0,74	0,76	0,65
Cu	0,57	***	0,69

*** Coeficiente de correlação não estatisticamente significativo (intervalo de confiança de 95%)

A tabela 4.9 mostra as concentrações elementares obtidas em 1993. Os desvios padrão associados, incidentes sobre os dois últimos algarismos significativos, aparecem entre parênteses. Nota-se que as concentrações elementares medidas em 1993 são da mesma magnitude que as determinadas em 1992 (à exceção do voo MBMB03 de 1992). Durante a campanha de amostragem de 1993, a concentração de BC foi obtida através de uma instrumentação distinta daquela utilizada na campanha de amostragem de 1992. Em 1992 usou-se o Aethalômetro, e a concentração média de BC ao longo dos vôos foi obtida pela integração das medidas em tempo real da concentração de BC. Em 1993 o BC foi medido pela técnica de reflectância aplicada ao filtro Nuclepore. A tabela 4.9 apresenta também as concentrações de BC e sua contribuição percentual para a massa total do particulado. Nota-se que o valor médio do BC foi de 880 ± 240 ng/m³ em 1993, comparável aos 1170 ± 380 ng/m³ medidos em 1992. A contribuição do BC para a massa total do aerossol ficou entre 1,0 e 2,2 %, também bastante inferior aos valores medidos em solo, como será mostrado nos capítulos seguintes. Assim, também em 1993, verificou-se um empobrecimento de BC para altitudes elevadas.

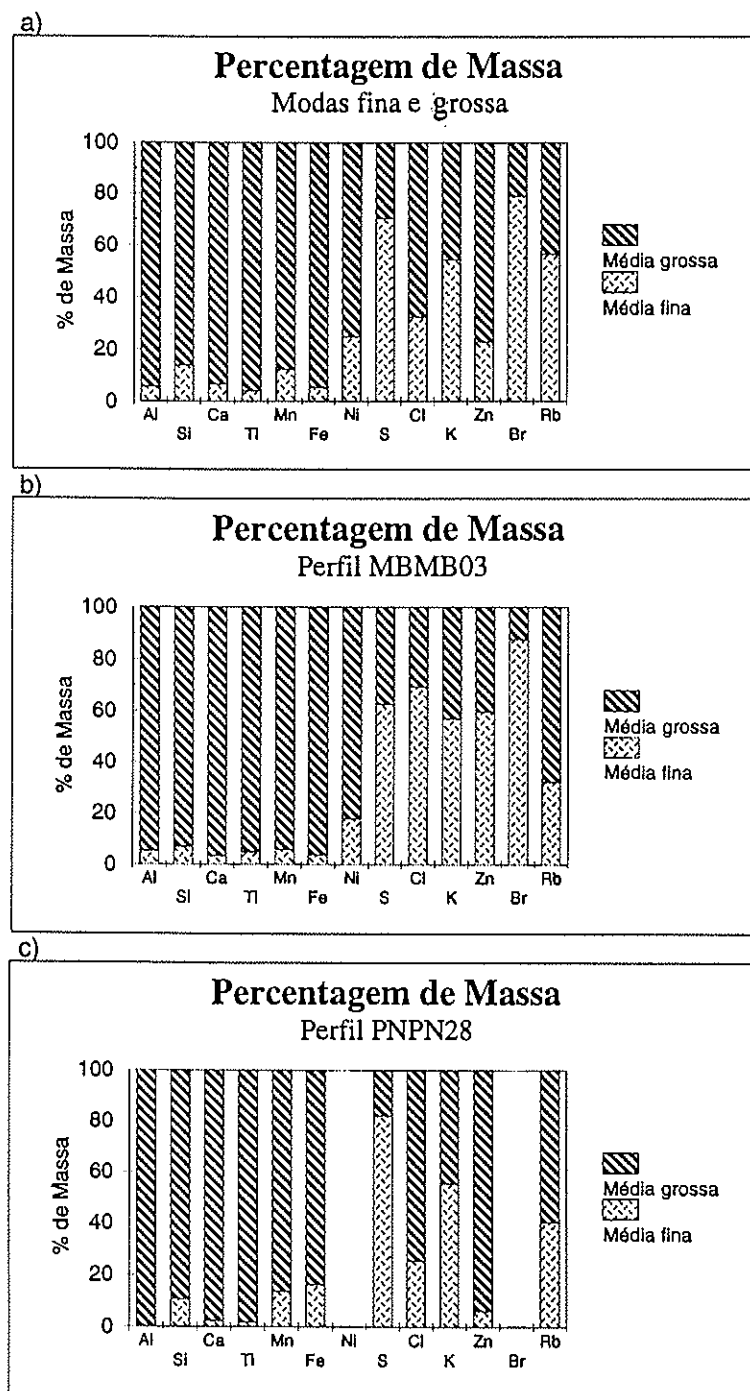


FIGURA 4.6 Concentração relativa de massa, em porcentagem da massa total depositada, entre os dois estágios para a média de todos os vôos (a). Concentração relativa de massa referente aos perfis verticais MBMB03 (b) e PNP28 (c).

TABELA 4.9 Concentrações elementares, de MP e de BC referentes ao aerossol coletado durante a campanha aérea de 1993. Concentrações em ng/m^3 , à exceção da MP, dada em $\mu\text{g/m}^3$. Os desvios padrão das concentrações estão dados entre parênteses.

Elemento	Vôos em traslado							- Vôos com perfis		
	STAF30	AFPV31	PVJA07	PVAR08	PVCU09	CUPP09	PPSJ10	PVJA05	PVJA06	PVAR06
Al	102(14)	***	50,8(9,7)	143,8(9,2)	***	104,6(9,9)	82,4(7,5)	383(21)	162(11)	125(10)
Si	***	***	***	***	***	***	410(130)	***	***	***
S	785(92)	463(84)	334(62)	381(73)	355(56)	264(86)	254(67)	1.940(150)	1027(98)	1.340(110)
Cl	***	***	***	34(16)	***	***	***	***	***	43(15)
K	530(27)	433(22)	448(22)	792(40)	393(20)	372(19)	163(8)	1.788(89)	975(49)	1.772(89)
Ca	100(47)	112(51)	219(4)	653(57)	***	***	***	***	144(44)	1.259(77)
Ti	14,3(1,8)	***	7,9(1,2)	16,1(1,1)	***	8,7(1,1)	4,30(,78)	39,8(2,3)	20,1(1,4)	13,2(2,5)
Mn	3,45(0,77)	8,92(0,65)	10,98(0,81)	35,9(1,9)	2,02(0,46)	5,98(0,59)	6,46(0,51)	7,16(0,65)	5,76(0,54)	70,2(3,9)
Fe	108,5(8,5)	23,3(5,2)	84,2(6,6)	152(10)	22,6(3,6)	130(10)	78,7(6,8)	325(19)	174(11)	143,6(9,8)
Cu	2,54(0,37)	3,05(0,29)	2,60(0,30)	4,35(0,31)	2,84(0,31)	4,8(0,37)	2,65(0,25)	3,28(0,31)	11,43(0,68)	4,95(0,73)
Zn	5,47(0,57)	4,07(0,37)	4,34(0,40)	5,27(0,34)	2,62(0,30)	4,04(0,34)	3,06(0,25)	13,01(0,81)	14,24(0,85)	9,8(1,0)
Se	2,18(0,61)	1,07(0,22)	0,47(0,24)	0,62(0,13)	0,64(0,21)	0,78(0,20)	***	***	0,43(0,020)	1,58(0,80)
Br	***	***	***	***	***	***	***	***	***	23,3(6,7)
Sr	***	***	2,56(0,65)	3,03(0,37)	***	2,11(0,54)	1,16(0,39)	1,20(0,06)	***	9,7(2,7)
BC	600	320	420	660	270	***	***	2.280	1.150	1.370
MP ($\mu\text{g/m}^3$)	27,4	19,5	27,4	38,8	25,7	23,6	11,5	107,1	66,0	69,6

*** Concentrações elementares abaixo do limite de detecção.

As correlações entre S e BC e S e a massa total para a campanha de amostragem de 1993 foram novamente elevadas ($R^2 = 0,94$ e $R^2 = 0,90$ respectivamente). Para a correlação entre BC e a massa total encontrou-se $R^2 = 0,96$, verificando-se uma grande compatibilidade entre os resultados obtidos durante as campanhas de 1992 e 1993.

CAPÍTULO V

CARACTERIZAÇÃO DO AEROSSOL DA SERRA DO NAVIO

V.1) Introdução.

O GEPA mantém uma estação amostradora de aerossol na Serra do Navio (latitude $0^{\circ} 54' 00''$ N, longitude $52^{\circ} 01' 00''$ W), no Estado do Amapá. Esta estação vem operando continuamente desde o final de 1991. Este trabalho tem por finalidade caracterizar as emissões de aerossol biogênico, uma vez que a estação da Serra do Navio encontra-se em uma região pouco afetada pelos desmatamentos, sendo seus resultados representativos das emissões de aerossol pela floresta primária. A localização da estação também favorece a detecção de fenômenos de transporte intercontinental de aerossol oriundo do continente africano.

A Floresta Amazônica, com seus cerca de 4 milhões de quilômetros quadrados, constitui a maior floresta tropical do planeta, sendo responsável pela produção biogênica de grandes quantidades de aerossol. A meteorologia da região é marcada por intensas atividades convectivas (Greco et al., 1990), favorecendo que os aerossóis e gases emitidos na região alcancem altitudes elevadas, podendo ser transportados através de longas distâncias, resultando num significativo impacto sobre a composição química global da troposfera (Artaxo et al., 1994). O particulado biogênico primário é constituído majoritariamente por partículas de pólen, fragmentos de insetos, bactérias, fungos e outros microorganismos, excrementos de insetos e fragmentos de folhas (Simoneit, 1989). Jaenick e Mathias-Master (Jaenick e Mathias-Master, 1992) determinaram que as bactérias presentes em áreas florestais possuem um diâmetro aerodinâmico compreendido entre 0,5 e 2,5 μm . Por outro lado, uma fração significativa dos aerossóis biogênicos com diâmetro submicrométrico é produzida através de processos de conversão gás-partícula, gerando aerossóis ricos em compostos orgânicos, enxofre e nitrogênio. Jaenicke e Matthias-Master estimaram que a contribuição biogênica natural pode chegar a representar 50% da massa total de aerossol em suspensão na atmosfera.

Os aerossóis biológicos podem influir nos mecanismos formadores de nuvens (Maki e Willoughby, 1978; Schnell, 1982; Vali, 1976; Dingle, 1966) atuando como núcleos de condensação de nuvens. O processo de abrasão eólica sobre as folhas gera partículas de grande tamanho, muitas vezes ricas em metais pesados (Beauford et al., 1977). Beauford também observou uma produção biogênica de particulado rico em Zn, Pb e Cu (Beauford et al., 1975; 1977). Muitos gases de enxofre são também emitidos naturalmente pela vegetação, como parte

de mecanismos metabólicos. Enxofre, juntamente com P, K, Ca, e outros elementos característicos de atividades biogênicas, são emitidos diretamente nos processos de respiração e de gutação. Os aerossóis biogênicos naturais têm papel fundamental como núcleos de condensação de nuvens nas regiões tropicais.

Artaxo e Hansson (Artaxo e Hansson, 1995) fizeram um estudo da distribuição de tamanho dos aerossóis biogênicos característicos da região Amazônica utilizando impactadores em cascata, coletados em diferentes níveis de altura, deste o nível do solo até por sobre a copa das árvores. Artaxo e Hansson observaram duas componentes diferentes de aerossol biogênico. A primeira componente aparece na fração fina, com diâmetro médio de aproximadamente 0,5 μm , sendo esta componente caracterizada por elementos como S, Zn e Sr, cuja concentração máxima é atingida acima da copa das árvores. A segunda componente possui um diâmetro aerodinâmico médio de 3 μm , sendo caracterizada pela presença de P, K, Cl e Zr, aparecendo predominantemente ao nível do solo. Artaxo e Hansson mediram uma componente de aerossóis de partículas de solo associada ao transporte de longa distância. Esta componente mostrou-se ser mais importante sobre a copa das árvores (45 metros) e ao nível das copas (28 metros) que ao nível do solo, (1,5 metro), mostrando a importação de partículas minerais pela floresta através da transferência destas partículas da atmosfera livre para o ecossistema florestal. Vários trabalhos têm relatado o transporte intercontinental de particulado proveniente da África (deserto do Saara e sul da África) para o continente americano, especificamente para a região Amazônica (Savoie e Prospero, 1977; Parkin et al., 1972; Prospero et al., 1981; Prospero, 1987; Talbot, 1990). Este transporte em geral ocorre em altitudes abaixo de 6.000 até 7.000 metros (Prospero e Calson, 1972; Reiff et al., 1986; Bergametti et al., 1989; Bergametti, 1992). Swap e colaboradores (Swap et al., 1992) determinaram que a entrada de aerossol africano na Amazônia se dá através de pulsos, preferencialmente durante os primeiros meses do ano. Swap estimou em cerca de 13×10^9 kg anuais a importação de material particulado por esta via. Tal participação contribui com um afluxo significativo de nutrientes para a floresta. Foi estimado entre 1 e 4 kg/ha a massa de fosfato depositada anualmente na região noroeste da Amazônia devido a esta contribuição. Levantamentos feitos através de sensoriamento remoto (Swap et al., 1995) mostraram que este tipo de transporte à longa distância é bem definido a latitudes em torno de 10° sul, ocorrendo nos primeiros 6 a 7 meses do ano, e com mais intensidade no período de janeiro a abril.

Neste trabalho foram analisados por PIXE e PIGE 142 filtros Nuclepore da fração grossa do aerossol e 125 filtros Nuclepore da fração fina, coletados na Serra do Navio usando-se amostradores AFG. As amostras cobrem o período entre 18 de novembro de 1991 e 21 de junho de 1994, com uma interrupção entre 11 de novembro de 1993 e 13 de junho de 1994 devido a problemas técnicos. A figura 5.1 (a, b e c) mostra a concentração total de particulado fino (MPF) e grosso (MPG) e a concentração de BC obtida ao longo da amostragem. Nota-se que a

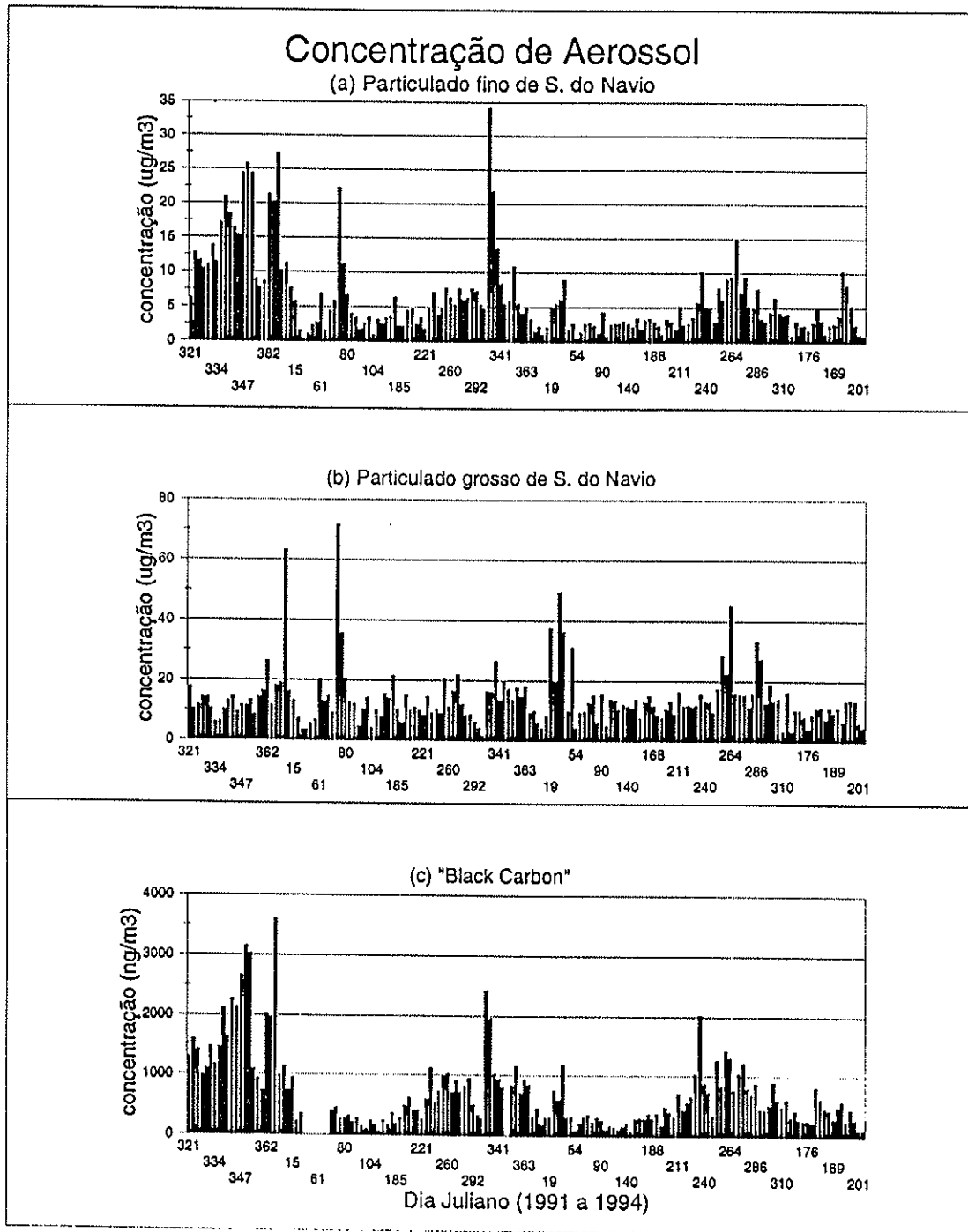


FIGURA 5.1 (a, b e c) Concentrações de particulado fino, de particulado grosso e de "black carbon", obtidas ao longo da amostragem de aerossóis atmosféricos em Serra do Navio.

concentração de particulado fino apresenta um comportamento sazonal, com máximos nos últimos meses de ano. O mesmo comportamento pode ser visto para a série temporal do BC. Já o particulado grosso não apresenta essa sazonalidade, sendo sua concentração quase constante durante todo o ano, à exceção de eventos esporádicos, com alta concentração de particulado grosso. Estes eventos de alta concentração de particulado na fração grossa podem estar associados ao transporte de particulado originário de regiões distantes, como será discutido adiante.

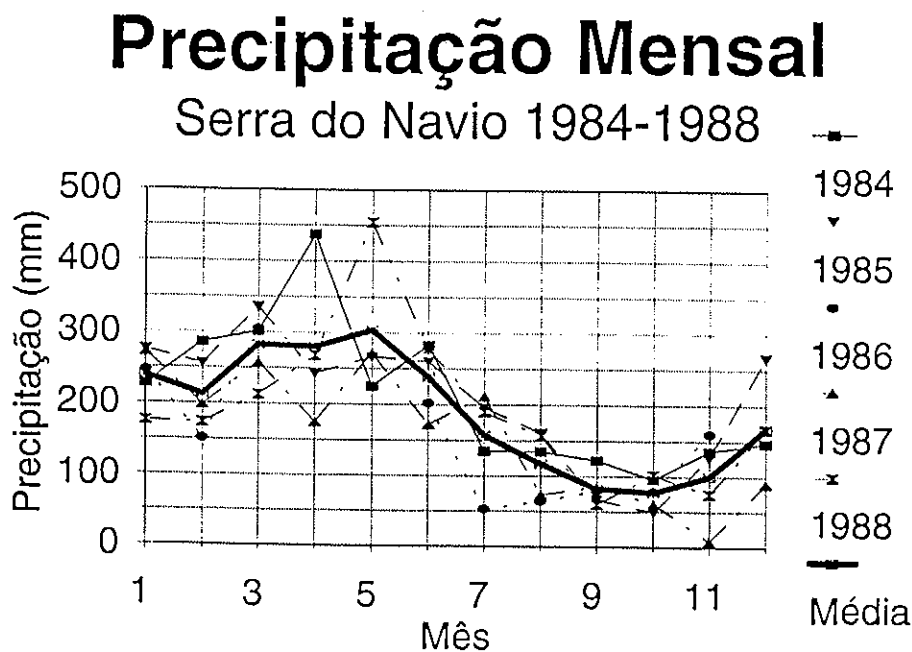


FIGURA 5.2 Precipitação pluviométrica mensal em Serra do Navio, AP, para os anos de 1984 à 1988

A figura 5.2 apresenta a precipitação pluviométrica mensal em Serra do Navio (Estado do Amapá, 1989). As maiores taxas de precipitação ocorrem durante os meses de março e maio, enquanto que as menores taxas se verificam entre os meses de setembro e novembro. Observa-se, entretanto, uma elevada taxa de precipitação durante todo o ano, não podendo ser caracterizada uma estação seca para a região. Este comportamento difere de outras áreas da Amazônia, afetadas por queimadas, onde se verifica uma estação seca bem definida, sem chuvas por cerca de três meses. Nestas regiões as concentrações de BC e de massa de particulado em suspensão são máximas nos meses de julho, agosto e setembro, durante o final da estação seca. A ausência de uma sazonalidade na concentração de aerossóis na fração grossa em Serra do Navio indica que a variação da precipitação pluviométrica na região não é suficientemente intensa para modular a concentração do particulado grosso, como acontece em regiões caracterizadas pela presença de

um período de estiagem. A variação da precipitação durante o ano pode, entretanto, influenciar nos mecanismos de emissão biogênica natural pela floresta de partículas com alta seção de choque para a absorção de luz. Este fato pode influenciar a variação da concentração da medida de BC e de particulado fino ao longo do ano. As concentrações de BC e de particulado na fração fina são também influenciadas pelo transporte à longa distância de partículas provenientes de queimadas em regiões amazônicas distantes, bem como provenientes do transporte à longa distância de aerossóis oriundos de queimadas no continente Africano. Este transporte está exemplificado na figura 5.3, onde são apresentados cálculos de “backward trajectories” de 10 dias a partir de Serra do Navio, calculadas no SMHI (“Swedish Meteorological and Hydrological Institute”) (Kallberg, 1984; Garstang et al., 1995). Percebe-se que massas de ar provenientes da África alcançam o continente Americano em pouco mais de uma semana, atravessando o Oceano Atlântico. As trajetórias apresentadas foram calculadas durante a estação de queimadas no continente Africano, de forma que as massas de ar que atingem a estação de Serra do Navio durante essa época podem contribuir para o aumento da concentração de BC verificado nos meses de agosto a outubro, como no caso das figuras 5.3 (a) e 5.3 (b). Na figura 5.3 (c) mostra-se que as massas de ar oceânicas que atingem Serra do Navio são provenientes de regiões desérticas do continente Africano, favorecendo o transporte de aerossol proveniente do deserto do Saara para a costa da América.

A análise por cromatografia iônica (CI) foi realizada para todas as amostras da fração fina do aerossol até a data de 5 de outubro de 1993. Com os resultados de cromatografia iônica foi possível comparar as medidas realizadas pelos diferentes métodos PIXE, PIGE e CI para alguns íons. A CI mede somente a fração solúvel dos elementos ou compostos presentes na amostra, enquanto que os outros métodos medem a concentração elementar total no particulado, não distinguindo entre a parcela solúvel e a insolúvel. A figura 5.4 apresenta as concentrações de Na medidas por CI em função das concentrações de Na medidas por PIGE. Quase a totalidade do Na é solúvel, assim uma relação próxima de 1 entre as duas medidas foi obtida. A reta ajustada foi:

$$\text{Na(CI)} = (1,058 \pm 0,043) \text{Na(PIGE)} + (4,0 \pm 10,0) \quad (5.1)$$

com $R^2 = 0,83$, para 125 pontos ajustados.

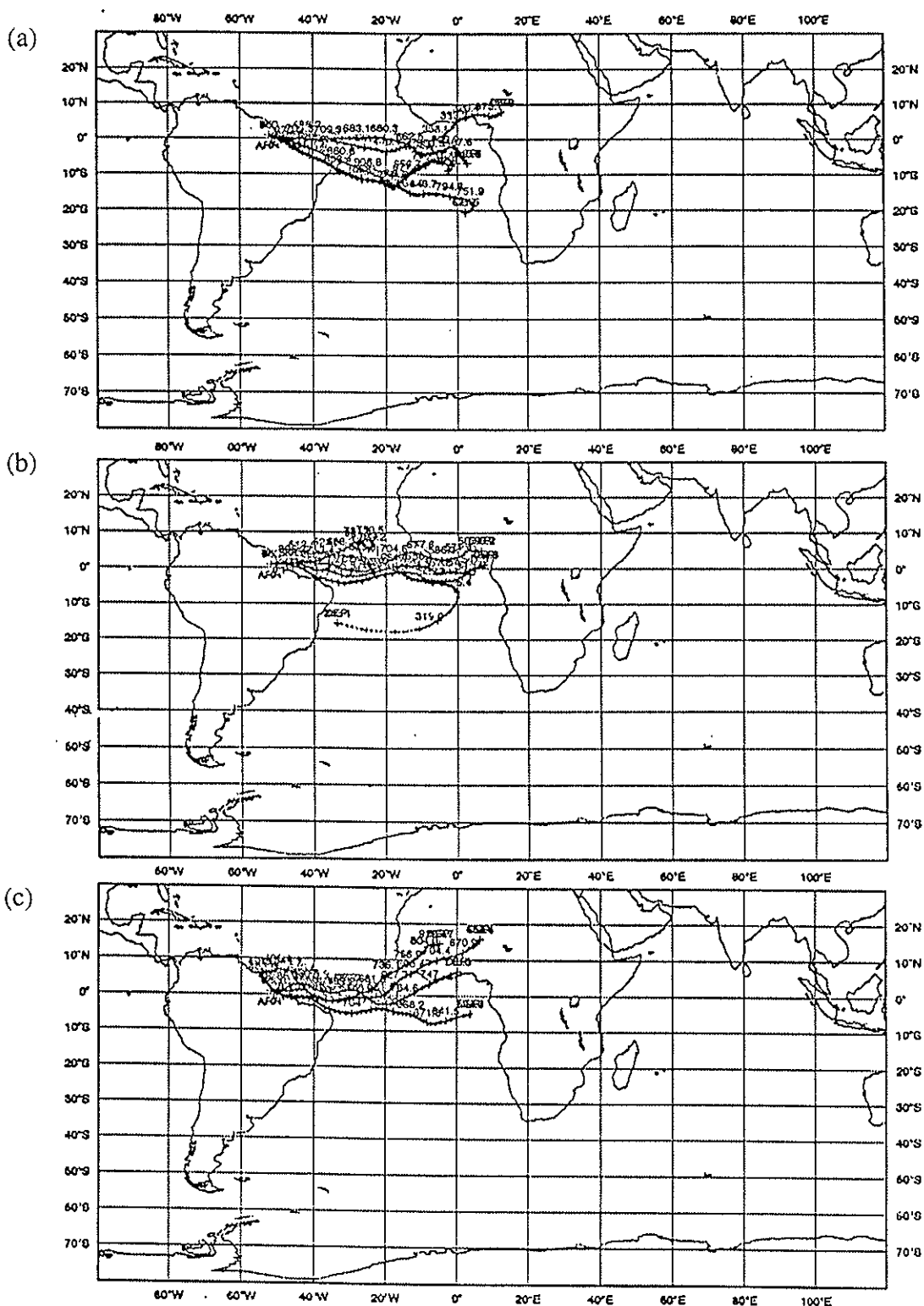


FIGURA 5.3 “Backward trajectories” de 10 dias, a partir de Serra do Navio, AP, calculadas no SMHI (“Swedish Metheorological and Hydrological Institute”) (Kallberg, 1984; Garstang et al., 1995). As figuras (a), (b) e (c) correspondem às “backward trajectories” calculadas para os dias 24/08/92, 25/08/92 e 23/10/92.

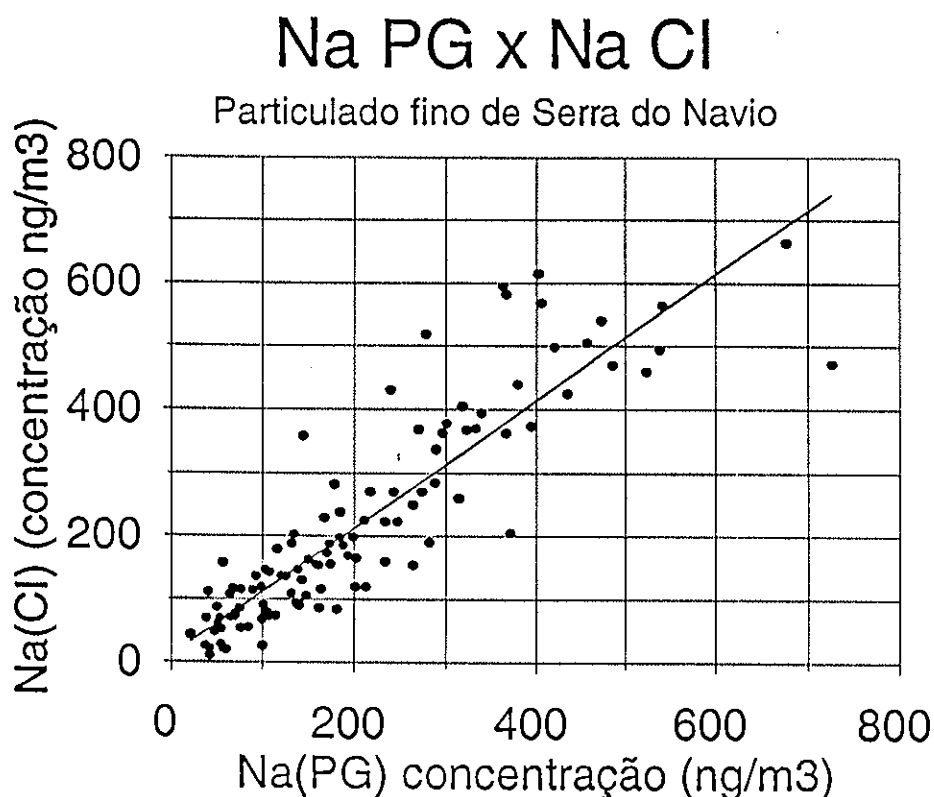


FIGURA 5.4 Concentrações de Na medidas por CI, em função das concentrações de Na medidas por PIGE. A reta ajustada foi: $\text{Na}(\text{Cl}) = (1,058 \pm 0,043)\text{Na}(\text{PIGE}) + (4,0 \pm 10,0)$ com $R^2 = 0,83$, para 125 pontos ajustados.

Da mesma forma, foi possível comparar os resultados de PIXE com os de CI. A tabela 5.1 mostra os coeficientes angulares para as regressões lineares entre os valores medidos por PIXE (variável independente) e por CI (variável dependente) e seus desvios padrão associados, para S, K e Ca, elementos cujas concentrações estão sistematicamente acima do limite de detecção para ambos os métodos. As concentrações de S para a CI foram obtidas através da correção estequiométrica das concentrações de SO_4^{2-} . Os parâmetros de regressão entre os resultados de concentração de Cl, medidos por PIXE e por CI também são mostrados. Somente em nove amostras as concentrações de Cl se apresentaram acima do limite de detecção do sistema PIXE. Na figura 5.5 estão apresentados os ajustes obtidos para esses elementos.

Nota-se uma boa concordância entre os resultados de PIXE e de CI. Praticamente todo o S e o K apresentam-se na sua forma solúvel. A tabela 5.1 mostra também que quase a totalidade do enxofre componente do aerossol de Serra do Navio apresenta-se na forma de SO_4^{2-} , gerado

pela oxidação do SO_2 . Estas partículas representam a fonte majoritária de núcleos de condensação de nuvens para a atmosfera (Twomey, 1971).

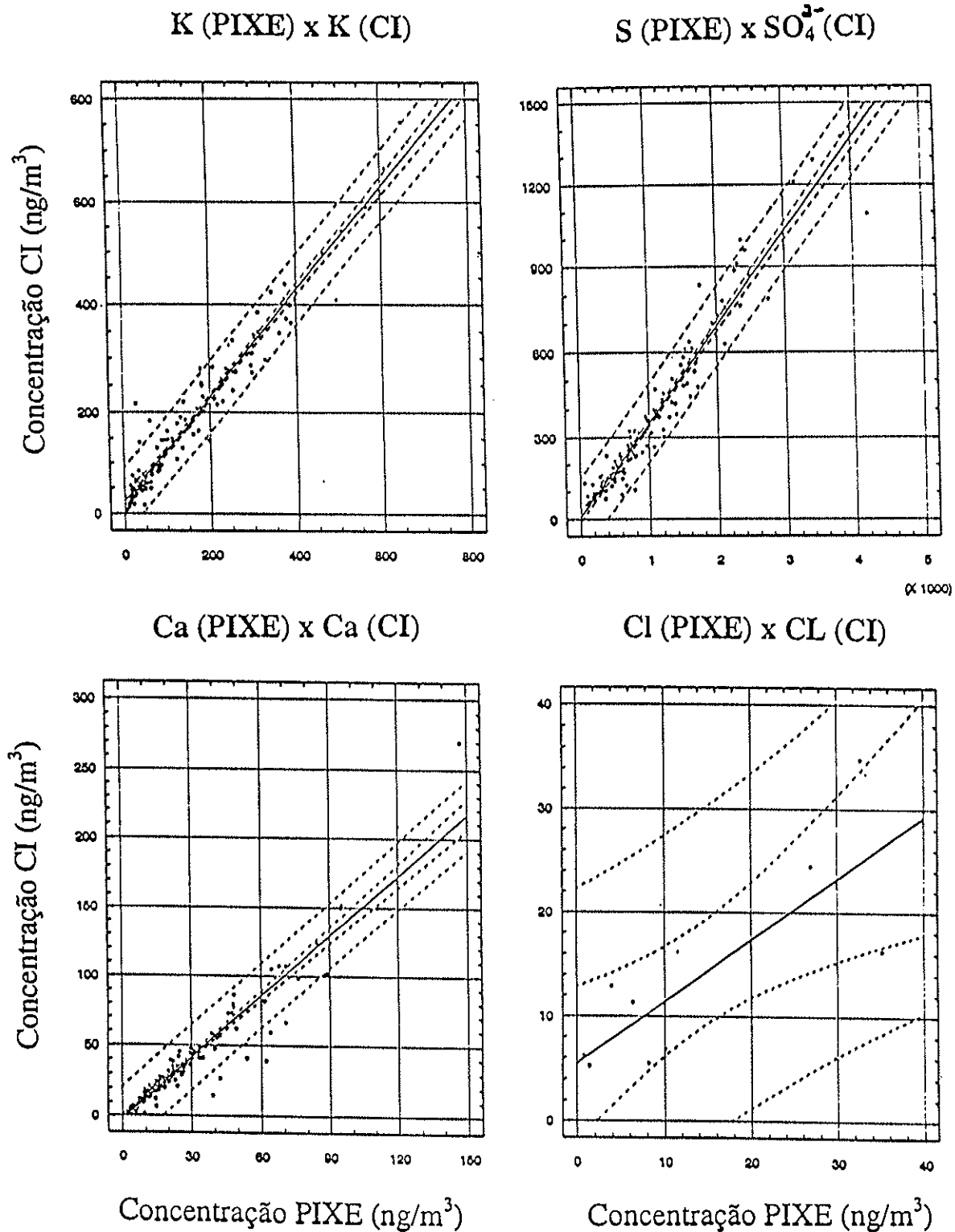


FIGURA 5.5 Comparação entre as quantificações feitas utilizando-se PIXE e utilizando-se Cromatografia Iônica (CI) para S (SO_4^{2-} na CI), K, Ca e Cl. As curvas tracejadas representam um intervalo de confiança de 95%.

TABELA 5.1 - Coeficientes angulares para as regressões lineares entre os valores medidos por PIXE (variável independente) e por CI (variável dependente) e seus desvios padrão associados.

Variável	Coeficiente linear	Desvio Padrão	Termo constante	Desvio Padrão	R ²	N ^o de pontos do ajuste
S	0,922	0,021	11,7	9,3	0,94	125
K	0,946	0,018	-16,4	4,3	0,96	125
Ca	0,614	0,019	4,17	0,97	0,90	125
Cl	1,10	0,30	-1,1	5,1	0,60	9

V.2) Técnicas estatísticas aplicadas à análise da composição da fração fina dos aerossóis de Serra do Navio.

De forma a determinar as fontes emissoras de aerossol relevantes para a composição do material particulado presente na atmosfera de Serra do Navio, a análise de componentes principais (ACP) foi aplicada ao conjunto de concentrações medidas na região.

Primeiramente foi aplicada a ACP à base de dados oriunda da análise da fração fina do aerossol. Para efetuar uma análise conjunta entre as medidas de PIXE, PIGE e cromatografia iônica, CI, considerou-se para a ACP da fração fina do aerossol somente as amostras coletadas até o final de 1993, pois os resultados de CI para amostras mais recentes não estavam disponíveis. Este procedimento reduziu a base de dados relativa à fração fina do aerossol para 125 amostras. Para a fração grossa do particulado foram analisadas todas as amostras disponíveis (142 filtros).

A utilização conjunta de três técnicas analíticas (PIXE, PIGE e CI) nas mesmas amostras formou uma robusta base de dados, contando com medidas obtidas ao longo de mais de dois anos. A utilização de técnicas analíticas complementares propiciou uma boa avaliação da confiabilidade dos dados obtidos, como foi mostrado anteriormente, bem como a possibilidade de separação adequada das diversas fontes de material particulado na região.

Para a fração fina do aerossol foram obtidas 46 variáveis para cada uma das 125 amostras. Para a ACP foram utilizadas as variáveis cujo número de valores faltantes, devido aos diferentes limites de detecção, não ultrapassou 25% do total de amostras. Isto resultou num total de 27 variáveis completas para as 125 amostras de particulado fino.



A tabela 5.2 apresenta as concentrações médias obtidas para o particulado fino, após a validação da base de dados, com a exclusão dos possíveis “outliers”, e a estimativa dos valores faltantes. A dispersão das distribuições das concentrações pode ser analisada através dos desvios padrão associados aos vários elementos e compostos medidos. A última coluna apresenta o número de amostras utilizadas para o cálculo das médias. A concentração média do particulado fino em Serra do Navio ($6,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$) é compatível com as concentrações esperadas para regiões remotas, pouco afetadas por emissões antropogênicas. A concentração de SO_4^{2-} contribui com 15% da concentração de particulado fino (MPF), enquanto que BC tem a segunda maior contribuição para a MPF (11%). Aproximadamente 50% da massa de aerossóis na fração fina do particulado de Serra do Navio foi caracterizada pelas variáveis medidas. Tem-se, portanto, que metade do particulado fino é composto por partículas orgânicas não quantificáveis por cromatografia iônica e elementos leves ($Z < 10$).

As variáveis utilizadas na ACP foram: Na(PG), Al, Si, S, K, Ca, Sc, Ti, Mn, Fe, Co, Zn, Se, Br, Sr, Pb, $\text{H}^+(\text{CI})$, $\text{NH}_4^+(\text{CI})$, $\text{Mg}^{2+}(\text{CI})$, $\text{Ca}^{2+}(\text{CI})$, $\text{Cl}^-(\text{CI})$, $\text{SO}_4^{2-}(\text{CI})$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{CI})$, ácido fórmico(CI), ácido metilsulfônico - MSA(CI), MPF e BC. A terminação PG indica que a medida foi feita com PIGE, enquanto que CI indica cromatografia iônica. A tabela 5.3 apresenta os resultados para os autovalores obtidos para cada componente, a porcentagem da variabilidade explicada por cada um e a variabilidade total acumulada. As quatro primeiras componentes explicam 89,3% da variabilidade dos dados. Observa-se que o primeiro termo é responsável por 50% da variabilidade, enquanto que o quarto explica somente 4,4%. A quinta componente apresenta um autovalor associado bem menor que um (0,67), explicando apenas 2,5% da variabilidade. Assim, conforme os critérios discutidos no capítulo III, quatro componentes foram retidas.

A tabela 5.4 apresenta os resultados da ACP, com a retenção de quatro componentes, após a rotação VARIMAX. Os valores em negrito apresentam os “component loadings” estatisticamente significantes, segundo os critérios discutidos no capítulo III. As comunalidades associadas a cada uma das variáveis também estão mostradas na tabela 5.4. O método foi capaz de explicar cerca de 90% da variabilidade dos dados para a maioria das variáveis. Sc, Se e Br tiveram cerca de 75% de sua variabilidade explicada. A atribuição de fontes obtida pela aplicação da ACP pode ser considerada satisfatória, uma vez que as incertezas experimentais, que são da ordem de 10%, são responsáveis pela fração não explicada da comunalidade de cada variável. A exceção se dá para o Cl, que teve somente 56% da sua variabilidade explicada pelos quatro fatores da ACP. Uma possível explicação para esse fato pode ser o deslocamento do Cl marinho na fração fina através da formação de Na_2SO_4 , liberando Cl_2 (Weaver e Foster, 1954). Como o Cl_2 apresenta-se na fase gasosa quando à temperatura ambiente, o cloro pode ser facilmente

removido do particulado, prejudicando assim a correta atribuição de fontes para o CI, bem como a sua quantificação.

TABELA 5.2 Concentração média associada à cada variável quantificada durante a análise da fração fina do aerossol de Serra do Navio. As concentrações estão expressas em ng/m^3 , à exceção de concentração associada à massa de particulado fino, MPF, expressa em $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Elemento ou Composto	Concentração média aritmética (ng/m^3)	Desvio Padrão da média (ng/m^3)	Número de casos medidos
Na(PG)	194	13	125
Mg	109,0	5,8	125
Al	129	14	125
Si	298	33	125
P	1,870	0,069	6
S	348	26	125
Cl	13,7	3,3	9
K	176,2	14	125
Ca	37	3,2	125
Sc	1,220	0,067	125
Ti	10,8	1,2	125
V	0,46	0,11	19
Cr	1,72	0,58	5
Mn	3,63	0,33	125
Fe	81,9	8,3	125
Co	0,560	0,050	125
Ni	0,170	0,026	13
Cu	15,8	-	1
Zn	1,80	0,12	125
Ga	0,130	0,014	54
Ge	0,098	0,011	45
As	0,373	0,034	80
Se	0,255	0,018	125
Br	3,79	0,33	125
Rb	0,78	0,10	44
Sr	0,548	0,055	125
Au	0,185	0,022	51
Hg	0,321	0,036	54
Pb	0,739	0,050	125
H ⁺ (CI)	1,96	0,23	125
Na ⁺ (CI)	210	15	125
NH ₄ ⁺ (CI)	138	16	125
K ⁺ (CI)	150	14	125
Mg ²⁺ (CI)	22,6	1,3	125
Ca ²⁺ (CI)	27,1	2,1	125
Cl ⁻ (CI)	6,09	0,65	125
NO ₃ ⁻ (CI)	20,6	3,1	85
SO ₄ ²⁻ (CI)	996	73	125
C ₂ O ₄ ²⁻ (CI)	79,6	5,5	125
PO ₄ ³⁻ (CI)	6,50	0,65	35
ACETATO(CI)	6,56	0,72	56
ÁC. ACÉTICO(CI)	12,9	1,6	62
FORMATO(CI)	5,84	0,71	125
ÁC. FÓRMICO(CI)	6,44	0,79	125
MSA	8,02	0,53	125
MPF ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	6,82	0,57	125
BC	746	60	125

TABELA 5.3 - Resultado da ACP aplicada à fração fina do aerossol de Serra do Navio: autovalores obtidos para cada componente, percentagem da variabilidade explicada por cada componente e variabilidade total acumulada. Os valores em negrito correspondem aos fatores retidos.

Componentes retidas	Autovalor da Componente	Variabilidade explicada pela componente (%)	Variabilidade Explicada (%)
1	13,68	50,7	50,7
2	7,81	28,9	79,6
3	1,41	5,2	89,3
4	1,20	4,4	91,7
5	0,67	2,5	91,7
6	0,51	1,9	93,6
7	0,31	1,1	94,8
8	0,26	1,0	95,7
9	0,25	0,9	96,6
10	0,18	0,6	97,3
↓	↓	↓	↓
27	0,002	0,00	100,0

O desvio padrão relativo a cada autovalor foi estimado em 13%, segundo critério de North e colaboradores (North et al., 1982).

Percebe-se que o primeiro fator está associado fortemente a $H^+(Cl)$, BC, S, $SO_4^{2-}(Cl)$, $NH_4^+(Cl)$, K, Zn, $C_2O_4^{2-}(Cl)$, MPF, ácido fórmico(Cl), MSA(Cl), Se, Pb, Br e mais fracamente a Na e Mg(Cl). Este fator identifica-se com a emissão biogênica natural, enriquecida em nutrientes essenciais à floresta e em compostos orgânicos. A associação desta componente com a concentração total em massa de particulado mostra que a emissão biogênica natural é a principal contribuinte para a massa do particulado fino em uma floresta tropical como a Amazônia. Da mesma maneira, a associação do BC a essa componente demonstra que a emissão biogênica é responsável por uma significativa parcela de partículas com alta seção de choque de absorção de luz. Como o BC está fortemente associado às emissões de queimadas, não se pode descartar completamente uma contribuição de queimadas a esta primeira componente, devido ao transporte de longa distância do particulado. A separação entre emissões biogênicas e de queimadas é muito difícil em regiões remotas, devido à semelhança entre as assinaturas elementares das duas fontes.

O segundo fator correlaciona-se com elementos característicos de solo, tais como Si, Fe, Al, Co, Ti, Ca (total), Sr, Ca(Cl), Sc e Pb. Este fator está associado à ressuspensão local de partículas do solo. O terceiro fator mostra uma contribuição marinha para o aerossol presente na Serra do Navio, cuja proximidade do mar permite que a brisa marinha alcance facilmente a região. Esta componente é caracterizada pela presença de Mg, Na, Cl(Cl) e MSA(Cl). Artaxo e Hansson (Artaxo e Hansson, 1995) identificaram uma contribuição marinha no aerossol

detectado na Amazônia central, nas proximidades de Manaus, demonstrando que essa brisa pode penetrar profundamente no continente. O quarto fator associa-se unicamente ao manganês, sendo interpretado como a contribuição de fontes locais, visto que a região de Serra do Navio constitui uma mina de manganês.

TABELA 5.4 - Resultado da matriz de CL da ACP para a fração fina do aerossol de Serra do Navio, com a retenção de quatro componentes, após a rotação VARIMAX. Os valores em negrito apresentam os "Component Loadings" estatisticamente significantes. As comunalidades associadas a cada uma das variáveis também estão mostradas.

Variável	Fator 1 (Biogênico)	Fator 2 (Solo)	Fator 3 (Marinho)	Fator 4 (Mineração Mn)	Comunalidade (%)
Na(PG)	0,60	-0,20	0,70	0,05	88
Al	0,01	0,98	-0,07	0,06	97
Si	0,03	0,98	-0,06	0,02	97
S	0,96	-0,04	0,17	0,09	96
K	0,94	0,17	0,13	0,10	94
Ca	0,14	0,95	0,17	0,03	95
Sc	0,33	0,79	0,14	-0,20	79
Ti	-0,04	0,97	-0,07	0,09	96
Mn	0,00	0,19	0,04	0,91	86
Fe	-0,02	0,98	-0,04	0,13	98
Co	0,08	0,98	-0,00	0,07	96
Zn	0,92	0,18	0,19	0,05	92
Se	0,77	0,22	0,29	-0,12	74
Br	0,72	0,32	0,28	-0,21	74
Sr	0,12	0,93	0,17	-0,03	90
Pb	0,74	0,44	0,15	-0,20	80
H ⁺ (Cl)	0,97	-0,05	0,01	-0,07	95
Mg ⁺ (Cl)	0,57	0,01	0,76	0,08	91
Ca ²⁺ (Cl)	0,29	0,90	0,22	-0,03	95
Cl ⁻ (Cl)	0,10	0,28	0,68	-0,12	56
NH ₄ ⁺ (Cl)	0,95	-0,02	-0,12	0,02	92
SO ₄ ²⁻ (Cl)	0,95	-0,06	0,19	0,10	96
C ₂ O ₄ ²⁻ (Cl)	0,92	0,09	0,27	-0,01	92
Ác. fórmico(Cl)	0,84	0,24	0,12	-0,25	84
MSA(Cl)	0,78	-0,23	0,36	0,29	88
BC	0,97	0,08	0,06	0,02	94
MPF	0,89	0,33	0,08	-0,05	91

Dendrograma

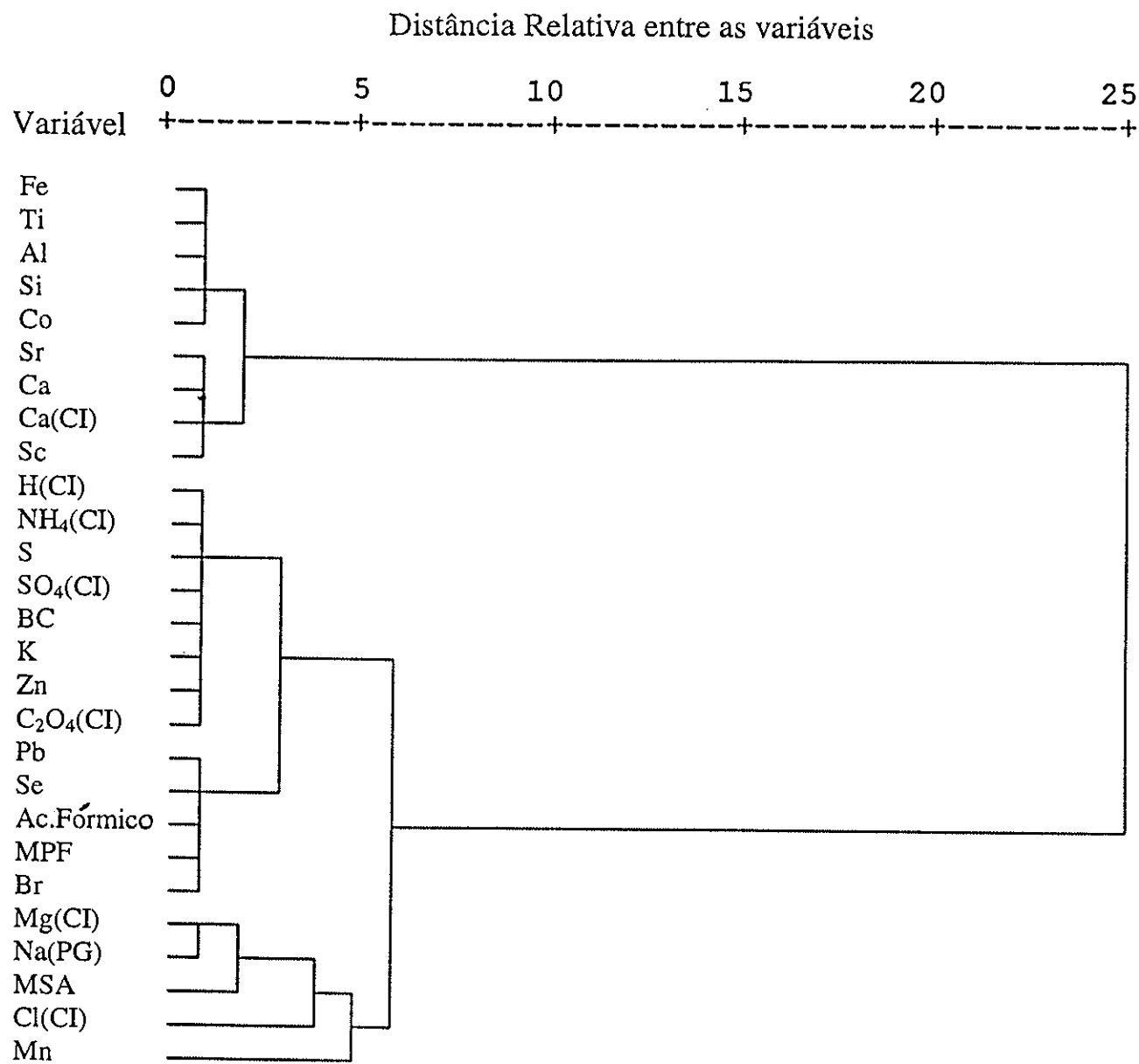


FIGURA 5.6 Dendrograma proveniente da análise por agrupamento em “clusters” das variáveis referentes à fração fina do aerossol de Serra do Navio.

A aplicação da análise de agrupamento em “clusters” permite interrelacionar as variáveis medidas de maneira independente da utilizada na ACP. O dendrograma proveniente da análise por agrupamento em “cluster” das variáveis referentes à fração fina do aerossol de Serra do Navio é mostrado na figura 5.6. Numa distância relativa de cinco unidades separam-se três “clusters” que reproduzem, em linhas gerais, os resultados da ACP. O primeiro “cluster” contém elementos traçadores de solo, o segundo responde pela contribuição biogênica natural, enquanto que o terceiro é característico de aerossóis marinhos. As diferenças ficam por conta do Mn, que agora aparece associado fracamente à componente marinha do aerossol, e ao MSA, que também aparece preferencialmente como uma contribuição marinha. Aqui novamente as variáveis medidas tanto por CI como por PIXE ou PIGE aparecem no mesmo “cluster” ou componente, demonstrando um comportamento bastante semelhante entre as componentes solúvel e total dos compostos ou dos elementos medidos. Os dois resultados são plenamente compatíveis e separam componentes semelhantes.

V.3) Técnicas estatísticas aplicadas à análise da composição da fração grossa dos aerossóis de Serra do Navio.

As análises PIXE e PIGE efetuadas sobre as amostras de aerossol na fração grossa coletadas em Serra do Navio proporcionaram a quantificação de 31 variáveis em 142 amostras. A tabela 5.5 apresenta as concentrações médias obtidas após a validação da base de dados. Da comparação entre as concentrações médias dos particulados fino e grosso percebe-se que a contribuição do aerossol marinho se dá principalmente na fração grossa, visto que as concentrações de Na para as frações fina e grossa do aerossol diferem por um fator 10. A massa de Al, Si, Ca, Ti, Fe e outros traçadores de solo também é bem maior na fração grossa do particulado. Isto contribuiu para que a concentração total do particulado na fração grossa ($14,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$) fosse praticamente o dobro da encontrada na fração fina ($6,82 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

Das 31 variáveis quantificadas 17 apresentaram menos de 25% de valores faltantes, podendo ser utilizadas na ACP. As variáveis utilizadas foram as concentrações de Na, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Sc, Ti, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Sr e MPG.

Nas tabelas 5.6 e 5.7 estão apresentados os resultados da ACP referente ao particulado grosso. Quatro componentes são estatisticamente significativas, explicando conjuntamente 90% da variabilidade dos dados. Nesta análise a comunalidade ficou acima de 70% para todas as variáveis, demonstrando a adequação do modelo de ACP escolhido, com quatro componentes

retidas, para a análise da variabilidade das concentrações de particulado grosso encontradas em Serra do Navio.

TABELA 5.5 Concentração média associada à cada variável quantificada durante a análise da fração fina do aerossol de Serra do Navio. As concentrações estão expressas em ng/m^3 , à exceção da concentração associada à massa de particulado fino, MPF, expressa em $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Elemento ou Composto	Concentração média aritmética (ng/m^3)	Desvio Padrão da média (ng/m^3)	Número de casos medidos
Na(PG)	2060	110	142
Mg	269	12	142
Al	404	42	142
Si	770	91	142
P	7,58	1,2	38
S	137,0	6,3	142
Cl	1059	51	142
K	135	10	142
Ca	161	17	142
Sc	3,19	0,25	142
Ti	46,2	4,2	142
V	2,36	0,25	99
Cr	1,59	0,14	54
Mn	59,2	0,62	142
Fe	472	42	142
Co	1,50	1,31	142
Ni	0,820	0,075	88
Cu	10,3	3,7	142
Zn	7,35	2,2	142
Ga	0,673	0,077	36
Ge	0,504	0,072	17
As	1,46	0,14	89
Se	0,459	0,027	76
Br	1,721	0,098	77
Rb	1,54	0,28	34
Sr	2,22	0,17	142
Au	0,680	0,080	24
Hg	1,49	0,23	14
Pb	2,83	0,56	55
MPF ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	14,62	0,93	142

O primeiro fator, responsável pela explicação de 53% da variabilidade dos dados, representa a contribuição do aerossol proveniente de ressuspensão do solo (Si, Al, Sr, Ti, Ca, Fe e Co) juntamente com o aerossol de origem biogênica. Fatores meteorológicos contribuem para aumentar a dificuldade de separação entre as componentes biogênica e de ressuspensão de partículas do solo, pois a ocorrência de chuvas fortes reduz simultaneamente as concentrações de particulado grosso de origem biogênica e de origem de ressuspensão do solo, correlacionando, assim, as duas séries temporais e tornando difícil a sua separação. O Ca provavelmente tem

contribuições de ambas as fontes, visto que ele é um elemento que também participa dos ciclos biogeoquímicos naturais da floresta. O mesmo acontece com o S, que, embora esteja mais associado à componente marinha, também tem um “component loading” não desprezível para o que foi chamado de emissão solo/biogênica (primeira componente). A segunda componente foi associada ao aerossol marinho devido aos altos “component loadings” para Cl, Na, S e Mg.

TABELA 5.6 - Resultado da ACP aplicada à fração grossa do aerossol de Serra do Navio: Autovalores obtidos para cada componente, percentagem da variabilidade explicada por cada componente e variabilidade total acumulada. Os valores em negrito correspondem aos fatores retidos.

Componentes retidas	Autovalor da Componente	Variabilidade explicada pela componente (%)	Variabilidade Explicada (%)
1	8,94	52,6	52,6
2	2,70	15,9	68,5
3	2,13	12,5	81,0
4	1,48	8,7	89,7
5	0,65	3,8	93,5
6	0,44	2,6	96,1
7	0,28	1,6	97,8
8	0,13	0,8	98,5
↓	↓	↓	↓
17	0,0	0,0	100,0

O desvio padrão relativo a cada autovalor foi estimado em 12%, segundo critério de North e colaboradores (North et al., 1982).

As outras duas componentes têm uma importância muito menor na concentração total de aerossol, haja visto os baixos CL para estas componentes associadas à concentração total de massa de particulado grosso. A terceira componente caracteriza-se por altos CL para Cu e Zn, enquanto que a quarta associa-se a Mn, Fe, Co, e Ti. A terceira componente retida é dominada por poucos eventos de alta concentração de Zn e Cu. Esta componente é de difícil explicação. Uma hipótese possível é a contaminação de algumas amostras por micro fragmentos, resultantes do desgaste anormal das escovas de cobre do motor da bomba de vácuo da estação amostradora. Este tipo de contaminação, embora raro, já foi registrado em outras estações amostradoras semelhantes (Yamasoe, 1994). Tal como na fração fina, a quarta componente é de responsabilidade da contribuição local devido à mineração a céu aberto de Mn, apresentando também contribuições significativas para Fe, Co e Ti.

TABELA 5.7 - Resultado da matriz de CL da ACP para a fração grossa do aerossol de Serra do Navio, com a retenção de quatro componentes, após a rotação VARIMAX. Os valores em negrito apresentam os "Component Loadings" estatisticamente significantes. As comunalidades associadas a cada uma das variáveis também estão mostradas.

Variável	Fator 1 (Solo - Biogênico)	Fator 2 (Marinho)	Fator 3 (Cu, Zn)	Fator 4 (Mineração Mn)	Comunalidade (%)
Na(PG)	0,04	0,95	-0,05	0,13	93
Mg	0,37	0,76	0,14	-0,14	76
Al	0,95	0,09	0,00	0,23	97
Si	0,96	0,09	0,01	0,02	93
S	0,30	0,89	0,04	0,10	90
Cl	0,10	0,96	0,03	0,03	94
K	0,88	0,32	-0,01	-0,01	87
Ca	0,89	0,07	0,03	-0,23	85
Sc	0,81	0,13	0,16	-0,25	76
Ti	0,90	0,10	0,00	0,36	95
Mn	-0,01	0,05	0,00	0,86	74
Fe	0,76	0,12	0,03	0,56	91
Co	0,72	0,18	0,43	0,45	94
Cu	0,02	0,03	0,99	0,00	99
Zn	0,05	0,04	0,99	0,01	99
Sr	0,91	0,24	0,03	-0,06	89
MPG	0,87	0,38	0,00	0,19	94

O resultado da análise por agrupamento em "clusters" é apresentado no dendrograma da figura 5.7. O dendrograma reproduz com fidelidade as componentes identificadas na ACP. Nota-se agora uma tênue separação da primeira componente em dois grupos. O primeiro, composto por Fe, Al, Ti e Co e o segundo com Ca, Sc, Si, K, Sr e MPG, reforçando a hipótese de que nesse caso é difícil a separação da contribuição biogênica natural e a de ressuspensão do solo, pois novamente Si e Sr aparecem junto com o que seria uma hipotética componente puramente biogênica. Entretanto, existe uma dissociação fraca em dois grupos. O Cu e o Zn estão muito proximamente ligados e independentes das outras variáveis. A análise por agrupamento em "clusters" também separou claramente a componente marinha do aerossol na fração grossa do particulado.

Dendrograma

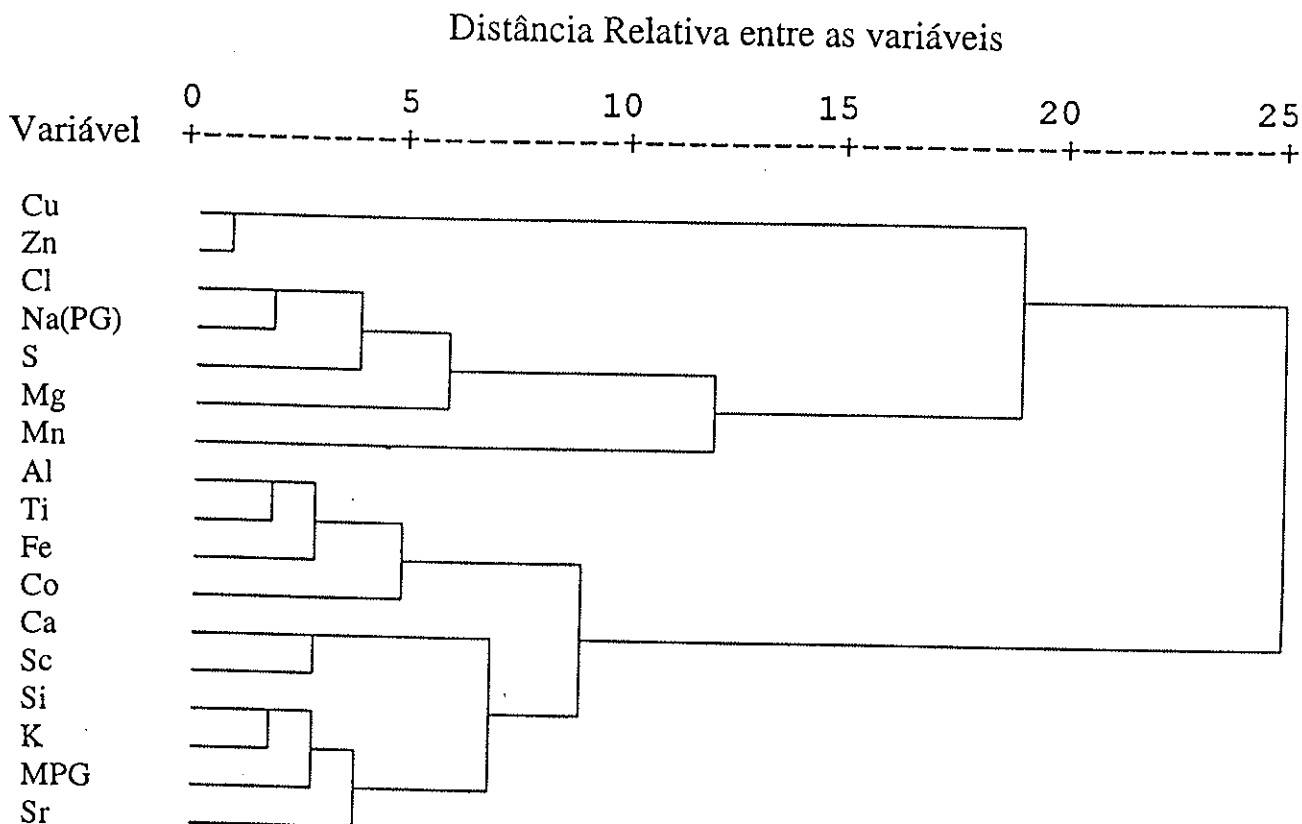


FIGURA 5.7 Dendrograma proveniente da análise por agrupamento em “clusters” das variáveis referentes à fração grossa do aerossol de Serra do Navio.

V.4) “Absolute Principal Component Analysis” (APCA) aplicada à fração fina do aerossol de Serra do Navio.

Como foi discutido no capítulo III, a ACP não fornece quantitativamente qual é a contribuição de cada componente, em termos de concentração para cada variável. Isto é feito com a aplicação das técnicas de renormalização da APCA. Neste trabalho utilizou-se o método do caso zero, já descrito. A figura 5.8 (a, b, c e d) apresenta os “Absolute Principal Component Scores” (APCS) da fração fina, resultantes das emissões biogênicas, solo, marinha e manganês.

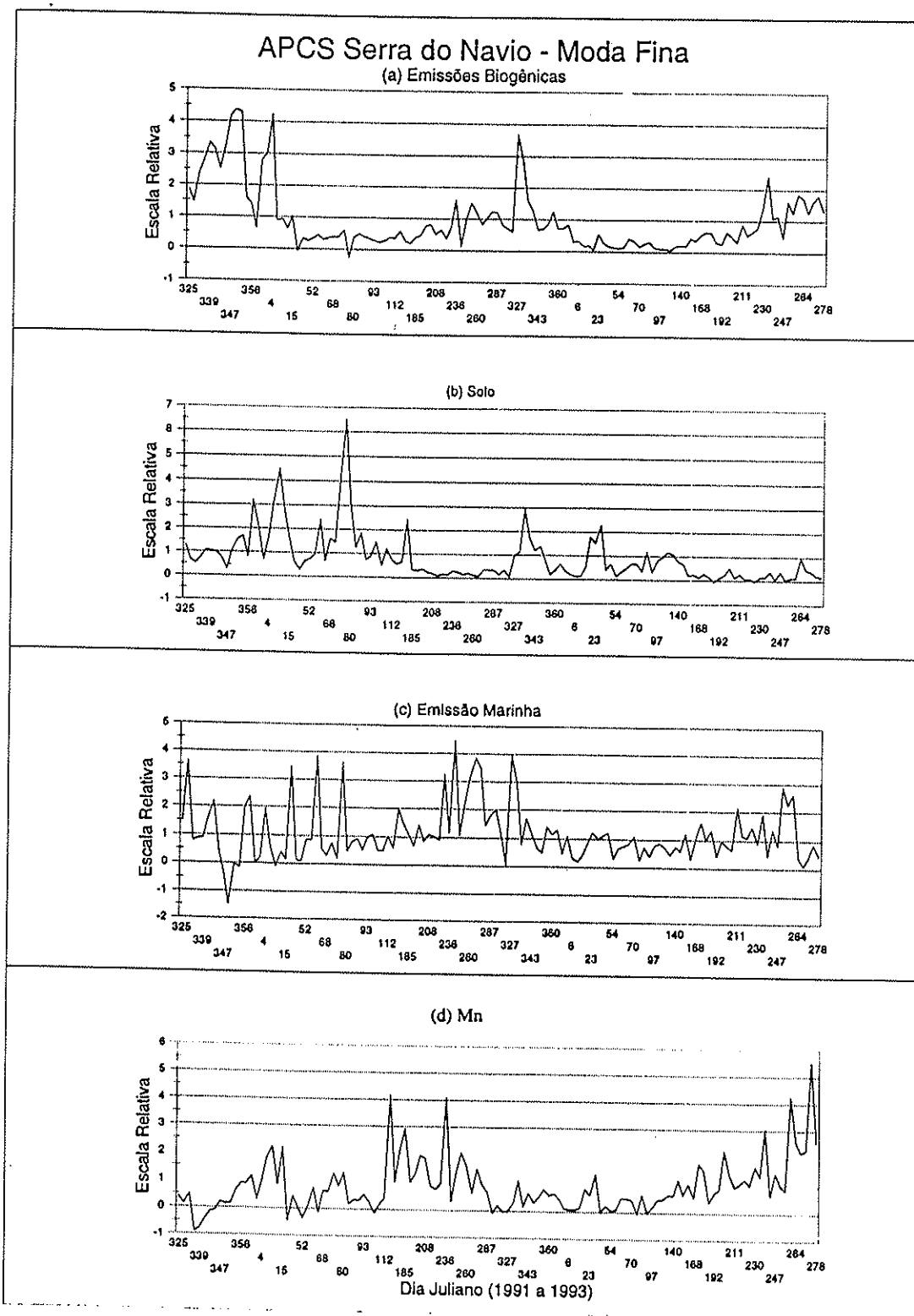


FIGURA 5.8 (a, b, c e d) “Absolute Principal Component Scores” (APCS), resultantes das emissões biogênicas, solo, marinha e manganês e determinados durante a análise da fração fina do aerossol atmosférico de Serra do Navio.

A componente biogênica da fração fina do aerossol apresenta como característica uma marcante sazonalidade, com emissões acentuadas durante o período que precede a intensificação das chuvas. Um comportamento distinto pode ser visto para a componente associada ao solo. Esta componente apresenta uma sazonalidade menos marcada que a biogênica.

A variabilidade da componente marinha apresenta um outro padrão de comportamento. A influência marinha está presente durante todo o ano, apresentando-se na forma de pulsos com alta concentração de aerossóis de origem oceânica. Este comportamento está em concordância com o trabalho de Swap (Swap, 1992). Nota-se, também, que a amplitude destes pulsos aumenta durante a época mais úmida. O fator quatro refere-se à emissão local de Mn, apresentando um comportamento totalmente distinto dos demais.

A tabela 5.8 mostra o resultado da APCA para todas as variáveis medidas para a fração fina do particulado de Serra do Navio, juntamente com as contribuições médias em concentrações de cada uma das quatro componentes retidas, bem como a parcela da concentração média de cada variável explicada pelo modelo. A APCA explicou em torno de 95% das concentrações médias medidas para praticamente todas as variáveis. Na tabela 5.8 está também apresentado o fator de enriquecimento para a componente de solo, tomando como referência a assinatura de solo dada por Mason (Mason, 1966). Esta assinatura corresponde a um solo típico, e não ao solo específico de Serra do Navio, entretanto, por não serem verificadas variações expressivas para os constituintes majoritários de solos de diferentes procedências, a comparação com a assinatura de solo dada por Mason permite uma avaliação sobre a qualidade dos resultados provenientes da APCA realizada sobre as concentrações medidas em Serra do Navio. O fator de enriquecimento foi calculado pela seguinte expressão:

$$FE = \left\{ (C_k/C_R)_{\text{aerossol}} / (C_k/C_R)_{\text{fonte}} \right\} \quad 5.2$$

onde $(C_k/C_R)_{\text{aerossol}}$ é a concentração média do elemento ou composto k (C_k) no aerossol, dividida pela concentração média no aerossol do elemento de referência R (C_R).

$(C_k/C_R)_{\text{fonte}}$ é a concentração média do elemento ou composto k (C_k) na fonte, dividida pela concentração média na fonte do elemento de referência R (C_R).

TABELA 5.8 - Resultado da APCA para as variáveis medidas na fração fina do aerossol atmosférico de Serra do Navio. Contribuições médias em concentração para cada uma das componentes retidas e percentagem da concentração média de cada variável explicada pelo modelo. O fator de enriquecimento para a componente associada ao solo, em relação à assinatura elementar para solos de Mason (Mason, 1966), também é apresentado. As concentrações são expressas em ng/m^3 , à exceção de MPF, onde a concentração é expressa em $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Concentração segundo cada componente retida

Variável	Fator 1 (Biogênico)	Fator 2 (Solo)	Fator 3 (Marinho)	Fator 4 (Mineração Mn)	% de massa explicada	Enriquecimento para o fator de Solo
Na(PG)	86,0	-	117,7	9,37	0,99	-
Al	-	132	-	8,51	0,99	0,95
Si	9,87	306	-	-	0,98	0,65
S	269	-	58,5	25,6	0,99	-
K	138	18,8	16,0	8,64	1,04	0,42
Ca	4,19	28,5	5,58	-	1,02	0,46
Sc	0,34	0,59	0,25	-	0,96	16
Ti	-	10,9	-	1,07	1,00	1,5
V	-	0,21	0,13	-	0,73	0,90
Mn	-	0,65	-	2,99	1,00	0,40
Fe	-	78,0	-	10,1	1,02	0,91
Co	0,05	0,47	-	0,04	0,99	11
Ni	-	0,08	-	-	0,40	0,59
Zn	1,23	0,21	0,29	0,07	1,00	1,8
Ga	-	0,08	0,02	0,01	0,81	3,0
Ge	0,03	0,05	-	-	0,82	-
As	0,23	0,12	-	-	0,94	38
Se	0,16	0,04	0,07	-	0,99	48
Br	2,54	0,98	1,08	-	1,02	230
Rb	0,40	0,27	0,16	-	0,97	1,8
Sr	0,05	0,47	0,09	-	1,05	0,73
Au	0,12	0,08	0,04	-	1,15	11.000
Hg	0,18	0,15	0,05	-	1,09	-
Pb	0,41	0,23	0,14	-	0,95	10
H ⁺ (Cl)	2,36	-	-	-	1,03	-
Na ⁺ (Cl)	116	-	110	-	1,01	-
NH ₄ ⁺ (Cl)	162	-	-	-	1,00	-
K ⁺ (Cl)	135	-	20,2	-	1,04	-
Mg ²⁺ (Cl)	8,34	-	13,0	1,11	1,00	-
Ca ²⁺ (Cl)	5,98	17,6	5,18	-	1,02	-
Cl ⁻ (Cl)	-	1,57	5,29	-	0,97	-
SO ₄ ²⁻ (Cl)	760	-	184	79,6	0,99	-
C ₂ O ₄ ²⁻ (Cl)	54,9	5,33	19,3	-	1,00	-
PO ₄ ³⁻ (Cl)	5,55	-	1,31	-	1,06	-
Ác. acético(Cl)	6,56	3,12	2,22	-	0,68	-
Acetato(Cl)	1,83	2,52	1,08	-	0,54	-
Ác. fórmico(Cl)	6,85	1,53	0,72	-	1,06	-
Formato(Cl)	6,09	1,46	0,72	-	1,06	-
MSA(Cl)	4,65	-	2,63	1,62	0,98	-
BC	634	49,3	50,2	-	0,98	-
MPF ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	5,34	1,71	0,36	-	1,03	-

Para o cálculo do fator de enriquecimento apresentado na tabela 5.8 a concentração em massa atribuída à componente de solo presente no particulado fino foi escolhida como referência. A assinatura dada por Mason é consistente com a fração fina do aerossol atribuído à ressuspensão do solo em Serra do Navio para a maioria dos elementos, como: Al, Fe, V, Sr, Si e Ni. Alguns elementos traço do solo aparecem muito enriquecidos no aerossol, como é o caso de Sc, As, Se e Br e Pb. Entretanto, é esperada uma maior variabilidade na concentração destes elementos em solos de diferentes procedências, uma vez que estes são elementos minoritários para a composição do solo, com concentrações variando entre 0,5 e 22 ppm, segundo Mason (Mason, 1966). O Au aparece muito enriquecido, quando comparado com a assinatura de solo (11.000). Isto pode ser devido a uma característica local do solo de Serra do Navio, pois o Estado do Amapá é rico em ouro. No Estado do Amapá estão presentes inúmeros garimpos de ouro (Boas, 1995) que, a longo prazo, podem elevar a contaminação do solo por Au e Hg. A questão da contaminação ambiental devido a atividades garimpeiras será discutida no próximo capítulo.

A componente biogênica responde por 76% da massa do particulado fino. As componentes majoritárias na composição da fração fina do particulado foram o SO_4^{2-} , o BC, o S e o K, contribuindo com 14%, 12%, 5% e 2,5%, respectivamente, da massa da componente biogênica fina. Cerca de 70% do Zn no particulado fino também é emitido por processos biogênicos, servindo também como um bom traçador de emissões biogênicas.

A componente marinha está caracterizada por altas concentrações de Na, S (na forma de SO_4^{2-}) e Cl. Entretanto, cerca de 45% do Na na fração fina aparece associado às emissões devido às atividades biogênicas. A relação estequiométrica entre Na e Cl presentes na componente marinha não foi observada. Na hipótese de a única fonte marinha de Cl ser o NaCl, por análise estequiométrica esperaria-se uma concentração média de cloro marinho da ordem de 180 ng/m^3 , valor muito superior ao determinado pelas análises feitas tanto por CI como por PIXE. Esse fato pode estar relacionado a fortes processos de depleção do Cl marinho através de reações químicas com outros elementos químicos presentes no aerossol, como, por exemplo, o enxofre. Embora as concentrações absolutas de cloro associadas à componente marinha não satisfaçam uma relação estequiométrica com o Na marinho, 90% do cloro medido foi associado a essa componente pela ACP.

V.5) “Absolute Principal Component Analysis” (APCA) aplicada à fração grossa do aerossol de Serra do Navio.

A figura 5.9(a, b, c e d) apresenta os “Absolute Principal Component Scores” (APCS) resultantes das emissões associadas ao conjunto solo/biogênico, marinha, contaminação (Cu, Zn) e manganês. A primeira componente não apresenta um comportamento sazonal acentuado. Embora pulsos de alta concentração ocorressem durante a estação seca, não foi possível a decomposição dessa componente em uma puramente biogênica e outra devida ao solo. A figura 5.9b apresenta o APCS associado ao aerossol marinho. Nota-se um sutil incremento desse APCS durante o período onde as chuvas são intensas. Aqui também aparece a estrutura de pulsos que caracteriza a penetração das massas de ar oceânicas na Amazônia. As outras duas componentes seguem um padrão próprio. A componente, associada principalmente às altas concentrações de Cu e Zn, aparece como uma contaminação esporádica que atingiu altos valores de concentração no início da amostragem e, depois, limitou-se a eventos de menor intensidade ao longo da coleta das amostras. O fato desta componente não estar presente no particulado fino, reforça a tese de que esses contaminantes são provenientes da abrasão mecânica das escovas do motor elétrico da bomba de vácuo, instalada na estação amostradora, visto que processos mecânicos desta natureza não geram partículas submicrométricas.

A tabela 5.9 apresenta as assinaturas elementares obtidas para as várias componentes obtidas através do procedimento descrito no item anterior. A componente associada às emissões biogênicas naturais e aos processos de ressuspensão de solo respondem por 44% da massa de particulado grosso presente na atmosfera, enquanto que a componente marinha é responsável por 51% da massa total de aerossóis na fração grossa presentes em Serra do Navio. Este fato aponta a forte influência marinha na composição do aerossol presente na região leste da bacia Amazônica. Nota-se que o modelo utilizado no cálculo da ACP explicou mais de 85% das concentrações médias obtidas para praticamente todas as variáveis medidas. A emissão local de Mn contribui com menos de 5% da massa do particulado coletado. O fator associado à emissão de Cu e Zn não chega a apresentar uma contribuição estatisticamente significativa para a massa do particulado grosso, não sendo relevante para a composição e a caracterização do particulado atmosférico na região de Serra do Navio.

Calculou-se o fator de enriquecimento para o aerossol caracterizado pela componente solo/biogênica em relação à assinatura de solo de Mason. Para elementos tipicamente provenientes de solo, como Fe e Ti, obteve-se fatores de enriquecimento de 0,87 e de 1,21, respectivamente. O enriquecimento notado para Cl e S deve-se à contribuição biogênica a esta componente.

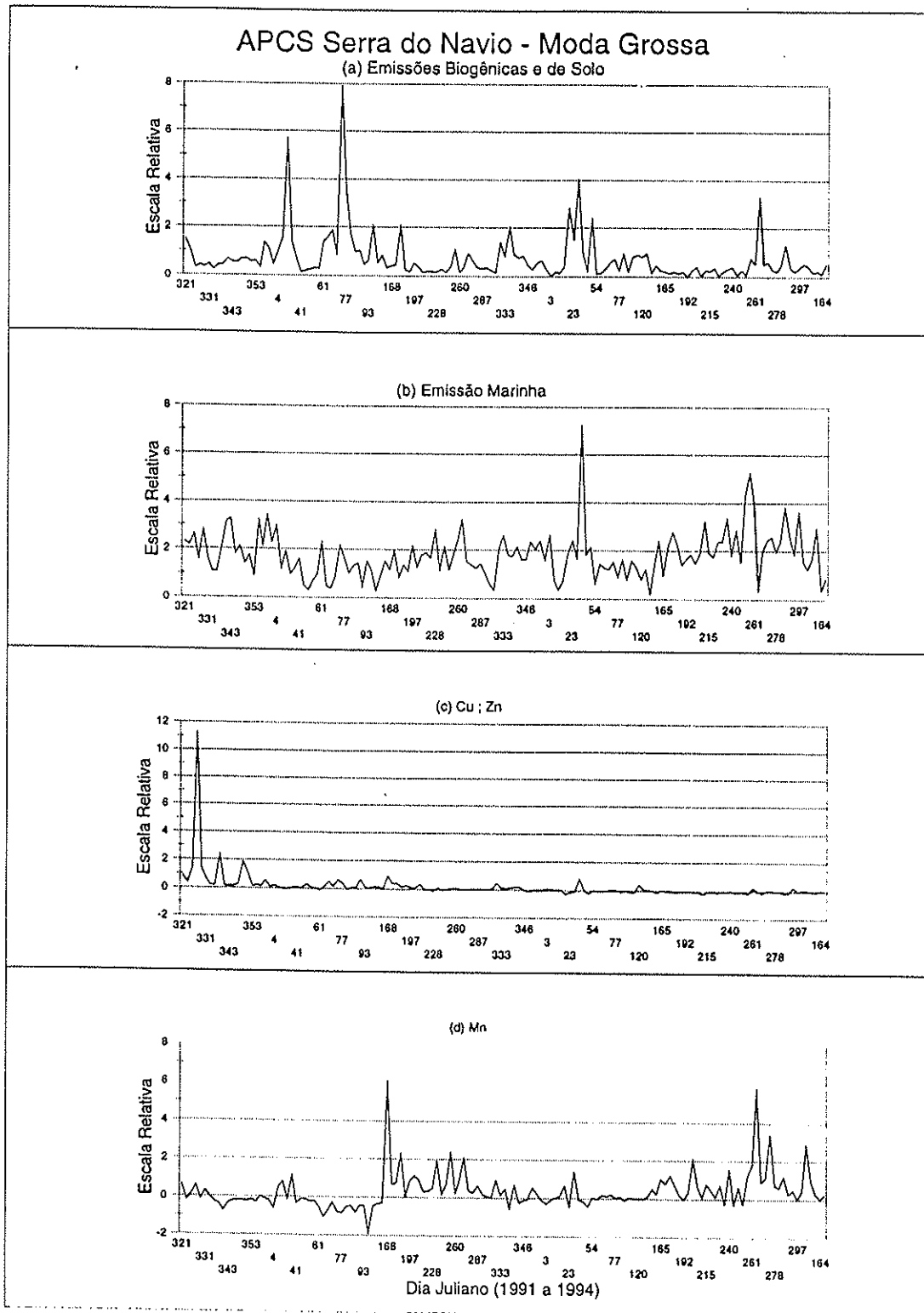


FIGURA 5.9 (a, b, c e d) “Absolute Principal Component Scores” (APCS), resultantes das emissões associadas ao conjunto solo/biogênico, marinha, Cu/Zn e manganês, determinados durante a análise da fração grossa do aerossol atmosférico de Serra do Navio.

TABELA 5.9 - Resultado da APCA para as variáveis medidas na fração grossa do aerossol atmosférico de Serra do Navio. Contribuições médias em concentração para cada uma das componentes retidas e percentagem da concentração média de cada variável explicada pelo modelo. O fator de enriquecimento para a componente associada ao primeiro fator (Solo/Biogênico), em relação à assinatura elementar para solos de Mason (Mason, 1966) também é apresentado. As concentrações são expressas em ng/m^3 , à exceção de MPF, onde a concentração é expressa em $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Variável	Concentração segundo cada componente retida				% de massa explicada	Enriquecimento para o fator Solo/Biogênico
	Fator 1 (Solo/Biogênico)	Fator 2 (Marinho)	Fator 3 (Cu, Zn)	Fator 4 (Mineração Mn)		
Na(PG)	-	2.040	-	54,3	1,01	-
Mg	42,6	21	4,62	-	0,97	0,32
Al	342	36,2	-	38,8	1,03	0,66
Si	743	58,3	-	-	1,04	0,42
P	-	7,45	3,30	-	1,42	-
S	16,6	118	-	2,77	1,00	9,94
Cl	43,7	1040	-	-	1,00	53
K	77,3	61,5	-	-	1,03	0,47
Ca	132	39,7	-	-	0,97	0,57
Sc	1,82	1,31	0,11	-	0,94	13
Ti	34,2	6,48	-	6,52	1,02	1,2
V	1,26	0,24	-	0,42	0,81	1,5
Cr	0,34	0,59	-	0,21	0,59	0,52
Mn	-	25,0	-	27,2	0,88	-
Fe	280	96,6	-	-	0,80	0,87
Co	0,69	0,47	0,13	0,21	0,99	4,3
Ni	0,30	0,15	0,14	0,12	0,86	0,62
Cu	0,51	0,77	9,62	-	1,06	1,4
Zn	0,01	1,20	5,62	-	0,93	0,02
Ga	0,17	0,24	0,07	0,03	0,77	1,8
Ge	0,05	0,26	0,01	-	0,63	-
As	0,23	0,48	0,18	0,35	0,85	200
Se	0,11	0,28	0,01	0,02	0,93	36
Br	0,22	1,17	0,20	0,02	0,93	14
Rb	0,63	0,42	-	-	0,68	1,1
Sr	1,33	0,90	-	-	0,99	0,55
Au	-	0,53	0,03	-	0,81	-
Hg	0,29	0,85	0,04	-	0,80	-
Pb	0,20	1,10	0,57	0,11	0,70	2,4
MPG ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	6,40	7,32	-	0,69	0,99	-

É interessante notar que a componente marinha apresentou contribuições estatisticamente significativas para todas as variáveis, sendo a componente majoritária na constituição da massa

do particulado grosso. As contribuições de Na, Cl, Mg e S representam conjuntamente 47% de toda a massa associada à componente marinha na fração grossa.

Aproximadamente 10% do Al e 7% do Si aparecem associados à componente marinha, significando que as massas de ar oceânicas, que alcançaram a estação amostradora, estavam enriquecidas nestes elementos. Uma hipótese plausível para explicar este enriquecimento é o transporte intercontinental de particulado proveniente da África.

A figura 5.10 apresenta a concentração de Si associada à componente marinha. Percebe-se a existência de alguns pulsos característicos do transporte a longa distância de aerossol. Esses pulsos concentraram-se entre os meses de dezembro e fevereiro.

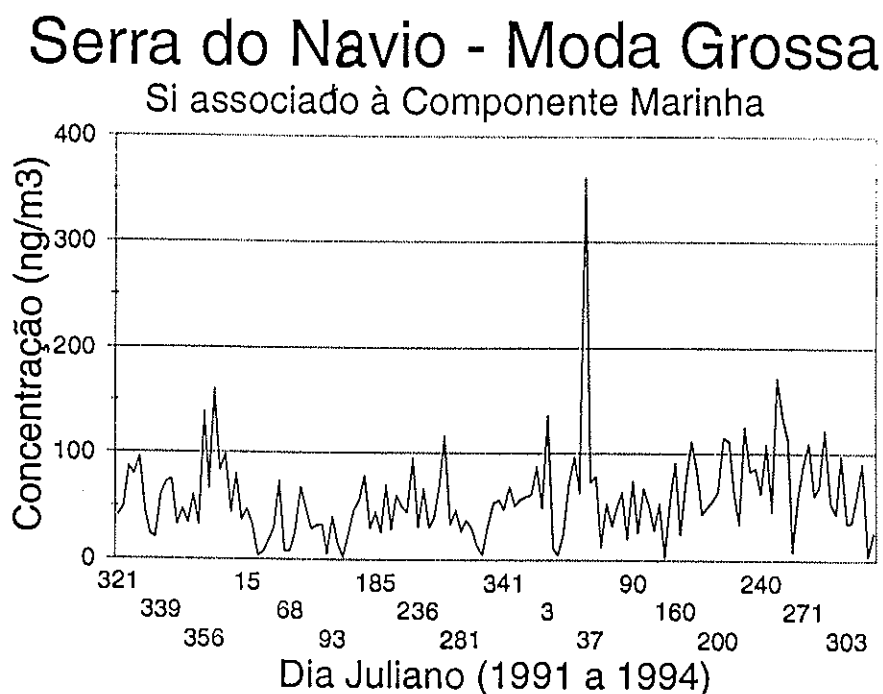


FIGURA 5.10 Variação temporal da concentração de Si presente na fração grossa do particulado atmosférico de Serra do Navio, associada à componente marinha do aerossol.

Assumindo que o aerossol não marinho transportado para a Amazônia através do Atlântico pode ser representado pela componente marinha de Al, Si, Fe e Mn tem-se uma concentração média desta componente igual a 216 ng/m^3 , o que representa 1,5% do particulado grosso medido em Serra do Navio.

Nota-se que o P foi também associado à componente marinha, com uma concentração média de $7,5 \text{ ng/m}^3$. Embora este valor possa estar levemente superestimado, uma vez que a concentração média foi calculada somente sobre as amostras com concentrações de P relativamente elevadas e que, portanto, tiveram suas concentrações acima do limite de detecção

(27% das amostras), ele é um forte indicativo da importância deste transporte, ou da penetração de massas de ar oceânicas no continente, como fonte de nutrientes essenciais à manutenção da floresta. Segundo Swap (Swap et al., 1992) este mecanismo pode ser responsável pela reposição de parte das perdas de nutrientes para o mar através da via fluvial.

Embora a exportação de aerossóis e, portanto, de nutrientes da África para o Brasil aconteça prioritariamente nos primeiros meses do ano, este fenômeno continua presente durante os meses de inverno no hemisfério sul. Isto ficou demonstrado durante experimentos ocorridos em 1992 (Swap et al., 1995).

Inserido no contexto dos experimentos SAFARI - "Southern African Fire-Atmospheric Research Initiative" (Andreae et al., 1993) e TRACE-A - "Transport and Atmospheric Chemistry near the Equator - Atlantic" (Fishman et al., 1991) o GEPA enviou uma estação amostradora para a Ilha de Ascensão (14°W, 8°S), localizada no meio do Oceano Atlântico Sul e próxima ao equador. Uma outra estação amostradora de aerossóis foi instalada no Parque Nacional Etosha, na Namíbia (16°E, 19°S). O experimento ocorreu nos meses de setembro e outubro de 1992, quando foram coletadas amostras para análises isotópicas e de elementos traços. Paralelamente a isto foram feitas observações meteorológicas no Atlântico sul, em escalas locais e regionais.

Buscando correlacionar as concentrações medidas com mecanismos de transporte a longa distância, utilizaram-se cálculos de trajetórias de deslocamento de massas de ar, calculados usando-se modelos tridimensionais, para determinar "backward" e "forward trajectories" de 10 dias, partindo-se, respectivamente, da Ilha de Ascensão e do Parque Nacional Etosha.

O período de julho a setembro corresponde ao período de maior incidência de queimadas no sul da África. O ano de 1992 foi especialmente seco, quando comparado à média dos anos anteriores, provocando um número elevado de queimadas na região sul da África. Utilizando-se os resultados das amostragens e os dados meteorológicos, Swap e colaboradores (Swap et al., 1995) identificaram durante o experimento dois eventos de transporte de aerossóis entre a África e a Ilha de Ascensão. Foram identificadas concentrações de enxofre e potássio provenientes das queimas de biomassa ocorridas no continente africano, além de altas concentrações de Fe, Al, Si, e Ca, num claro sinal de transporte de aerossol proveniente da ressuspensão de solo. Tipicamente foram gastos de 6 a 7 dias para que as massas de ar enriquecidas de aerossóis percorressem os 4.000 km que separam a Ilha de Ascensão do Parque Nacional Etosha, a uma velocidade de cerca de 7 m/s. Esta velocidade é consistente com as velocidades dos ventos encontradas entre 500 e 3.000 metros para a região tropical do Atlântico sul (Riehl, 1979; Hastenrath, 1991). Durante o trajeto verificou-se uma diminuição de até 95% nas concentrações dos elementos traçadores de solo devido aos processos de deposição. A queda nas concentrações dos traçadores de queimadas

foi menor, 50% para o K e 25% para o S. A pouca diminuição da concentração de S pode ter sido causada pela influência das emissões de enxofre marinho durante o trajeto.

Este experimento demonstrou que o transporte de aerossóis da África para o continente Sul-Americano existe, embora seja mais intenso durante os primeiros meses do ano, como ficou demonstrado pela figura 5.10. O entendimento e a parametrização deste processo é fundamental para a compreensão dos ciclos de nutrientes essenciais à manutenção da floresta Amazônica.

CAPÍTULO VI

CARACTERIZAÇÃO DAS EMISSÕES DAS CASAS DE QUEIMA DE OURO EM ALTA FLORESTA

VI.1) Introdução.

Além das emissões oriundas das queimadas, uma outra fonte antropogênica destaca-se na Amazônia. Esta segunda fonte poluidora relaciona-se com as atividades de mineração de ouro, responsáveis por emissões de mercúrio para o meio ambiente. A atividade garimpeira na Amazônia cresceu muito nas últimas duas décadas. Esta atividade ainda emprega tecnologias rudimentares (Câmara e Couto, 1993) causando um grande impacto ambiental.

Após um processo mecânico de concentração do ouro em pó obtido na lavra, o ouro é extraído por amalgamação, onde mercúrio é misturado ao concentrado enriquecido em Au, formando o amálgama Hg-Au, que pode ser facilmente extraído. A separação primária do Au contido nesse amálgama ocorre ainda no garimpo. Nesta etapa, conhecida como queima do ouro, o amálgama é submetido a temperaturas elevadas, provocando a volatilização do Hg. Um segundo processo de queima é realizado no momento de sua comercialização, com o propósito de purificar o metal. Esta segunda queima é geralmente realizada em centros urbanos, nas chamadas casas de queima, que são lojas especializadas no comércio do ouro proveniente dos garimpos.

Segundo Ferreira e Appel (Ferreira e Appel, 1991) somente em 1989 o Brasil importou 337 toneladas de Hg. Destas, estima-se que 210 foram perdidas para o meio ambiente. O processo de garimpo de ouro contribuiu com cerca de 80% destas perdas (168 t). Dependendo das condições específicas de cada garimpo, perde-se para o ambiente de 1 a 1,5 quilos de Hg na produção de um quilo do Au (Pfeiffer e Lacerda, 1988; Pfeiffer et al., 1989). Farid e colaboradores (Farid et al., 1991) apontam que 20% do Hg é perdido para os rejeitos, indo para os sistemas aquáticos e terrestres, enquanto que 80% é volatilizado na atmosfera pelos processos de queima, sendo 70% perdidos na queima do amálgama, ainda no garimpo e 10% na segunda queima, nas casas de queima. Assim, o Hg entra no meio ambiente de múltiplas formas, sofrendo distintos processos de dispersão.

A produção de Au vem declinando na Amazônia desde 1989. Estima-se que 70 t de Hg tem sido liberadas anualmente para o meio ambiente na Amazônia, sendo que cerca de 50 t são

liberadas para a atmosfera (Hacon, 1991). Embora esses números sejam pequenos quando comparados às emissões mundiais anuais totais de 2.500 t e de 3.500 t, provenientes de fontes naturais e antropogênicas respectivamente (Nriagu, 1989; Nriagu e Pacyna, 1988), a emissão de 70 t devido às atividades de garimpo na Amazônia é significativa pois contribui com altas taxas de emissão local.

O Hg é um dos únicos metais que comprovadamente sofre biomagnificação ao longo da cadeia alimentar. Além disso é eficientemente levado à sua forma mais tóxica (metil-mercúrio), principalmente em ambientes aquáticos. Cerca de 95% do vapor de mercúrio liberado para a atmosfera durante a queima do amálgama é liberado na sua forma neutra (Hg^0) (Lindqvist, 1991; Lindqvist e Rodhe, 1985) cujo tempo de residência na atmosfera foi estimado entre 0,7 e 2 anos (Lindqvist, 1991). O Hg^0 é oxidado a Hg^{2+} através de reações mediadas pelo ozônio, por reações fotoquímicas e pelo vapor d'água (Lindqvist et al., 1994; Lindqvist e Rodhe, 1985; Petersen et al., 1989). Uma discussão sobre os processos químicos sofridos pelo Hg inorgânico na atmosfera é dada por Seigneur (Seigneur et al., 1994). Em áreas urbanas as concentrações atmosféricas de Hg variam entre 1 e 50 ng/m^3 , caindo para 1 a 5 ng/m^3 para áreas rurais remotas (Fitzgerald, 1986; Lindqvist, 1991).

Dentre as várias áreas de garimpo na Amazônia, a região de Alta Floresta se destaca. Alta Floresta está localizada ao norte do Estado do Mato Grosso. Fundada em 1976 (Farid, 1992); ela está no centro de uma região altamente afetada pela mineração de ouro. A exploração de ouro na região foi mais intensa em meados da década de 80, quando era predominante a atividade relacionada aos depósitos formados por pequenas drenagens, ou localizados em antigos canais de drenagens de portes variados. A técnica utilizada neste tipo de lavra foi o desmonte hidráulico, configurando o chamado garimpo de baixão.

Na segunda metade da década de oitenta, foram introduzidas dragas de médio e grande porte, capazes de atingir os depósitos de aluvião em rios caudalosos. Os rios Teles Pires e Peixoto de Azevedo têm sido intensamente explorados desde então (Hacon, 1996).

Na região de Alta Floresta verificam-se emissões de Hg tanto nas áreas rurais como no seu centro urbano. A partir de 1980, a mineração de ouro suplantou o desenvolvimento agrícola em Alta Floresta. A cidade contava em 1992 com 32 casas de queima (Farid, 1992) que purificam e comercializam anualmente 25 t de ouro. Essas casas de queima não usam equipamentos de segurança para seus trabalhadores, bem como não controlam suas emissões para o meio ambiente. Como a porcentagem de Hg no amálgama, antes da segunda queima, varia entre 2 e 10% da massa de amálgama, entre 0,5 e 2,5 toneladas de Hg são anualmente liberados para a atmosfera na região urbana de Alta Floresta (Hacon et al., 1995) e mais de 20 t são liberadas anualmente na área rural.

Chuvas intensas dificultam tanto o garimpo por desmonte hidráulico, como a operação das dragas. Assim, a extração e a comercialização do ouro intensificam-se durante a época de seca, coincidindo com a estação de queimadas na Amazônia. Nesta época grandes quantidades de ozônio são formadas como decorrência das emissões de queimadas. A concentração de ozônio cresce de valores típicos de 10 a 25 $\mu\text{l}/\text{m}^3$ para valores superiores a 80 a 120 $\mu\text{l}/\text{m}^3$ durante esta estação (Kaufman et al., 1992). No processo de queima de biomassa também são emitidas grandes quantidades de Cl, Br e compostos de enxofre, capazes de oxidar o Hg^0 , acelerando seu processo de metilação (Seigneur et al., 1994). Além disso, sua associação com o particulado constitui mais um vetor de transporte e de dispersão do Hg no meio ambiente.

Neste trabalho foram feitas amostragens no interior das casas de queima, durante a estação seca em Alta Floresta para os anos de 1992 e 1993, utilizando-se amostradores AFG. Os filtros foram analisados por Espectrometria de Absorção Atômica pelo Vapor Frio (CVAAS) e por PIXE, determinando-se, assim, as concentrações do Hg associadas ao aerossol, Hg(particulado), bem como a sua fração não volátil, Hg(não volátil), respectivamente. Cabe lembrar que a fração volátil do Hg, associada às partículas de aerossol, é totalmente liberada quando a amostra é submetida ao alto vácuo da câmara de irradiação PIXE. Para caracterizar o particulado emitido na queima do ouro, foram amostrados AFG nas descargas das chaminés das capelas onde o processo da segunda queima do amálgama ocorre.

Durante a campanha de amostragem de 1992, foram coletadas 13 amostras no interior das casas de queima e 7 amostras nas descargas das chaminés. A segunda campanha, em 1993, coletou 59 amostras nas casas de queima e mais 11 amostras nas descargas das chaminés. Ao todo foram pesquisadas cinco casas de queima distintas. A seguir, são apresentados os resultados obtidos para as amostras coletadas nas chaminés das casas de queima.

VI.2) Resultados das amostras coletadas nas descargas das chaminés das casas de queima de ouro de Alta Floresta.

Para as amostragens feitas nas descargas das chaminés, a concentração absoluta do particulado, embora bastante elevada, não é relevante, pois os resultados de concentração variam enormemente com a quantidade de ouro queimada e com as condições específicas de cada casa de queima. Os resultados das concentrações elementares médias obtidas para a fração fina do aerossol estão apresentados na tabela 6.1. A elevada variabilidade nas concentrações elementares, determinadas na exaustão das chaminés, pode ser verificada pelos elevados desvios relativos associados às concentrações elementares médias. As concentrações elementares referentes à fração grossa do aerossol emitido diretamente na segunda queima do amálgama são apresentadas na tabela 6.2. A concentração de massa do particulado grosso é maior que a

concentração de massa do particulado fino. A fração grossa do aerossol emitido nas casas de queima contém 7 vezes mais Hg no particulado e 5 vezes mais Hg na sua fração não volátil que a fração fina. Para o Au a diferença entre as concentrações médias para as frações fina e grossa do aerossol são de aproximadamente um fator três. O mesmo pode ser verificado para a maioria dos elementos quantificados. Estas diferenças demonstram que a maior parte da massa de particulado emitido diretamente para a atmosfera pelas casas de queima de Alta Floresta pertence à fração grossa do material particulado. As contribuições percentuais de cada uma das variáveis quantificadas para a composição da massa do aerossol emitido nas frações fina e grossa estão apresentadas na tabela 6.3.

TABELA 6.1 - Concentração média associada a cada variável quantificada durante a análise da fração fina do aerossol coletado na exaustão das chaminés das casas de queima de Alta Floresta. As concentrações são expressas em ng/m^3 , à exceção da MPF, expressa em $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Elemento ou Composto	Concentração média aritmética (ng/m^3)	Desvio Padrão da média (ng/m^3)	Número de casos medidos
Al	3.200	1.500	10
Si	3.400	1.100	10
P	11.900	3.100	18
S	4.500	1.600	18
Cl	5.100	870	18
K	1.800	250	18
Ca	280	110	10
Ti	56	13	5
Cr	320	290	2
Mn	44	16	14
Fe	650	140	18
Co	41	11	14
Ni	40	11	14
Cu	52	11	18
Zn	580	150	18
Se	100	70	10
Rb	55	16	7
Sr	80	-	1
Zr	140	130	3
Au	1.800	1.100	18
Pb	8.400	1.700	18
BC	19.900	3.100	11
MPF	257	40	18
Hg(particulado)	6.400	4.500	18
Hg(não volátil)	3.400	1.900	18

TABELA 6.2 - Concentração média associada cada variável quantificada durante a análise da fração grossa do aerossol coletado na exaustão das chaminés das casas de queima de Alta Floresta. As concentrações são expressas em ng/m^3 , à exceção da MPG, expressa em $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Elemento ou Composto	Concentração média aritmética (ng/m^3)	Desvio Padrão da média (ng/m^3)	Número de casos medidos
Al	77.000	51.000	14
Si	38.000	12.000	18
P	32.000	13.000	18
S	11.600	3.200	18
Cl	12.300	2.800	18
K	7.800	1.800	18
Ca	7.000	2.400	18
Ti	1.700	490	18
V	107	36	10
Cr	206	-	1
Mn	109	25	14
Fe	23.500	7.000	18
Co	300	100	12
Ni	82	16	13
Cu	340	100	18
Zn	181	570	18
Se	109	31	8
Rb	860	300	9
Sr	141	24	2
Zr	320	51	9
Au	5.100	1.200	18
Pb	32.500	9.100	18
MPG	1.250	300	18
Hg(particulado)	50.000	17.000	18
Hg(não volátil)	16.400	4.900	18

O mercúrio no particulado representa 1,7 e 3,2 % da massa do particulado emitida nas frações fina e grossa, respectivamente. Como os filtros são colocados em uma câmara de alto vácuo durante as irradiações PIXE, a sua fração volátil evapora-se. A medida PIXE mede, portanto, a fração não volátil do mercúrio no aerossol. Percebe-se que 40% do Hg presente no particulado fino está fracamente ligado ao particulado e se volatiliza, não sendo medido por PIXE. Para o particulado grosso, a fração volátil é próxima a 65%. Entretanto, as relações entre as concentrações médias de Au, Pb e a fração não volátil do Hg são semelhantes para as frações fina e grossa.

A queima do acetileno, usado na queima do amálgama nas casas de queima, pode produzir compostos orgânicos na fração fina do particulado. Estes compostos podem reagir com o Hg^0 (Seigneur, 1994), fixando-o ao particulado de forma mais eficiente. Isto pode vir a explicar

as diferenças encontradas para as contribuições percentuais para a concentração de massa do aerossol das componentes volátil e não volátil do Hg para as frações fina e grossa.

TABELA 6.3 - Contribuição média de cada variável medida nas frações fina e grossa do aerossol para a composição da massa do particulado, medido na exaustão das chaminés das casas de queima de Alta Floresta.

Elemento ou Composto	Fino			Grosso		
	% Massa	D. Padrão Média	Casos finos	% Massa	D. Padrão Média	Casos grossos
Al	3,3	2,8	10	9,3	5,8	14
Si	3,7	3,0	10	4,4	1,4	18
P	4,69	0,84	18	5,3	2,8	18
S	2,15	0,64	18	0,93	0,16	18
Cl	2,59	0,60	18	2,1	1,2	18
K	0,88	0,13	18	0,668	0,083	18
Ca	0,103	0,018	10	0,82	0,24	18
Ti	0,0239	0,0063	5	0,217	0,059	18
V	-	-	-	0,0152	0,0065	10
Cr	0,87	0,85	2	-	-	-
Mn	0,025	0,011	14	0,0104	0,0030	14
Fe	0,307	0,075	18	2,91	0,88	18
Co	0,040	0,024	14	0,045	0,013	12
Ni	0,032	0,017	14	0,0111	0,0031	13
Cu	0,0297	0,0093	18	0,044	0,013	18
Zn	0,196	0,030	18	0,137	0,017	18
Se	0,027	0,012	10	0,0117	0,0026	8
Rb	0,0253	0,0033	7	0,044	0,012	9
Sr	-	-	-	0,0280	0,0080	2
Zr	0,0311	0,021	3	0,039	0,012	9
Au	0,57	0,18	18	0,44	0,11	18
Pb	3,68	0,78	18	2,42	0,30	18
Hg(não volátil)	1,09	0,33	18	1,08	0,20	18
Hg(particulado)	1,73	0,79	18	3,17	0,92	18

VI.3) Análises multivariadas aplicadas às amostras coletadas nas chaminés das casas de queima de ouro de Alta Floresta.

Para analisar o inter-relacionamento entre as diversas variáveis medidas no aerossol emitido pelas chaminés das casas de queima, foi feita uma análise de componentes principais para as concentrações medidas. Como foi discutido no capítulo III, a equação 3.1 estabelece o

limite de aplicabilidade da ACP quanto ao número de casos e de variáveis medidos. A base de dados proveniente das casas de queima possui somente 18 casos, estando fora dos limites recomendados por Henry e colaboradores (Henry et al., 1984). Assim, os resultados da ACP apresentados abaixo são apenas indicativos, devendo ser observados com cautela.

Para ACP utilizaram-se as variáveis onde o número de casos cujas concentrações estavam acima do limite de detecção foi igual a 18. A tabela 6.4 apresenta os autovalores obtidos para a análise do particulado fino. Foram retidas três componentes, que juntas explicam 89% da variabilidade dos dados. A tabela 6.5 apresenta os "Component Loadings" (CL), após a rotação VARIMAX, e as comunalidades obtidas pela a retenção das três componentes. Percebe-se que, a menos do Pb, as três componentes explicaram em torno de 90% da comunalidade das variáveis utilizadas. O primeiro fator associa-se à Hg(particulado), Au, Pb, Hg(não volátil), S e Cu. O segundo relaciona-se com Fe, P, MPF, Zn e Cu, enquanto que o terceiro caracteriza-se principalmente pela sua associação com K, Cl, Zn e MPF.

TABELA 6.4 - Resultado da ACP aplicada à fração fina do aerossol proveniente das chaminés das casas de queima de Alta Floresta: autovalores obtidos para cada componente, percentagem da variabilidade explicada por cada componente e variabilidade total acumulada. Os valores em negrito correspondem aos fatores retidos.

Componentes retidas	Autovalor da Componente	Variabilidade explicada pela componente (%)	Variabilidade explicada (%)
1	7,98	66,5	66,5
2	1,77	14,8	81,3
3	0,97	8,1	89,4
4	0,56	4,7	94,1
5	0,30	2,5	96,6
6	0,18	1,5	98,6
7	0,10	0,9	98,1
↓	↓	↓	↓
12	0,001	0,001	100,0

O desvio padrão relativo a cada autovalor foi estimado em 33%, segundo critério de North e colaboradores (North et al., 1982).

Claramente o primeiro termo representa a parcela relacionada com as emissões de Hg nas casas de queima. A associação de S a este termo aponta que o enriquecimento de S na fração fina correlaciona-se com a formação de compostos Hg-S. Pode-se associar a terceira componente a uma contribuição do aerossol proveniente das queimadas, enquanto que a segunda aponta para uma parcela de ressuspensão do solo no particulado fino. A análise de "cluster" do particulado fino, mostrada na figura 6.1, apresenta claramente a relação entre o S e as emissões de Hg na fase

particulada. A análise por agrupamento em “clusters” das variáveis, medidas na fração fina do aerossol coletado nas chaminés das casas de queima, correlaciona fortemente o Hg(particulado) e o Hg(não volátil) com o Au, caracterizando as emissões devido à queima do amálgama. Essa componente não aparece fortemente ligada à concentração de massa para a fração fina, mostrando ser fraca a contribuição das emissões devido à segunda queima do amálgama para a fração fina do particulado. A associação de Cl e K, já detectada através da ACP, demonstra a presença de KCl, emitido pelas queimadas na região de Alta Floresta.

TABELA 6.5 - Resultado da matriz de CL da ACP para a fração fina do aerossol proveniente das chaminés das casas de queima de Alta Floresta, com a retenção de três componentes, após a rotação VARIMAX. Os valores em negrito apresentam os “Component Loadings” estatisticamente significantes. As comunalidades associadas a cada uma das variáveis também estão mostradas.

Variável	Fator 1 (casa de queima)	Fator 2 (solo)	Fator 3 (queimadas)	Comunalidade (%)
P	0,46	0,83	0,08	91
S	0,90	0,32	0,26	99
Cl	0,42	0,10	0,86	93
K	0,04	0,31	0,90	91
Fe	0,26	0,84	0,26	84
Cu	0,62	0,52	0,41	84
Zn	0,20	0,67	0,59	84
Au	0,94	0,27	0,19	99
Pb	0,94	0,27	0,15	58
Hg(não volátil)	0,93	0,29	0,15	99
Hg(particulado)	0,94	0,28	0,12	99
MPF	0,21	0,75	0,58	94

As tabelas 6.6 e 6.7 apresentam os resultados da ACP para a fração grossa do aerossol coletado na exaustão das chaminés das casas de queima. Três componentes foram separadas. A primeira componente tem associação com ressuspensão de solo, com a presença de Fe, Ti, Si, Ca, Cu e e Au. A associação do Au a esta componente, associada à ressuspensão de partículas de solo, indica a presença de uma contaminação do solo. Esta primeira componente pouco contribui em termos de concentração de massa do particulado, diferentemente do que foi verificado para a fração fina. Praticamente a totalidade da variabilidade da massa é explicada pelas outras duas componentes, relacionadas com as emissões devido à queima do amálgama. Os elementos Au, Hg, e Pb contribuem fortemente para a segunda e a terceira componentes. A segunda componente conta também com CL significativos para Zn, Cl, K e S, enquanto que a terceira possui altos CL para P, Hg(particulado), Pb, MPG, Hg(não volátil) e Au A separação, em duas componentes, da

contribuição das casas de queima para o particulado grosso deve-se às diferentes condições de queima do amálgama em casas de queima distintas. Tanto na fração fina como na fração grossa verifica-se a associação entre as emissões devido à queima do amálgama com as concentrações de Pb. O enxofre, embora com uma contribuição não desprezível para a terceira componente, mais uma vez aparece mais ligado às concentrações de Hg não volátil, que a parcela volátil.

TABELA 6.6 - Resultado da ACP aplicada à fração grossa do aerossol proveniente das chaminés das casas de queima de Alta Floresta: autovalores obtidos para cada componente, percentagem da variabilidade explicada por cada componente e variabilidade total acumulada. Os valores em negrito correspondem aos fatores retidos.

Componentes retidas	Autovalor da Componente	Variabilidade explicada pela componente (%)	Variabilidade explicada (%)
1	8,06	53,7	53,7
2	5,04	33,6	87,4
3	0,95	6,3	93,7
4	0,36	2,4	96,1
5	0,22	1,5	97,6
6	0,10	0,7	98,3
7	0,08	0,5	98,8
↓	↓	↓	↓
15	0,00	0,001	100

O desvio padrão relativo a cada autovalor foi estimado em 33%, segundo critério de North e colaboradores (North et al., 1982).

TABELA 6.7 - Resultado da matriz de CL da ACP para a fração grossa do aerossol proveniente das chaminés das casas de queima de Alta Floresta, com a retenção de três componentes, após a rotação VARIMAX. Os valores em negrito apresentam os "Component Loadings" estatisticamente significantes. As comunalidades associadas a cada uma das variáveis também estão mostradas.

Variável	Fator 1 (solo)	Fator 2 (casa de queima 1)	Fator 3 (casa de queima 2)	Comunalidade (%)
Si	0,98	0,07	-0,08	98
P	-0,12	0,23	0,90	88
S	0,11	0,82	0,50	94
Cl	0,20	0,85	-0,03	77
K	0,35	0,83	0,39	96
Ca	0,97	0,12	-0,08	96
Ti	0,99	0,06	-0,05	99
Fe	0,99	0,07	-0,06	99
Cu	0,97	0,15	0,06	97
Zn	0,05	0,90	0,25	89
Au	0,63	0,53	0,53	96
Pb	-0,07	0,74	0,64	97
Hg(não volátil)	0,02	0,77	0,58	93
Hg(particulado)	-0,11	0,36	0,87	90
MPG	0,09	0,75	0,63	96

Dendrograma

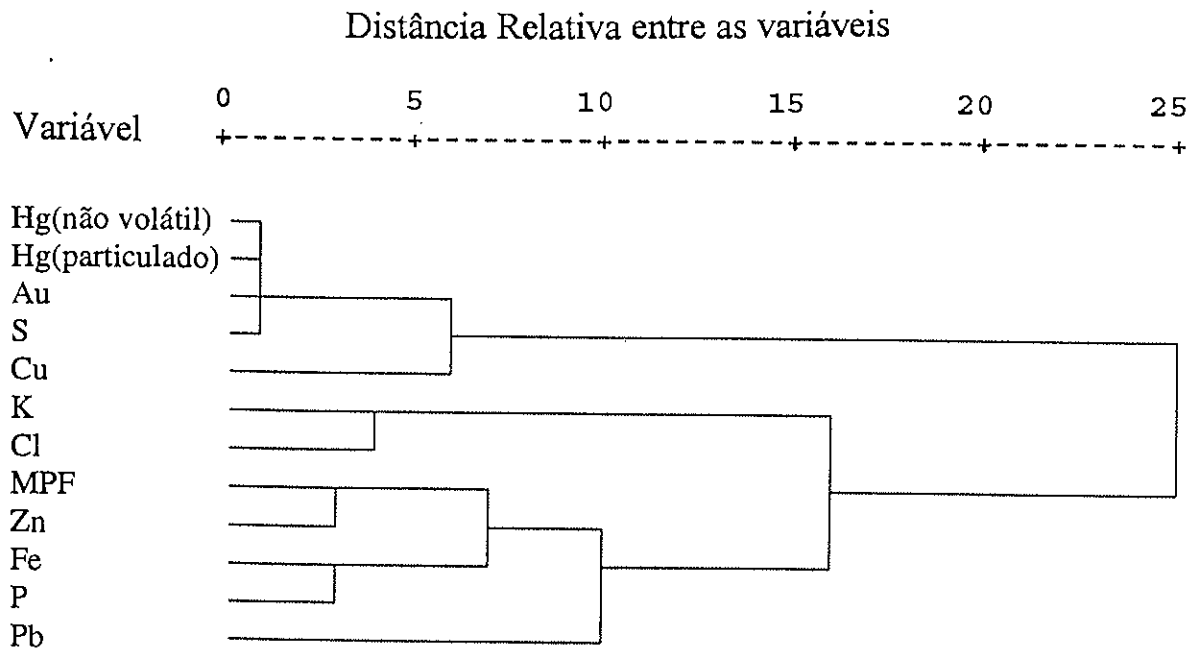


FIGURA 6.1 Dendrograma proveniente da análise por agrupamento em “clusters” das variáveis referentes à fração fina do aerossol coletado na exaustão das chaminés das Casas de Queima de Alta Floresta.

Dendrograma

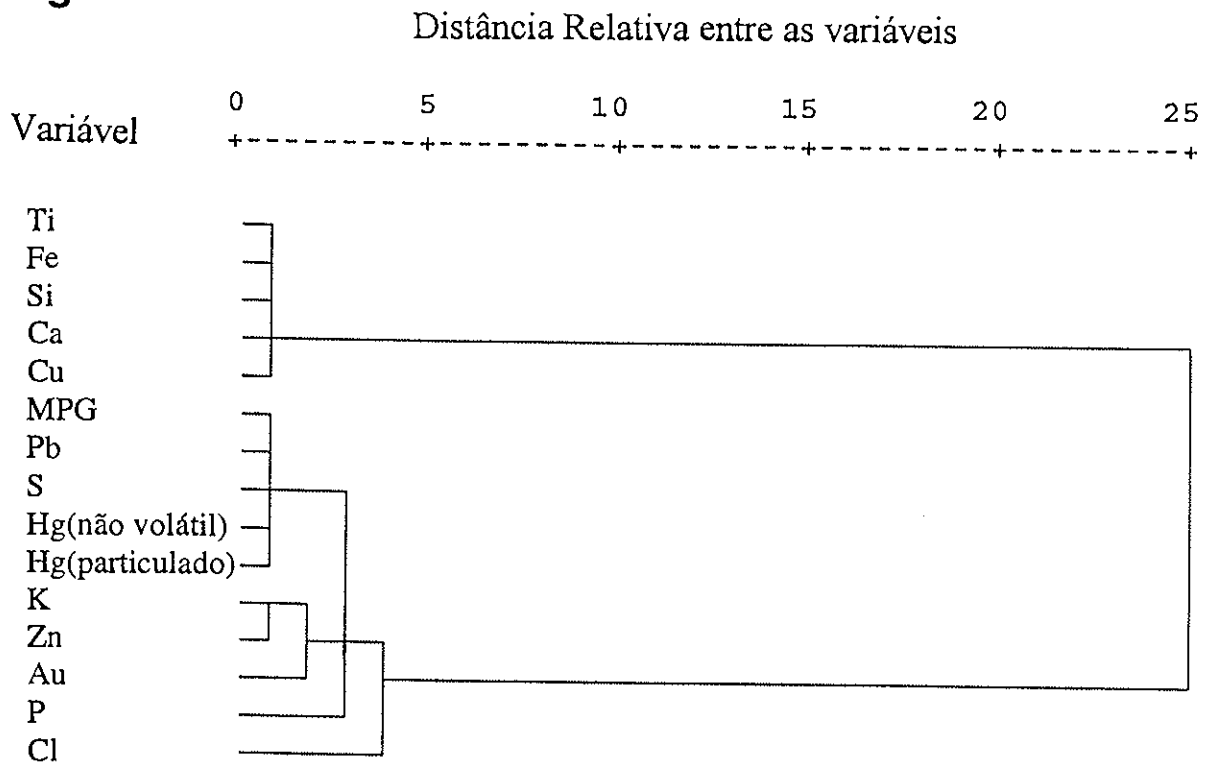


FIGURA 6.2 Dendrograma proveniente da análise por agrupamento em “clusters” das variáveis referentes à fração grossa do aerossol coletado na exaustão das chaminés das Casas de Queima de Alta Floresta.

O dendrograma da análise por agrupamento em “clusters” do particulado grosso é mostrado na figura 6.2. Percebe-se a compatibilidade entre a ACP e a análise por “clusters”. A componente associada à ressuspensão de partículas de solo aparece nitidamente através da forte proximidade entre Ti, Fe, Si, Ca e Cu. Um segundo grupo de variáveis constituído por MPG, Pb, S e Hg, corresponde à contribuição da queima do amálgama. Nota-se que o S aparece novamente próximo do Hg. Um terceiro grupo de variáveis, caracterizado por K, Zn, Au, P e Cl, não se encontra muito distante do grupo caracterizado pelas emissões, devido à queima do amálgama. Esta proximidade transparece na ACP, através da tênue separação entre a segunda e a terceira componentes retidas, ambas com contribuições significativas para Hg, Au, Pb e MPG.

VI.4) Análise de partículas individuais de aerossol característico das emissões das casas de queima de ouro.

Duas amostras provenientes das chaminés das casas de queima foram analisadas por “Scanning Proton Microprobe” (SPM). Foram analisadas as amostras ALFQ14G e ALFQ3F, correspondentes a filtros grosso e fino respectivamente. Foram analisadas 77 partículas individuais de aerossol coletadas no filtro grosso e 55 no filtro fino. As imagens geradas por SPM mostraram que o particulado grosso emitido nas chaminés é composto por partículas grandes, com cerca de 20 μm de diâmetro. Para a fração fina, a análise por SPM do aerossol, amostrado na descarga das chaminés das casas de queima, apontou a existência de aglomerados de partículas, atingindo vários μm de diâmetro, sugerindo que a sua formação deve-se a processos de aglutinação e de condensação dos vapores emitidos pela queima sobre o filtro fino.

Para a ACP da amostra grossa foram usadas as concentrações de P, S, Cl, K, Ca, Fe, Zn, Hg e Pb. Os resultados da ACP estão nas tabelas 6.8 e 6.9. Três componentes foram retidas. A primeira componente explica sozinha 77% da variabilidade dos dados, mostrando que a composição do particulado é bastante homogênea, não havendo diferenças significativas de uma partícula para outra. A primeira componente possui contribuições fortes de praticamente todas as variáveis. Esta componente explica também praticamente toda a variabilidade do Hg, correspondendo às emissões devido à queima do amálgama. A segunda componente possui contribuição significativa somente para o Fe. O mesmo acontece com a terceira componente, caracterizada pela presença de Zn. Estas duas componentes apontam para uma pequena contribuição de partículas de solo na fração grossa do aerossol coletado na saída das chaminés. Comparando os resultados de SPM com a análise PIXE dos filtros grossos coletados nas chaminés, percebe-se que o fato de a primeira componente explicar quase 80% da variabilidade

dos dados de SPM reflete o resultado da análise PIXE, onde as emissões da queima do amálgama explicam quase a totalidade da variabilidade da concentração de massa do particulado grosso.

TABELA 6.8 - Resultado da ACP aplicada à caracterização de partículas individuais de aerossol atmosférico na fração grossa, coletadas na exaustão das chaminés das casas de queima de Alta Floresta. Autovalores obtidos para cada componente, percentagem da variabilidade explicada por cada componente e variabilidade total acumulada. Os valores em negrito correspondem aos fatores retidos.

Componentes retidas	Autovalor da Componente	Variabilidade explicada pela componente (%)	Variabilidade explicada (%)
1	6,94	77,2	77,2
2	0,65	7,2	84,4
3	0,43	4,8	89,2
4	0,31	3,4	92,6
5	0,27	3,0	95,7
6	0,20	2,2	97,7
↓	↓	↓	↓
9	0,02	0,2	100

O desvio padrão relativo a cada autovalor foi estimado em 16%, segundo critério de North e colaboradores (North et al., 1982).

TABELA 6.9 - Resultado da matriz de CL da ACP para a caracterização de partículas individuais de aerossol atmosférico na fração grossa, coletadas na exaustão das chaminés das casas de queima de Alta Floresta, com a retenção de três componentes, após a rotação VARIMAX. Os valores em negrito apresentam os "Component Loadings" estatisticamente significantes. As comunalidades associadas a cada uma das variáveis também estão mostradas.

Variável	Fator 1 (casa de queima)	Fator 2 (Fe)	Fator 3 (Zn)	Comunalidade (%)
P	0,95	-0,12	0,01	0,94
S	0,90	-0,23	-0,23	0,95
Cl	0,87	-0,14	-0,02	0,77
K	0,95	0,07	0,18	0,93
Ca	0,85	0,21	-0,21	0,80
Fe	0,71	0,64	-0,18	0,95
Zn	0,89	-0,01	0,35	0,92
Hg	0,85	-0,26	-0,26	0,86
Pb	0,91	0,04	0,29	0,91

A análise de 55 partículas da fração fina (tabelas 6.10 e 6.11) revelou a presença de duas componentes, uma formada por P, Cl, K e Pb e outra por Fe e Ca. Estas duas componentes explicam conjuntamente 72% da variabilidade dos dados. Somente 6 variáveis foram utilizadas nesta análise. Isto se deve à dificuldade de localização e de quantificação das partículas de aerossol nos filtros finos. Não foi possível incluir na ACP ouro ou mercúrio, pois somente 5 partículas finas tiveram Au acima do limite de detecção, enquanto somente em 3 partículas foi possível quantificar Hg. O número limitado de variáveis medidas nas análises de SPM do particulado fino tornou delicada a identificação e a separação das várias componentes. A pouca contribuição da componente associada às emissões de Hg na queima do amálgama verificada na ACP das análises PIXE, apresentada no item anterior, indica que a contribuição de Hg e Au na fração fina é limitada, quando comparada às emissões para a fração grossa. Entretanto, a análise PIXE das amostras coletadas nas descargas das chaminés mostrou que o Pb aparece fortemente associado às emissões de Hg e Au. Utilizando o Pb como um traçador das emissões devido à queima do amálgama, identifica-se a primeira componente com partículas emitidas diretamente da queima do amálgama. O segundo termo aponta para uma fonte de solo. As análises por agrupamento em "clusters" apontam para resultados semelhantes às obtidas pela aplicação da ACP, tanto para a fração fina como para a fração grossa.

TABELA 6.10 - Resultado da ACP aplicada à caracterização de partículas individuais de aerossol atmosférico na fração fina, coletadas na exaustão das chaminés das casas de queima de Alta Floresta. Autovalores obtidos para cada componente, percentagem da variabilidade explicada por cada componente e variabilidade total acumulada. Os valores em negrito correspondem aos fatores retidos.

Componentes retidas	Autovalor da Componente	Variabilidade explicada pela componente (%)	Variabilidade explicada (%)
1	2,93	48,9	48,9
2	1,39	23,1	72,0
3	0,63	10,5	82,5
4	0,56	9,3	91,8
5	0,40	6,6	98,4
6	0,10	1,6	100,0

O desvio padrão relativo a cada autovalor foi estimado em 19%, segundo critério de North e colaboradores (North et al., 1982).

A utilização do SPM para a medida de partículas individuais na fração fina do aerossol atmosférico esbarra na resolução espacial do SPM. A dimensão do feixe de prótons do SPM da Universidade de Lund, com uma área de cerca de $2,5 \times 2,5 \mu\text{m}^2$, em 1994, não permite a caracterização de partículas individuais de aerossol com dimensões submicrométricas presentes

na fração fina do aerossol. Mesmo o SPM da Universidade Nacional de Cingapura, cujo um feixe de prótons possui uma área de $1 \mu\text{m}^2$, esbarra nessa limitação (Orlic et al., 1994). A aplicação do SPM demonstrou-se bastante eficiente para a caracterização da fração grossa do aerossol marinho (Injuk et al., 1994), onde estão presentes partículas com cerca de $15 \mu\text{m}$ de diâmetro. Injuk e colaboradores caracterizaram algumas partículas individuais da fração grossa do aerossol marinho utilizando um feixe de prótons com $3 \times 3 \mu\text{m}^2$, do SPM da Universidade de Lund. Entretanto, o SPM mostrou-se uma ferramenta adequada para a caracterização das partículas individuais emitidas durante a queima do amálgama nas casas de queima, visto que são partículas de grandes dimensões ou constituem aglomerados capazes de serem identificados pelo feixe do SPM de Lund.

TABELA 6.11 - Resultado da matriz de CL da ACP para a caracterização de partículas individuais de aerossol atmosférico na fração fina, coletadas na exaustão das chaminés das casas de queima de Alta Floresta, com a retenção de duas componentes, após a rotação VARIMAX. Os valores em negrito apresentam os "Component Loadings" estatisticamente significantes. As comunalidades associadas a cada uma das variáveis também estão mostradas.

Variável	Fator 1 (casa de queima)	Fator 2 (solo)	Comunalidade (%)
P	0,90	0,05	0,81
Cl	0,73	0,36	0,66
K	0,76	0,16	0,60
Ca	0,45	0,73	0,75
Fe	-0,16	0,91	0,85
Pb	0,79	-0,18	0,64

VI.5) Análise das amostras coletadas no interior das casas de queima de ouro de Alta Floresta.

A exposição ocupacional dos trabalhadores das casas de queima ao mercúrio, tanto na fase de vapor, como associado ao particulado, é um problema grave em Alta Floresta. A deficiência dos sistemas de ventilação faz com que as concentrações no interior das casas de queima atinjam níveis elevados. Ao todo, foram amostrados 72 AFG, no interior das casas de queima. Simultaneamente às amostragens do material particulado, pesquisadores do IRD (Instituto de Radioproteção e Dosimetria) (Hacon, 1996) mediram a concentração total de Hg

pelo método do permanganato de potássio (descrito no capítulo II). Foram utilizados nestas amostragens dois borbulhadores contendo uma solução de ácido sulfúrico e permanganato de potássio, colocados em série.

As tabelas 6.12 e 6.13 mostram as concentrações médias obtidas pelo método PIXE para os particulados fino e grosso, respectivamente. São também apresentadas as concentrações de Hg obtidas nos filtros pela técnica de CVAAS: Hg(particulado), e de Hg total na atmosfera, Hg(total). A concentração média do particulado fino é da ordem de $90 \mu\text{g}/\text{m}^3$, enquanto que a de particulado grosso é ainda maior: $270 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Isto representa uma concentração média de particulado inalável de $360 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Estes valores são extremamente altos, visto que o padrão nacional de qualidade do ar estabelece o limite de $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para a média aritmética anual de particulado inalável (Echalar, 1991).

TABELA 6.12 - Concentração média associada a cada variável quantificada durante as análises da fração fina do aerossol coletado no interior das casas de queima de Alta Floresta. As concentrações são expressas em ng/m^3 , à exceção da MPF, expressa em $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Elemento ou Composto	Concentração média aritmética (ng/m^3)	Desvio Padrão da média (ng/m^3)	Número de casos medidos
Al	2.300	210	47
Si	2.180	140	72
P	460	100	15
S	1.135	60	72
Cl	167	37	21
K	1.370	110	72
Ca	300	21	72
Ti	103,2	7,0	72
V	9,6	1,5	17
Mn	10,8	1,5	30
Fe	1.370	170	72
Co	22,3	4,1	49
Ni	11,38	0,93	39
Cu	31,9	3,8	72
Zn	34,2	2,7	72
Se	21	14	27
Br	34	10	4
Rb	15,7	3,7	20
Sr	3,85	0,60	8
Zr	7,8	1,4	19
Au	20,2	3,7	72
Pb	156	28	72
BC	11,59	0,68	72
MPF	90,7	7,6	72
Hg(particulado)	57,8	8,1	72
Hg(não volátil)	38,4	4,2	72
Hg(total)	4.500	800	68

TABELA 6.13 - Concentração média associada a cada variável quantificada durante as análises da fração grossa do aerossol coletado no interior das casas de queima de Alta Floresta. As concentrações são expressas em ng/m^3 , à exceção da MPG, expressas em $\mu\text{g/m}^3$.

Elemento ou Composto	Concentração média aritmética (ng/m^3)	Desvio Padrão da média (ng/m^3)	Número de casos medidos
Al	21.200	1.900	72
Si	25.900	2.300	72
P	233	39	17
S	576	49	72
Cl	501	76	52
K	1.900	210	72
Ca	3.760	350	72
Ti	1.270	110	72
V	57,8	7,6	72
Cr	67	16	10
Mn	49,9	5,5	51
Fe	16.000	1.400	72
Co	190	23	72
Ni	114	41	25
Cu	222	23	72
Zn	110	12	72
Se	6,9	1,2	21
Br	11	-	1
Rb	20,8	2,4	53
Sr	17,3	1,6	44
Zr	48,4	4,7	72
Au	31,5	2,6	72
Pb	54,4	2,9	72
MPG	273	21	72
Hg(particulado)	58,2	8,2	72
Hg(não volátil)	83	10	72
Hg(total)	4.500	800	68

Tal como nas medidas feitas nas descargas das chaminés, a concentração média de Hg não volátil é cerca de duas vezes a concentração de Au. Aproximadamente 97% do Hg é emitido na fase de vapor, sendo que o Hg presente no particulado representa somente $(2,68 \pm 0,54) \%$ do Hg total na atmosfera. A concentração média de Hg não volátil é cerca de duas vezes mais elevada que a concentração de Au, tanto na fração grossa como na fração fina do particulado presente no interior das casas de queima. Este resultado é compatível com a relação entre as concentrações de Hg(não volátil) e Au encontrada para a fração fina do aerossol amostrado na exaustão das chaminés das casas de queima de Alta Floresta (tabela 6.1).

A ACP das concentrações provenientes da análise dos filtros finos utilizou 13 variáveis. Os "Component Loadings", obtidos pela ACP da fração fina do aerossol amostrado no interior das casas de queima, é mostrado na tabela 6.14. Foram retidas 4 componentes para a fração fina. Percebe-se que as quatro componentes extraídas para a fração fina explicaram relativamente

bem a variabilidade dos dados, sendo que somente o Pb teve menos de 60% da variabilidade explicada. O primeiro fator com altos CL para BC, concentração de massa, S, K e Zn está associado às emissões de queimadas na região de Alta Floresta. O segundo fator identifica-se com a contribuição do processo de queima do amálgama para o particulado. As duas últimas componentes se referem às contribuições do solo. Neste caso esta contribuição foi separada em duas componentes, uma rica em Si, Ca e Ti e outra enriquecida em Fe e Ti. A figura 6.3 apresenta o dendrograma resultante da análise por agrupamento em “clusters” das variáveis referentes à moda fina do aerossol presente no interior das casas de queima. A separação entre as contribuições de queimadas (primeiro grupo: BC, MPF, S e K), solo (segundo grupo: Si, Ti, Fe, Ca) e queima do amálgama (terceiro grupo: Hg(particulado), Au, Hg(não volátil), Zn e Pb), é clara. A análise por agrupamento aponta uma estreita correspondência entre as variáveis relacionadas com o aerossol proveniente da ressuspensão do solo, não separando as emissões em duas componentes, como ocorreu na ACP. Ambas as análises indicam que, mesmo no interior das casas de queima, a concentração em massa do particulado fino é dominada pela contribuição de queimadas.

TABELA 6.14 - Resultado da matriz de CL da ACP para a caracterização do aerossol atmosférico na fração fina, coletado no interior das casas de queima de Alta Floresta, com a retenção de quatro componentes, após a rotação VARIMAX. Os valores em negrito apresentam os “Component Loadings” estatisticamente significantes. As comunalidades associadas a cada uma das variáveis também estão mostradas.

Variável	Fator 1 (queimadas)	Fator 2 (queima do amálgama)	Fator 3 (solo 1)	Fator 4 (solo 2)	Comunalidade (%)
Si	0,10	-0,05	0,86	0,35	87
S	0,80	0,24	0,27	-0,11	79
K	0,89	0,05	0,23	0,02	85
Ca	0,20	0,10	0,86	-0,01	80
Ti	0,18	0,00	0,61	0,72	92
Fe	0,03	0,09	0,14	0,93	89
Zn	0,45	0,62	-0,01	0,19	63
Au	-0,08	0,81	0,07	-0,29	75
Pb	0,03	0,73	-0,11	0,15	57
BC	0,93	-0,10	0,05	0,06	88
MPF	0,93	0,00	-0,01	0,18	89
Hg(particulado)	-0,03	0,88	0,10	-0,14	78
Hg(não volátil)	0,09	0,75	0,07	0,31	68

Dendrograma

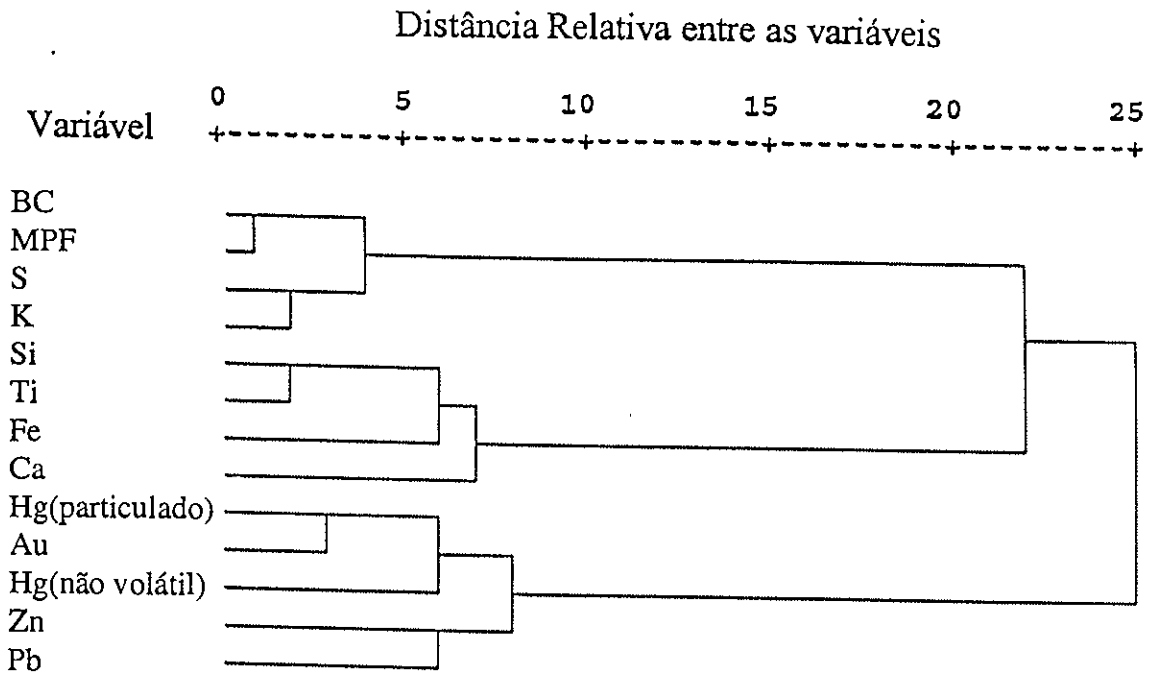


FIGURA 6.3 Dendrograma proveniente da análise por agrupamento em "clusters" das variáveis referentes à fração fina do aerossol coletado no interior das Casas de Queima de Alta Floresta.

Dendrograma

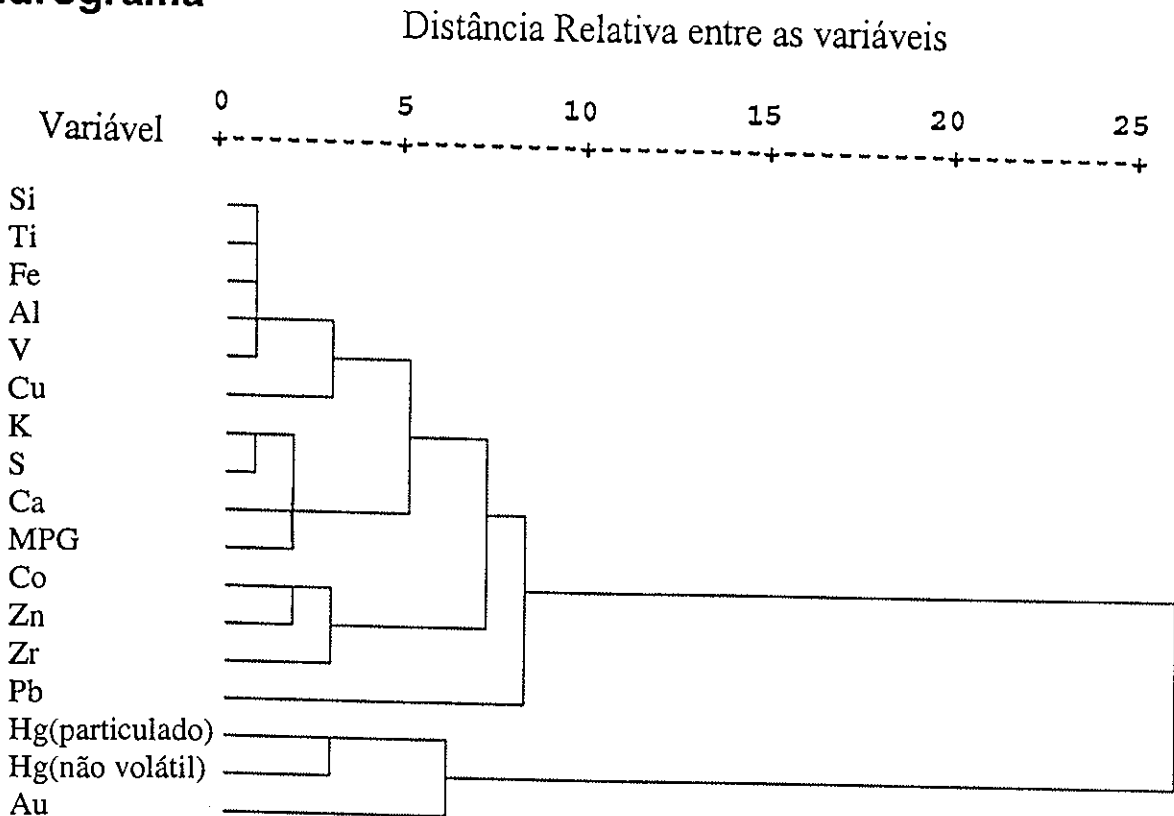


FIGURA 6.4 Dendrograma proveniente da análise por agrupamento em "clusters" das variáveis referentes à fração grossa do aerossol coletado no interior das Casas de Queima de Alta Floresta.

Na análise das amostras da fração grossa do aerossol amostrado no interior das casas de queima, foram incluídas 14 variáveis. A tabela 6.15 apresenta os resultados da ACP referentes à fração grossa do particulado. As duas componentes retidas na ACP da fração grossa distinguem claramente uma contribuição de partículas de solo e de queimadas, com CL elevados para todos os elementos, exceto para Hg, e outra da queima do amálgama, caracterizada por Hg(particulado), Hg(não volátil), Au, S e mais fracamente por S, Pb, Ca e K. Novamente observa-se a associação de S com a componente relacionada às emissões devido à queima do amálgama. O Pb presente na fração grossa do aerossol, embora emitido na segunda queima do amálgama, como visto na análise das emissões diretas das chaminés das casas de queima, tem o solo como sua fonte majoritária. A figura 6.4 apresenta o dendrograma referente à análise da fração grossa do particulado presente no interior das casas de queima. O grupo de variáveis Hg(total), Hg e Au, referente às emissões na fração grossa devido à queima do amálgama nas casas de queima aparece bastante afastado das demais variáveis. Nota-se uma acentuada proximidade entre Si, Ti, Fe, Al e V, sugerindo a separação de uma contribuição devida à ressuspensão de partículas do solo da contribuição de queimadas. Os resultados da análise por agrupamento em "clusters" da fração grossa do aerossol, presente no interior das casas de queima, se assemelham aos obtidos pela aplicação da ACP.

A comparação entre as concentrações de Hg presente no particulado, Hg(particulado), medidas por CVAAS, e a sua fração não volátil, Hg(não volátil), medida por PIXE, tanto para as análises do aerossol amostrado nas descargas das chaminés, como no interior das casas de queima, é mostrada nas figuras 6.5 e 6.6, para o particulado fino e grosso, respectivamente. Percebe-se que, embora haja uma grande dispersão nos dados, existe um relacionamento linear entre estas concentrações. A tabela 6.16 apresenta os resultados das regressões lineares obtidos para as concentrações do Hg no particulado e a parcela sua parcela não volátil.

O coeficiente angular encontrado para a fração grossa das amostras coletadas na saída das chaminés é superior ao encontrado para as amostras grossas coletadas no interior das casas de queima. Isto é um indicativo de que o Hg está fracamente ligado as partículas grossas emitidas diretamente na queima do amálgama, pois a maior parcela do Hg é volatilizado quando o filtro é submetido ao alto vácuo da câmara de irradiação PIXE. A princípio não são esperados valores abaixo de um para o coeficiente angular ajustado, dada a natureza das medidas por PIXE e por CVAAS. As discrepâncias encontradas podem ser atribuídas às dificuldades experimentais e às limitações das técnicas. Entretanto, os resultados são concordantes em termos da determinação da variabilidade das concentrações, uma vez que as análises multivariadas correlacionam muito bem o Hg no particulado e a sua parcela não volátil.

TABELA 6.15 - Resultado da matriz de CL da ACP para a caracterização do aerossol atmosférico na fração grossa, coletado no interior das casas de queima de Alta Floresta, com a retenção de dois componentes, após a rotação VARIMAX. Os valores em negrito apresentam os "Component Loadings" estatisticamente significantes. As comunalidades associadas a cada uma das variáveis também estão mostradas.

Variável	Fator 1 (solo/queimadas)	Fator 2 (queima do amálgama)	Comunalidade (%)
Al	0,91	0,26	90
Si	0,95	0,24	97
S	0,86	0,38	89
K	0,90	0,34	93
Ca	0,80	0,31	73
Ti	0,95	0,23	97
V	0,90	0,26	88
Fe	0,96	0,19	96
Co	0,83	-0,03	68
Cu	0,90	0,04	82
Zn	0,93	0,10	86
Zr	0,89	0,21	83
Au	0,40	0,71	66
Pb	0,58	0,36	47
MPG	0,88	0,28	86
Hg(particulado)	-0,07	0,94	89
Hg(não volátil)	0,25	0,87	82

TABELA 6.16 - Coeficientes angulares para as regressões lineares entre os valores de Hg(não volátil), medidos por PIXE (variável independente) e Hg(particulado) medidos por CVAAS (variável dependente) e seus desvios padrão associados.

Variável	Coefficiente linear	Desvio Padrão	Termo constante	Desvio Padrão	R ²	N ^o de pontos do ajuste
chaminé fino	0,94	0,176	500	340	0,67	16
chaminé grosso	2,72	0,40	-710	1.000	0,75	16
c. de queima fino	1,31	0,17	7,5	8,9	0,46	71
c. de queima grosso	0,638	0,061	5,4	7,2	0,61	71

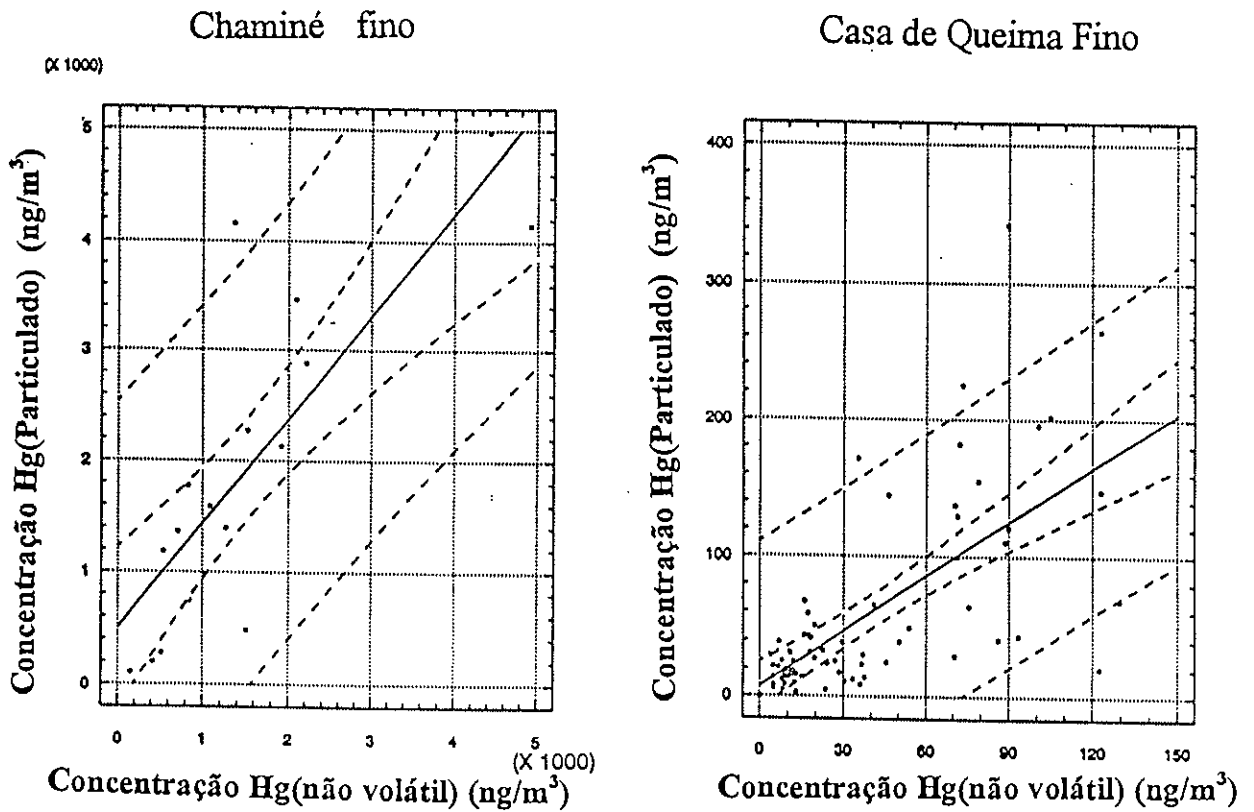


FIGURA 6.5 Comparação entre as quantificações feitas utilizando-se PIXE, Hg(não volátil), e utilizando-se CVAAS, Hg(particulado), para a fração fina do aerossol coletado na descarga das chaminés e no interior das casas de Queima de Alta Floresta.

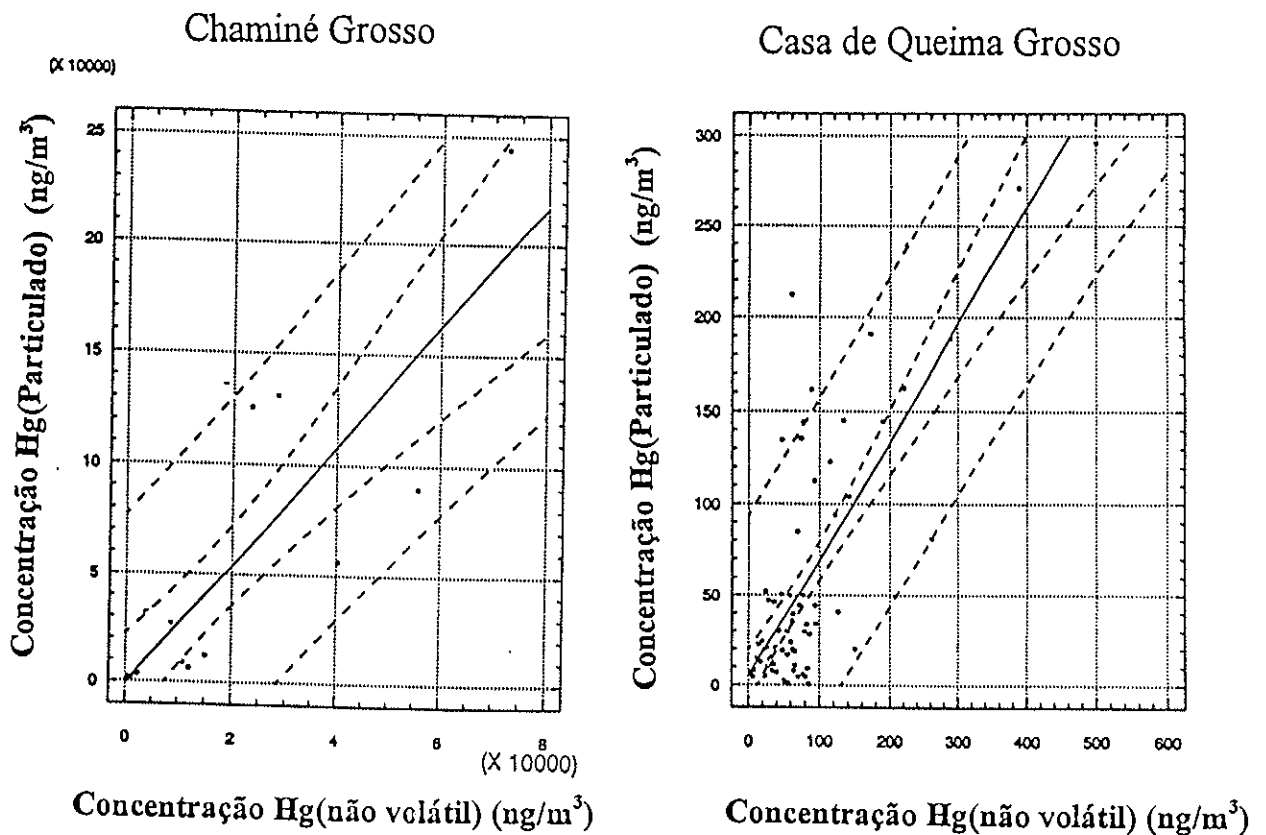


FIGURA 6.6 Comparação entre as quantificações feitas utilizando-se PIXE, Hg(não volátil), e utilizando-se CVAAS, Hg(particulado), para a fração grossa do aerossol coletado na descarga das chaminés e no interior das casas de Queima de Alta Floresta.

VI.6) “Absolute Principal Component Analysis” (APCA) aplicada ao aerossol atmosférico presente no interior das casas de queima de Alta Floresta.

Os resultados da aplicação da análise de componentes principais absolutas à fração fina do aerossol atmosférico presente no interior das casas de queima de Alta Floresta são mostrados na tabela 6.17.

TABELA 6.17 - Resultado da APCA para as variáveis medidas na fração fina do aerossol atmosférico coletado no interior das casas de queima de Alta Floresta. Contribuições médias em concentração para cada uma das componentes retidas e percentagem da concentração média de cada variável explicada pelo modelo. As concentrações são expressa em ng/m^3 , à exceção de MPF, onde a concentração é expressa em $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Variável	Concentração segundo cada componente retida				% de massa explicada
	Fator 1 (Queimadas)	Fator 2 (Casa de Queima)	Fator 3 (Solo 1)	Fator 4 (Solo 2)	
Al	-	-	2.300	430	115
Si	-	-	1.700	250	90
P	440	250	470	-	270
S	710	-	-	-	63
Cl	130	70	110	-	99
K	1.400	-	410	-	135
Ca	-	-	250	-	84
Ti	-	-	61	25	83
V	11,6	-	-	-	120
Mn	-	-	-	2,2	17
Fe	-	-	-	780	57
Co	-	-	7,7	15	101
Ni	-	-	5,5	-	51
Zn	19	14	-	-	94
Se	-	39	-	-	187
Rb	11	13	-	-	132
Sr	2,5	-	-	-	65
Zr	-	2,8	4,5	-	80
Au	-	24	-	-	93
Pb	-	160	-	-	103
Hg(particulado)	-	56	-	-	96
Hg(não volátil)	-	25	-	6,7	82
BC	9,2	-	-	-	79
MPF ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	101	-	-	-	111

A emissão devido à segunda queima do amálgama Au-Hg nas casas de queima, não contribui significativamente para a concentração de massa do aerossol presente na fração fina. Praticamente toda a MPF é explicada pela componente relacionada com as queimadas na região. A associação de Hg(não volátil) com a componente de solo é significativa. Cerca de 20% do Hg(não volátil) é explicado pela componente de solo, o que pode ser um indicativo de uma contaminação do solo das imediações das casas de queima. A concentração média de Hg(não volátil) é semelhante à concentração média de Au no particulado fino, e representa 50% do Hg presente no particulado (volátil + não volátil). Este é um indicativo de que o Au presente no ar do interior das casas de queima é integrante de pequenas partículas de amálgama emitidas durante a queima, ou formadas após a reação do Au com o Hg gasoso disponível.

Os resultados da aplicação da análise de componentes principais absolutas à fração grossa do aerossol atmosférico, presente no interior das casas de queima de Alta Floresta, são apresentados na tabela 6.18.

A segunda queima do amálgama é responsável por 25% da massa do particulado grosso presente no interior das casas de queima. Esta contribuição se distingue da obtida para a fração fina, onde praticamente toda a massa de particulado foi explicada pela componente associada às queimadas. Novamente nota-se a associação entre a concentração de S e o Hg para o particulado. Cerca de 30% do S medido é atribuído à fração grossa do particulado emitido na queima do amálgama no interior das casas de queima. Na fração grossa, 25% do Hg não volátil está na componente de solo e queimadas. Este valor é compatível com o resultado obtido para a fração fina, onde 20% da concentração de Hg(não volátil) foi associada à componente de solo, demonstrando uma contaminação crônica do solo na região urbana de Alta Floresta devido a 15 anos de intensa atividade garimpeira na região. A concentração de Au é cerca de 20% da contribuição de Hg(não volátil) para a fração grossa, diferentemente do resultado obtido para a fração fina, onde as concentrações médias de Au e Hg(não volátil) foram da mesma ordem. Isto indica que a formação de partículas grossas em suspensão do amálgama Au-Hg é menos freqüente para a fração grossa que para a fração fina.

Os resultados apresentados mostram que os trabalhadores das casas de queima estão expostos a altas concentrações de Hg no particulado inalável (cerca de 130 ng/m^3). Como somente cerca de 2,5% do Hg presente na atmosfera se associa ao particulado, a concentração média de Hg no ar presente no interior das casas de queima pode chegar próximo de $5 \text{ } \mu\text{g/m}^3$. Este valor é consistente com a concentração média de Hg(total) medida por Hacon (Hacon, 1996) no interior das casas de queima: $4,5 \pm 0,8 \text{ } \mu\text{g/m}^3$, (tabela 6.12). Cerca de 40% do Hg associado ao aerossol aparece na fração fina, facilitando ainda mais seu transporte para regiões distantes.

TABELA 6.18 - Resultado da APCA para as variáveis medidas na fração grossa do aerossol atmosférico coletado no interior das casas de queima de Alta Floresta. Contribuições médias em concentração para cada uma das componentes retidas e percentagem da concentração média de cada variável explicada pelo modelo. As concentrações são expressas em ng/m^3 , à exceção de MPF, onde a concentração é expressa em $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Variável	Concentração segundo cada componente retida		
	Fator 1 (Solo/Queimadas)	Fator 2 (Casa de Queima)	% de massa explicada
Al	17.000	4.900	105
Si	22.000	5.700	107
P	130	89	71
S	430	180	106
Cl	570	190	150
K	1.900	690	135
Ca	2.800	1.100	102
Ti	1.100	270	106
V	68	19	151
Cr	39	34	109
Mn	44	19	127
Fe	14.000	-	86
Co	190	-	100
Ni	37	-	32
Cu	200	-	91
Zn	110	-	100
Se	-	4,2	50
Rb	19	6,3	79
Sr	11	-	61
Zr	42	-	87
Au	11	20	100
Pb	18	11	52
Hg(particulado)	-	71	122
Hg(não volátil)	27	81	131
MPG ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	190	60	90

A concentração média de Au no particulado inalável, associada às emissões devido à queima do amálgama, é de cerca de $45 \text{ ng}/\text{m}^3$, representando cerca de 35% da massa de Hg na fase particulada. Assim, a concentração de Au representa aproximadamente 0,9% da massa total de Hg emitido durante a queima do amálgama, visto que o Hg presente no particulado corresponde a 2,5% do Hg na atmosfera. Como o Au é emitido juntamente com o Hg durante a queima do amálgama e são perdidos entre 1 e 1,5 kg de Hg para cada kg de Au extraído (Pfeiffer e Lacerda, 1988; Pfeiffer et al., 1989), pode-se estimar que entre 0,6 e 0,9% do Au extraído pela adição de Hg durante a sua mineração é perdido para a atmosfera durante os processos de queima do amálgama.

CAPÍTULO VII

CARACTERIZAÇÃO DO AEROSSOL ATMOSFÉRICO EM ALTA FLORESTA

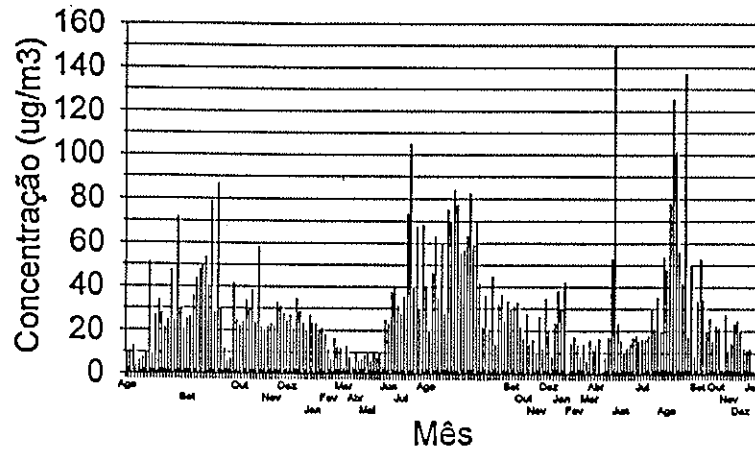
VII.1) Introdução.

Desde julho de 1992 o GEPA mantém em operação estações amostradoras de aerossóis em Alta Floresta, MT. As amostragens iniciaram-se em 25 de julho de 1992. Neste trabalho foram analisadas as amostras coletadas até 30 de janeiro de 1995. Na figura 7.1 são apresentadas as concentrações atmosféricas de particulado grosso, particulado fino e "black carbon", medidas ao longo do período. Percebe-se uma marcada sazonalidade nas emissões. Observa-se um aumento significativo das concentrações de aerossóis durante a estação seca, devido ao início das queimadas na região e às condições meteorológicas, que contribuem para o aumento da concentração de partículas de solo em suspensão. Este acréscimo inicia-se no final de junho tanto para o particulado grosso como para o fino. Durante a estação de queimadas observa-se valores de até $250\mu\text{g}/\text{m}^3$ para o particulado fino e $150\mu\text{g}/\text{m}^3$ para o particulado grosso. As concentrações de aerossóis atmosféricos no particulado fino retornam para valores da ordem de $10\mu\text{g}/\text{m}^3$ no final de setembro. Esta data coincide com o aparecimento das primeiras chuvas na região, marcando o final da estação de queimadas.

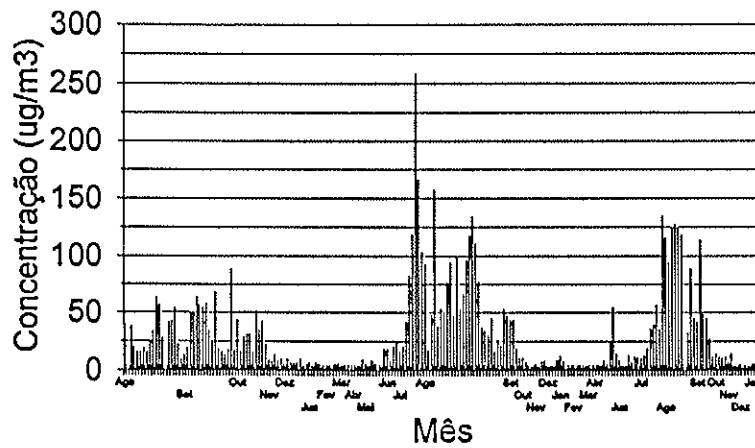
Concentrações elevadas de aerossóis atmosféricos durante a estação seca na Amazônia já foram reportadas. Ward e colaboradores (Ward et al., 1991) observaram concentrações de particulado atmosférico com diâmetro aerodinâmico menor que $2,5\mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2.5}$) de $190\mu\text{g}/\text{m}^3$ no interior de nuvens de fumaça provenientes de queimadas, durante amostragens realizadas utilizando-se aeronaves. Artaxo e colaboradores (Artaxo et al., 1990) verificaram que nas proximidades de Manaus, AM, a concentração média de particulado atmosférico na fração fina sobe de $1.8\mu\text{g}/\text{m}^3$, na estação chuvosa, para $6.7\mu\text{g}/\text{m}^3$ na estação seca. O incremento das concentrações de aerossóis, devido às queimadas durante a estação seca, também foi verificado para regiões brasileiras onde o cerrado aparece como a vegetação predominante. Artaxo e colaboradores (Artaxo et al., 1993b) verificaram uma forte sazonalidade nas concentrações de aerossóis em Cuiabá, MT. Nessa cidade as concentrações de particulado inalável (PM_{10}) são da ordem de $20\mu\text{g}/\text{m}^3$ durante a estação chuvosa, mas atingem concentrações mais elevadas que $120\mu\text{g}/\text{m}^3$ no alge da estação de queimadas. O mesmo comportamento foi observado por Yamasoe (Yamasoe, 1994).

Alta Floresta

Particulado Grosso - 1992 a 1994



Particulado Fino - 1992 a 1994



Particulado BC - 1992 a 1994

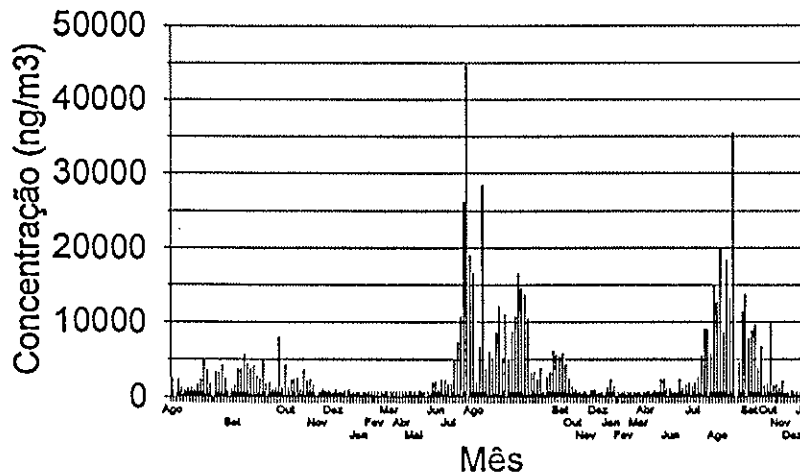


FIGURA 7.1 Concentrações atmosféricas de particulado grosso, particulado fino e “black carbon”, medidas em Alta Floresta, MT, entre 25 de julho de 1992.e 30 de janeiro de 1995.

O aumento da concentração do particulado grosso em suspensão inicia-se simultaneamente ao incremento nas concentrações de BC e de particulado fino. Entretanto, somente em fevereiro a concentração da fração grossa atinge seu valor mínimo. Este fenômeno indica que a diminuição mais gradual da concentração do particulado grosso está mais diretamente associada às condições meteorológicas do que à existência de queimadas. As emissões de queimadas são, portanto, mais significativas para a fração fina do aerossol, corroborando com a discussão apresentada no capítulo IV, quando da análise das amostras coletadas com o uso de aeronaves. Outra evidência da contribuição majoritária das queimadas na fração fina é a marcada correspondência entre as concentrações de "black carbon" e de particulado fino. Como o incremento na concentração de BC é devido às queimadas, nota-se que o incremento na concentração do particulado fino é devido também à queima de biomassa.

Comparando a sazonalidade apresentada pelas concentrações de aerossóis atmosféricos em Alta Floresta com a variabilidade temporal das concentrações medidas na Serra do Navio, para a fração fina do aerossol (figura 5.1), nota-se que ambas possuem uma marcada sazonalidade. Entretanto, enquanto que em Alta Floresta o máximo de concentração aparece entre os meses de julho e de setembro, em Serra do Navio o pico das concentrações localiza-se nos últimos meses do ano. As altas concentrações de aerossol em suspensão verificadas em Alta Floresta estão relacionadas com os episódios de queimadas na estação seca, associadas ao processo de desmatamento ou renovação de pastagens. Entretanto, na Serra do Navio, conforme a discussão apresentada no capítulo V, o aumento da concentração de particulado fino para os últimos meses do ano pode estar relacionado com os mecanismos de emissão biogênica natural de aerossóis na região, uma vez que a influência das queimadas na Serra do Navio é pouco significativa, quando comparada à região de Alta Floresta.

Durante os meses de agosto e setembro dos anos de 1992 e 1993, o GEPA instalou duas outras estações amostradoras em diferentes localidades de Alta Floresta. A operação em paralelo de três estações amostradoras durante estes dois períodos de seca permitiu expandir o número de amostras características das emissões devido a queima de biomassa. Neste capítulo são apresentados os resultados das análises PIXE de 304 amostras da fração grossa e de 296 amostras da fração fina, coletadas nas diferentes estações de monitoramento instaladas em Alta Floresta.

VII.2) Análise de componentes principais aplicada às concentrações elementares medidas em Alta Floresta.

A tabela 7.1 apresenta os “component loadings” obtidos pela aplicação da ACP para a fração fina do particulado coletado em Alta Floresta. Duas componentes são estatisticamente significativas. Estas duas componentes explicaram 93% da variabilidade dos dados. A primeira componente tem contribuições importantes de S, BC, K, Zn, MPF, Pb e Ca, e contribuições moderadas de Ti e Al. Esta componente está claramente associada às emissões de queimadas e emissões biogênicas naturais. Esta primeira componente apresenta ainda uma pequena contribuição devido à ressuspensão de partículas de solo. A segunda componente da fração fina do particulado atmosférico de Alta Floresta está nitidamente relacionada com ressuspensão de solo, pois possui CL elevados para Fe, Al, Ti e Ca.

A análise por agrupamento em “clusters” mostrada na figura 7.2, reproduziu os resultados obtidos pela ACP para a fração fina, não sendo capaz de separar a componente biogênica da componente de queimadas do aerossol, mas separando uma clara componente de solo.

Dendrograma

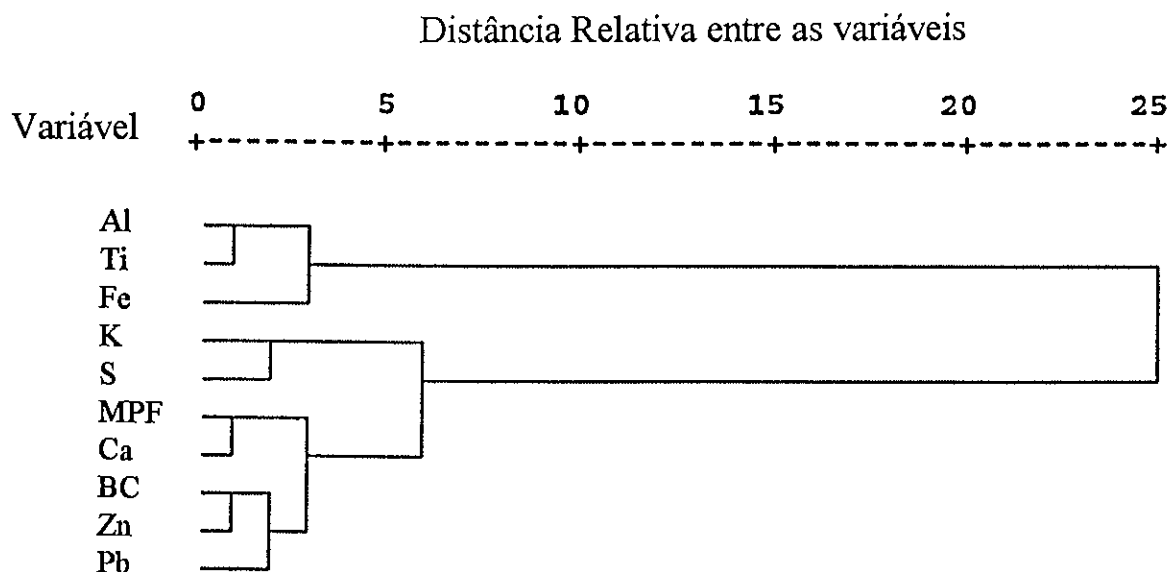


FIGURA 7.2 Dendrograma proveniente da análise por agrupamento em “clusters” das variáveis referentes à fração fina do aerossol atmosférico de Alta Floresta.

TABELA 7.1 Resultados da matriz de CL da APC para a fração fina do aerossol de Alta Floresta, com a retenção de duas componentes, após a rotação VARIMAX. Os valores em negrito apresentam os “Component Loadings” estatisticamente significativos. As comunalidades associadas a cada uma das variáveis também estão mostradas.

Variável	Fator 1 (queimada/ biogênico)	Fator 2 (solo)	Comunalidade (%)
Al	0,41	0,88	94
S	0,91	0,27	91
K	0,89	0,28	88
Ca	0,81	0,50	90
Ti	0,47	0,87	97
Fe	0,28	0,92	93
Zn	0,87	0,44	96
Pb	0,85	0,42	91
BC	0,87	0,39	97
MPF	0,89	0,41	91

A tabela 7.2 apresenta os “Component Loadings” obtidos pela aplicação da ACP para a fração grossa do aerossol de Alta Floresta. A análise da fração grossa reteve três componentes. A primeira componente possui altos CL para a maioria das variáveis utilizadas, à exceção do P. Esta componente está associada a uma mistura de contribuições das queimadas e do solo, sendo a variabilidade dessa componente dominada por condições meteorológicas. É importante observar que na estação seca ocorre uma intensificação conjunta das duas principais fontes de aerossóis: aerossóis de solo e de queimadas. A segunda componente tem contribuições fortes de Mn, K, S e Ca. Esta componente pode estar relacionada com as emissões de queimadas, devido à presença de K e S, entretanto, o aparecimento de Mn, pouco emitido em queimadas, torna esta associação menos direta. A terceira componente estatisticamente significativa possui altos CL para P e Ca. A presença destes elementos indica uma contribuição biogênica natural para o particulado grosso.

Para a fração grossa, a análise por agrupamento em “clusters”, apresentada na figura 7.3, aponta uma componente de solo, agrupando fortemente Al, Si, Ti e Fe e, mais fracamente Zn, MPG, Co e Ca. Um outro grupo novamente associa Mn à K e S. Na análise por agrupamento em “clusters” o P, utilizado como um traçador de emissões biogênicas, aparece só, definindo um novo grupo, distante dos demais.

TABELA 7.2 Resultados da matriz de CL da ACP para a caracterização do aerossol atmosférico na fração grossa do aerossol de Alta Floresta, com a retenção de duas componentes, após a rotação VARIMAX. Os valores em negrito apresentam os “Component Loadings” estatisticamente significativos. As comunalidades associadas a cada uma das variáveis também estão mostradas.

Variável	Fator 1 (queimada/ solo)	Fator 2 (solo)	Fator 3 (biogênico)	Comunalidade (%)
Al	0,84	0,46	0,24	98
Si	0,85	0,44	0,27	98
P	0,21	0,26	0,93	98
S	0,53	0,63	0,37	83
K	0,45	0,75	0,43	96
Ca	0,56	0,53	0,56	91
Ti	0,82	0,51	0,18	98
Mn	0,41	0,83	0,23	91
Fe	0,83	0,49	0,24	98
Co	0,84	0,20	0,42	94
Zn	0,79	0,46	0,18	87
MPG	0,75	0,33	0,54	96

Dendrograma

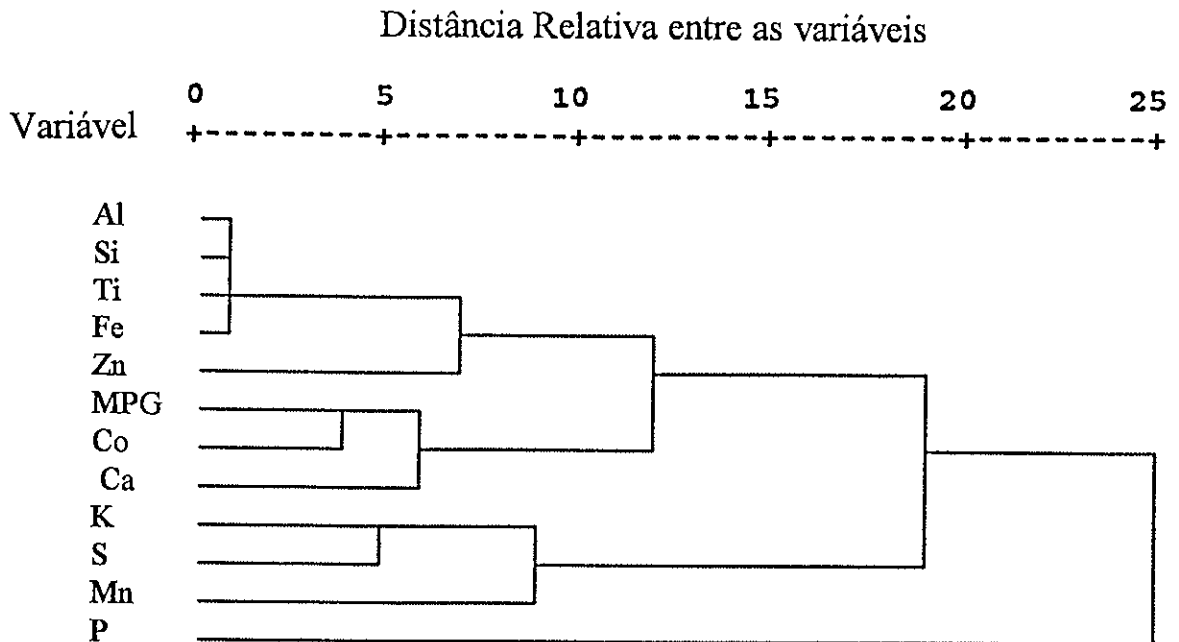


FIGURA 7.3 Dendrograma proveniente da análise por agrupamento em “clusters” das variáveis referentes à fração grossa do aerossol atmosférico de Alta Floresta.

A similaridade na composição elementar das emissões biogênicas e de queimadas dificulta a separação destas duas fontes quando se realiza uma análise conjunta de todas as amostras. Uma análise em separado das amostras coletadas durante a estação de queimadas daquelas coletadas no resto do ano, durante a estação chuvosa, resulta em uma separação clara entre a contribuição para o aerossol devido às queimadas e a contribuição biogênica natural. A figura 7.4 mostra a concentração de BC obtida em função do dia juliano de sua coleta para os três anos de amostragem. A concentração de BC sofre um incremento abrupto em meados de julho. A partir de então, de uma concentração de "background" da ordem de $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, a concentração de BC atinge valores de 10 a $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$. O retorno da concentração de BC para o patamar de "background" não é tão bem definido como o início da subida da concentração, ocorrendo entre o final de agosto e o final de setembro. As amostras, que coletaram basicamente o aerossol proveniente das queimadas, foram separadas usando-se o pico na concentração de BC como um delimitador da estação anual de queimadas. Estas amostras estão compreendidas entre os dias 19 de julho e 8 de outubro de cada ano. As 296 amostras da fração fina foram então separadas, sendo 173 associadas à estação de queimadas e 123 pertencentes ao restante do ano. A tabela 7.3 mostra os valores médios de concentração na fração fina, após a separação entre as amostras da estação seca e da estação chuvosa, para todas as variáveis quantificadas.

A concentração média de MPF, igual a $13 \mu\text{g}/\text{m}^3$ durante a estação chuvosa, atinge $72 \mu\text{g}/\text{m}^3$ na estação seca. O BC, cuja concentração média na estação chuvosa é de $1.400 \text{ ng}/\text{m}^3$, tem sua concentração elevada para $8.100 \text{ ng}/\text{m}^3$ durante a estação de queimadas. Um incremento semelhante pode ser verificado para a concentração de todos os elementos medidos. A figura 7.5 apresenta a razão entre as concentrações elementares médias presentes na fração fina do aerossol na estação seca e na estação chuvosa. Elementos como K, Rb, Au e Hg tiveram suas concentrações aumentadas em mais de seis vezes, apresentando um aumento na sua contribuição percentual para a massa do particulado fino, isto é, a porcentagem da MPF atribuída a cada variável, durante a estação seca. O aumento nesta contribuição percentual para o K e o Rb deve-se às suas altas taxas de emissão durante as queimadas. Já o aumento na contribuição percentual para Au e Hg deve-se às atividades garimpeiras e às emissões nas casas de queima durante a estação seca, quando a extração e a comercialização do Au se intensificam.

Os valores médios de concentração na fração grossa do aerossol de Alta Floresta, após a separação entre as amostras da estação seca e da estação chuvosa, para todas as variáveis quantificadas, estão mostrados na tabela 7.4. Na figura 7.6 são apresentadas as razões entre as concentrações médias na estação seca e na estação chuvosa, referentes à fração grossa do particulado atmosférico.

TABELA 7.3 Concentração média aritmética associada a cada variável quantificada durante a análise da fração fina do aerossol coletado durante as estações seca e chuvosa de Alta Floresta. As concentrações são expressas em ng/m^3 , à exceção da MPF, expressa em $\mu\text{g/m}^3$.

	Particulado fino Estação Chuvosa			Particulado fino Estação Seca		
	Concentração média	Desvio Padrão	Nº de Amostras	Concentração média	Desvio Padrão	Nº de Amostras
MPF	13,04	0,13	123	72,1	8,0	173
BC	1.429	140	123	8.106	89	173
Mg	156	45	55	688	99	24
Al	133	19	123	532	64	173
Si	285	40	72	1.046	140	100
P	27,6	4,4	39	56,9	8,6	91
S	415	57	123	1.155	93	173
Cl	17	14	13	58	10	39
K	229	35	123	1.390	160	173
Ca	18,3	2,0	123	70,8	8,6	173
Sc	1,68	0,43	55	9,0	1,3	23
Ti	8,2	1,2	123	32,5	3,4	173
Cr	12,0	6,0	7	70	51	3
Mn	1,36	0,22	71	5,03	0,48	85
Fe	107	19	123	376	43	173
Co	2,11	0,51	86	7,2	1,1	108
Ni	1,97	0,33	36	4,33	0,82	90
Cu	2,65	0,47	46	6,65	0,93	106
Zn	2,94	0,37	123	11,9	1,2	173
Ga	0,120	0,022	25	1,18	0,21	19
Ge	0,129	0,024	14	0,95	0,22	10
As	0,229	0,029	23	1,24	0,19	15
Se	0,226	0,068	38	0,762	0,086	36
Br	7,1	4,9	11	20,3	3,5	21
Rb	0,97	0,20	30	9,3	2,4	67
Sr	0,49	0,13	21	2,05	0,30	22
Zr	1,85	0,79	6	2,95	0,65	7
Au	0,255	0,064	30	2,18	0,22	41
Hg	0,392	0,060	39	2,98	0,28	63
Pb	1,16	0,12	123	4,44	0,42	173

BC x Dia Juliano

1992 a 1994

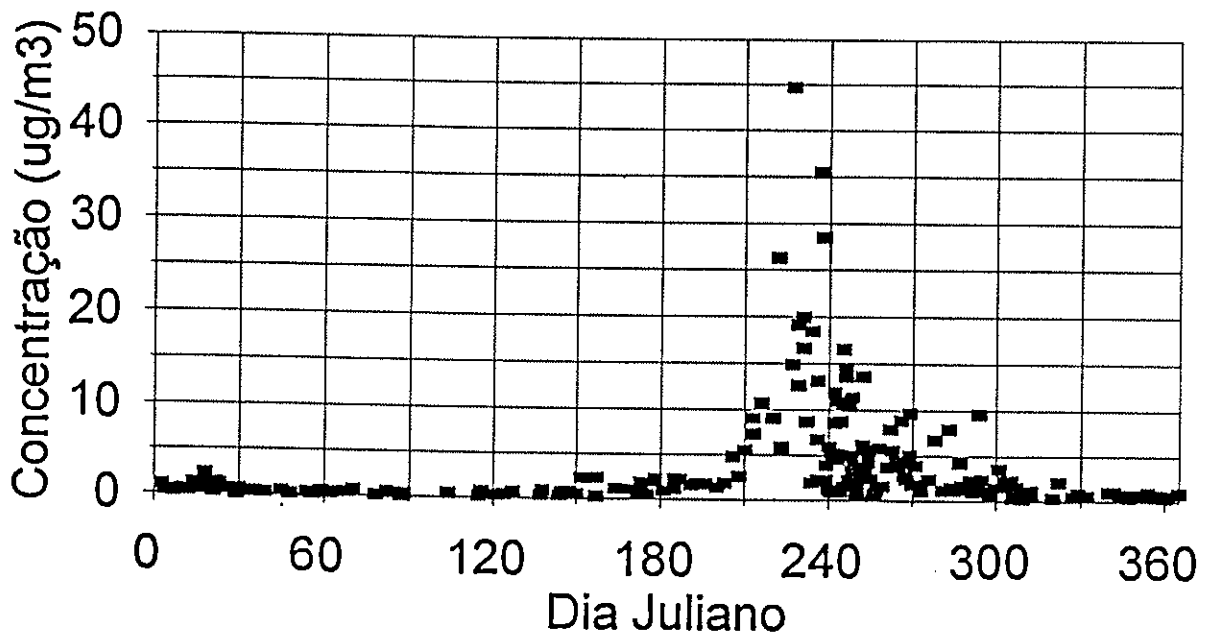


FIGURA 7.4 Concentração de BC no aerossol atmosférico de Alta Floresta em função do dia juliano de sua amostragem. As concentrações de BC referem-se aos três anos de amostragem.

Embora com um incremento menos intenso, quando comparado à fração fina do aerossol, a concentração média da MPG é quase três vezes maior na estação seca que na estação chuvosa. Quase todos os elementos medidos apresentam a sua contribuição percentual para MPG aumentada. Isto se verifica com maior intensidade para os elementos característicos do aerossol proveniente da ressuspensão do solo, tais como Al, Si, Ca, Sc, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Sr. Estes elementos apresentaram um incremento de cerca de quatro a oito vezes em relação às suas concentrações médias durante o período de chuvas em Alta Floresta. Para a fração grossa, elementos como S, K, Cl, e Zn, emitidos majoritariamente durante as queimadas, não apresentaram suas contribuições percentuais para a concentração de massa do particulado grosso

incrementadas, como constatado para a fração fina, mostrando que o maior responsável pelo incremento nos valores de MPG durante a estação seca é a ressuspensão de partículas de solo que, dominada pelas condições meteorológicas, provoca a maior parte da variação sazonal da MPG.

TABELA 7.4 Concentração média aritmética associada a cada variável quantificada durante a análise da fração grossa do aerossol coletado durante as estações seca e chuvosa de Alta Floresta. As concentrações são expressas em ng/m^3 , à exceção da MPG, expressa em $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

	Particulado Grosso Estação Chuvosa			Particulado Grosso Estação Seca		
	Concentração média	Desvio Padrão	Nº de Amostras	Concentração média	Desvio Padrão	Nº de Amostras
MPG	27.9	2.9	126	76.1	8.4	178
Mg	161	46	70	879	140	58
Al	1320	220	126	5572	59	178
Si	1455	260	126	5521	572	178
P	83.1	5.8	126	109	10	178
S	169	15	126	275	18	178
Cl	43.2	2.8	103	88	10	90
K	316	23	126	576	45	178
Ca	126	21	126	578	71	178
Sc	1.51	0.57	2	13.0	5.3	4
Ti	80	13	126	308	29	178
V	4.12	0.72	49	11.6	1.2	65
Cr	3.4	1.2	2			
Mn	6.28	0.71	126	23.7	2.1	178
Fe	885	149	126	3180	300	178
Co	6.71	1.4	126	28.7	4.0	178
Ni	1.98	0.60	51	113.0	2.3	63
Cu	5.6	1.3	68	23.1	3.0	86
Zn	3.87	0.49	126	9.40	0.76	178
Ga	0.442	0.059	33	4.5	2.2	36
Ge	0.43	0.16	8	2.02	0.53	15
As	0.60	0.11	20	2.84	0.61	21
Se	0.391	0.078	41	1.33	0.19	59
Br	0.88	0.13	22	5.7	1.2	6
Rb	1.014	0.095	76	4.89	0.64	59
Sr	1.17	0.14	84	8.1	1.6	110
Zr	7.6	1.5	28	16.7	2.7	69
Au	0.97	0.26	27	2.85	0.33	53
Hg	1.80	0.47	23	6.08	0.84	76
Pb	2.79	0.62	73	7.20	0.71	109

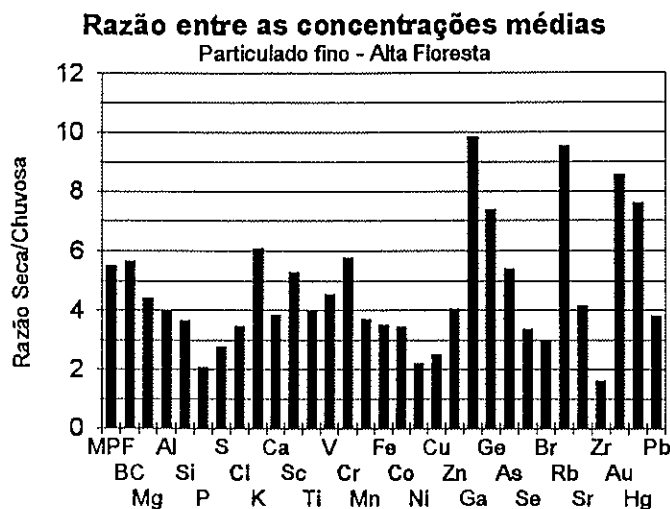


FIGURA 7.5 Razão entre as concentrações elementares médias presentes na fração fina do aerossol atmosférico de Alta Floresta durante as estações seca e chuvosa.

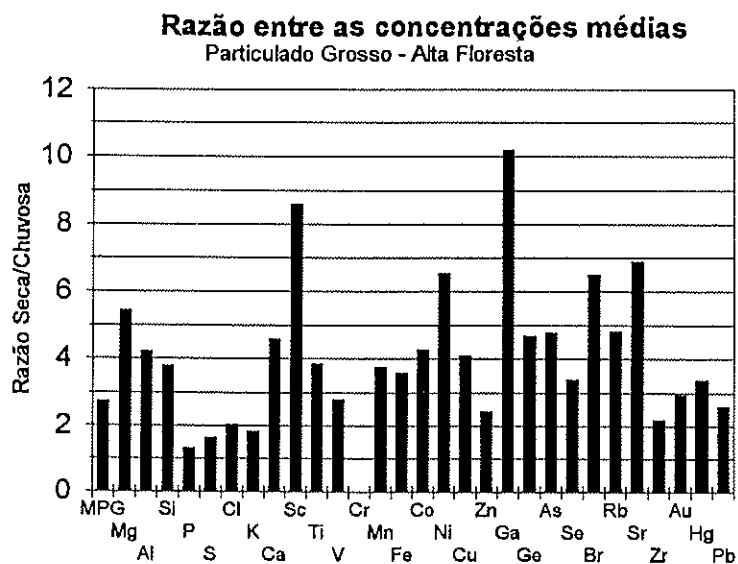


FIGURA 7.6 Razão entre as concentrações elementares médias presentes na fração grossa do aerossol atmosférico de Alta Floresta durante as estações seca e chuvosa.

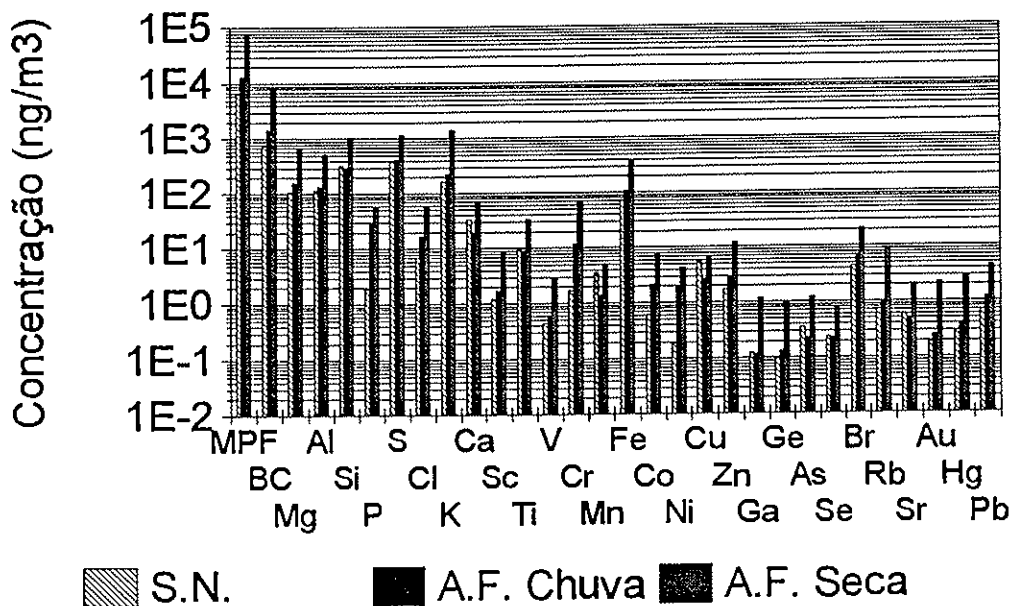
O P tem sido apontado como um nutriente fundamental para o ecossistema Amazônico (Kauffman et al., 1994). A pouca disponibilidade de P na Amazônia é colocada como um fator limitante para a expansão da floresta. Tanto para o particulado fino como para a fração grossa do P apresenta uma diminuição na sua contribuição percentual para a massa total de particulado em suspensão durante a estação seca. Na fração fina, a concentração de P duplica, enquanto que a concentração de particulado quintuplica. Na fração grossa, a concentração de P sofre um aumento de somente 30%, enquanto que a concentração total do particulado grosso aumenta de 270%. Isto indica que o P é pouco emitido na forma de aerossóis durante o processo de queimadas e que uma parte significativa do P presente na biomassa deve permanecer nas cinzas depositadas sobre o solo após o término da combustão (Kauffman et al, 1994). Esta pouca variabilidade anual é um indicativo de que o P emitido como aerossol é devido principalmente às atividades biogênicas naturais. A confirmação desta hipótese poderia ter sido dada pela comparação entre as emissões biogênicas de P em Serra do Navio e as emissões de P verificadas de Alta Floresta. Porém, a concentração elementar de P em Serra do Navio não está disponível devido às concentrações baixas de aerossóis observadas na região, gerando dificuldades na quantificação de P devido ao limite de detecção do sistema PIXE para este elemento. A baixa emissão de P no particulado grosso foi também verificada no estudo da composição elementar das emissões de queimadas de cerrado, na região de Cuiabá, MT, (Yamasoe, 1994). Em seu trabalho Yamasoe não constatou incremento na concentração de P no particulado grosso em Cuiabá, quando da análise comparativa entre a estação chuvosa e a estação seca, embora o aumento na concentração total do particulado grosso tenha sido multiplicada por quatro. Comportamento semelhante, embora com menor intensidade, também foi verificado por Yamasoe para as emissões na fração fina das queimadas em regiões onde o cerrado predomina.

A figura 7.7 apresenta os valores médios da concentração elementar para as frações fina e grossa do aerossol atmosférico de Alta Floresta para as estações seca e chuvosa. Os valores médios da concentração elementar do aerossol característico de Serra do Navio também é mostrado. Comparando os resultados de concentração obtidos em Alta Floresta com os obtidos em Serra do Navio, percebe-se que a concentração de massa na estação chuvosa de Alta Floresta é duas vezes superior à concentração medida na Serra do Navio. Isto acontece tanto para o particulado fino como para o grosso. Na estação de queimadas a concentração de particulado grosso é cinco vezes maior e a de particulado fino passa a 11 vezes a concentração medida na Serra do Navio.

A contribuição do BC para a massa de particulado fino foi de cerca de 11% para ambas as estações, seca e chuvosa. Do mesmo modo, para a região da Serra do Navio, que não sofre uma influência significativa das queimadas, a contribuição média do BC na massa da fração fina do aerossol foi também de aproximadamente 11% (tabela 5.2). Como foi discutido nos capítulos

Particulado Fino

a) S.Nav. - A.Flor. Chuva - A.Flor. Seca



Particulado Grosso

b) S.Nav. - A.Flor. Chuva - A.Flor. Seca

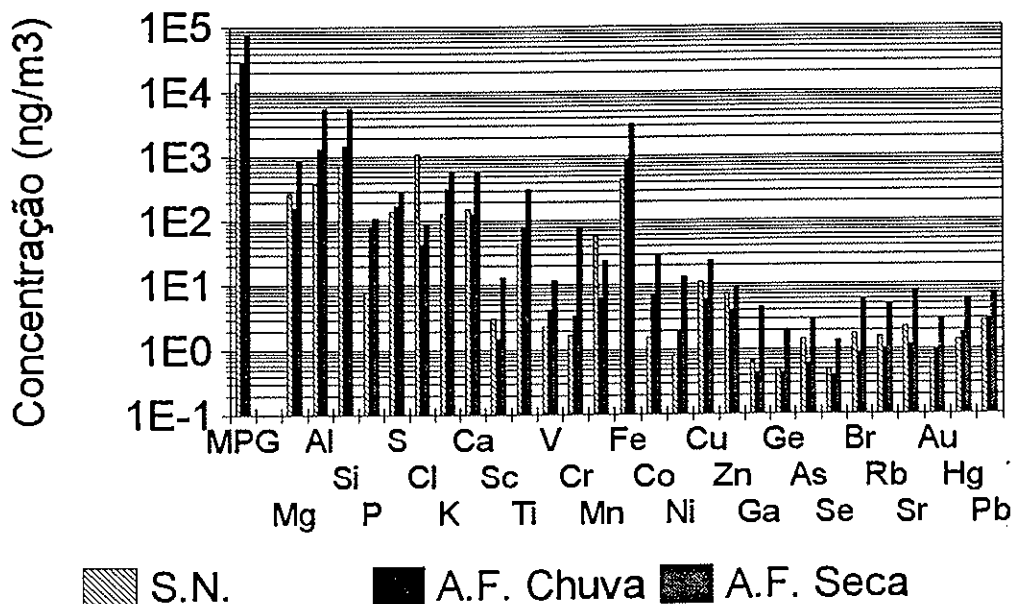


FIGURA 7.7 Valores médios da concentração elementar para a fração fina (7.7a) e para a fração grossa (7.7b) do aerossol atmosférico de Alta Floresta durante as estações seca (A.F. Seca) e chuvosa (A.F. Chuva). Os valores médios da concentração elementar do aerossol característico de Serra do Navio também são mostrados (S.N.).

anteriores, a queima de biomassa emite uma grande quantidade de BC para a atmosfera. Entretanto, a constância da porcentagem de BC para a massa total, durante a estação de queimadas e a estação chuvosa em Alta Floresta e em Serra do Navio abre a seguinte questão: Não sendo as queimadas a fonte de BC durante a estação chuvosa qual é a fonte de BC responsável por cerca de 11% em massa medidos no período?

Uma possível explicação para este fenômeno é a emissão pela floresta, devido as suas atividades biogênicas naturais, de grandes quantidades de material particulado na fração fina, cujas propriedades ópticas se assemelham àquelas do BC emitido por queimadas. Uma segunda explicação possível é que a correlação encontrada entre as concentrações de massa do particulado fino e de BC é fruto de um artefato de medida. Esta segunda hipótese pode ser descartada, uma vez que medidas recentes (Artaxo et al., 1995b), realizadas em Charles Point, nos arredores de Darwin, localizada no norte da Austrália, usando as mesmas técnicas de amostragem e de análise de concentração em massa e de BC que as empregadas neste trabalho, revelaram resultados distintos dos obtidos na região Amazônica. Durante a estação de queimadas no norte do continente Australiano, a concentração de BC representou entre 10 e 15% da massa do particulado fino amostrado. Esse resultado é consistente com os resultados encontrados em Alta Floresta e em Serra do Navio. Fora do período de queimadas, após o início da estação chuvosa, a contribuição do BC para a MPF em Charles Point cai para valores entre 1 e 2% da concentração de particulado fino. Nessa época, os ventos dominantes passam a ser NW e a influência do aerossol marinho passa a ser predominante na região norte da Austrália. Amostras com grande depósito de aerossóis, apresentaram baixíssimas concentrações de BC, desconcorrelacionando a MPF da concentração de BC no aerossol. Assim, os resultados obtidos em Serra do Navio e Alta Floresta apontam para a existência de uma fonte biogênica de aerossol, com alta seção de choque de absorção de luz na região do visível. Este aerossol representa uma fração significativa da massa de particulado fino.

VII.3) Análise de componentes principais aplicada às concentrações elementares medidas em Alta Floresta durante a estação seca e a estação chuvosa.

Com a separação das amostras coletadas em Alta Floresta em dois conjuntos, um referente à estação seca, contendo as amostras onde a influência das queimadas se faz presente, e outro onde não ocorreram episódios de queimadas significativos, foi possível proceder a uma análise de componentes principais distinta para cada uma destas estações. Os resultados da ACP

das amostras de particulado fino, coletadas na estação seca e na estação chuvosa, estão apresentadas nas tabelas 7.5 e 7.6.

TABELA 7.5 Resultados da matriz de CL da ACP para a caracterização do aerossol atmosférico na fração fina de Alta Floresta durante a estação seca, com a retenção de duas componentes, após a rotação VARIMAX. Os valores em negrito apresentam os “Component Loadings” estatisticamente significativos. As comunalidades associadas a cada uma das variáveis também estão mostradas.

Variável	Fator 1 (queimada)	Fator 2 (solo)	Comunalidade (%)
Al	0,39	0,89	95
S	0,93	0,26	94
K	0,89	0,26	87
Ca	0,81	0,50	90
Ti	0,45	0,87	97
Fe	0,25	0,93	92
Zn	0,88	0,42	96
Pb	0,85	0,41	90
BC	0,90	0,40	98
MPF	0,87	0,39	91

TABELA 7.6 Resultados da matriz de CL da ACP para a caracterização do aerossol atmosférico na fração fina de Alta Floresta durante a estação chuvosa, com a retenção de duas componentes, após a rotação VARIMAX. Os valores em negrito apresentam os “Component Loadings” estatisticamente significativos. As comunalidades associadas a cada uma das variáveis também estão mostradas.

Variável	Fator 1 (biogênico)	Fator 2 (solo)	Comunalidade (%)
Al	0,56	0,73	82
S	0,95	0,23	96
K	0,91	0,24	88
Ca	0,78	0,41	77
Ti	0,35	0,91	96
Fe	0,19	0,94	92
Zn	0,78	0,57	93
Pb	0,86	0,36	87
BC	0,86	0,44	93
MPF	0,93	0,32	98

Duas componentes foram retidas para ambas as análises. Estas duas componentes explicaram 91 e 93% da variabilidade da base de dados para as estações seca e chuvosa, respectivamente. A primeira componente estatisticamente significativa para a fração fina do aerossol de Alta Floresta durante a estação seca mostra CL elevados para S, BC, K, MPF, Pb, Ca e Zn. Esta componente está claramente associada às emissões de queimadas. A segunda componente da fração fina durante a estação seca se refere às partículas de solo em suspensão, uma vez que apresenta CL elevados para Fe, Al, Ti e, em menos intensidade, para Ca.

Para a estação chuvosa, a primeira componente apresenta contribuições de S, MPF, K, Pb, BC, Zn e Ca. Esta componente refere-se à contribuição biogênica, haja visto que na estação chuvosa não se espera uma contribuição expressiva das emissões de queimadas. A segunda componente novamente está associada a partículas de solo em suspensão, com contribuições de Fe, Ti, Al, e Zn.

A comparação entre os “component loadings”, obtidos para as análises referentes tanto à estação chuvosa como à estação de queimadas, revelou uma similaridade entre as emissões biogênicas naturais (estação chuvosa) e emissões de queimadas, sendo a estação de queimadas caracterizada principalmente pelo aumento abrupto das concentrações absolutas de poluentes, como mostra a figura 7.1. Em ambas as análises a primeira componente esteve relacionada com a massa, BC, S, K, Ca, Zn e Pb. A similaridade entre as componentes biogênica e de queimadas pode indicar uma pequena influência de aerossóis oriundos da queima de biomassa fora da estação seca. Embora as emissões de queimada estejam fortemente concentradas na estação seca, uma pequena contribuição de queimadas durante a estação chuvosa pode alterar a composição média do aerossol, uma vez que a concentração em massa do particulado nesta época é muito menor que na estação seca.

Os resultados da ACP referentes à fração grossa das duas estações são apresentados nas tabelas 7.7 e 7.8. Três componentes foram retidas na ACP da fração grossa do aerossol de Alta Floresta amostrado durante a estação seca. As três componentes explicaram conjuntamente 94% da variabilidade das concentrações medidas. A primeira componente possui contribuições significativas para todas as variáveis, com exceção do P, que tem praticamente toda a sua variabilidade explicada pela terceira componente. Os maiores CL da primeira componente estão relacionados com o Ti, Al, Fe, Si, Co, Ca, Mn, MPG e Zn. Em menor intensidade também contribuem para a primeira componente S e K. A primeira componente é principalmente devida às contribuições provenientes de partículas de solo. A segunda componente está ligada às queimadas, sendo marcada pelos CL referentes ao Mn, K, S e Ca. A terceira componente é marcada pela presença de P juntamente com altos CL para Ca e MPG. A presença marcante de P e Ca na terceira componente aponta esta componente como devida às emissões biogênicas naturais.

TABELA 7.7 Resultado da matriz de CL da ACP para a caracterização do aerossol atmosférico na fração grossa de Alta Floresta durante a estação seca, com a retenção de três componentes, após a rotação VARIMAX. Os valores em negrito apresentam os “component Loadings” estatisticamente significativos. As comunalidades associadas a cada uma das variáveis também estão mostradas.

Variável	Fator 1 (solo)	Fator 2 (queimada)	Fator 3 (biogênico)	Comunalidade (%)
Al	0,85	0,43	0,27	98
Si	0,85	0,41	0,31	98
P	0,22	0,28	0,92	97
S	0,60	0,61	0,34	85
K	0,47	0,76	0,39	96
Ca	0,50	0,55	0,61	94
Ti	0,83	0,50	0,21	97
Mn	0,35	0,85	0,25	93
Fe	0,83	0,46	0,28	98
Co	0,81	0,18	0,48	93
Zn	0,83	0,39	0,18	88
MPG	0,72	0,31	0,59	96

TABELA 7.8 Resultado da matriz de CL da APC para a caracterização do aerossol atmosférico na fração grossa de Alta Floresta durante a estação chuvosa, com a retenção de duas componentes, após a rotação VARIMAX. Os valores em negrito apresentam os “component Loadings” estatisticamente significantes. As comunalidades associadas a cada uma das variáveis também estão mostradas.

Variável	Fator 1 (solo)	Fator 2 (biogênico)	Comunalidade (%)
Al	0,98	0,17	98
Si	0,96	0,24	98
P	-0,02	0,98	96
S	0,60	0,72	88
K	0,52	0,83	95
Ca	0,92	0,35	96
Ti	0,98	0,16	98
Mn	0,90	0,28	88
Fe	0,97	0,20	98
Co	0,93	0,20	92
Zn	0,85	0,41	90
MPG	0,87	0,46	98

Duas componentes retidas explicaram 95% da variabilidade das concentrações elementares referentes à fração grossa na estação chuvosa. A primeira componente retida na análise da estação chuvosa está claramente associada à fonte de solo. Esta componente tem elevados CL para Ti, Al, Fe, Si, Co, Ca, Mn, MPG e Zn, embora também S e K apareçam com CL estatisticamente significativos (0,60 e 0,52, respectivamente). A segunda componente é marcada pela presença de P, K e S. A segunda componente possui, ainda, CL significativos para Ca e Zn, e participa significativamente da explicação da variabilidade da massa de aerossol na fração grossa, sendo associada às emissões biogênicas naturais.

VII.4) Análise de Componentes Principais Absolutas aplicada aos resultados de concentração elementar medidos em Alta Floresta.

Os resultados da aplicação da APCA para as amostras coletadas nas estações seca e chuvosa de Alta Floresta para o particulado fino são apresentados na figura 7.8. Os resultados referentes as APCA da fração grossa do aerossol amostrado nas estações seca e chuvosa são apresentados na figura 7.9.

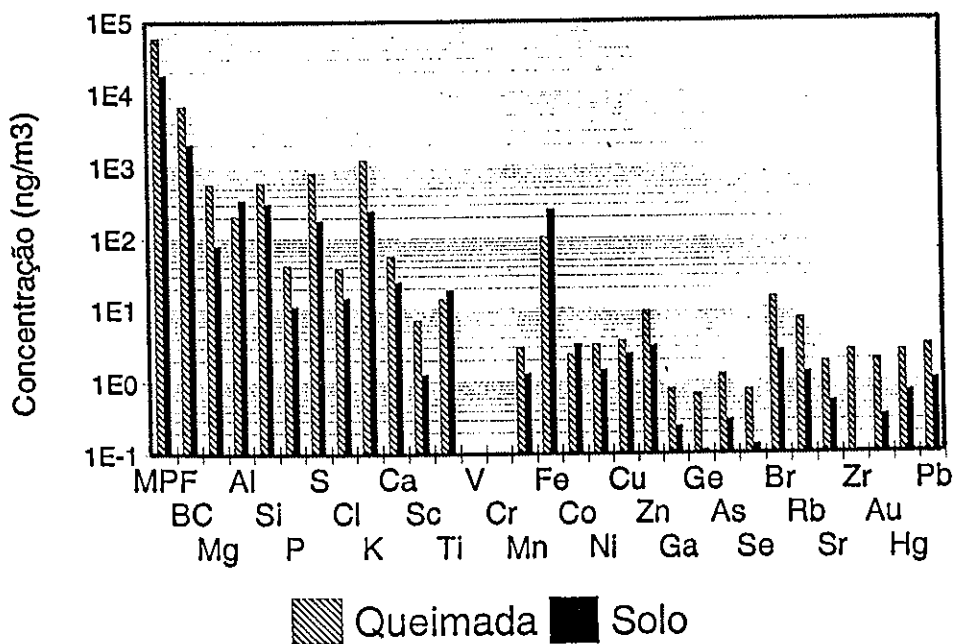
O particulado fino é dominado pelas emissões biogênicas ou de queimadas, para as estações chuvosa e seca, respectivamente, pois a contribuição do solo corresponde a apenas 24% da massa de particulado na estação seca, caindo para 13% na estação chuvosa. A APCA também indica um ligeiro incremento na participação da concentração de BC na concentração total de particulado fino durante a estação de queimadas, passando de 8,7% na estação chuvosa para 11,5% na estação seca.

O particulado atribuído à ressuspensão do solo, na fração grossa, cresce de um fator 9 quando comparam-se as estações seca e chuvosa, enquanto que a concentração total de massa cresce de apenas um fator cinco. Este incremento na contribuição percentual da componente de solo para a concentração total de aerossóis na fração grossa, durante a estação seca, indica uma forte influência meteorológica. A época de estiagem favorece a suspensão de particulado em Alta Floresta devido à quase inexistência de vias públicas pavimentadas.

Durante a época de chuvas, a fração grossa do particulado é marcada pela predominância das emissões biogênicas naturais, representando 72% da massa total do aerossol. Este quadro se altera na estação de queimadas. Embora em valores absolutos a massa de aerossol biogênico se mantenha praticamente constante para ambas as estações, a participação das emissões biogênicas se reduz a 28% da massa total de aerossol grosso durante a estação de queimadas. Isto decorre do

Particulado Fino A.Floresta

Estação Seca



Estação Chuvosa

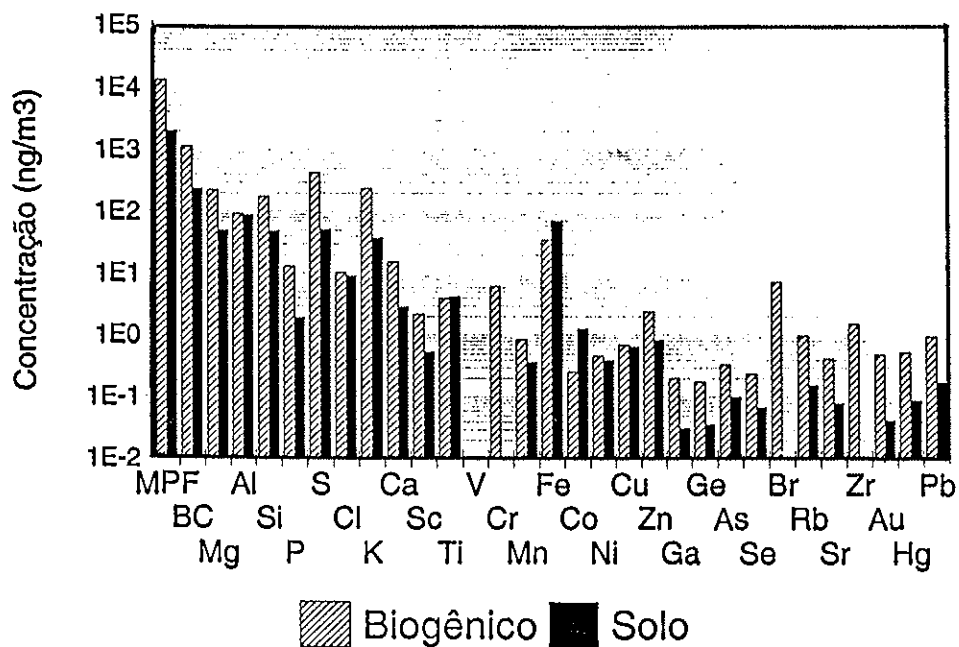
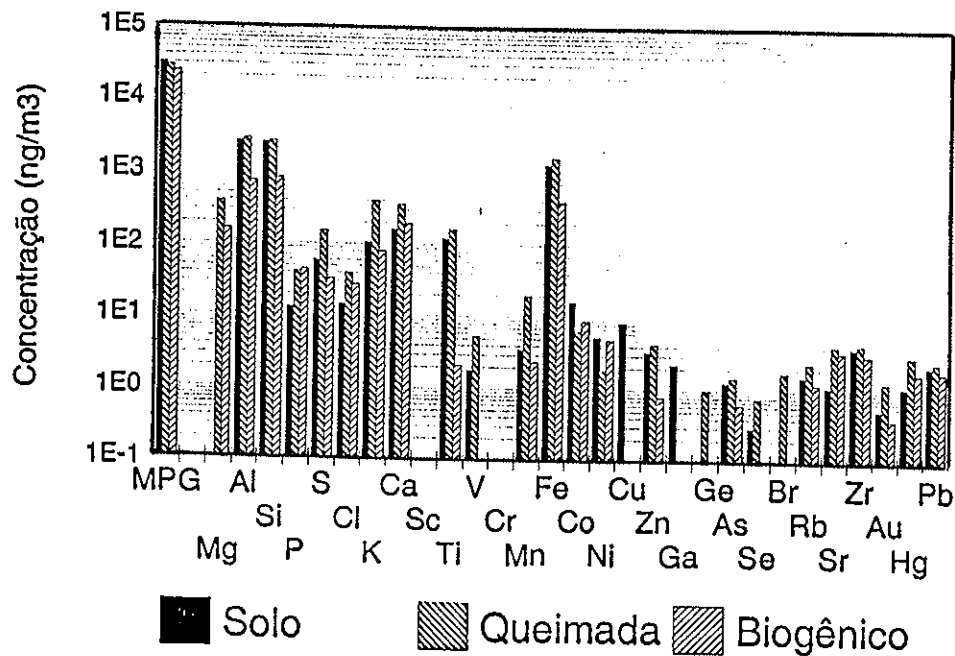


FIGURA 7.8 Resultados da aplicação da APCA para as concentrações elementares da fração fina do aerossol atmosférico de Alta Floresta, durante as estações seca e chuvosa.

Particulado Grosso A.Floresta Estação Seca



Estação Chuvosa

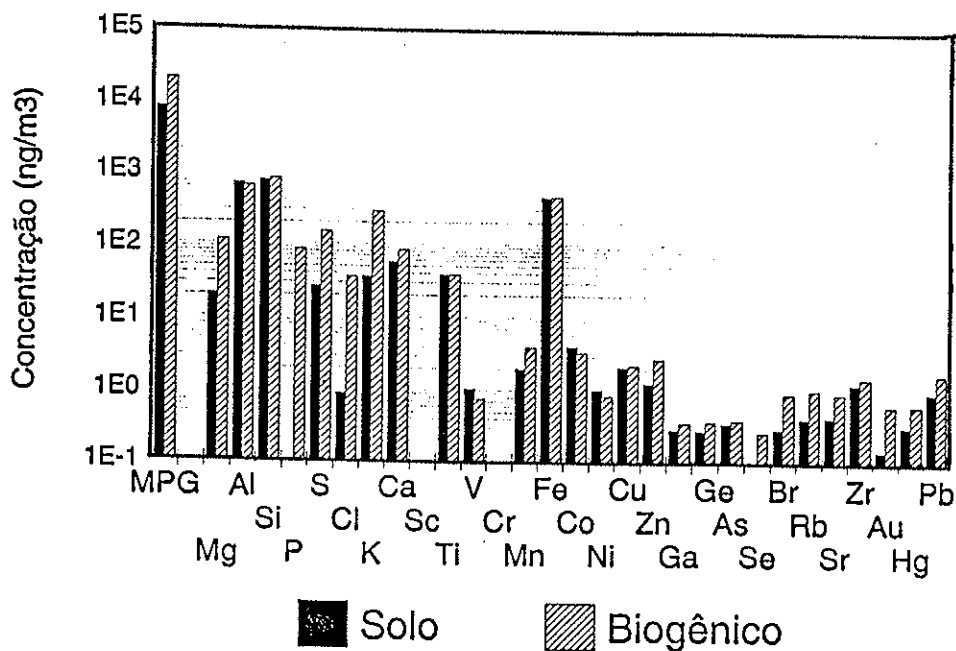


FIGURA 7.9 Resultados da aplicação da APCA para as concentrações elementares da fração grossa do aerossol atmosférico de Alta Floresta, durante as estações seca e chuvosa.

aumento das emissões por ressuspensão de solo e das altas taxas de emissão de queimadas, que representam 34% da massa de aerossol emitida.

Tanto Hg como Au aparecem quase que totalmente associados à componente biogênica da fração fina do aerossol, durante a estação chuvosa. Na estação seca, novamente Hg e Au estão prioritariamente associados às componentes biogênicas e de queimadas. A concentração de Hg do aerossol, atribuída pela APCA às emissões biogênicas, foi de $0,5 \text{ ng/m}^3$ para a fração fina e $0,6 \text{ ng/m}^3$ para a fração grossa. Durante a estação seca, a concentração média de Hg atribuída às emissões de queimadas e biogênicas na fração fina sobe para $2,5 \text{ ng/m}^3$. Assumindo como um limite superior para as emissões puramente biogênicas, na fração fina, um valor igual à emissão biogênica durante a estação chuvosa ($0,5 \text{ ng/m}^3$), determina-se que as atividades garimpeiras e de queimadas presentes na estação seca são responsáveis por uma concentração média de Hg (não volátil) de cerca de 2 ng/m^3 de Hg na fase particulada da fração fina. A concentração média de Hg, associada à fração grossa da componente de queimadas, foi de 3 ng/m^3 de Hg, totalizando em 5 ng/m^3 a concentração de Hg (não volátil) na fase particulada (fino e grosso) devido às atividades antropogênicas em Alta Floresta (queimadas e garimpo). Segundo a discussão feita no capítulo VI, somente $(2,68 \pm 0,54)\%$ do total de mercúrio atmosférico presente no interior das casas de queima apresenta-se na fase particulada. Portanto, prevalecendo a mesma razão de Hg atmosférico para Hg no particulado observada nas casas de queima, para ambientes abertos, tem-se que o acréscimo de Hg total durante a estação de queimadas pode chegar a valores de concentração da ordem de $190 \pm 40 \text{ ng/m}^3$ na cidade de Alta Floresta durante a estação de queimadas. A estação de queimadas corresponde a aproximadamente 1/4; do ano, assim, em média, o acréscimo na concentração média anual total de Hg em Alta Floresta pode alcançar concentrações médias anuais da ordem de 45 ng/m^3 . A concentração média total (fração fina e fração grossa) do Hg (não volátil) no particulado, durante a estação seca, devido à contribuição de todas as fontes, isto é, devido à soma das contribuições das queimadas, das emissões biogênicas naturais e da ressuspensão do solo, é de 9 ng/m^3 . Desta forma, pode-se estimar que a concentração total de Hg atmosférico em Alta Floresta durante a estação de queimadas é de aproximadamente 350 ng/m^3 . Esta estimativa é compatível aos resultados de medidas de concentração total de Hg atmosférico realizadas em Alta Floresta durante as estações de queimada dos anos de 1992 e 1993 (Hacon et al., 1995). Hacon e colaboradores encontraram concentrações médias de Hg atmosférico entre 640 e 882 ng/m^3 para três diferentes localidades da cidade de Alta Floresta no ano de 1992 e entre 211 e 521 ng/m^3 para o ano de 1993. A redução das concentrações de Hg atmosférico para o ano de 1993 foi atribuída à queda na atividade garimpeira em Alta Floresta.

A concentração de Hg, associada à componente de solo, foi de 42 ppm e 44 ppm da massa do particulado fino atribuída à contribuição devido à ressuspensão de partículas de solo

durante as estações seca e chuvosa, respectivamente. Para o particulado grosso, essa concentração foi de 35 ppm e 45 ppm para as estações seca e chuvosa. De maneira geral o Hg corresponde a cerca de 40 ppm da massa de aerossol atribuída à componente de solo. Esta concentração é bastante elevada, quando comparada às concentrações de “background” reportadas para solos da Amazônia, variando de 0,03 a 0,3 ppm de matéria seca (Roulet e Lucotte, 1995). O Au também se apresenta extremamente enriquecido no aerossol proveniente da ressuspensão do solo de Alta Floresta. O fator de enriquecimento do Au presente na componente de solo, fração grossa, calculado em relação a um solo típico (Mason, 1966), tomando-se a concentração de Fe como referência, foi igual a 5.000. As altas concentrações de Hg e Au, associadas à componente de solo, reforçam a hipótese da existência de uma contaminação local do solo de Alta Floresta devido a mais de duas décadas de intenso comércio de ouro na cidade.

VII.5) Comparação entre as assinaturas das fontes de aerossol características de Alta Floresta e de Serra do Navio, durante as estações seca e chuvosa.

Após a obtenção dos perfis elementares de fonte para o aerossol atmosférico de Alta Floresta nas estações seca e chuvosa, é possível comparar os perfis das fontes de aerossóis atmosféricos identificadas nestas duas estações. Torna-se, também, interessante comparar os perfis elementares das fontes de aerossol atmosférico obtidos em Alta Floresta com os perfis elementares obtidos em Serra do Navio.

Para comparar os perfis elementares de fontes do aerossol atmosférico identificadas pela APCA em diferentes épocas do ano ou em diferentes localidades, pode-se calcular a razão entre as contribuições percentuais da concentração de cada elemento para concentração em massa, atribuída à sua respectiva componente, para cada uma das análises. Isto é:

$$R_i = [C_{ik} (AN1) / C_{MPk} (AN1)] / [C_{ik} (AN2) / C_{MPk} (AN2)] \quad (7.1)$$

Onde: AN1 relaciona-se com os resultados da APCA referentes à análise 1.

AN2 relaciona-se com os resultados da APCA referentes à análise 2.

MP pode designar a concentração de particulado fino, MPF, ou a concentração de particulado grosso, MPG, dependendo do caso.

R_i é razão entre as contribuições percentuais da concentração do elemento i para a concentração total de particulado (fino ou grosso), atribuída à componente k para a análise 1, AN1, e para a análise 2, AN2.

k pode ser: componente relacionada com as emissões biogênicas naturais, componente relacionada com as emissões de queimadas ou componente relacionada com a ressuspensão de partículas de solo.

C_{ik} (AN1) é a concentração do elemento i , na fração fina ou grossa, atribuída pela APCA à componente k devido à análise 1.

C_{MPFk} (AN1) é a concentração de massa de particulado (fino ou grosso) atribuída pela APCA à componente k devido a análise 1.

C_{ik} (AN2) é a concentração do elemento i , na fração fina ou grossa, atribuída pela APCA à componente k devido à análise 2.

C_{MPk} (AN2) é a concentração de massa de particulado (fino ou grosso) atribuída pela APCA à componente k devido à análise 2.

Na figura 7.10 são apresentadas as razões entre as contribuições percentuais para as concentrações de massa do particulado fino atribuídas a cada componente, obtidas em Alta Floresta durante as estações chuvosa e seca. Para a fração fina, a componente biogênica da estação chuvosa foi comparada com a componente atribuída às queimadas na estação seca. As razões entre as contribuições percentuais para as concentrações de massa do particulado grosso, atribuídas às componentes biogênica e de ressuspensão do solo, obtidas em Alta Floresta durante as estações chuvosa e seca, bem como a comparação entre a componente biogênica da estação chuvosa e a componente de queimadas na estação seca são apresentadas na figura 7.11.

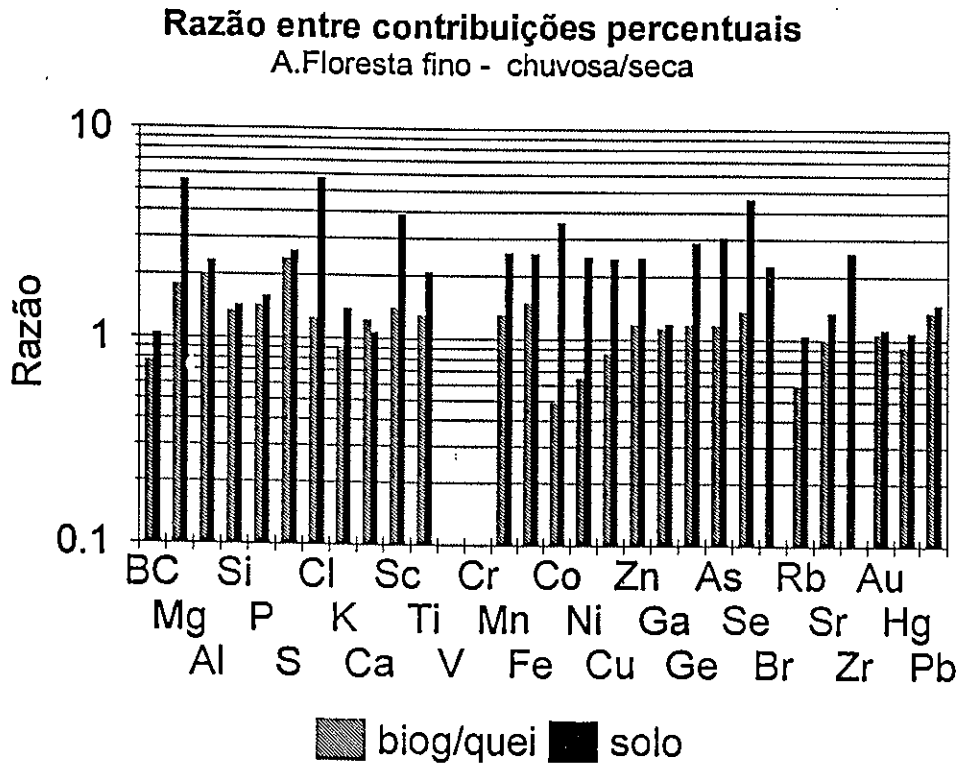


FIGURA 7.10 Razões entre as contribuições percentuais, CP, para as concentrações de massa do particulado fino atribuídas a cada componente do aerossol de Alta Floresta, obtidas durante as estações chuvosa e seca.

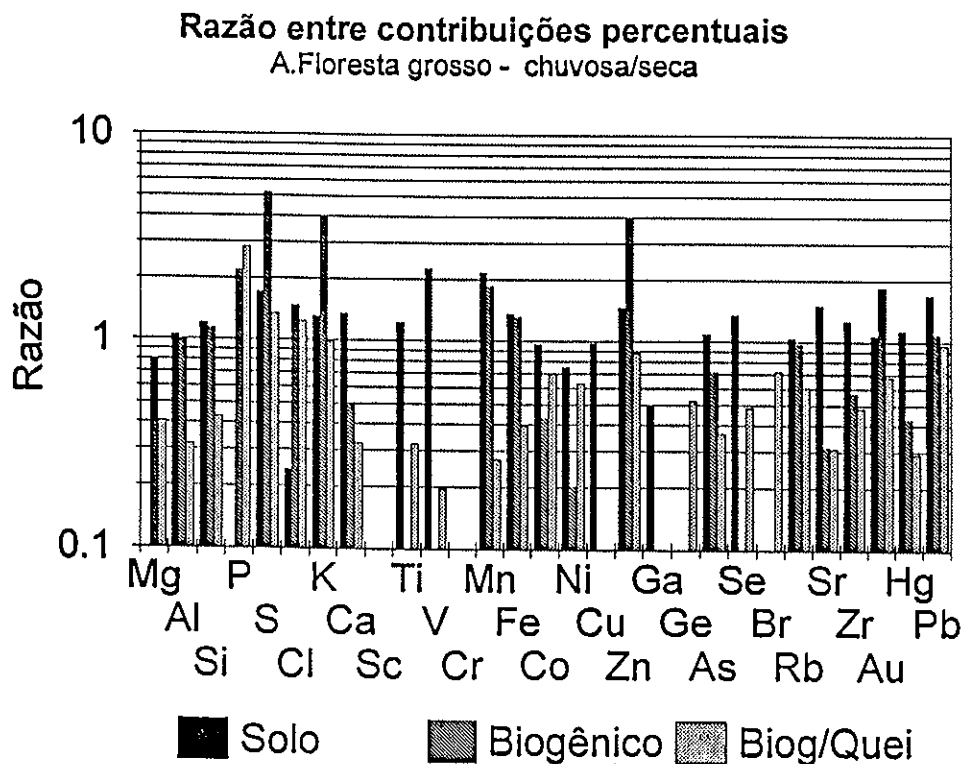


FIGURA 7.11 Razões entre as contribuições percentuais, CP, para as concentrações de massa do particulado grosso atribuídas às componentes biogênica e de ressuspensão de partículas de solo, obtidas em Alta Floresta durante as estações chuvosa e seca. A razão entre as CP para as concentrações de massa do particulado grosso atribuídas à componente biogênica da estação chuvosa e à componente de queimadas na estação seca também é apresentada.

Na análise das contribuições percentuais (CP) referentes à fração fina do aerossol, nota-se que a contribuição percentual para BC atribuída ao aerossol biogênico é 25% menor que a CP de BC atribuída às emissões de queimadas. A CP do BC associada à componente de solo permaneceu inalterada, como é de se esperar, uma vez que o BC está fracamente associado à componente de ressuspensão de solo. Assim, embora não tenha sido possível caracterizar um enriquecimento de BC devido às queimadas com o auxílio de ACP isoladamente, este enriquecimento aparece após a aplicação da APCA. Detectou-se, também, um aumento da CP durante a estação seca para o K e para o Rb, elementos tipicamente utilizados como traçadores de queimadas. Para a maioria dos outros elementos não foi verificado um aumento na CP devido às queimadas na estação seca. Contrariamente, notou-se uma diminuição significativa da CP quando compara-se a componente biogênica com a componente de queimadas para Mg, Al, S, Sc, Fe e Br. Este comportamento pode ser atribuído ao aumento da contribuição dos compostos orgânicos emitidos pelas queimadas para a composição total da massa de particulado fino atribuída à componente de queimadas. Como os elementos mais leves que o Mg não são detectáveis por PIXE, os compostos orgânicos contribuem para o aumento da concentração total de aerossol, ocasionando uma diminuição da CP dos elementos mais pesados durante as queimadas, uma vez que a comparação entre as assinaturas é feita em porcentagem de massa atribuída às componentes. De forma geral, a composição elementar das emissões biogênicas naturais e das emissões de queimadas para a fração fina do particulado atmosférico são semelhantes, o que dificulta a separação destas componentes quando somente a variabilidade temporal das concentrações elementares é utilizada.

As CP para a fração grossa da componente biogênica durante as estações seca e chuvosa são semelhantes para Mg, Al, Si, Cl, Mn, Fe e Rb. De forma semelhante, tem-se que a comparação entre as CP de S, Cl, K, Zn e Rb, para a fração grossa do aerossol, são também compatíveis quando se compara o aerossol biogênico, emitido durante a estação chuvosa, e o aerossol proveniente as emissões de queimadas em Alta Floresta. Isto não acontece para o caso do P, cujo CP é muito maior para a componente biogênica. Este fato confirma o P como um elemento traço fundamental na distinção entre o aerossol biogênico e o aerossol de queimadas presentes na fração grossa do particulado. Nota-se um incremento acentuado nas CP de P, S, K e Zn, durante a estação chuvosa, quando estas são comparadas com as CP referentes às emissões biogênicas identificadas para a estação seca. Este incremento pode ter sido provocado pela dificuldade na separação das componentes biogênica e de queimadas durante a estação seca. Parte das concentrações de P, S, K e Zn, referentes às emissões biogênicas, podem ter sido atribuídas, pela APCA da fração grossa do aerossol presente na estação seca, à componente de emissões de queimadas.

As CP de Hg e Au associados à fração grossa da componente de queimadas são superiores às associadas às emissões biogênicas naturais durante a estação chuvosa. Este fato indica uma contribuição expressiva das emissões devido às casas de queima de Hg e Au na fração grossa do particulado. A emissão das casas de queima não se apresenta tão acentuada para a fração fina do aerossol, uma vez que as CP de Au e Hg são equivalentes para a estação seca e a estação chuvosa.

A comparação entre as componentes de aerossóis na fração fina, atribuída à componente de solo durante as estações seca e chuvosa, aponta CP aproximadamente equivalente entre as duas estações para Al, Si, P e Ca. Para a fração grossa as CP para a componente de solo se mantém praticamente constantes para todos os elementos quantificados, o que é de se esperar, uma vez que a composição elementar do solo não possui uma variabilidade sazonal.

As CP de Au, Hg e Pb, traçadores de emissões das casas de queima, para a componente de solo, se mantêm constantes ao longo das duas estações, tanto para a fração fina do particulado como para a fração grossa, indicando que a contaminação do solo de Alta Floresta por Hg é resultante de uma fixação destes elementos no solo ao longo de vários anos, sendo pouco influenciada pela sazonalidade das emissões das casas de queima de Alta Floresta.

A figura 7.12 apresenta a comparação entre o perfil elementar obtido para a fração fina da componente de emissões de queimadas durante a estação seca e os perfis elementares provenientes de medidas de emissões diretas de queimadas em florestas tropicais primárias existentes na literatura (Ward et al, 1991; 1992; Yamasoe, 1994). A amostragem do particulado atmosférico nas medidas de emissões diretas é feita diretamente sobre a queimada, possibilitando a distinção entre as fases de combustão (“flaming” e “smoldering”). Os trabalhos de Ward e colaboradores, 1992 e Yamasoe, 1994, apresentam os perfis elementares do particulado fino emitido nas fases “flaming” e “smoldering”. No trabalho de Ward et al., 1991, a distinção entre as duas fases de combustão não é apresentada. Yamasoe determinou que 7,3% e 3,9% da massa de particulado fino é emitida na forma de BC para as fases “flaming” e smoldering”, enquanto que a contribuição de BC para a massa de particulado fino obtida nesse trabalho foi de 11%. Constata-se que a contribuição de BC para a massa total do particulado fino, emitido em queimadas na região de Alta Floresta, é próxima da contribuição de BC para a fase “flaming”, determinada por Yamasoe (Yamasoe, 1994), sendo enriquecida quando comparada às emissões relativas à fase “smoldering”. Uma CP de BC para a massa de particulado fino, medida em emissões diretas, menor, quando comparada à CP de BC para a componente de queimadas, medida na estação de monitoramento de Alta Floresta, pode indicar a emissão direta de compostos orgânicos, na fração fina do particulado, que, posteriormente, são novamente liberados para a atmosfera na fase gasosa. A volatilização de parte dos compostos orgânicos emitidos diretamente na fase particulada, ao longo do envelhecimento do aerossol, leva a uma

diminuição da concentração total de massa do particulado fino e, portanto, a um incremento na contribuição total de BC para a componente relacionada com as emissões queimadas, medida em Alta Floresta.

Emissões Elementares de Queimada em Floresta Tropical Úmida

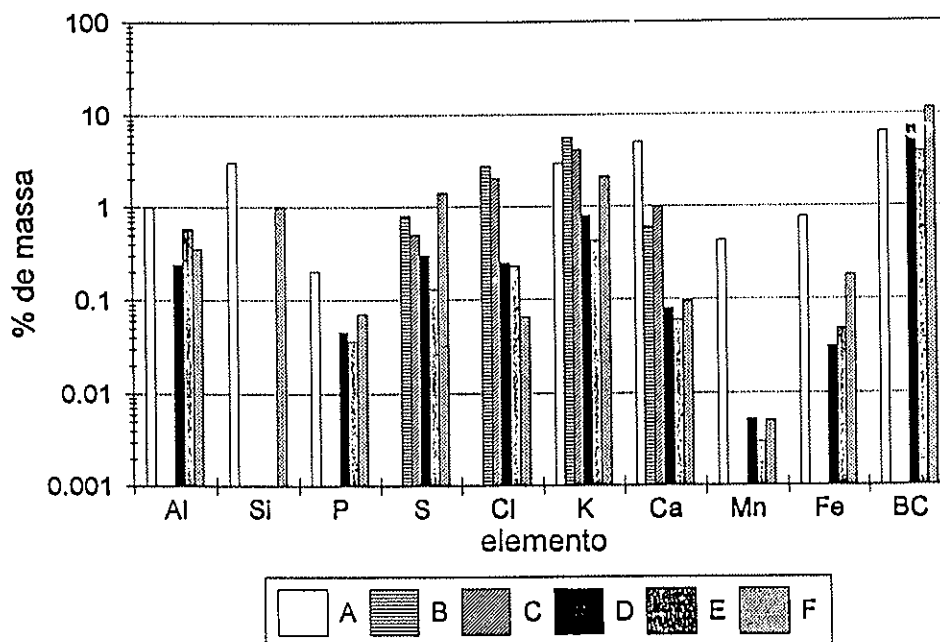


FIGURA 7.12 Comparação entre o perfil elementar obtido para a fração fina da componente de emissões de queimadas durante a estação seca em Alta Floresta e os perfis elementares provenientes de medidas de emissões diretas de aerossóis de queimadas em florestas tropicais primárias de:

- A - Ward et al., 1991.
- B - Ward et al., 1992 - fase "flaming" de combustão.
- C - Ward et al., 1992 - fase "smoldering" de combustão.
- D - Yamasoe, 1994 - fase "flaming" de combustão.
- E - Yamasoe, 1994 - fase "smoldering" de combustão.
- F - Este trabalho.

Os resultados deste trabalho, referentes às contribuições percentuais de Al, P, Ca e Mn são semelhantes aos encontrados por Yamasoe em ambas as fases de combustão. Entretanto, a contribuição percentual de P encontrada neste trabalho para o aerossol de queimadas (0,07%) é significativamente menor que a encontrada por Ward e colaboradores (0,2%) (Ward et al.,

1991). Comparando-se as contribuições percentuais de S, Cl, K, e Ca, nota-se que as contribuições percentuais encontradas por Ward e colaboradores é sistematicamente maior que as CP encontradas por Yamasoe. A CP de S determinada neste trabalho (1,4%) é maior que as CP de Yamasoe para as fases “flaming” (0,3%) e “smoldering” (0,13%). O enriquecimento de S no particulado fino de queimadas em Alta Floresta, quando comparado às emissões diretas deve-se a processos de conversão gás-partícula. Grande parte do S emitido diretamente pelas queimadas está na forma gasosa, sendo posteriormente convertido em SO_4^{2-} , na forma de particulado. Um comportamento distinto é observado para o Cl, cuja CP para a massa do aerossol fino, emitido nas queimadas de Alta Floresta, determinado neste trabalho, é 0,07%. Esta CP é bastante inferior às determinadas nas medidas de emissão direta, cerca de 2% segundo Ward e colaboradores (Ward et al., 1992) e cerca de 0,25% segundo Yamasoe (Yamasoe, 1994). O empobrecimento de Cl no particulado fino de queimadas em Alta Floresta, em relação aos perfis elementares obtidos em emissões diretas de queimadas, está relacionado com a volatilização do Cl contido no aerossol em suspensão, à medida em que o particulado envelhece.

As razões entre as CP referentes à fração fina das componentes obtidas em Serra do Navio e em Alta Floresta são apresentadas na figura 7.13. A figura 7.13a apresenta a razão entre as CP para as componentes biogênica natural e de ressuspensão de partículas de solo do aerossol de Serra do Navio e as componentes biogênica natural e de ressuspensão de partículas de solo do aerossol de Alta Floresta para a estação chuvosa. A figura 7.13b apresenta a razão entre as CP para a componente de queimadas na estação seca de Alta Floresta e as CP para a componente de emissão biogênica do aerossol de Serra do Navio.

A comparação entre as assinaturas características do particulado fino de Serra do Navio e do particulado fino de Alta Floresta na estação chuvosa (figura 7.13a) revelou uma marcada similaridade entre as composições elementares do aerossol biogênico. A concordância entre as assinaturas para os elementos como S, K, Ca, Zn, As, Se Br, Rb, Au, Hg, Pb e BC se verifica dentro de um fator dois. A exceção fica por conta da concentração de Si, onde esta diferença supera um fator sete. Esta discrepância pode estar relacionada a algum problema na atribuição de Si entre as componentes retidas na Análise de Componentes Principais das concentrações de Serra do Navio (Componentes biogênica, de solo e marinha), uma vez que a existência de um transporte intercontinental de material particulado, relacionada à componente marinha pode estar interferindo na correta avaliação da atribuição de Si.

Pode-se dizer que, para a fração fina do aerossol, o perfil de emissão elementar para a componente biogênica do aerossol em Alta Floresta é bastante semelhante ao perfil de emissão elementar para a componente biogênica em Serra do Navio. Para a estação seca (figura 7.13b) observamos que a componente de queimadas em Alta Floresta é semelhante, dentro de um fator

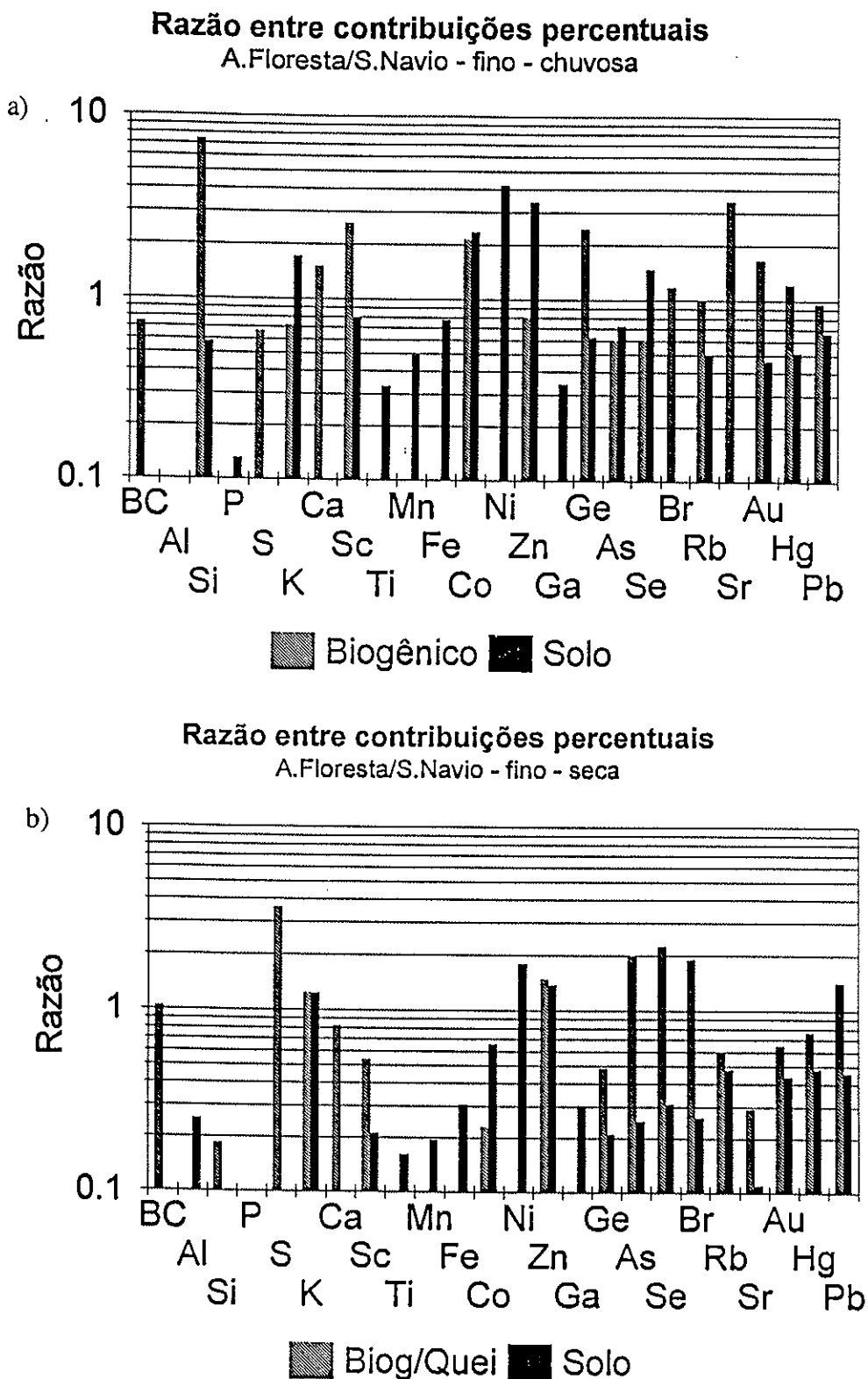


FIGURA 7.13 Razões entre as CP referentes à fração fina das componentes do aerossol atmosférico obtidas em Serra do Navio e em Alta Floresta.

Figura 7.13a Razão entre as CP para as componentes biogênica natural e de ressuspensão de partículas de solo do aerossol de Serra do Navio e as componentes biogênica natural e de ressuspensão de partículas de solo do aerossol de Alta Floresta para a estação chuvosa.

Figura 7.13b Razão entre as CP para a componente de queimadas na estação seca de Alta Floresta e as CP para a componente de emissão biogênica do aerossol de Serra do Navio.

dois, à componente biogênica de Serra do Navio para BC, K, Ca, Sc, Zn, As, Br, Rb, Au, Hg e Pb.

Observando-se as figuras 7.13a e 7.13b nota-se que as componentes de solo, na fração fina do aerossol, observadas em Serra do Navio e em Alta Floresta, apresentam composição elementar distinta. Al, P, Ti, Mn e Fe possuem contribuições percentuais para a massa do particulado fino mais elevadas em Serra do Navio, à exceção do Ca, cuja contribuição percentual para a massa do particulado fino é constante em ambas as localidades.

A razão entre os perfis de fonte para o particulado grosso de Serra do Navio e de Alta Floresta são apresentadas na figura 7.14. Para o cálculo das razões foram computadas conjuntamente as contribuições devido à ressuspensão de partículas do solo e devido às emissões biogênicas de Serra do Navio. Para Alta Floresta computaram-se conjuntamente as contribuições devido à ressuspensão do solo e às emissões biogênicas na estação chuvosa e devido à ressuspensão do solo e às emissões de queimada na estação seca.

A comparação entre as frações grossas do aerossol atmosférico de Alta Floresta e de Serra do Navio (figura 7.14) não é transparente, visto que para tornar essa comparação possível foram agupadas diferentes componentes. Entretanto, pode-se observar uma grande compatibilidade entre as assinaturas características do particulado grosso de Serra do Navio e do particulado grosso de Alta Floresta, tanto para a estação seca como para a estação chuvosa.

Tanto durante a estação seca como durante a estação chuvosa, Hg, Au e Pb na fração fina mantêm suas CP para as componentes biogênica ou de queimadas relativamente estáveis, quando se compara o particulado fino de Alta Floresta e de Serra do Navio. Note-se, entretanto, que as CP de Hg Au e Pb para a componente de solo são levemente superiores em Serra do Navio. Para a fração grossa da componente de solo, distintamente do que foi observado para a fração fina, a contribuição de Hg para a massa de particulado é superior em Alta Floresta, indicando a ressuspensão de partículas de solo na fração grossa, contaminadas por Hg devido às emissões das casas de queima. Entretanto, esperava-se uma diferença mais marcante entre as contribuições percentuais de Hg para a componente de solo em Alta Floresta do que em Serra do Navio. A comparação entre as contribuições elementares para o aerossol proveniente da ressuspensão de partículas de solo em Alta Floresta e em Serra do Navio indica que também em Serra do Navio detectam-se elevadas concentrações de Hg no solo. Em recente estudo Roulet e Lucotte (Roulet e Lucotte, 1995) determinaram que a concentração de Hg na superfície de solos da Guiana Francesa variou entre 122 e 318 ppb (de matéria seca), valores elevados quando comparados com a maioria dos solos existentes. Roulet e Lucotte apontam concentrações elevadas de Hg tanto no solo como no sistema pluvial amazônico (Roulet e Lucotte, 1995), argumentando que estas concentrações de Hg são de origem natural, não sendo resultantes das atividades garimpeiras,

exceto para episódios de contaminação localizada. A concentração de Hg no aerossol, proveniente de ressuspensão do solo da Serra do Navio, pode ser estimada a partir das concentrações médias medidas por PIXE e por gravimetria em 50 ppm. Estes valores referem-se à fração não volátil do Hg presente no aerossol oriundo da ressuspensão de partículas do solo. A estimativa da concentração total de Hg no solo a partir da concentração de Hg no particulado atmosférico é temerária, uma vez que processos de enriquecimento ou de empobrecimento do Hg no aerossol em suspensão são de difícil avaliação. Porém, as elevadas concentrações de Hg, em relação à massa do particulado atribuído ao solo, apontam para um processo de enriquecimento de Hg no particulado proveniente de resuspensão de partículas do solo, através da adsorção do Hg na fase gasosa, pela superfície das partículas em suspensão.

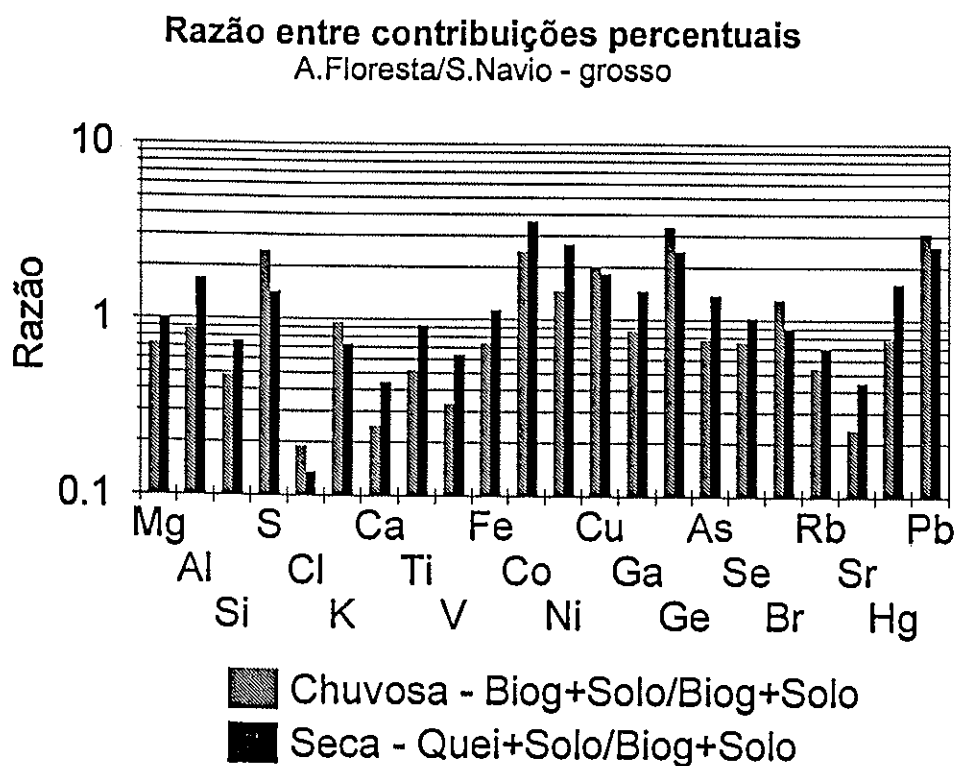


FIGURA 7.14 Razão entre as CP referentes à fração grossa do aerossol atmosférico de Serra do Navio e de Alta Floresta. Para Serra do Navio foram agrupadas as contribuições devido à ressuspensão de partículas do solo e devido às emissões biogênicas. Para Alta Floresta foram agrupadas as contribuições devido à ressuspensão do solo e devido às emissões biogênicas para a estação chuvosa e devido à ressuspensão do solo e às emissões de queimada para a estação seca.

VII.6) Medidas de partículas individuais de aerossol provenientes de queimadas em Alta Floresta usando-se "Scanning Proton Micro-Probe".

A análise de partículas individuais de aerossol usando microsonda de prótons, descrita no capítulo II, foi aplicada a algumas amostras de aerossol coletadas em Alta Floresta. Foram investigadas as partículas depositadas em quatro diferentes amostras, sendo duas correspondentes às partículas depositadas em filtros Nuclepore fino e duas às partículas depositadas em filtros Nuclepore grosso. Procurou-se analisar amostras representativas tanto da estação seca como da estação chuvosa coletadas em Alta Floresta. A identificação do particulado fino foi dificultada pelas dimensões do feixe de prótons utilizado, que são maiores que o diâmetro das partículas depositadas.

Mesmo com a limitada resolução espacial do SPM, foram irradiadas partículas (ou aglomerados de partículas) depositadas nas frações fina e grossa de uma mesma amostra, coletada durante a estação chuvosa em Alta Floresta. Para a fração fina, a análise multivariada da composição elementar de 85 partículas separou as concentrações de S, K, Cr e Fe em dois grupos distintos. A primeira componente reúne S e K, enquanto que a segunda agrupou Fe e Cr. Estas componentes podem ser associadas à presença de partículas individuais de aerossol provenientes de emissões biogênicas naturais e de ressuspensão de solo. Estas duas componentes concordam com os resultados da ACP da fração fina do aerossol atmosférico característico de Alta Floresta durante a estação chuvosa (tabela 7.6), quando foram também separadas duas componentes: uma biogênica natural, com contribuições majoritárias para a MPF, BC, S e K e outra, caracterizada pela presença de Fe, Ti e Al, oriunda de partículas de solo. A análise de partículas individuais de aerossol na fração grossa, coletadas durante a estação chuvosa, quantificou as concentrações de P, S, Cl, K, Cr e Fe, referentes à irradiação de 96 partículas individuais. A ACP das concentrações da fração grossa separou três componentes. A primeira componente possui CL elevados para S e K. A segunda componente relaciona-se basicamente com Cl e P, enquanto que a terceira é caracterizada por CL significativos para Fe, Cr e P. As duas primeiras componentes indicam a presença de partículas de origem biogênica em dois grupos distintos. A primeira componente, com concentrações de S e K, pode também estar relacionada com queimadas esporádicas durante a estação chuvosa. A terceira componente está relacionada com partículas oriundas da ressuspensão de solo. A análise por SPM da fração grossa do aerossol, amostrado durante a estação chuvosa, concorda com a análise das concentrações elementares medidas por PIXE (tabela 7.8), quando foram separadas uma componente biogênica e uma componente referente à ressuspensão de partículas do solo.

A razão encontrada entre as concentrações médias de S e de K nas partículas da fração fina, durante a estação de chuvas, foi $(1,435 \pm 0,088)$. Para a fração grossa esta razão vale $(0,92 \pm 0,15)$. Estes valores são relativamente próximos aos referentes às razões entre as concentrações de S e K obtidas pela análise PIXE das amostras coletadas na estação de chuvas em Alta Floresta: $1,81 \pm 0,42$ para a fração fina e $0,536 \pm 0,060$ para a fração grossa. A semelhança entre as medidas usando PIXE e as obtidas com o SPM indicam que, na maior parte das análises, este último está na realidade medindo aglomerados de partículas, não sendo capaz de distinguir com precisão partículas individuais. Desta forma, neste caso, o uso do SPM acrescentou pouca informação àquela anteriormente fornecida pela análise PIXE.

Na análise de partículas individuais coletadas na estação de queimadas, o problema de identificação das partículas se tornou agudo, limitando a análise à fração grossa, pois o tamanho das partículas coletadas na fração fina foi muito menor que a resolução espacial do SPM da Universidade de Lund. Mesmo restringindo a análise à fração grossa, somente 10 partículas apresentaram concentrações acima do limite de detecção para um número significativo de variáveis. A fragilidade desta base de dados impediu a aplicação de métodos estatísticos multivariados na interpretação dos resultados. Entretanto, a razão entre as concentrações de S e de K para a fração grossa durante a estação de queimadas $(0,74 \pm 0,12)$ é comparável à razão entre estas variáveis encontrada na análise PIXE da fração grossa na estação seca $(0,477 \pm 0,048)$.

Os resultados obtidos com o SPM foram seriamente comprometidos pela resolução espacial do sistema instalado em Lund, muito aquém da resolução exigida para uma análise quantitativa das partículas de aerossol emitidas em Alta Floresta, particularmente na estação de queimadas. Constatou-se, entretanto, a presença marcada de altas concentrações de K para todas as amostras.

VII.7) Intercomparação entre os resultados de "Aerosol Optical Thickness" e as concentrações medidas em Alta Floresta.

A rede de fotômetros solares operada pela NASA e pelo INPE na Região Amazônica (Holben et al., 1995) fornece os valores medidos para o "Aerosol Optical Thickness (AOT)" para os comprimentos de onda da radiação de 339, 380, 441, 672 873 e 1.022 nm para cada uma das localidades onde foram instalados os fotômetros solares, "Sun photometers", (SP). Além destes comprimentos de onda mencionados, esta rede fornece a estimativa da concentração de vapor de água presente na atmosfera. A figura 7.15 mostra os valores de AOT em vários comprimentos de

onda da radiação medidos em Alta Floresta pela rede de fotômetros solares, no período entre 20 de junho de 1993 e 9 de novembro de 1994. Nota-se que as medidas de AOT apontam um aumento da espessura óptica de radiação durante a estação de queimadas. Os espectrômetros solares instalados pela NASA determinam a espessura óptica da radiação referente a toda a coluna atmosférica, pois a medida é realizada observando-se o espectro solar que atinge a superfície terrestre (Horvath, 1993). Os resultados de AOT disponíveis relacionam-se, portanto, com a presença de material particulado na atmosfera distribuído ao longo de toda a coluna de ar existente sobre o SP.

O AOT é definido como sendo a integral do coeficiente de atenuação, σ_e , ao longo de toda a atmosfera (Horvath, 1993):

$$\text{AOT} = \int_0^{\infty} \sigma_e(z) dz \quad 7.1$$

onde z é a altitude.

O coeficiente de atenuação, σ_e , pode ser relacionado com a concentração de particulado na atmosfera como sendo uma função (Horvath, 1993) de λ , r , n e $N(n,r,z)$, onde:

λ é o comprimento de onda da radiação incidente,

r é o raio das partículas em suspensão,

n é o índice de refração das partículas para o comprimento de radiação λ .

$N(n,r,z)$ é a concentração de partículas de raio r e índice de refração n em suspensão a uma altura z .

Constata-se uma relação proporcional entre $\sigma_e(z)$ e a concentração de partículas em suspensão, $N(n, r, z)$ (Horvath, 1993). Desta relação decorre uma dependência proporcional entre os AOT medidos com as concentrações em massa do particulado em suspensão na atmosfera ao longo de toda a coluna de ar. Esta dependência possibilita relacionar os resultados obtidos pelo SP com as concentrações de massa e as concentrações elementares medidas pelos filtros Nuclepore amostrados em Alta Floresta. A relação é feita através da inclusão das AOT como

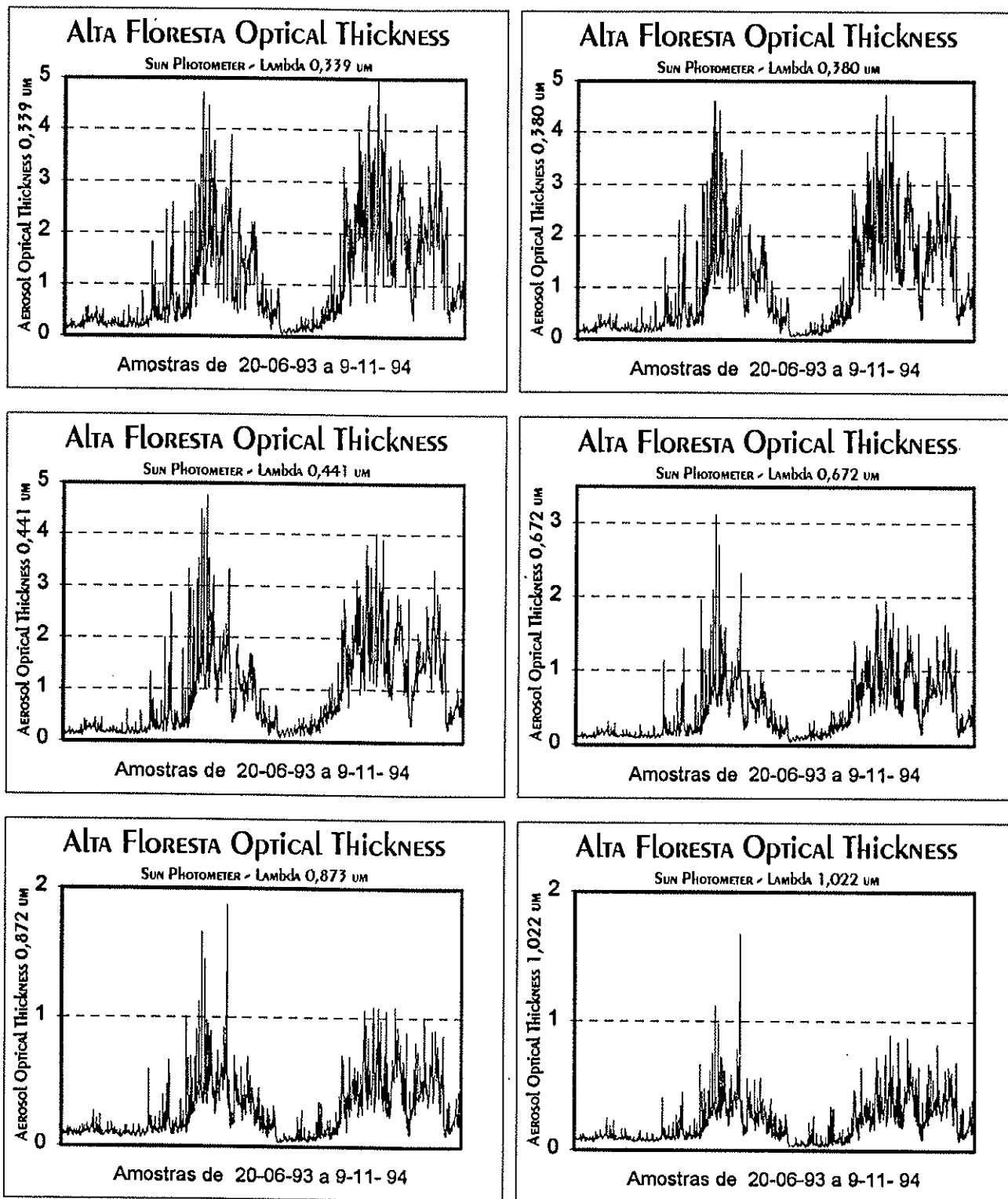


FIGURA 7.15 Valores de “aerosol optical thickness” (AOT) em seis diferentes comprimentos de radiação, medidos em Alta Floresta pela rede de fotômetros solares, no período entre 20 de junho de 1993 e 9 de novembro de 1994.

variáveis da análise de componentes principais, juntamente com as concentrações medidas. Este procedimento é possível uma vez que, por alguns meses, existiram aquisições de dados de AOT simultâneas aos resultados de concentração de aerossóis. A análise conjunta dos resultados das medidas do SP e das concentrações elementares do aerossol atmosférico é eminentemente qualitativa, uma vez que não estão sendo consideradas nem a dependência do coeficiente de atenuação com a distribuição de tamanho das partículas em suspensão, nem tão pouco a sua dependência com o índice de refração a elas associado. Além disso, as medidas de AOT referem-se a todo o particulado em suspensão na atmosfera, enquanto que as concentrações dadas pelas análises das amostras de aerossóis referem-se somente às partículas encontradas ao nível do solo. Mesmo qualitativa, a análise conjunta dos resultados do SP e das concentrações de particulado medidas ao nível do solo é interessante, tendo em vista a independência e a natureza diversa das técnicas empregadas.

Para que as medidas obtidas com o SP sejam introduzidas como variáveis na análise de componentes principais, faz-se necessária a compatibilização das duas bases de dados. A aquisição de dados de AOT pelo SP, instalado em Alta Floresta, teve início em junho de 1993, sendo interrompida em dezembro do mesmo ano devido a dificuldades técnicas. O sistema esteve novamente operacional entre os meses de julho e de outubro de 1994. O SP faz determinações do AOT nos diversos comprimentos de radiação a cada quinze minutos, transmitindo os resultados diretamente para a NASA (em Langley, nos Estados Unidos) através de um canal de comunicação por satélite. As informações recebidas são processadas de forma a descartar os resultados adquiridos sob condições de nebulosidade. No período noturno a rede torna-se inoperante. A compatibilização das duas bases de dados foi feita através de um algoritmo. Este algoritmo calcula uma média dos valores medidos pelo SP compatível com os resultados de concentração medidos na estação em terra, pois a amostragem dos filtros é feita por um período de alguns dias, enquanto que o SP, além de medir a cada 15 minutos, opera somente durante o dia, e quando as condições meteorológicas são favoráveis. Os valores de AOT referentes aos momentos de início e de fim das amostragens em terra foram determinados através da interpolação entre os valores de AOT adjacentes. Os valores médios dos AOT para cada um dos comprimentos de radiação foram calculados ponderando-se os valores pelo tempo decorrido entre as duas sucessivas medidas válidas (não rejeitadas pelas condições atmosféricas adversas). Este procedimento impede que os longos períodos de céu claro, onde as medidas são tomadas a intervalos de 15 minutos, predominem sobre os momentos em que, devido à presença de nuvens esparsas, o tempo decorrido entre duas medidas válidas era maior. Para o período noturno foi tomado o valor médio, ponderado no tempo, entre os resultados da última medida da tarde do dia anterior e a primeira medida da manhã. Quando mais de vinte e quatro horas se passaram sem que fosse possível obter uma medida válida no SP, ou quando o número de medidas válidas foi inferior a três durante a amostragem de um filtro Nuclepore pela estação amostradora instalada

em terra, o valor médio do SP foi desconsiderado. Usando o procedimento acima foram obtidos valores médios para os comprimentos de radiação medidos pelo SP durante as amostragens de 60 pares de filtros Nuclepore (filtros fino e grosso). Destes pares, 45 foram amostrados durante a estação seca e 15 durante a estação chuvosa.

Na tabela 7.9 são dados os resultados finais, após a rotação VARIMAX, da ACP conjunta entre os dados de SP, e de concentrações referentes à fração fina do aerossol. Foram utilizadas na análise todas as 60 amostragens em que foi possível compatibilizar a base de dados. Portanto, nesta análise não foi feita a separação entre as estações seca e chuvosa. Quatro componentes foram retidas. A primeira componente está nitidamente relacionada aos resultados do SP, com, CL significativos também para a massa (0,67) e para BC (0,41). A segunda componente relaciona-se com a contribuição de queimadas, com CL baixos para as variáveis de AOT, mas ainda significativos. A terceira e a quarta componentes representam respectivamente, as contribuições de ressuspensão do solo e de absorção pelo vapor de água. A mistura entre as duas primeiras componentes também se verifica através dos CL dos AOT atribuídos à componente de queimadas (em torno de 0,3 para os vários comprimentos de radiação). Esta mistura indica que o AOT sofre influências significativas das altas concentrações de aerossóis observadas na baixa troposfera durante a estação de queimadas. Embora bem definida, a componente associada à ressuspensão do solo não apresentou um efeito detectável no aumento da espessura óptica, independentemente do comprimento de onda da radiação medida no SP. Entretanto, a componente de solo aparece fortemente anti-correlacionada com a concentração de vapor d'água, estimada pelas medidas do SP. Neste caso a correlação negativa entre a componente de solo e de vapor de água indica mais uma vez que a ressuspensão de solo está sob o domínio dos fatores meteorológicos, quando a concentração de particulado proveniente do solo é inversamente proporcional à umidade relativa do ar.

Cinco componentes foram retidas na análise de componentes principais da fração grossa. Os resultados são apresentados na tabela 7.10 Para a fração grossa a mistura entre a componente associada às medidas de AOT (primeira componente retida) com outras componentes praticamente desaparece. A ligação entre as medidas do fotômetro solar com as medidas feitas em terra aparecem na forma de "Component Loadings" muito baixos, mas estatisticamente significativos para S (CL=0,34), Zn (CL=0,34) e MPG (0,32). Este resultado indica que praticamente não existe influência da fração grossa do aerossol nos valores de AOT. A segunda componente pôde ser relacionada às emissões devido a ressuspensão de partículas de solo, pois apresenta altos CL para Co, Fe, Ti, Al, Si, MPG e Zn, e CL um pouco mais baixos para Mn e K. O vapor de água novamente aparece isolado em uma única componente (quinta componente retida). A variabilidade da concentração de P indica a presença de uma componente devido às

emissões biogênicas (quarta componente). A contribuição das queimadas aparece na terceira componente retida, fortemente misturada com contribuições vindas do solo, como esperado.

TABELA 7.9 Resultado da matriz dos CL da ACP para a caracterização conjunta das medidas de AOT e da fração fina do aerossol atmosférico de Alta Floresta, com a retenção de três componentes, após a rotação VARIMAX. Os valores em negrito apresentam os “component Loadings” estatisticamente significantes. As comunalidades associadas a cada uma das variáveis também estão mostradas.

Variável	Fator 1 (AOT)	Fator 2 (Queimadas)	Fator 3 (solo)	Fator 4 (Vapor de água)	Comunalidade (%)
AOT 339 nm	0,93	0,27	0,06	-0,07	95
AOT 380 nm	0,94	0,28	0,09	-0,05	98
AOT 441 nm	0,94	0,29	0,14	-0,06	99
AOT 672 nm	0,93	0,31	0,15	0,05	99
AOT 873 nm	0,91	0,31	0,07	0,05	98
AOT 1022 nm	0,89	0,28	0,02	0,27	95
Vapor de Água	0,11	0,09	-0,44	0,89	97
MPF	0,97	0,58	0,18	-0,12	84
BC	0,41	0,86	0,22	-0,03	97
Al	0,08	0,21	0,95	-0,14	98
S	0,31	0,91	-0,02	0,08	94
K	0,30	0,92	0,16	-0,06	96
Ca	0,24	0,80	0,42	-0,01	88
Ti	0,10	0,28	0,94	-0,12	99
Fe	0,14	0,12	0,97	-0,12	98
Zn	0,39	0,88	0,13	0,04	95
PB	0,24	0,83	0,23	0,16	82

TABELA 7.10 Resultado da matriz dos CL da ACP para a caracterização conjunta das medidas de AOT e da fração grossa do aerossol atmosférico de Alta Floresta, com a retenção de cinco componentes, após a rotação VARIMAX. Os valores em negrito apresentam os “component Loadings” estatisticamente significantes. As comunalidades associadas a cada uma das variáveis também estão mostradas.

Variável	Fator 1 (AOT)	Fator 2 (Solo)	Fator 3 (Solo / Queimadas)	Fator 4 (Biogênico)	Fator 5 (Vapor de água)	Comunalidade (%)
AOT 339 nm	0.95	0.13	0.16	0.08	-0.08	96
AOT 380 nm	0.96	0.15	0.18	0.10	-0.06	98
AOT 441 nm	0.94	0.19	0.23	0.09	-0.07	99
AOT 672 nm	0.94	0.20	0.24	0.10	0.04	99
AOT 873 nm	0.93	0.17	0.18	0.13	0.19	98
AOT 1022 nm	0.91	0.14	0.12	0.13	0.27	95
Vapor de Água	0.16	-0.29	-0.11	0.10	0.91	96
MPG	0.32	0.67	0.16	0.53	-0.03	86
Al	0.14	0.76	0.57	-0.09	-0.23	99
Si	0.16	0.73	0.62	-0.07	-0.20	99
P	0.22	-0.22	0.13	0.91	0.12	95
S	0.34	0.05	0.67	0.37	0.17	73
K	0.25	0.38	0.75	0.41	-0.13	96
Ca	0.25	0.27	0.90	0.04	-0.06	94
Ti	0.17	0.78	0.54	-0.08	-0.19	98
Mn	0.20	0.40	0.86	0.00	-0.08	94
Fe	0.18	0.81	0.49	-0.10	-0.16	97
Co	0.21	0.88	0.06	-0.08	-0.06	84
Zn	0.34	0.57	0.55	0.25	-0.21	85

Mesmo com as limitações inerentes à compatibilização das medidas de AOT e das concentrações de aerossóis, a análise conjunta destas bases de dados permitiu a inferência de importantes fenômenos:

A mistura entre a componente de queimadas na fração fina e a componente definida pelo AOT demonstra a influência das queimadas na atenuação da intensidade da luz que atinge o solo. A fração fina do particulado possui um papel significativo na absorção e no espalhamento de luz na atmosfera, fato que não se verificou para partículas com maior dimensão, depositadas no filtro grosso. A contribuição da ressuspensão do solo na composição do aerossol pouco afetou a atmosfera no que diz respeito às suas propriedades ópticas.

Uma análise futura, conjugando os resultados provenientes da rede de espectrômetros solares instalada na Amazônia com os resultados das estações de monitoramento do aerossol atmosférico na região por um período longo, possibilitará a elaboração de uma análise quantitativa dos efeitos ópticos das altas concentrações de particulado na atmosfera durante a estação de queimadas.

CAPÍTULO VIII

CONCLUSÕES

Neste trabalho apresentou-se um estudo abrangente das características do particulado atmosférico na Amazônia. Foram desenvolvidas distintas técnicas analíticas nucleares para a caracterização da composição elementar do particulado atmosférico. A aplicação destas técnicas proporcionou uma caracterização detalhada da matéria particulada presente na atmosfera da região Amazônica. Estudaram-se as emissões decorrentes de queima de biomassa na região Amazônica, caracterizando-se tanto a composição elementar destas emissões como as variações temporais das concentrações de aerossóis atmosféricos na Amazônia. Compararam-se também as emissões naturais de aerossóis pela floresta verificadas em duas regiões distintas da Amazônia: Alta Floresta e Serra do Navio. As emissões de mercúrio para a atmosfera devido à comercialização do ouro extraído nos garimpos existentes na região de Alta Floresta também foram estudadas. As principais conclusões deste trabalho podem ser esquematizadas segundo os seguintes tópicos:

Aumento das concentrações de aerossóis atmosféricos na Região Amazônica devido à ocorrência em larga escala de queimadas durante a estação seca:

Detectaram-se concentrações elevadas de aerossóis para vastas regiões da Amazônia durante a estação de queimadas, tanto na fração fina como na fração grossa do particulado atmosférico. Estas elevadas concentrações de aerossóis apresentaram-se distribuídas por praticamente toda a Amazônia brasileira, sendo caracterizadas por uma marcante sazonalidade, seguindo a variabilidade temporal das emissões de aerossóis devido às queimadas. As emissões de queimadas iniciam-se em julho e findam-se em fins de setembro. Na estação de queimadas as concentrações do particulado fino e do particulado grosso aumentam de fatores 11 e 5, respectivamente, na região de Alta Floresta. Verificou-se uma boa correlação entre as concentrações de massa de particulado, do número de partículas e de "black carbon" durante o período de ocorrência de queimadas na Amazônia.

Caracterização do particulado presente na atmosfera de Alta Floresta:

A fração fina do particulado presente na atmosfera de Alta Floresta apresentou duas componentes: uma relacionada com as emissões de queimadas e outra associada à ressuspensão de partículas de solo. As emissões biogênicas e de queimadas mostraram-se semelhantes em sua composição elementar, de forma que a emissão biogênica natural aparece encampada pela emissão de queimadas durante a estação seca. A fração grossa do particulado atmosférico presente em Alta Floresta possui três componentes: uma componente resultante da mistura de contribuições de solo e de queimadas, sendo determinada pelas condições meteorológicas. Outra componente aparece como uma contribuição puramente derivada das queimadas. Distingue-se uma terceira componente relacionada com as emissões biogênicas, marcada por contribuições relevantes de Ca e de P.

Na estação seca detectou-se, devido às queimadas, um enriquecimento de K e Rb na fração fina do particulado de Alta Floresta. Já o enriquecimento verificado para Au e Hg pode ser atribuído ao aumento das atividades garimpeiras na região durante a estiagem. Não se constatou uma presença significativa de fósforo no particulado emitido pela queima de biomassa. Durante a estação chuvosa, onde não é verificada uma contribuição expressiva das emissões devido às queimadas, as emissões biogênicas representam 72% em massa dos aerossóis em Alta Floresta. A emissão de fósforo para a atmosfera aparece relacionada com as atividades biogênicas naturais da floresta.

Observou-se uma correlação entre as medidas de AOT e as concentrações, na baixa troposfera, da fração fina dos aerossóis emitidos por queimadas. Esta correlação não foi verificada para a fração grossa do aerossol. Esse resultado aponta para influência significativa das altas concentrações de aerossóis verificadas ao nível do solo e provenientes da queima de biomassa, no comportamento médio do AOT verificado na Amazônia durante a estação de queimadas.

Caracterização do particulado presente na atmosfera de Serra do Navio:

A aplicação da análise de componentes principais sobre as concentrações medidas em Serra do Navio mostrou que o particulado fino é resultante de três fontes emissoras

principais: particulado de origem biogênica natural, particulado proveniente da ressuspensão do solo e particulado marinho. A fração grossa do particulado atmosférico presente em Serra do Navio é dominada por duas fontes: aerossol marinho e aerossol proveniente tanto do solo como da floresta. Não foi possível separar a emissão devido à ressuspensão do solo da emissão biogênica natural da floresta na fração grossa. Isto se deve aos efeitos das condições meteorológicas sobre a concentração na atmosfera do particulado grosso emitido por estes dois fatores. Foi constatada uma emissão local de Mn em Serra do Navio, tanto na fração fina como na fração grossa. Essa emissão está associada à atividade local de mineração.

A análise da fração fina do aerossol de Serra do Navio revelou uma forte sazonalidade nas emissões biogênicas, sendo estas mais intensas durante os últimos meses do ano. Cerca de 75% da massa do particulado fino está associada às emissões biogênicas naturais, fonte importante de SO_4^{2-} e partículas de carbono orgânico, atuantes como núcleos de condensação de nuvens. As emissões biogênicas são também responsáveis pela emissão de grandes quantidades de partículas com alevada seção de choque de absorção de luz na região do visível, associadas com as medidas de "black carbon", mas cuja origem não pôde ser correlacionada com os processos de queima de biomassa.

A análise da fração grossa do aerossol atmosférico presente na Serra do Navio demonstrou que a massa do particulado grosso é dominada pela componente marinha, correspondendo à 51% da massa total de aerossóis. Este fato aponta a forte influência marinha na composição da atmosfera da região leste da Amazônia. A segunda componente, que mescla as emissões da floresta e do solo na fração grossa, é responsável por 44% da massa de aerossóis presentes na região. A componente marinha observada na Serra do Navio é enriquecida em Al e Si, indicando um transporte a longa distância destes elementos, provavelmente originários do continente africano e transportados através do Oceano Atlântico. A massa de Al, Si, Fe e Mn, associada à componente marinha, representa 1,5% do particulado grosso presente na atmosfera de Serra do Navio. A concentração de fósforo no particulado de Serra do Navio foi associada à componente marinha, indicando a possibilidade de uma importação de nutrientes pela floresta Amazônica.

Verificou-se uma forte semelhança entre os perfis elementares das emissões biogênicas de Alta Floresta e de Serra do Navio, embora estas localidades distem de cerca de 1.500 km e representem condições atmosféricas diferentes.

Caracterização das emissões atmosféricas das casas de queima de ouro de Alta Floresta:

A determinação das concentrações de mercúrio em Alta Floresta mostrou a presença de concentrações extremamente elevadas de Hg no interior das casas de queima de ouro na região. A queima do amálgama é responsável por 30% da massa de particulado grosso no interior das casas. Uma fração substancial do Hg está associada ao particulado fino, facilitando seu transporte juntamente com aerossóis de queimadas. Aproximadamente metade do Hg associado ao particulado é não volátil, estando fortemente ligado às partículas. Entretanto, o Hg associado ao particulado atmosférico representa somente uma pequena parcela do Hg emitido, sendo que aproximadamente 97% do Hg lançado na atmosfera foi associado a fase gasosa.

Implantação e utilização de técnicas analíticas nucleares complementares, aplicadas ao estudo de aerossóis atmosféricos:

Utilizando-se o método PIGE, conjugado ao método PIXE, e um feixe de prótons de 2,4 MeV, foi possível quantificar a concentração de Na no particulado sem interferir com as quantificações elementares provenientes da aplicação do método PIXE. O uso de uma modulação controlada da energia do feixe de prótons permite quantificar também as concentrações de Al e de Mg presentes no particulado atmosférico. A aplicação da análise por PMP se mostrou útil no estudo de casos específicos, não se aplicando para análises de rotina. A análise por PMP aplica-se ao estudo de partículas presentes na fração grossa do aerossol, sendo de pouca utilidade no estudo da fração fina do material particulado, uma vez que a resolução espacial obtida com o PMP de Lund demonstrou-se inficiente no estudo desta fração do aerossol.

Observou-se uma boa compatibilidade entre os resultados provenientes das análises químicas e das análises utilizando-se técnicas nucleares, realizadas em diferentes amostras coletadas. As outras técnicas analíticas empregadas neste trabalho (PIXE, análise gravimétrica, reflectância, cromatografia iônica e absorção atômica) demonstraram ser de grande eficiência na caracterização do aerossol. O uso simultâneo de diferentes técnicas analíticas mostrou-se fundamental para a caracterização das emissões de aerossóis atmosféricos na região Amazônica.

O estudo das emissões de aerossóis presentes na atmosfera Amazônica, bem como a sua caracterização, insere-se em um contexto amplo, representado pelo esforço da comunidade científica em sua busca de uma melhor compreensão do complexo ecossistema Amazônico. Este ecossistema não deve ser visto isoladamente, pois a natureza é resultante de incontáveis relações entre o solo, a biota, a atmosfera e o clima da região. O correto entendimento destes processos passa, também, pelo dimensionamento da dinâmica das várias reações envolvidas, pois este ecossistema apresenta um elevado potencial de realimentação interna.

As rápidas mudanças nas taxas de ocupação e do uso do solo Amazônico conduzem os estudos sobre a Amazônia para um contexto sócio, ampliando ainda mais o leque de variáveis pertinentes à questão Amazônica. A atmosfera Amazônica, por sua vez, é um sistema intrincado, para o qual contribuem, além das concentrações de aerossóis estudadas neste trabalho, grandes emissões de gases e os mecanismos de transporte e de deposição do particulado atmosférico. Todos estes fatores estão associados às propriedades meteorológicas da região. Não obstante as suas limitações, a divisão esquemática deste ecossistema viabiliza o seu estudo, dimensionando alguns dos seus parâmetros relevantes. Dentro deste contexto, altamente interdisciplinar, este trabalho contribuiu para o estabelecimento de uma visão abrangente do ponto de vista da caracterização das fontes de aerossóis na Amazônia, e contribuindo na busca das relações entre os aerossóis e as outras variáveis atmosféricas e as suas interações com a floresta.

REFERÊNCIAS

- Ackerman, T. P. e Toon O. B.**, 1981, "Absorption of visible radiation in the atmosphere containing mixtures of absorbing and nonabsorbing particles", *Applied Optics*, 20, 3661-3668.
- Allen, A. G. e Miguel, A. H.**, 1995, "Biomass burning in the Amazon: Characterization of the ionic component of aerosols generated from flaming and smoldering rainforest and savannah", *Env. Sci. Technol.*, 29, 486-493.
- Andrade, M. F.**, 1993, "Identificação de fontes de matéria particulada do aerossol atmosférico de São Paulo", Tese de doutorado, Instituto de Física, Universidade de São Paulo.
- Andreae, M. O. e Andreae, T. W.**, 1988, "The cycle of biogenic sulfur compounds over the Amazon Basin 1. Dry season", *J. Geophys. Res.*, 92, 1616-1624.
- Andreae, M. O.**, 1991, "Biomass Burning: Its history, use, and distribution and its impact on the environmental quality and global climate", in: *Global Biomass Burning, Atmospheric, Climate, and Biospheric Implications*, ed. J.S. Levine, The MIT Press., Cambridge, Massachusetts.
- Andreae, M. O., Berresheim, H., Bingemer, H., Jacob, D. J., Lewis, B. L., Li, S. M. e Talbot, R. W.**, 1990, "The atmospheric sulfur cycle over the Amazon Basin, 2, Wet season", *J. Geophys. Res.*, 95, 16813-16824.
- Andreae, M. O., Fishman, J., Garstang, M., Goldammer, J. G., Justice, C. O., Levine, J. S., Scholes, R. J., Stocks, B. J., Thompson, A. M., Van Wilgen, B. and the STARE/TRACE-A/SAFARI-92 Science Team**, 1993, "Biomass burning in the global environment: First results from the IGAC/BIBEX field campaign STARE/TRACE-A/SAFARI-92", *Global Atmospheric-Biosphere Chemistry: The first IGAC Scientific Conference*, Plenum Press., New York.
- Andren, A. W. e Nriago, J.O**, 1979, "The global cycling of mercury". In: *The Biogeochemistry of Mercury in the Environment*, ed. J. O. Nriago, Elsevier/ North Holland Biomedical Press., Amsterdam, 1-21.
- Artaxo, P., Orsini, C.Q., Tabacniks, M.H., Boueres, L.C. e Leslie, A.**, 1982, "Características dos aerossóis atmosféricos naturais e de queimadas na Bacia Amazônica", *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 54, 299-314.
- Artaxo, P.**, 1985, "Modelos receptores aplicados à determinação da estrutura de fontes de aerossóis remotos", tese de doutorado, Instituto de Física, Universidade de São Paulo.
- Artaxo, P. e Orsini, C.**, 1986, "The emission of aerosol by plants revealed by three receptor models", in: *Aerosols: Formation and Reactivity*, ed. G. Israel, 148-151, Pergamon, New York.
- Artaxo, P. e Orsini, C.**, 1987, "PIXE and receptor models applied to remote aerosol source apportionment in Brazil", *Nucl. Inst. Meth.*, B22, 259-263.
- Artaxo, P., Storms, H., Bruynseels, F., Van Grieken, R. e Maenhaut, W.**, 1988, "Composition and sources of aerosols from the Amazon Basin", *J. Geophys. Res.*, 93, 1605-1615.
- Artaxo, P. e Maenhaut, W.**, 1990, "Trace element concentration and size distribution of biogenic aerosols from the Amazon Basin during the wet season", *Nucl. Inst. and Meth.* B49, 366-371.

- Artaxo, P., Maenhaut, W., Storms, H. e Van Grieken, R., 1990**, "Aerosol characteristics and sources for the Amazon Basin during the wet season, *J. Geophys. Res.*, 95, 1671-16985.
- Artaxo, P., Rabello, M. C., Watt, F., Grime, G., Swietlicki, E., Knox, J. e Hansson, H-C., 1992**, "A new technique to measure trace elements in individual aerosol particles through scanning proton microprobe", *J. Aerosol Sci.*, 23, S373-S376.
- Artaxo, P., Carvalho, S., Yamasoe, M. A., Kocinas, S., Martins, J. V. e Gerab, F., 1992b**, "Emissões de material particulado e gases em queimadas na floresta Amazônica e no cerrado Brasileiro", Relatório do projeto Consequências das Emissões da Queima de Combustíveis Fósseis, Queimadas e Deflorestamento no Brasil para o Efeito Estufa, segunda parte. Projeto realizado pela COPPE/UFRJ, USP e INPE, com subsídio do IBAMA.
- Artaxo, P., Yamasoe, M., Martins, J. V., Kocinas, S. e Carvalho, S., 1993a**, "Case study of atmospheric measurements in Brazil: Aerosol emissions in the Amazon Basin Biomass Burning", in: *Fire in the environment: The ecological, atmospheric and climatic importance of vegetation fires*", ed. P. J. Crutzen e J. G. Goldammer, John Wiley & Sons, New York, 139-158.
- Artaxo, P., Gerab, F. e Rabello, M. L. C., 1993b**, "Elemental composition of aerosol particles from two atmospheric monitoring stations in the Amazon Basin", *Nucl. Inst. Meth. B75*, 277-281.
- Artaxo P., Rabello, M. C., Watt, F., Grime, G., Swietlicki, E., 1993c**, "Nuclear microprobe analysis and source apportionment of individual atmospheric aerosol particles", *Nucl. Inst. Meth.*, B75, 521-525.
- Artaxo, P., Gerab, F., Yamasoe, M. A. e Martins, J. V., 1994**, "Fine mode aerosol composition at three long-term atmospheric monitoring sites in the Amazon Basin", *J. Geophys. Res.*, 99D, 22857-22868.
- Artaxo, P., Castro, W. E. J., de Freitas, M. e Longo K. M., 1994a**, "Receptor modeling of atmospheric aerosols in the urban area of São Paulo", Progress report, IAEA Research Contract E4-BRA-7254/RB.
- Artaxo, P., 1994b**, "Utilização do algoritmo de "Caso Zero" no cálculo da APCA", comunicação pessoal.
- Artaxo, P. e Hansson, H-C., 1995**, "Size distribution of biogenic aerosol particles from the Amazon Basin", *Atmospheric Environment*, 29, 393-402.
- Artaxo, P., Parry, D., Gillet, R., Selleck, P. e Ayers, G., 1995b**, "Black carbon, elemental and ionic composition of atmospheric aerosols in Northern Australia", Proceedings da WMO-IGAC Conference on the measurement and assessment of atmospheric composition change, Beijing, China, 9-14 de outubro de 1995, 186-189.
- Asking, L., Swietlick, E., Garg, M. L., 1987**, "PIGE analysis for sodium in thin aerosol samples", *Nucl. Inst. Meth.*, B22, 368-371.
- Ashbaugh, L. L., 1980**, "Quality assurance in the western fine particle network", Publicação interna do Air Qualit Grup - Crocker Nuclear Lab., Universidade da California, Davis, USA.
- Beauford, W., Barber, J. e Barrinder, A. R., 1975**, "Heavy metal release from plants into the atmosphere", *Nature*, 256, 35.
- Beauford, W., Barber, J. e Barrinder, A. R., 1977**, "Release of particles containing metals from vegetation into the atmosphere", *Science*, 194, 571-573.

- Bergametti, G., Gomes, L., Coude-Gaussen, G., Rognon, P. e Le Costumer, M. N., 1989,** "African dust observed over Canary Islands: Source-regions identification and transport pattern for some summer situations", *J. Geophys. Res.*, 94, 14855-14864.
- Bergametti, G., 1992,** "Atmospheric cycle of desert dust", in: *Encycl. Earth System Science*, Vol. 1, ed. W. A. Niernberg, Academic Press., London, 171-182.
- Bingemer, H. G., Andreae, M. O., Andreae, T. W., Artaxo, P., Helas, G., Jacob, D. J., Mihalopoulos, N. e Nguyen, B. C., 1992,** "Sulfur gases and aerosols in and above the Equatorial African rain forest", *J. Geophys. Res.*, 97, 6207-6217.
- Boas R. C. V., 1995,** "Mineral extraction in the Amazon and the environment, the mercury problem", in: *Chemistry of the Amazon, biodiversity, natural products and environmental issues*, 295-303, ed. P. R. Seidl, O. R. Gottlieb e M. A. C. Kaplan, American Chemical Society, Washington, DC.
- Boni, C., Caruso, E., Cereda, E., Braga Marcazzan, G. M. e Redaelli, P., 1988a,** "Simultaneous PIXE and PIGE analysis of aerosols samples collected in urban areas", *J. Aerosol Sci.*, 19(7), 1263-1266.
- Boni, C., Cereda, E., Braga Marcazzan, G. M. e De Tomasi, V., 1988b,** "Prompt gamma emission excitation functions for PIGE analysis of Li, B, F, Mg, Al, Si, and P in thin samples", *Nucl. Inst. Meth.*, B35, 80-86.
- Boni, C., Caruso, E., Cereda, E., Braga Marcazzan, G. M. e Redaelli, P., 1989,** "A PIXE-PIGE system for the quantitative elemental analysis of thin samples", *Nucl. Inst. Meth.*, B40/41, 620-623.
- Boni, C., Caride, A., Cereda, E. e Braga Marcazzan, G. M., 1990,** "A PIXE-PIGE setup for analysis of thin samples", *Nucl. Inst. Meth.*, B47, 133-142.
- Brain, C. K. e Sillen, A., 1988,** "Evidence from the Swartkrans Cave for the earliest use of fire", *Nature*, 336, 464-466.
- Brown, K. A., e Bell, J. N. B., 1986,** "Environmental Chemistry of the elements", Academic Press., San Diego, California, USA.
- Cachier, H., Buat-Menard, P., Funtugne, M. e Chesselet, R., 1985,** "Source terms and source strengths of the carbonaceous aerosols in the tropics", *J. Atmosph. Chem.*, 3, 469-489.
- Cachier, H. e Ducret, J., 1991,** "Influence of biomass burning on Equatorial African rains", *Nature*, 352, 228-230.
- Cachier, H., 1993,** "Combustion carbonaceous aerosols in the atmosphere: Implication for ice core studies", NATO Workshop on ice core studies of biogeochemical cycles, Annecy, França.
- Cahill, T. A., Eldred, R. A., Barone, J., Ashbaugh, L., 1979,** "Ambient aerosol sampling with stacked filter units". Report Federal Highway Administration FHW-RD-78-178, 78 pp, Air Quality Group, University of California, Davis, USA.
- Câmara, V. M., Couto, S., 1993,** "Mercúrio em áreas de garimpo de ouro", Série vigilância 12, página 15, Metepec, México.
- Child, D., 1970,** "The essentials of factor analysis", Hold, Rinehart & Winston Ltd., London.
- Cleary, D., 1990,** "Anatomy of the Amazon gold rush", The Macmillan Press, LTD.

- Coutinho, L. M.**, 1990, "Fire in the ecology of the Brazilian Cerrado", in: Fire in the tropical biota-ecosystem, processes and global challenges, ed. J.G. Goldammer, Springer-Verlag, 82-105.
- Cros, B., Delmas, R., Nganga, D., Clairac, B. e Fontan, J.**, 1988, "Seasonal trends of ozone in the equatorial Africa: Experimental evidence of photochemical formation", *J. Geophys. Res.*, 93D, 8355-8366.
- Crozat, G., Domergue, J. L., Baubet, J. e Bogui, V.**, 1978, "Influence des feux de brousse sur la composition chimique des aérosols atmosphériques en Afrique de l'ouest", *Atmosph. Environment*, 12, 1917-1920.
- Crozat, G.**, 1979, "Sur l'émission d'un aérosol riche en potassium par la forêt tropicale", *Tellus*, 31, 52-57.
- Crutzen, P. J. e Andreae, M. O.**, 1990, "Biomass burning in the tropics: Impact on atmospheric chemistry and biogeochemical cycles", *Science*, 250, 1669-1678.
- Crutzen, P. J. e Carmichael, G. R.**, 1993, "Modeling the influence of fire on atmospheric chemistry", in: Fire in the environment - The ecological, atmospheric and climatic importance of vegetation fires, ed. P. J. Crutzen, e J. G. Goldammer, Chichester, John Wiley & Sons, 89-105.
- Cunha, R. P.**, 1989, "Deforestation estimates through remote sensing: the state of art in Legal Amazônia", Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, São Paulo, Brasil.
- Detwiler, R. P. e Hall, C. A. S.**, 1988, "Tropical forests and global carbon cycles", *Science*, 239, 42-47.
- Dingle, A. M.**, 1966, "Polen as condensation nuclei", *J. Rech. Atmosph.*, 2, 231-237.
- Ducret, J. e Cachier, H.**, 1992, "Particulated carbon content in rain at various temperature and tropical locations", *J. Atmosph. Chem.*, 15, 55-67.
- Echalar, F. A. M.**, 1991, "Estudo da estrutura de fontes de aerossóis em Cubatão com o uso do PIXE e modelos receptores", dissertação de mestrado, Instituto de Física, Universidade de São Paulo.
- Ejnisman, R., Pascholati, R. P.**, 1990, "Um estudo detalhado da radiação de fundo natural", publicação IFUSP/P880, novembro.
- Ejnisman, R., Pascholati, R. P.**, 1994, "Gamma-ray background survey", *Revista de Física Aplicada e Instrumentação*, Vol. 9, nº 4, 139-146.
- EPA**, 1983, "Methods for chemical analysis of water and wastes". Cincinnati, Ohio: EPA-60/4-79-010.
- Estado do Amapá**, 1989, "Anuário estatístico do Amapá, 1989", Secretaria de Planejamento e Coordenação.
- Fall, R., Albrinton, D. L., Fehsenfeld, F. C., Kuster, W. C. e Goldan, P. D.**, 1988, "Laboratory studies of some environmental variables controlling sulfur emissions from plants", *J. Atmosph. Chem.*, 6, 341-362.
- Farid, L. H., Machado, J. E. B., Silva, A., O.**, 1991, "Controle de emissão e recuperação de Hg em rejeitos de garimpos", *Série Tecnologia Ambiental*, 1, 113p CNPq/CETEM, Rio de Janeiro.

- Farid, L. H.**, 1992, "Diagnóstico preliminar dos impactos ambientais gerados por garimpos de ouro em Alta Floresta/MG: um estudo de caso", CETEM/CNPq, série Tecnologia Ambiental, volume 2, Rio de Janeiro.
- Fearnside, P. M.**, 1990, "The rate and extent of deforestation in Brazilian Amazonia", *Environmental Conservation*, 17 (3), 213-216.
- Fearnside, P. M.**, 1993, "Deforestation in Brazilian Amazon: The effect of population and land tenure", *AMBIO*, 22, 537-545.
- Fearnside P. M.**, 1995, "Quem desmata a Amazônia, os pobres ou os ricos?", *Ciência Hoje*, 113, v.19, 26-33.
- Ferreira, R. C. H. e Appel, L. E.**, 1991, "Fontes e usos de mercúrio no Brasil", Estudos e documentos 13, CETEM/CNPq, Rio de Janeiro.
- Ferry, J. S. e Ward, H. S.**, 1959, "Fundamental of plant physiology", Macmillan, New York.
- Finlayson-Pitts, B. e Pitts, J. N.**, 1986, "Atmospheric Chemistry: Fundamentals and experimental techniques", John Wiley, New York.
- Fish, B. R.**, 1972 "Electrical generation of natural aerosols from vegetation", *Science*, 175, 1239-1240.
- Fishman, J., Fakhuzzaman, K., Cros, B. e Nganga, D.**, 1991, "Identification of widespread pollution in the southern hemisphere deduced from satellite analyses, *Science*, 252, 1693-1696.
- Fitzgerald, W. F.**, 1986, "Cycling of mercury between the atmosphere and oceans" in: *The role of air-sea exchange in geochemical cycling*, ed. P. Buat-Menard, D. Reidel Publishing Company, 363-408.
- Forslind, B., Kunst, L., Malmqvist, K. G., Carlsson, L. E. e Roomans, G. M.**, 1985, "Quantitative and correlative proton and electron microprobe analysis of biological specimens", *Histochemistry*, 82, 425-427.
- Friedlander, S. K.**, 1973, "Chemical elemental balances and identification of air pollution sources", *Env. Sci. Techn.*, 7, 235-240.
- Garstang, P., Tyson, P. D., Swap, R., Edwards, M., Kallberg, P. e Lindesay, J. A.**, 1995, "Horizontal and vertical transports of aerosols over southern Africa", em impressão em *J. Geophys. Res.*.
- Gaudchet, A., Echalar, F., Chatenet, B., Quisefit, J. P., Malingre, G., Cachier, H., Menard, P. B., Artaxo, P. e Maenhaut, W.**, 1994, "Trace elements in tropical African savanna biomass burning aerosols", em impressão em *J. Atmosph. Chem.: FOS/DECAFE (Special Issue)*.
- GESAMP**, 1986, "(IMO/FAO/UNESCO/WMO/WHO/IAEA/UN/UNEP Joint group of experts on the scientific aspects of marine pollution, review of potentially harmful substances: arsenic, mercury and selenium)", *Rep. Stud. GESAMP*.
- Goldammer, J. G. e Crutzen, P. J.**, 1993, "Fire in the environment: Scientifique rationale and summary of results of the Dahlem Workshop", in: *Fire in the environment - The ecological, atmospheric and climatic importance of vegetation fires*, ed. P. J. Crutzen, J. G. Goldammer, Chichester, John Wiley & Sons, 1-14.
- Gouffon, P.**, 1992, "Programa IDEFIX V03.E-PC/DOS", desenvolvido em 1983 no Laboratório do Acelerador Linear do Instituto de Física da Universidade de São Paulo e adaptado para computadores IBM-PC compatíveis em 1992.

- Graedel, T. E. e Crutzen, P. J.**, 1993, "Atmospheric Change, an Earth System Perspective", W.H. Freeman and Company, New York.
- Greco, S., Swap, R., Garstang, M., Ulanski, S., Shipman, M., Harriss, R., Talbot, R., Andreae, M. O. e Artaxo, P.**, 1990, "Rainfall and surface kinematic conditions over Central Amazonia during ABLE-2B", *J. Geophys. Res.*, 95D, 17001-17014.
- Hacon, S.**, 1991, "Mercury contamination in Brazil", A technical report, FINEP.
- Hacon, S., Artaxo, P., Gerab, F., Yamasoe, M. A., Campos, R. C., Conti L. F. e Lacerda, L. D.**, 1995, "Atmospheric mercury and trace elements in the region of Alta Floresta in the Amazon Basin", *Water, Air and Soil Pollution*, 80, 273-283.
- Hacon, S.**, 1996, "Tese de doutorado a ser apresentada à Universidade Federal Fluminense em 1996".
- Hales, J. M.**, 1995, "Acid Precipitation", in: *Composition, chemistry, and climate of the atmosphere*, ed. H. B. Singh, Van Nostrand Reinhold, 443-477.
- Hallet, J., Hudson, J. G. e Rogers, C. F.**, 1989, "Characterization of combustion aerosols for haze and cloud formation", *Aerosol Sci. and Tech.*, 10, 70-83.
- Harrison, R. M., Moura, S. J., Rapsomanikis, S. e Johuston, W. R.**, 1991, "Introductory chemistry for the environmental sciences", Cambridge University Press, Cambridge.
- Harman, H.**, 1976, "Modern factor analysis", University of Chicago Press, Chicago, USA.
- Hastenrath, S.**, 1991, "Climate Dynamics of the Tropics", Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 488 pp.
- Heidam, N. Z.**, 1982, "Atmospheric aerosol factor models, mass and missing data", *Atmosph. Env.*, 16, 1923-1931.
- Henry, R. C. e Hidy, G. M.**, 1979, "Multivariate analysis of particulate sulfate and other air quality variables by principal components - I", *Atmosph. Env.*, 13, 1581-1596.
- Henry, R. C., Lewis, C. W., Hopke, P. K. e Willianson, H. J.**, 1984, "Review of receptor model fundamentals", *Atmosph. Env.*, 18, 1507-1515.
- Henry, R. C.**, 1987, "Current factor analysis models are ill-posed", *Atm. Env.*, 21, 1815-1820.
- Hinds, W. C.**, 1982, "Aerosol technology - properties, behaviour and measurement of airborne particles", John Wiley & Sons, New York.
- Hoell, J.**, 1995, "The US NASA/TRACE-A experiment in South America and Africa in 1992", aceite para publicação em *J. Geophys. Res.*.
- Holben, B. N., Kaufman, Y. J., Setzer, A. W., Tauré, D. D. e Ward, D. E.**, 1991, "Optical properties of aerosol - Emissions from biomass burning in the tropics - BASE-A", in: *Global Biomass Burning, atmospheric, Climate, and Biospheric Implications*, ed. J.S. Levine, The MIT Press, Cambridge, Massachusetts.
- Holben, B. N., Setzer, A. W., Eck, T. F., Pereira, E. B. e Slusker, I.**, 1995, "Temporal and spatial variability of aerosol loading and properties during the Amazon basin dry season", submetido para publicação em *J. Geophys. Res.*.
- Hopke, P. K., Gladney, E. S., Gordon, G. E., Zoller, W. L. e Jones, A. G.**, 1976, "The use of multivariate analysis to identify sources of selected elements in the Boston urban area", *Atm. Env.*, 10, 1015-1025.

- Hopke, P. K.**, 1991, "Receptor modeling for air quality management", Elsevier Science Publishers, Amsterdam, Holanda.
- Horvath, H.**, 1993, "Atmospheric light absorption - A review", *Atmosph. Env.*, 27A, n.3, 293-317.
- Houghton, R. A., Doone, R. D., Fruci, J. R., Hobbie, J. E., Melillo, J. M., Palm, C. A., Peterson, B. J., Shaver, G. R., Woodwell, G. M., Moore, B., Skole, D. L. e Myers, N.**, 1987, "The flux of carbon from terrestrial ecosystems to the atmosphere in 1980 due to changes in land use: Geographic distribution of the global flux", *Tellus*, 39B, 122-139.
- Houghton, R. A.**, 1991, "Tropical deforestation and atmospheric carbon dioxide", *Climate Change*, 19, 99-118.
- Hult, M.**, 1992, "Rutherford Backscattering and Recoil Spectrometry: Related techniques to investigate matter using MeV ions and a nuclear microprobe", Thesis for degree of Licentiate of Engineering, Dep. of Nuclear Physics, Lund Institute of Technology, Lund, Sweden.
- Injuk, J., Breitenbach, L. Van Grieken, R. e Wätjen, U.**, 1994, "Performance of a Nuclear Microprobe to study giant marine aerosol particles", *Mikrochim. Acta*, 114/115, 313-321.
- INPE, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais**, "Deforestation in Brazilian Amazonia", 1992, Folheto. São José dos Campos, São Paulo, Brasil.
- Jaenicke, R. e Mathias-Master, S.**, 1992, "Natural source of atmospheric aerosol particles", In: *Precipitation Scavenging and Atmosphere-Surface Exchange*, ed. S. E. Schwartz e W. G. N. Slinn, 1617-1639. Hemisphere, Washington DC.
- Jaffe, D. A.**, 1992, "The nitrogen cycle", in: *Global Biogeochemical Cycles*, ed. S. S. Butcher, R. J. Charlson, G. H. Orians e G. V. Wolfe, Academic Press, London.
- Johansson, G. I.**, 1982, "Modifications of HEX program for fast automatic resolution of PIXE-spectra", *X-Ray Spectroscopy*, 11, 194.
- Johansson, S. A. E. e Campbell, J. L.**, 1988, "PIXE: A novel technique for elemental analysis", John Wiley and Sons, Chichester.
- John, W., Hering, S., Reischl, G. e Sasaki, G.**, 1983, "Characterization of Nuclepore filters with large pore size - II. Filtration properties", *Atmosph. Env.*, 17, 373-382.
- Kallberg, P.**, 1984, "Air parcel trajectories from analysed or forecast windfields", Swedish Meteorological and Hydrological Institute Research and Development Notes n° 37.
- Kauffman, J. B., Cummings, D. L., e Ward, D. E.**, 1994, "Relationships of fire, biomass and nutrient dynamics along a vegetation gradient in the brasilian cerrado", *J. Ecology*, 82, 519-531.
- Kaufman, Y. J., Setzer, A. W., Justice, C., Tucker, C. J., Pereira, M. C., Fung, I.**, 1990, "Remote sensing of biomass burning in the tropics", in: *Fire in the Tropical Biota*, ed. J. G. Goldammer, Springer-Verlag, Berlim, 371-399.
- Kaufman, Y. J., Setzer, A., Ward, D., Tanré, D., Holben, B. N., Menzel, P., Pereira, M. C. e Rasmussen, R.**, 1992, "Biomass burning airborne and space borne experiment in the Amazon (BASE-A)", *J. Geophys. Res.*, 97, 14581-14599.
- Kirchhoff, V. W. J. H.**, 1991, "Biomass burning in the Brazilian Amazon Region: Measurements of CO and O₃", in: *Global biomass burning: Atmospheric, climatic and biospheric implications*, ed. J.S. Levine, MIT Press, Cambridge, Massachusetts, USA.

- Kirchhoff, V. W. J. H.**, 1992, comunicação pessoal.
- Kirchhoff, V. W. J. H., Browell, E. V. e Fishman, J.**, 1992, "Ozônio 'bom' versus ozônio 'ruim'", *Ciência Hoje*, 85, 58-62.
- Laborão, J.**, 1989, "Importação, comercialização e controle de mercúrio no país", Seminário Nacional Riscos e Conseqüências do Uso de Mercúrio, 12-15 de setembro, Brasília, DF.
- Lacerda, L. D., Salomons, W.**, 1991, "Mercury in Amazonia: A chemical time bomb?", Eds., Dutch Ministry of Housing, Physical Planning and Environment. Holanda, 46pp.
- Lacerda, D. A.**, 1995, "Amazon mercury emissions", *Nature*, 374, 20-21.
- Lashof, D. A. e Tirpak, D.**, 1989, "Policy options for stabilising global climate", Draft Report to Congress, Washington D.C., U.S. Environmental Protection Agency.
- Lashof, D. A. e Ahuja, D. R.**, 1990, "Relative contributions of greenhouse gas emissions to global warming", *Nature*, 344, 429-531.
- Lashof, D. A.**, 1991, "The contribution of biomass burning to global warming: An integrated assessment", in: *Global biomass burning: Atmospheric, climatic and biospheric implications*, ed. J.S.Levine, MIT Press, Cambridge, Massachusetts, USA.
- Lawson, D. R. e Winchester, J. W.**, 1979, "Atmospheric sulfur aerosol concentrations and characteristics from the South American continent", *Science*, 205, 1267-1269.
- Lenoble, J.**, 1991, "The particulate matter from biomass burning: A tutorial and critical review of its radiative impact", in: *Global biomass burning: Atmospheric, climatic and biospheric implications*, ed. J.S.Levine, MIT Press, Cambridge, Massachusetts, USA.
- Leslie, A. C. D.**, 1981, "Aerosol emissions from forest and grassland burnings in southern Amazon Basin and Central Brazil", *Nucl. Inst. Meth.*, 181, 345-351.
- Levine, J. S.**, 1990, "Burning trees and bridges", *Nature*, 346, 511-512.
- Levine, J. S.**, 1990a, "Global biomass burning: Atmospheric, climatic and biospheric implications", *EOS*, vol. 71, n° 37, 1075-1077.
- Levine, J. S.**, 1991, "Introduction: Global biomass burning: Atmospheric, climatic and biospheric implications", in: *Global biomass burning: Atmospheric, climatic and biospheric implications*, ed. J.S.Levine, MIT Press, Cambridge, Massachusetts, USA.
- Lindqvist, O., Rodhe, H.**, 1985, "Atmospheric Mercury, A review", *Tellus*, 37B, 136.
- Lindqvist, O.**, 1991, "Mercury in the Swedish environment", Kluwer Acad. Publishers, 261.
- Lindqvist, O., Jernelov, A., Johansson, K. e Rodhe, H.**, 1994, "Mercury in the Swedish Environment", Global and local sources. Solna, Sweden, National Swedish Protection Board.
- Litherland, A. Z., Paul, E. B., Batholomew, A. e Gove, H. E.**, 1956, "Gamma rays from the proton bombardment of Mg^{24} ", *Phys. Rev.*, 102.
- Liu, B. Y. H. e Lee, K. W.**, 1976, "Efficiency of membrane and Nuclepore filters for submicron aerosols", *Env. Sci. and Techn.*, 10, 345-350.
- Lobert, J. M., Scharffe, D. H., Hao, W. M. e Crutzen, P. J.**, 1990, "Importance of biomass burning in the atmospheric budgets of nitrogen-containing gases", *Nature*, 346, 552-554.
- Lobert J.M., Scharffe D.H., Hao W.M., Kuhlbusch T.A., Seuwen R., Warneck P. e Crutzen P.J.**, 1991, "Experimental evaluation of biomass burning emissions: nitrogen and carbon

containing compounds”, in: *Global biomass burning: Atmospheric, climatic and biospheric implications*, ed. J.S. Levine, MIT Press, Cambridge, Massachusetts, USA.

Lobert, J. M. e Warnatz, J., 1993, “Emissions from the combustion process in vegetation”, in: *Fire in the environment - The ecological, atmospheric and climatic importance of vegetation fires*, ed. P.J. Crutzen, J.G. Goldammer, Chichester, John Wiley & Sons, 15-37.

Loureiro, A. L., Ribeiro, A. R. e Artaxo, P., 1994a, “Assessment of accuracy in aerosol sampling and elemental analysis”, 4th International Aerosol Conference, Los Angeles, California.

Loureiro, A. L., Ribeiro, A. C., Artaxo, P., Yamasoe, M. A., 1994b, “Calibration of a reflectometer system to measure black carbon and field intercomparison in the Amazon Basin”, 5th International Conference on Carbonaceous Particles in the Atmosphere, Berkeley, California, USA.

Lovelock, J. E., 1974, “CS₂ and natural sulphur cycle”, *Nature* 248, 625-626.

Lövestan, N. E. G., Pallon, J., Tapper, U. A. S., Themner, K., Hyltén, G., Forslind, B. e Malmqvist, K. G., 1988, “Proton microprobe analysis of human skin”, *J. Trace and Microprobe Techniques*, 6(1), 47-71.

Lövestan, N. E. G., 1989, “Development of the Lund proton microprobe scanning and acquisition system”, *Nucl. Inst. Meth.*, B36, 455-470.

Lowenthal, D. H. e Rahn, K. A., 1987, “Application of the factor-analysis receptor model to simulate urban and regional scale data sets”, *Atm. Env.*, 21, 2005-2013.

Maki, L. R. e Willoughby, K. J., 1978, “Bacteria as a source of freezing nuclei”, *J. Applied Meteorology*, 17, 1049-1053.

Malm, O., Pfeiffer, W. C., Souza, C. M. M. e Reuther, R., 1990, “Mercury pollution due to gold mining in the Madeira River Basin, Brazil”, *AMBIO*, 19, 11-15.

Malmqvist, K. G., Asking, L., Hansson, H. C., Hellborg, R., Hyltén, G., Johansson, E. M., Johansson, S. A. E., Kristiansson, P., Larsson, P., Lövestan, N. E. G., Martinsson, B. G., Pallon, J., Svantesson, B., Swietlicki, E. e Tapper, U. A. S., 1989, “Pixe and proton microprobe advances at the Lund Institute of Technology”, *Nucl. Inst. Meth.*, B40/41, 685-689.

Malmqvist, K. G., Hyltén, G., Hult, M., Hakansson, K., Knox, J. M., Larsson, N. P. O., Nilsson, C., Pallon, J., Schofield, R., Swietlicki, E., Tapper, U. A. S., Changyi, Y., 1993, “Dedicated accelerator and microprobe line”, *Nucl. Inst. Meth.* B77, 3-7.

Manly, B. F. J., 1986, “Multivariate Statistical Methods - A Primer”, Chapman and Hall, New York.

Mantovani, A. C. M. e Setzer, A. W., 1995, “Deforestation detection in the Amazon with an AVHRR-Based system”, Submetido para publicação em *Intern. J. Remote Sensing*.

Martini, P. R., 1993, “Panamazonia project to monitor tropical forest in South America”, in: *VI Latin American Remote Sensing Symposium Proceedings*. Cartagena, Colombia, Oct 3-8.

Martins, E., Inamura, K., Themner, K., Malmqvist, K. G., e Siesjö, Bo K., 1988, “Accumulation of calcium and loss of potassium in the hippocampus following transient cerebral ischemia: A proton microprobe study”, *J. Cerebral Blood Flow and Metabolism*, 8, 531-538.

- Martins, J. V.**, 1994, "O desenvolvimento de técnicas analíticas nucleares aplicadas à análise de anéis de crescimento de árvores da Amazônia e outros materiais", Dissertação de mestrado, Instituto de Física, Universidade de São Paulo.
- Martins, J. V., Artaxo, P., Lioussé, C., Cachier, H., Kaufman, Y., Fattori, A. P. e Hobbs, P.**, 1995, "Size distribution, elemental composition, Carbon measurements and calculated optical properties of biomass burning aerosol particles during the SCAR-C experiment", aceito para publicação nos Proceedings of the Chapman Conference on Biomass Burning and Global Change, 13-17 de março, Williamsburg, Virginia, USA.
- Mason, J.**, 1966, "Principles of geochemistry", John Wiley and Sons.
- McDowell, W. H.**, 1988, "Potential effects of acid deposition on tropical terrestrial ecosystems", in: Acidification in tropical countries, ed. H. Rodhe e R. Herrera, Chichester, John Wiley & Sons, 215-231.
- Menaut, J. C.**, 1993, "Effets des feux de savane sur le stockage et l'émission du carbone et des éléments-trace", Sécheresse, 4, 251-263.
- Menaut, J. C., Abbadie, L., Vitousek, P. M.**, 1993, "Nutrient and organic matter dynamics in tropical ecosystems", in: Fire in the environment - The Ecological, atmospheric and climatic importance of vegetation fires, ed. P. J. Crutzen. e J. G. Goldammer, Chichester: John Wiley and Sons, 215-231.
- Myers, N.**, 1980, "Conversion of tropical moist forests", report to the National Academy of Sciences, National Research Council, Washington, D.C., USA.
- Myers, N.**, 1989, "Deforestation rates in tropical forests and their climate implications", London, Friends of the Earth.
- Nemeruyk, G. E.**, 1970, "Migration of salts into the atmosphere during transpiration", Sov. Plant Physiol., 17, 560-566.
- Nriagu, J. O. e Pacyna, J. M.**, 1988, "Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals", Nature, 333, 134.
- Nriagu, J. O.**, 1989, "A global assessment of natural sources of atmospheric trace elements", Nature, 338, 47.
- North, G. R., Bell, T. L., Calhoun, R. F. e Moeng, F. J.**, 1982, "Sampling errors in the estimation of empirical orthogonal functions", Monthly Weather Rev., 110, 699-706.
- OECD**, 1974, "Mercury and the environment", Organization for Economic Co-operation and Development, Paris.
- Orlic, I., Watt, F., Loh, K. K. e Tang, S. M.**, 1994, "Nuclear microscopy of single aerosol particles", Nucl. Inst. Meth., B85, 840-844.
- Orsini, C., Artaxo P., Tabacniks, M.**, 1982, "Preliminary data on atmospheric aerosols of the Amazon Basin", Atmosph. Env., 16, 2177-2181.
- Parker, R. D., Buzzard, G. H., Dzubay, T. G., Bell, J. P.**, 1977, "A two stage respirable aerosol sampler using Nuclepore filters in series", Atmosph. Env., 11, 617-621.
- Parkin, D. W., Phillips, D. R., Sullivan, R. A. L. and Johnson, L. R.**, 1972, "Airborne dust collections down the Atlantic", Quart. J. Roy. Meteor. Soc, 98, 798-808.

- Pereira, M. C. e Setzer, A. W.**, 1994, "Spectral characteristics of deforestation fires in NOAA/AVHRR images", *Intern. Remote Sensing*, 14(3), 583-597.
- Pereira, E. B., Setzer, A. W., Gerab, F., Artaxo, P. E., Pereira, M. C. e Monroe, G.**, 1995, "Airborne measurements of biomass burning aerosols in Brazil related to the "Trace-A" experiment", aceito para publicação em *J. Geophys. Res.*
- Pfeiffer, W. C. e Lacerda, L. D.**, 1988, "Mercury inputs into the Amazon Region, Brazil", *Environmental Technology Letters*, 9, 325-330.
- Pfeiffer, W. C., Lacerda, L. D., Malm, O., Souza, C. M. M., Silveira, E. G. e Bastos, W. R.**, 1989, "Mercury concentrations in inland waters of golding areas in Rondônia, Brazil", *The Science of the Total Environment*, 87/88, 233-240.
- Petersen, G., Eppel, D. e Grassl, H.**, 1989, "Model studies on the atmospheric transport and deposition of mercury", 7th Intern. Conf. Heavy Metals Environ., Vol 1, 48pp, Geneva.
- Prospero, J. M. and Calson, T. N.**, 1972, "Vertical and areal distribution of Saharan dust over the western equatorial North Atlantic Ocean", *J. Geophys. Res.*, 77, 5255-5265.
- Prospero, J. M., Glaccum, R. A. e Nees, R. T.**, 1981, "Atmospheric transport of soil dust from Africa to South America", *Nature*, 289, 570-572.
- Prospero, J. M., Nees, R. T. e Uematsu, M.**, 1987, "Deposition rate of particulate and dissolved aluminium derived from Saharan dust in precipitation at Miami", *J. Geophys. Res.* 92, 14723-14731.
- Pyne, S. J.**, 1991, "Sky of ash, Earth of ash: a brief history of fire in the United States", in: *Global biomass burning: Atmospheric, climate and biospheric Implications*, ed. J.S.Levine, MIT Press, Cambridge, Massachusetts, USA.
- Radke, L. F., Hegg, D. A., Hobbs, P. V., Nance, J. D., Lyons, J. H., Lausen K. K., Weiss, R. E., Riggan, P. J. e Ward D. E.**, 1991, "Particulated and trace gas emissions from large biomass fires in North America", in: *Global biomass burning: Atmospheric, climate and biospheric Implications*, ed. J.S.Levine, MIT press, Cambridge, Massachusetts, USA.
- Reiff, J., Spiexsma F. Th. M. e Reynders, J. J.**, 1986, "African dust reaching northwestern Europe: A case study to verify trajectory calculations", *J.Clim. and Appl. Meteor.*, 25, 1543-1567.
- Riehl, H.**, 1979, "Climate and weather in the tropics", Academic Press., London, 611pp.
- Robock, A.**, 1988, "Enhancement of surface cooling due to forest fire smoke", *Science*, 242, 911-913.
- Rogers, C. F., Hudson, J. G., Zielinska, B., Tanner, R. L., Hallet, J. e Watson, J. G.**, 1991, "Cloud condensation Nuclei from biomass Burning", in: *Global biomass burning: Atmospheric, climate and biospheric Implications*, ed. J.S.Levine, MIT Press., Cambridge, Massachusetts, USA.
- Roulet, M. e Lucotte, M.**, 1995, "Geochemistry of mercury in a pristine and flooded ferralitic soils of a tropical rain forest in French Guiana, South America", *Water, Air and Soil Pollution*, 80, 1079-1088.
- Roulet, M., Lucotte, M. e Canuel, R.**, 1995, "Deforestation: Not the major mercury polluter", submetido para publicação em *Nature*.
- Salati, E.**, 1985, "A floresta e as águas", *Ciência Hoje*, 16, 58-64.

- Savoie, D. e Prospero, J.M.**, 1977, "Aerosol concentration statistics for the northern tropical Atlantic", *J. Geophys. Res.*, 82, 5954-5964.
- Sanhueza, E., Ferrer, Z., Romero, J. e Santana, M.**, 1991, "HCHO and HCOOH in tropical rains", *AMBIO*, 20, 115-118.
- Schnell, R. C.**, 1982, "Kenya leaf litter: a source of ice nuclei", *Tellus*, 34, 92-95.
- Schüle, W.**, 1990, "Landscapes and climate in the prehistory: interactions of wildlife, man and fire". in: *Fire in the tropical biota: ecosystem processes and global challenges*, ed. J. Goldammer, *Ecological Studies*, 84, 273-318, Springer-Verlag, Berlin.
- Seigneur, C., Wrobel, J. e Constantinou E.**, 1994, "A chemical kinetic mechanism for atmospheric inorganic mercury", *Env. Sci. Tech.*, 28, 1589.
- Seiler, W. e Crutzen, P.J.**, 1980, "Estimates of gross and net fluxes of carbon between the biosphere and the atmosphere from biomass burning", *Climate Change*, vol. 2, 207-247.
- Setzer, A. W., Kirchhoff, V. W. J. H. e Pereira, M. C.**, 1991, "Ozone concentrations in the Brazilian Amazonia during BASE-A", in: *Global biomass burning: Atmospheric, climate and biospheric Implications*, ed. J.S.Levine, MIT Press., Cambridge, Massachusetts, USA.
- Setzer, A. W. e Pereira, E. B.**, 1991, "Operational detection of fires in Brazil with NOAA/AVHRR", *Proceedings Internat. Symp. on Remote Sensing of the Environment*, Rio de Janeiro, RJ, 27-31 de maio de 1991.
- Siegenthaler, U. e Sanhueza, E.**, 1991, "Greenhouse gases and other climate forcing agents", *Proceedings of the Second World Climate Conference, Climate Change: Science, Impacts and Policy*, 47-58, Cambridge University Press., Cambridge.
- Silva, A. R. B.**, 1989, "A atividade garimpeira e a mineração organizada", Belém, DNPM-5^o distrito.
- Simoneit, B. R. T.**, 1989, "Organic matter of the troposphere - V: Application of molecular marker analysis to biogenic emissions into the troposphere for source reconciliations", *J. Atmosph. Chem.*, 8, 251-275.
- Simoneit, B. R. T., Cardoso, J. N. e Robinson, N.**, 1990, "An assessment of the origin and composition of higher molecular weight organic matter in aerosol over Amazonia", *Chemosphere*, 21, 1285-1301.
- Skole, D. e Tucker, C.**, 1993, "Tropical deforestation and habitat fragmentation in the Amazon: satellite data from 1978 to 1988", *Science*, 260, 1905-1910.
- SPSS Inc.**, 1993, "SPSS for windows - Professional statistics - Release 6.0".
- STSC Inc.**, 1991, "Statgraphics reference manual".
- Swap, R., Garstang, M., Greco, S., Talbot, R. e Kallberg, P.**, 1992, "Saharan dust in the Amazon Basin", *Tellus*, 44B, 133-149.
- Swap, R., Garstang, M., Macko, S. A., Tyson, P. D., Maenhaut, W., Artaxo, P., Kalberg, P. e Talbot, R.**, 1995, "The long-range transport of Southern African aerosols to the tropical South Atlantic", aceito para publicação em *J. Geophys. Res.*.
- Swietlicki, E.**, 1994, "Urban air pollution source apportionment", publicação interna do Depart. of Physics of Lund University, Lund, Suécia.

- Tabacniks, M. H.**, 1983, "Calibração do sistema PIXE-SP de análise elementar", Dissertação de mestrado, Instituto de Física, Universidade de São Paulo.
- Tabacniks, M. H.**, 1992, "Desenvolvimento de metodologia de análise de filtros de fibra de vidro pelo método PIXE", tese de doutorado, Instituto de Física, Universidade de São Paulo.
- Talbot, R. W., Beecher, K. M., Harriss, R. C. e Cofer III, W. R.**, 1988, "Atmospheric Geochemistry of formic and acetic acids at mid-latitude temperate site", *J. Geophys. Res.*, 93, 1638-1652.
- Talbot, R. W., Andreae, M. O., Berresheim, H., Artaxo, P., Garstang, M., Harriss, R. C., Beecher, K.M. e Li, S. M.**, 1990, "Aerosol chemistry during the wet season in central Amazonia: The influence of long range transport", *J. Geophys. Res.*, 95, 16955-16969.
- Tapper, U. A. S., Lövestam, N. E. G., Karlsson, E. e Malmqvist, K. G.**, 1987, "A computer-controlled magnetic post-lens scanning system for the Lund proton microprobe", *Nucl. Inst. Meth.*, B28, 317-324.
- Themner K., Malmqvist K. G., Martins, E., Inamura K. e Siesjö B. K.**, 1987a, "Investigation of ischaemic rat brains using a proton microprobe", *Nucl. Inst. Meth.*, B22, 214-216.
- Themner K., Lövestam, N. E. G., Tapper, U. S. S. e Malmqvist, K. G.**, 1987b, "Calibration of a proton microprobe setup", *Nucl. Inst. Meth.* b22, 126-127.
- Treiger, B., Injuk, J., Bondarenko, I., Van Espen, P., Van Grieken, R., Breitenbach, L. e Wätjen, U.**, 1994, "Non-linear mapping of microbeam proton-induced X-ray emission data for source identification of North Sea aerosols", *Spectrochimica Acta*, 49B, 345-353.
- Thurston, S. R. e Spengler, J. D.**, 1985, "A quantitative assessment of source contributions to inhalable particulate matter pollution in metropolitan Boston", *Atm. Env.*, 19, 9-25.
- Twomey, S.**, 1971, "The composition of cloud nuclei", *J. Atmosph. Sci.*, 28, 377-381.
- Twomey, S.**, 1977, "The influence of pollution on the shortwave albedo of clouds", *J. of the Atmospheric Sciences*, 34, 1149-1152.
- Uhl, C. e Kauffman, J. B.**, 1990, "Deforestation, fire susceptibility, and potential tree responses to fire in Estern Amazon", *Ecology*, 71, 437-449.
- Vali, G., Christensen, M., Fresh, R. W., Galyvan, E. L., Maki, R. R. e Schnell, R. C.**, 1976, "Biogenic ice nuclei. PartII: bacterial sources", *J. Atmosph. Sci.*, 33: 1565-1570.
- Van-Dinh, P., Lacaux, J. P. e Serpolay, R.**, 1994, "Cloud-activity particles from African savanna combustion experiments", *Atmosph. Res.* 31, 41-58.
- Van Espen, P., Nullens, H. e Maenhaut, W.**, 1979, in: "Microbeam Analysis 1979", ed. D.E. Newbury, San Francisco Press,, São Francisco.
- Van Grieken, R., Artaxo, P., Bernard, P., Leysen, L., Otten, Ph., Storms, S., Van Put, A., Wouters, L. e Xhoffer, Ch.**, 1990, "Micro-analysis of individual environmental particles", *Chemia Analityczna*, 30, 75-88.
- Veiga, M. M., Meech, J. A., Onate, N.**, 1994, "Mercury pollution from deforestation", *Nature*, 368, 816-817.
- Ward, D. E. e Hardy, C. C.**, 1991, "Smoke emissions from wildland fires", *Environmental International*, 17, 117-134.

- Ward, D. E., Setzer, A. W., Kaufman, Y. e Rasmunssen, R., 1991, "Characteristics of smoke emissions from biomass fires of the Amazon region - BASE-A Experiment", in: Global Biomass burning: Atmospheric, climatic end biospheric implications, ed. J.S.Levine, MIT Press,, Cambridge, Massachusetts, USA.
- Ward, D. E., Susott, R. A., Kauffman, J. B, Babbitt, R. E., Cummings, D. L., Dias, B., Hoben, B. N, Kaufman, Y. J., Rasmunssen, R. A., e Setzer A. W., 1992, "Smoke and fire characteristics for cerrado and deforestation burns in Brazil: BASE-A experiment", J. Geophys. Res., 97, D13, 14601-14619.
- Weaver, E. C. e Foster, L. S., 1954, "Chemistry for our times", McGraw-Hill Book Company, New York.
- White, D., Richiman, M. e Yarnal, B., 1991, "Climate regionalization and rotation of principal components", Intern. J. of Climatology, 11, 1-25.
- Wigley, T. M. L., 1989, "Possible climate change due to SO₂ - derived cloud condensation nuclei", Nature, 339, 365-367.
- Winchester, J. W., e Nifong, G. D., 1971, "Water pollution in Lake Michigan by trace elements from aerosol fallout", Water, Air and Soil Pollution, Vol. 1, 50.
- Wolbach, W. S., Lewis, R. S. e Anders, E., 1985, "Cretaceous Extinctions: Evidence for wildfires and search for meteoritic material", Science, 230, 167-170.
- Wolbach, W. S., Gilmour, I., Anders, E., Orth, C. J. e Brooks, R. R., 1988, "Global fire at Cretaceous-Tertiary boundary", Nature, 334, 59.
- Woods, D. C., Chuan, R. L., Cofer III, W. R. e Levine, J., 1991, "Aerosol characterization in smoke plumes from a wetlands fire", in: Global Biomass burning: Atmospheric, climatic end biospheric implications, ed. J.S.Levine, MIT Press,, Cambridge, Massachusetts, USA.
- Woodwell, G. M., Houghton, R. A., Stone, T. A., Nelson, R. F. e Kovalock, W., 1987, "Deforestation in the tropics: New measurements in the Amazon Basin using Landsat and NOAA Advanced Very High Resolution Radiometer Imagery", J. Geophys. Res., 92, 2157-2163.
- Yamasoe, M. A., 1994, "Estudo da composição elementar e iônica de aerossóis emitidos em queimadas na Amazônia", dissertação de mestrado, Instituto de Física, Universidade de São Paulo.
- Yang, C., Larsson, N. P-O., Swietlicki, E. e Malmqvist, K. G., 1993, "Imaging with ionoluminescence (IL) in a nuclear microprobe", Nucl. Inst. Meth., B77, 188-194.
- Yang, C., Homman, N. P-O., Johansson, L. e Malmqvist, K. G., 1994, "Microcharacterizing zircon mineral grain by ionoluminescence combined with PIXE", Nucl. Inst. Meth., B85, 808-814.