

Universidade de São Paulo
Instituto de Física

Os fluxos turbulentos de partículas e de compostos orgânicos voláteis, e a distribuição vertical de aerossóis na baixa troposfera da Amazônia

Luciana Varanda Rizzo

Orientador: Prof. Dr. Paulo Artaxo

Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Física
para a obtenção do título de Doutor em Ciências

São Paulo
2006

Aos meus avós, Amilcar e Mariinha,
cultivadores do mito do conhecimento
em mim.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Paulo Artaxo, pela confiança e incentivo durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Dr. Alex Guenther, Dr. Thomas Karl, Dr. Jim Greenberg e Dr. Robert Yokelson, pelas discussões científicas e pela cooperação durante o experimento LBA/ZF2-2004.

Ao Prof. Antonio Manzi e ao Julio Tota (INPA), pelo suporte e pela disponibilização das observações de fluxo da torre da ZF2 em Manaus.

Ao Prof. Humberto Rocha, pelas discussões científicas.

Aos técnicos do grupo: Alcides, Ana Lúcia, Gilberto e Társis, por todo cuidado, empenho e paciência (meus heróis!).

Ao Menezes e ao Ribeiro, seguranças do sítio experimental da ZF2, pelo apoio e proteção contra onças, cobras e queixadas.

À FAPESP (processo 02/07835-6), pelo apoio financeiro.

À Aline, ao Paulo Henrique e ao Theo, pela amizade e pela ajuda com a revisão do texto.

Aos queridíssimos: Aline, Anísio, Antônia, Fernanda, Gilberto, Jonathan, Paulinho e Társis, por me presentarem com possibilidades de transformação.

À Bia, por compreender minhas ausências e correrias, e pelas palavras diárias de incentivo: “mamãe, já acabou a tese?”.

Aos meus pais, Léo e Cândida, mais uma vez, pelo amor absoluto.

RESUMO

A Amazônia constitui um ecossistema complexo, no qual a biosfera e a atmosfera estão intrinsecamente relacionadas. Às fontes biogênicas naturais somam-se emissões de queimadas, que alteram significativamente as características da população de aerossóis, e que afetam processos importantes no funcionamento do ecossistema. O presente trabalho integra observações de propriedades físicas de aerossóis na Amazônia sob diferentes condições: i) o transporte turbulento de partículas entre o dossel e a camada limite (experimento LBA/ZF2-2004); ii) a evolução de propriedades de aerossóis de queimada durante o transporte entre a camada limite e a troposfera livre (experimento LBA/SMOCC-2002). Medidas de fluxos por vórtices turbulentos foram realizadas em uma torre situada na Reserva Biológica de Cuieiras (AM), sendo que o valor médio obtido para o fluxo de partículas foi de $0,05 \cdot 10^6 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, indicando um fluxo líquido próximo de zero. Durante o dia predominou a emissão de partículas, enquanto que à noite a deposição foi o processo dominante. Alguns eventos foram associados à variabilidade dos fluxos de partículas, tais como: gradientes verticais ascendentes de concentração de partículas grossas contendo fósforo e potássio durante a noite; e eventos de súbito aumento da concentração de partículas finas também durante a noite. Esses eventos podem estar relacionados a emissões biogênicas. Fluxos de isopreno e monoterpenos (precursores de aerossóis orgânicos secundários) atingiram, respectivamente, valores máximos de 7,4 e 0,82 mgC/m²/h em torno do meio-dia, sem associação direta com os fluxos de aerossóis. Não foram observados eventos claros de nucleação de novas partículas. A distribuição vertical dos aerossóis da baixa troposfera foi estudada a partir da compilação de 31 vôos realizados sobre áreas impactadas em Rondônia, e também sobre áreas relativamente limpas na Amazônia Ocidental. Nas regiões impactadas, a concentração de partículas decaiu a uma taxa média de 800 partículas/cm³/km na troposfera livre. Perfis verticais mostraram que os aerossóis de queimada tendem a acumular-se no topo da camada limite, com possíveis implicações óticas para a superfície. Nos sítios impactados, observou-se um aumento do diâmetro médio das partículas, da eficiência de espalhamento e da eficiência de ativação de NCN na troposfera livre, possivelmente causados por processamento dos aerossóis no interior de nuvens. Por outro lado, nas localidades de floresta não-impactada as propriedades medidas na camada limite e na troposfera livre apresentaram valores similares. Dessa maneira, foram caracterizados os dois tipos de partículas existentes na Amazônia: as partículas de queimada e as partículas naturais biogênicas. Os resultados mostraram que o processo de envelhecimento de partículas de queimada influenciou significativamente as propriedades físicas da população de aerossóis. Quanto às partículas biogênicas, ainda permanecem desconhecidos os mecanismos biofísicos que governam os processos de emissão e deposição, sendo necessária a realização de novos experimentos em longo prazo.

ABSTRACT

The Amazon tropical forest constitutes a complex ecosystem, in which the biosphere and the atmosphere are intrinsically related. To the natural biogenic sources, biomass burning emissions are summed up, changing significantly some aerosol characteristics, which in turn may affect important processes in the ecosystem. This work integrates observations of aerosol physical properties in Amazonia under two different conditions: i) turbulent transport between the forest canopy and the atmosphere (LBA/ZF2-2004 experiment); ii) evolution of biomass burning aerosol properties along the transport from the surface to the lower free troposphere (LBA/SMOCC-2202 experiment). Turbulent flux measurements were performed by eddy covariance in a tower at the Reserva Biológica de Cuieiras (AM), with an average particle flux of $0,05 \cdot 10^6 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, denoting a net flux close to zero. During the day, particle emission was the predominant process, while the deposition dominated at night. Some events were associated to particle flux variability, such as: ascendant vertical gradients of coarse particles containing phosphorus and potassium at night; and events of abrupt increase in fine particles concentration also at night. Those events can be related to biogenic emissions. Isoprene and monoterpene fluxes (secondary organic aerosols precursors) reached, respectively, maximum values of 7.4 and 0.82 $\text{mgC/m}^2/\text{h}$ around noon, without any apparent association with aerosol fluxes. Also, no clear events of nucleation were observed during the experiment. The aerosol vertical distribution were achieved from the compilation of 31 flights over impacted areas in Rondonia, and also over relatively clean areas on Western Amazon. Over the impacted areas, particle concentrations diminished with an average tax of 800 particles/ cm^3/km at the free troposphere. Vertical profiles showed that biomass burning aerosols have a tendency to accumulate at the top of the boundary layer, with possible optical implications at surface. Over impacted areas, an increase on particle average diameters, as well as on scattering and CCN activation efficiencies were observed at the free troposphere, possibly due to in cloud aerosol processes. Otherwise, over clean forest areas no significant differences on aerosol properties were observed inside the boundary layer and at the free troposphere. In this way, the two types of Amazonian aerosol particles were characterized in this work: biomass burning and natural biogenic particles. Results showed that biomass burning aging process affected significantly some physical properties of the aerosol population. As for biogenic particles, the biophysical mechanisms that govern their emission and deposition processed are still unclear, so that long range particle flux experiments are required for a better understanding of this issue.

SUMÁRIO

1 – Introdução.....	9
1.1 – A região amazônica.....	9
1.1.1 – O clima na Amazônia	11
1.1.2 – Interação entre a biosfera e a atmosfera na Amazônia não-perturbada	13
1.1.3 – As emissões atmosféricas decorrentes da queima de biomassa e seus impactos no ambiente.....	16
1.2 – Propriedades físicas e químicas dos aerossóis atmosféricos	21
1.2.1 – Produção de aerossóis secundários a partir da oxidação de precursores gasosos (nucleação)	24
1.2.2 – Formação de núcleos de condensação de nuvens (NCN)	26
1.2.3 – As partículas de aerossóis da Amazônia.....	29
1.3 – A estrutura vertical da baixa troposfera e o transporte de aerossóis	29
1.3.1– A camada limite planetária	30
1.3.2 – O transporte entre a camada limite e a troposfera livre	32
2 – Objetivos	34
3 – Fundamentação teórica e metodologia de cálculo de fluxo de aerossóis	36
3.1 – Sinais turbulentos	36
3.2 – Ferramentas matemáticas	39
3.2.1 – Variância	40
3.2.2 – Covariância e correlação	40
3.2.3 – Função de autocorrelação e correlação-cruzada	41
3.2.4 – Transformada discreta de Fourier	43
3.3 – Energia cinética turbulenta	46
3.4 – Espectros e co-espectros turbulentos	50
3.4.1 – Cálculo de espectros e co-espectros de turbulência	50
3.4.2 – Teoria da similaridade aplicada a espectros e co-espectros	50
3.5 - O método de covariância dos vórtices turbulentos (EC – <i>Eddy Covariance</i>)	53
3.6 – Modelo numérico para cálculo de fluxo de aerossóis	54
3.6.1 – Pré-filtragem	54
3.6.2 – Tempo de integração	56

3.6.3 - Métodos de extração das componentes flutuantes: Eliminação de tendência linear e Filtro recursivo digital	59
3.6.4 – Tempo de defasagem (<i>lag time</i>)	60
3.6.5 – Matriz de covariâncias	61
3.6.6 – Rotação das componentes do vento	63
3.6.7 – Análise espectral	64
3.7 – Cálculo de fluxo de aerossóis: testes de sensibilidade do modelo	64
3.7.1 – Escolha do tempo de integração	64
3.7.2 – Escolha do método de filtragem	68
4 – Metodologia Experimental	73
4.1 – Descrição do Experimento LBA/SMOCC-2004	73
4.2 – Descrição do Experimento CAPOS-2004	78
4.3 – A componente aérea do Experimento LBA/SMOCC-2002	79
4.4 – Instrumentação utilizada	82
4.4.1 – Amostrador de particulado fino e grosso (AFG)	82
4.4.1a – Análise gravimétrica	83
4.4.1b – Análise de <i>black carbon</i> por refletância	83
4.4.1c - Análise PIXE para determinação de composição elementar	84
4.4.2 – TEOM: medida de concentração de particulado	84
4.4.3 – Aetalômetro: medida de concentração de <i>black carbon</i>	85
4.4.4 – Nefelômetro: medida de coeficiente de espalhamento ótico	86
4.4.5 - DATARAM: medida ótica de concentração de particulado	87
4.4.6 - OPC: medida de distribuição de tamanho de partículas da moda fina e da moda grossa	87
4.4.7 - CPC: contador de partículas de submicrométricas	88
4.4.8 – SMPS: medida da distribuição de tamanho de partículas submicrométricas	89
4.4.8a - Correção empírica das distribuições de tamanho em função da pressão	91
4.4.9 - Contador de NCN (núcleos de condensação de nuvens)	93
4.4.10 – PTR-MS: medida de compostos orgânicos voláteis	94
4.4.11 - IRGA: Analisador de CO ₂ e H ₂ O	95
4.4.12 – Anemômetro sônico	95

5 – Resultados e Discussão	96
5.1 – Experimento LBA/ZF2-2004: Medida de fluxo de aerossóis e de compostos orgânicos voláteis (COV) e caracterização físico-química de aerossóis em floresta primária	96
5.1.1 – Propriedades físicas de aerossóis em ambiente de floresta primária: concentração de massa e número, espalhamento e absorção de radiação	97
5.1.2 – Distribuição de tamanho de partículas submicrométricas	107
5.1.3 - Caracterização química de aerossóis em ambiente de floresta primária: composição elementar	113
5.1.4 - Concentração e fluxo de compostos orgânicos voláteis (COV)	118
5.1.5 - Fluxo de aerossóis	125
5.1.5a - Aumento de concentração de partículas no início da manhã acompanhado por um fluxo positivo de aerossóis	128
5.1.5b – Aumento de concentração de partículas nos níveis Topo e Dossel durante a noite, acompanhado por um fluxo negativo de aerossóis	131
5.1.5c - Transporte descendente de partículas de plumas regionais para a camada de mistura no início da manhã	135
5.2 – Caracterização de aerossóis da baixa troposfera durante a componente aérea do experimento LBA/SMOCC-2002	137
5.2.1 – Perfis verticais sobre a Fazenda Nossa Senhora, em Rondônia	138
5.3 – Variabilidade de propriedades físicas de aerossóis na Amazônia	147
6 – Conclusões	162
7 – Referências Bibliográficas	166
Anexo A - Artigo publicado: Airborne measurements of trace gas and aerosol particle emissions from biomass burning in Amazônia	180
Anexo B – Artigo publicado: Optical and physical properties of aerosols in the boundary layer and free troposphere over the Amazon Basin during the biomass burning season	199
Anexo C – Artigo publicado: Química atmosférica na Amazônia: A floresta e as emissões de queimadas controlando a composição da atmosfera amazônica	215

1 - INTRODUÇÃO

1.1 – A região amazônica

A Amazônia é a floresta tropical mais extensa do mundo, ocupando uma área de aproximadamente 6,3 milhões de km² distribuída pelo Brasil, Peru, Colômbia, Equador e Bolívia. Cerca de 5,5 milhões de km² localiza-se em território brasileiro, constituindo a denominada Amazônia Legal (**Figura 1.1.1**). Sua rica biodiversidade faz da região uma importante reserva de recursos naturais, medicinais, energéticos e minerais. Além disso, em termos culturais a Amazônia abriga expressivo conjunto de povos indígenas e populações tradicionais com suas características originais relativamente bem preservadas.

Nos últimos trinta anos, a região tem passado por mudanças profundas em consequência da ação antropogênica, principalmente no que se refere à utilização da terra. Durante as décadas de 70 e 80, a ocupação da Amazônia Legal foi incentivada por políticas governamentais de incentivos para projetos agropecuários e reforma agrária, gerando uma intensa migração para diversos Estados da região Norte do país (*Becker, 2001*). Atualmente, os desmatamentos em várias regiões da Amazônia são impulsionados pela pecuária de média e grande escala, pela produção e exportação de grãos, e pela exploração madeireira (*Alves, 2001; Margulis, 2003; Soares-Filho et al., 2004*).

A conversão de áreas florestais em lavouras e pastagens dá-se pelo uso do fogo (*Pereira e Setzer, 1993*). A queimada é utilizada como o método mais barato para a remoção da alta quantidade de biomassa da floresta, cerca de 200 a 350 toneladas de biomassa por hectare (*Fearnside et al., 1993*). O problema da utilização do fogo é difícil de ser resolvido, uma vez que é resultado de uma complexa interação de fatores biofísicos e socioeconômicos (*Nepstad et al., 1999*). As alterações no uso da terra levam a emissões atmosféricas significativas de gases traço e partículas de aerossóis (*Artaxo et al., 1998, 2002, 2003*), alterando a composição química da atmosfera. As concentrações de aerossóis e de gases traço aumentam por fatores de 2 a 8, afetando diversos mecanismos naturais da floresta (*Artaxo et al., 2002, 2005*).

A floresta amazônica interage fortemente com a atmosfera, emitindo aerossóis e gases traço por meio do seu metabolismo natural. Por ser localizada na região tropical, onde há intensa atividade convectiva, esses constituintes atmosféricos são lançados a

grandes altitudes, podendo ser eventualmente transportados a longas distâncias (*Andreae et al., 2001*). Dessa maneira, a floresta amazônica é uma importante fonte natural de gases traço, aerossóis e vapor de água para a atmosfera global (*Andreae e Crutzen, 1997*).

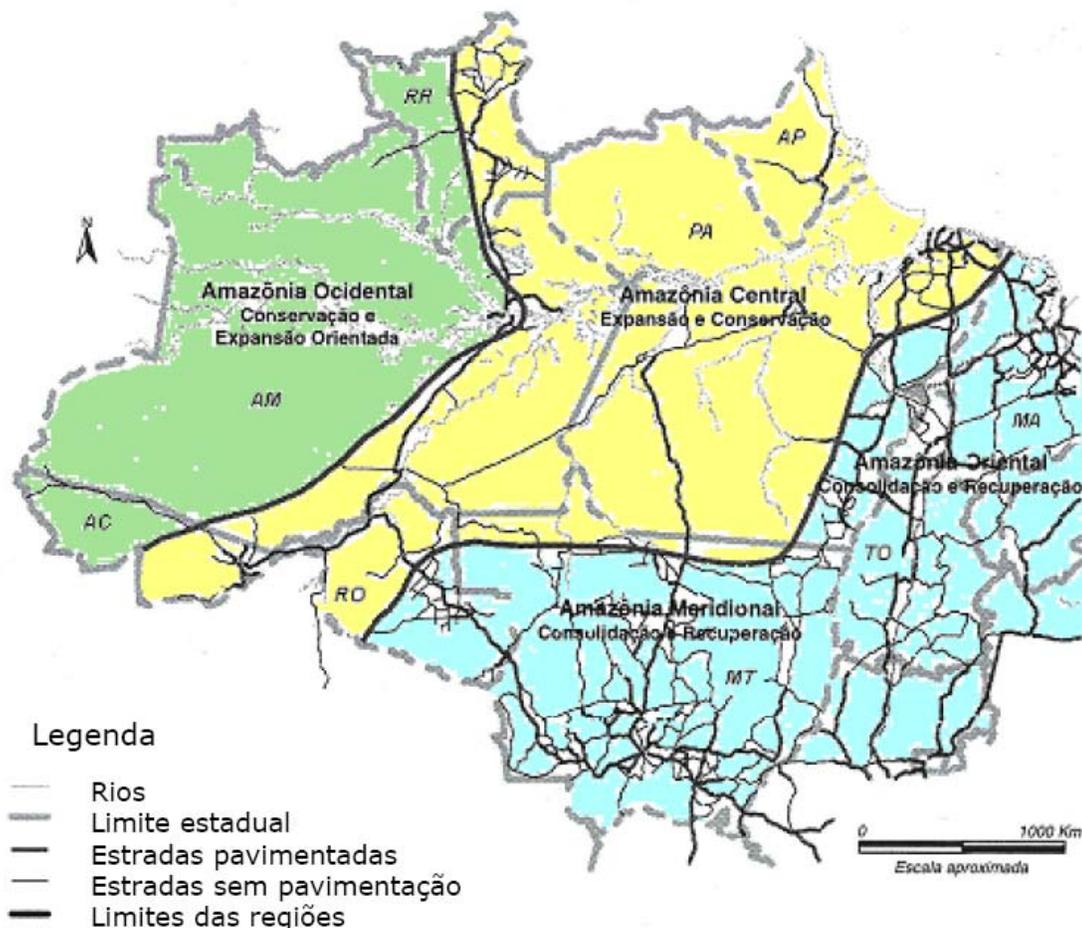


Figura 1.1.1: A Amazônia Legal pode ser dividida em três unidades sub-regionais, denominadas: Amazônia Ocidental, Amazônia Central e Amazônia Oriental (*Becker, 2001*).

O estudo de propriedades atmosféricas na Amazônia teve um grande impulso com a implantação do Experimento de Grande Escala da Biosfera-Atmosfera da Amazônia (LBA) (*Nobre et al., 1996a*). O experimento LBA foi planejado para gerar novos conhecimentos científicos necessários à compreensão integrada do sistema climatológico, ecológico, biogeoquímico e hidrológico da Amazônia; à avaliação do impacto das mudanças de uso da terra sobre o sistema natural; e à análise das interações entre a Amazônia e o sistema biogeofísico global (*Nobre et al., 2001*). O presente trabalho está inserido na componente de Química Atmosférica do experimento LBA.

1.1.1 – O clima na Amazônia

O clima da região amazônica é caracterizado por altas temperaturas médias e grande disponibilidade de radiação solar (*Fisch et al., 1996*). Na Amazônia Central, o ciclo hidrológico é claramente definido pelas estações seca e chuvosa. Já na Amazônia Ocidental, há locais que apresentam chuvas ao longo de todo o ano (*Lettau, 1979; Salati, 1984*). Devido à grande incidência de energia solar durante a maior parte do ano (em torno de $15 \text{ MJ m}^{-2}\text{dia}^{-1}$ na superfície), a região amazônica apresenta uma baixa amplitude térmica, sendo que os valores médios mantêm-se entre 24 e 26 °C (*Fisch et al., 1996*). A energia que atinge a superfície terrestre é devolvida para a atmosfera na forma de fluxo de calor sensível (aquecimento) e latente (evapotranspiração), de modo que o balanço de energia interage fortemente com o balanço de umidade. Ambos dependem do albedo de superfície, que por sua vez é uma função do uso da terra.

As taxas médias de precipitação são altas, variando desde 1.500 mm/ano na parte leste da Amazônia, até 3.500 mm/ano nas partes oeste e noroeste, sendo que a precipitação média na região central equivale a cerca de 2.300 mm/ano (*Satyamurty et al., 1998*). Estima-se que aproximadamente 50% do que precipita localmente pelas chuvas é gerado pela evapotranspiração local. Os 50% restantes são gerados pelo transporte de vapor de água proveniente do Oceano Atlântico (*Salati et al., 1979*). A **Figura 1.1.2** mostra a distribuição espacial e temporal da precipitação no Brasil, onde se pode observar a variabilidade sazonal das chuvas na Amazônia. A estação chuvosa, com intensa atividade convectiva, é compreendida entre novembro e março; já a estação seca ocorre entre maio e setembro. Os meses de abril e outubro são períodos de transição entre as estações (*Quadro et al., 1996*). Existe uma importante variabilidade espacial na extensão e na ocorrência da estação chuvosa. Ao longo do ano, ocorre um deslocamento do centro de máxima precipitação do sudeste para o noroeste. O trimestre dezembro-janeiro-fevereiro apresenta um máximo de precipitação na parte central e sul da Amazônia. Entre maio e setembro ocorre diminuição da precipitação, dando origem à estação seca nas partes central e sul. No trimestre junho-julho-agosto, o centro de máxima precipitação desloca-se para o noroeste.

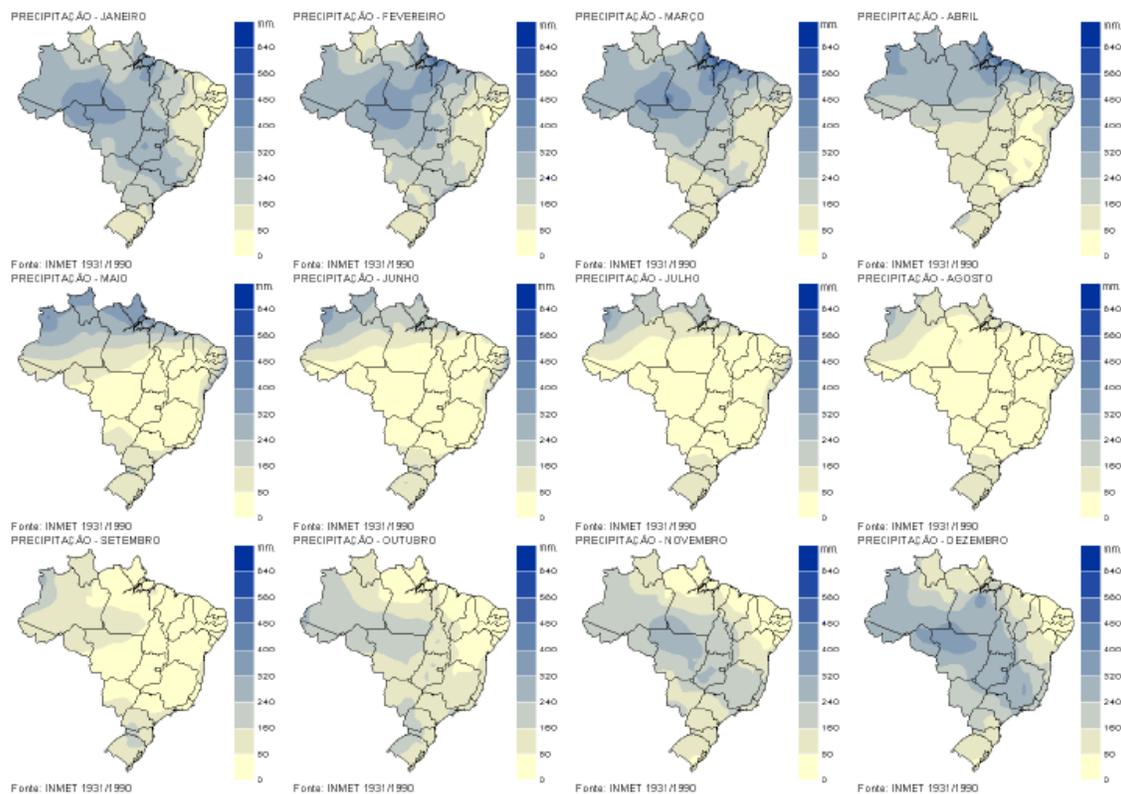


Figura 1.1.2: Climatologia da precipitação no Brasil de 1931 a 1990 (INMET 2006).

A conversão de áreas de floresta em pastagem modifica as propriedades micrometeorológicas locais (*Silva Dias et al., 2005*). Em média, os sítios experimentais de floresta analisados por *Nobre et al. (1996b)* absorveram 11% mais radiação do que os sítios de pastagem. Dessa maneira, pode-se dizer que a floresta reflete menos radiação solar e emite menos radiação de ondas longas. Nos sítios de pastagem a amplitude térmica diurna é maior, observação coerente com o aumento no fluxo de calor sensível em relação aos sítios de floresta. Por outro lado, o fluxo de calor latente sobre pastagens é mais baixo em relação aos sítios de floresta, pois há diminuição da transpiração nesses locais (*von Randow et al., 2004; Priante-Filho et al., 2004*). Conseqüentemente, durante a estação seca, o topo da camada de mistura nos sítios de pastagem atinge altitudes máximas até 60% maiores do que as observadas em sítios florestais, como mostra a **Tabela 1.1.1.** (*Fisch et al., 2004*).

Hora Local	Pastagem		Floresta	
	Estação Seca	Estação Chuvosa	Estação Seca	Estação Chuvosa
8:00	62 ± 31	94 ± 29	75 ± 28	124 ± 50
11:00	517 ± 241	475 ± 99	267 ± 114	491 ± 133
14:00	1471 ± 479	775 ± 127	902 ± 307	813 ± 128
17:00	1641 ± 595	927 ± 166	1094 ± 385	1002 ± 195

Tabela 1.1.1: Valores médios da altura do topo da camada limite (em metros), observados em áreas de pastagem e floresta durante as estações seca e chuvosa na Amazônica (Fisch et al., 2004).

1.1.2 – Interação entre a biosfera e a atmosfera na Amazônia não-perturbada

A floresta tropical da Amazônia apresenta-se como um ecossistema extremamente complexo. A biosfera e a atmosfera estão intrinsecamente relacionadas: as emissões de gases traço e aerossóis pela biosfera terrestre regulam as características da atmosfera, que por sua vez influenciam diversos processos biológicos responsáveis por estas emissões. A troca de gases traço e aerossóis biogênicos entre a superfície terrestre e a atmosfera é controlada pela produção e consumo desses compostos pela vegetação, atividade micro biótica, processos químicos, transporte através do solo e da água, e transporte por fluxos turbulentos. Por sua vez, esses processos físicos, químicos e biológicos dependem de propriedades bióticas e abióticas do ecossistema, assim como de variáveis climáticas tais como temperatura, radiação solar e umidade relativa. A **Figura 1.1.3** esquematiza as principais interações entre a biosfera e a atmosfera na Amazônia não-perturbada pela ação antropogênica.

Na fase gasosa, a dinâmica do sistema que envolve os óxidos de nitrogênio ($\text{NO} + \text{NO}_2 = \text{NO}_x$) é fundamental para a compreensão dos demais fenômenos que ocorrem nessa fase, já que este sistema regula a produção de ozônio (O_3) e a concentração de espécies oxidantes na atmosfera, tais como o radical hidroxila (OH) (Atkinson, 2000). Outra função importante dos compostos de nitrogênio está relacionada à ciclagem biogeoquímica de nutrientes, com a deposição de nitrogênio na forma de amônia, nitrato, e outros compostos orgânicos nitrogenados. Nas regiões de floresta com pouca influência antropogênica, o solo constitui a principal fonte de NO (óxido de nitrogênio) (Kirkman et al., 2002; Ganzeveld et al., 2002). Essa emissão decorre de atividade microbiológica, e

depende de propriedades químicas e biogeofísicas do solo, tais como: porosidade, conteúdo de água líquida, temperatura e abundância de nutrientes. Após ser emitido, este composto é rapidamente oxidado, levando à produção de NO_2 (dióxido de nitrogênio). Todas as interações que ocorrem no interior do dossel são controladas pela extinção de radiação ao longo do caminho óptico até a superfície, que por sua vez determina as taxas de dissociação fotoquímica dos compostos e a intensidade dos fluxos turbulentos responsáveis pelo transporte dos escalares (gases e partículas). A concentração de NO_x em um ambiente de floresta não-perturbada é baixa ($\sim 0,8$ ppb), resultando em uma baixa produção de O_3 troposférico, composto fito tóxico.

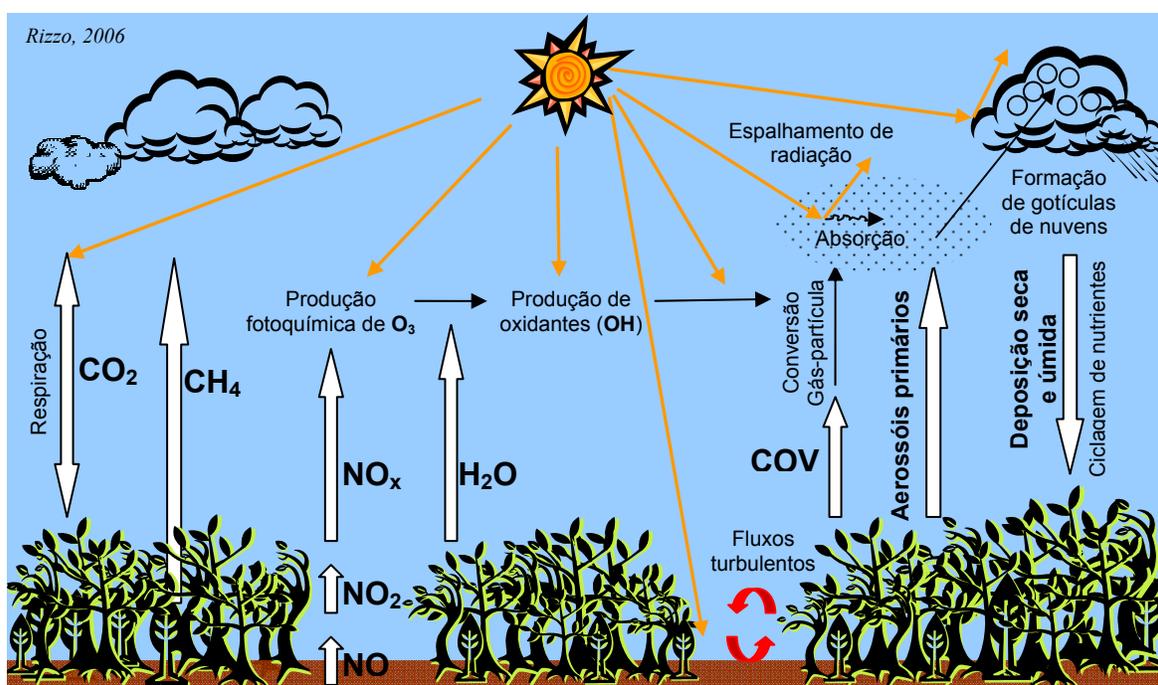


Figura 1.1.3: Interações entre biosfera e atmosfera na Amazônia não perturbada, enfatizando os fluxos de aerossóis e de gases traço.

A capacidade oxidativa da atmosfera é determinada majoritariamente pela concentração do radical hidroxila (OH), formado majoritariamente a partir da foto-dissociação de O_3 por radiação solar ultravioleta seguida pela reação com vapor de água. Na região tropical, a combinação das altas concentrações de vapor de água com a grande disponibilidade de energia solar resulta nas mais altas concentrações de OH já observadas. Sendo assim, este radical atua como o principal agente de oxidação na atmosfera, regulando a concentração e determinando a meia vida de compostos

importantes, tais como: metano (CH₄), monóxido de carbono (CO), compostos orgânicos voláteis (COV) e outros (Andreae e Crutzen, 1997).

O dióxido de carbono (CO₂) é o mais importante gás de efeito estufa, sendo emitido naturalmente pelo processo de respiração da vegetação e fixado pelo processo de fotossíntese. A magnitude e até mesmo a orientação do fluxo líquido de carbono entre a Amazônia e a atmosfera permanece sob discussão (Ometto et al., 2005). Medidas de fluxo líquido de CO₂ realizadas na Amazônia nas últimas décadas indicam que as regiões de floresta primária constituem um sorvedouro de CO₂ (Grace et al., 1995; Malhi et al., 1998; Andreae et al., 2002; von Randow et al., 2004; Simon et al., 2005).

As partículas de aerossóis em regiões de floresta não-impactada são emitidas diretamente sob a forma de grãos de pólen, bactérias, fragmentos de folhas, excrementos e fragmentos de insetos (Artaxo et al., 1998, 1994), além de processos de conversão gás-partícula. Os processos de deposição seca e úmida são responsáveis pela remoção dos aerossóis atmosféricos, fundamentais para a ciclagem de nutrientes da floresta. Experimentos realizados em condições controladas em câmaras de reação mostram que uma fração das partículas biogênicas na moda fina ($D_p < 2 \mu\text{m}$) pode resultar da conversão gás-partícula de compostos orgânicos voláteis emitidos naturalmente pela vegetação (Pandis et al., 1992; Hoffman et al., 1997; Clarys et al., 2004). A produção de aerossóis secundários a partir de precursores gasosos depende da capacidade oxidativa da atmosfera.

Tanto os aerossóis naturais primários quanto os secundários interagem com a radiação solar através de absorção e espalhamento de luz, possivelmente influenciando o balanço de energia na superfície e as taxas de reações fotoquímicas na troposfera. Os aerossóis atmosféricos também podem interagir com radiação solar de forma indireta, através da nucleação de gotículas de nuvens. Os processos físicos que atuam sobre os aerossóis atmosféricos serão discutidos com maior detalhe nas seções a seguir.

1.1.3 – As emissões atmosféricas decorrentes da queima de biomassa e seus impactos no ambiente

Anualmente, cerca de 20 a 25 milhões de km² são desmatados na Amazônia legal, sendo que a extensão total do desmatamento entre 1977 e 2004 foi de cerca de 480 mil km² (INPE, 2005). Quatro quintos do desmatamento na Amazônia brasileira ocorrem em regiões onde a estação seca é longa e as atividades pecuária e agrícola são intensas. O desmatamento é observado majoritariamente em áreas próximas a rodovias (Soares-Filho *et al.*, 2005). A população rural tem ocupado as margens sul e leste da região amazônica, região denominada “arco do desmatamento” (Figura 1.1.4), pela facilidade de acesso por estradas, e porque seus solos são geralmente mais férteis do que os da Amazônia central (Nepstad *et al.*, 1999). O fogo é a principal ferramenta agrícola utilizada no processo de mudança de uso da terra. As queimadas são usualmente promovidas no final da estação seca, quando as lavouras são mais fáceis de queimar e as florestas estão mais vulneráveis.

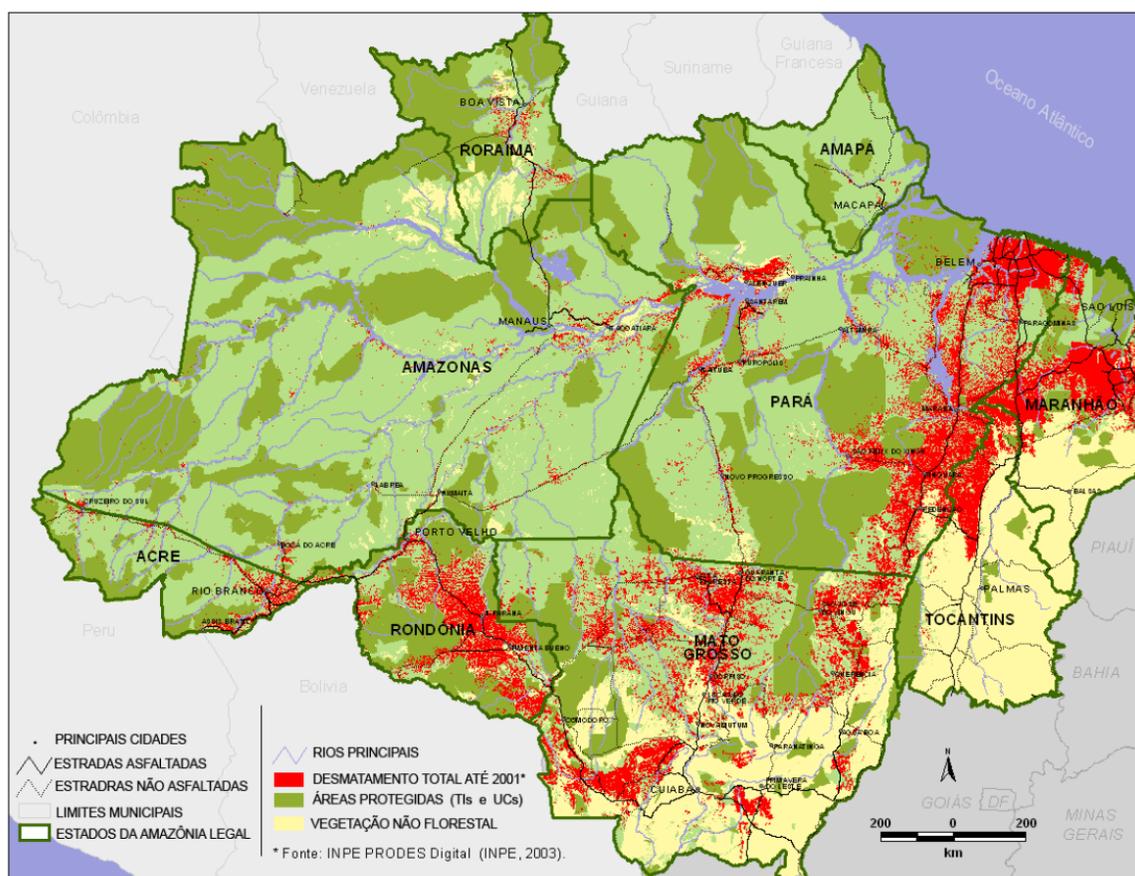


Figura 1.1.4: Distribuição espacial da área desmatada na Amazônia legal até o ano de 2001 (IPAM, 2004).

A **Figura 1.1.5** mostra o número de focos de incêndio na Amazônia Legal de 1999 a 2005. Nota-se que o número de focos de queimada apresenta uma tendência de crescimento nestes últimos 7 anos. A variabilidade no número de queimadas está associada a parâmetros climáticos tais como: precipitação, temperatura do ar e cobertura de nuvens, bem como a questões sócio-econômicas (*Nepstad et al., 1999*). O alto número de focos de queimada registrados em 2002 está em parte relacionado ao fenômeno *El Niño*, que provocou um aumento da temperatura média associado à escassez de chuvas por um período prolongado em grande parte da Amazônia (*Climanálise, 2002*).

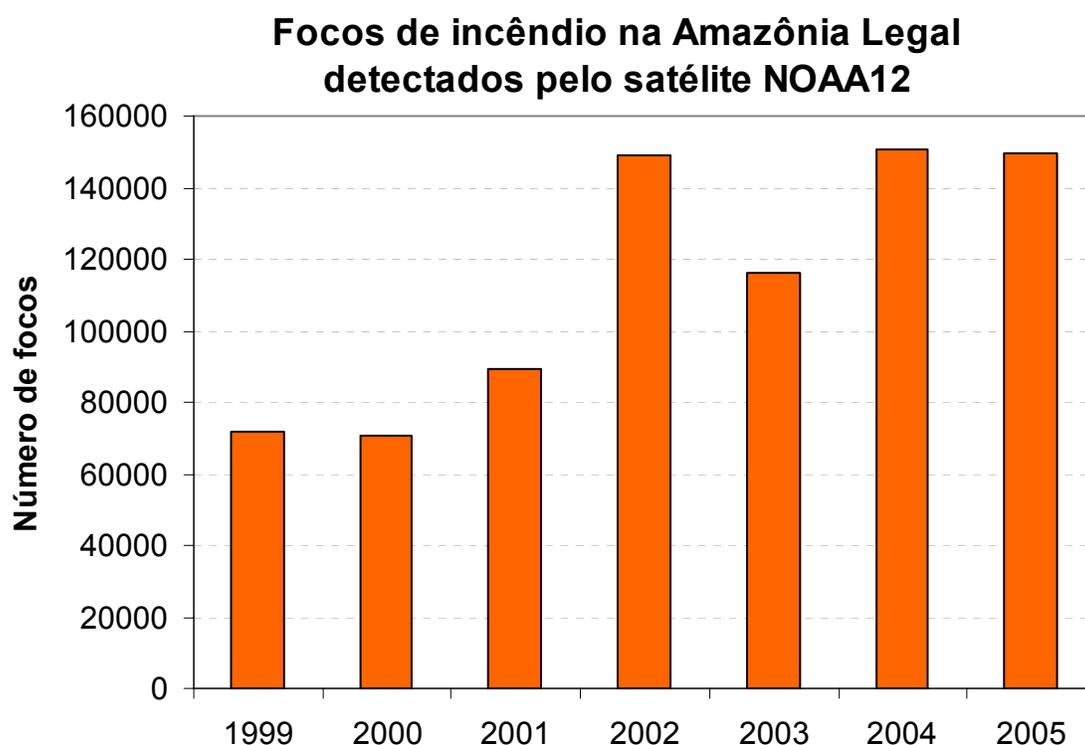


Figura 1.1.5: Número anual de focos de incêndio na Amazônia entre 1999 e 2005, observado por sensoriamento remoto (INPE, 2006).

O processo de queimada de floresta tem uma dinâmica complexa, e é função das condições e propriedades do combustível, umidade da madeira, e muitos outros parâmetros. O processo pode ser dividido em duas fases: a primeira, denominada “*flaming*” (temperaturas elevadas e presença de chamas intensas), é caracterizada por uma combustão bastante eficiente, de modo que as emissões são majoritariamente constituídas por CO₂ e compostos oxigenados. Já na fase “*smoldering*” (ausência de

chamas e temperaturas mais baixas), a eficiência de combustão cai bruscamente, resultando em altas taxas de emissão de material particulado (especialmente *black carbon*¹), CO e outros produtos de combustão incompleta (Guyon et al., 2005). O dióxido de carbono (CO₂) e o monóxido de carbono (CO) constituem cerca de 99% dos gases traços emitidos durante as queimadas. Análises realizadas por sensoriamento remoto na Amazônia indicam que as emissões de CO₂ decorrentes do desflorestamento equilibram a absorção natural desse composto pela vegetação por fotossíntese (Houghton et al., 2000). Por apresentar uma vida média da ordem de semanas na atmosfera, o CO é comumente utilizado como traçador de queima de biomassa, e também como gás de referência para caracterização das fases “*flaming*” e “*smoldering*” (Edwards et al., 2004).

As emissões de queimadas modificam o funcionamento natural do ecossistema amazônico sob diversos aspectos: alteração da composição química atmosférica, do balanço de energia, do clima regional, do ciclo hidrológico e dos ciclos biogeoquímicos (Eck et al., 1998; Andreae et al., 2002; Koren et al., 2004; Artaxo et al., 2002, 2005). A alteração da composição química da atmosfera dá-se principalmente pela emissão de gases precursores de ozônio (O₃), formado por reações fotoquímicas envolvendo óxidos de nitrogênio (NO_x) e compostos orgânicos voláteis (COV). O ozônio é um composto fitotóxico que danifica os estômatos das folhas. Ao meio dia, a concentração típica de ozônio sob condições naturais (estação chuvosa) oscila entre 10 e 15 ppb. Durante a estação de queimadas, essa concentração atinge de 50 a mais de 100 ppb (Cordova et al., 2004). O ozônio produzido a partir de precursores gasosos emitidos por queimadas pode ser transportado a milhares de quilômetros de distância, podendo danificar inclusive áreas de floresta não-queimadas (Freitas et al., 2005).

Alterações importantes no balanço de radiação na superfície ocorrem como consequência da grande quantidade de partículas lançadas na atmosfera durante as queimadas (Artaxo et al., 2006). Durante a estação seca as concentrações em massa de partículas atingem mais de 400 µg/m³ em grandes áreas, enquanto que as concentrações em número ultrapassam a 10.000 partículas por cm³. Os aerossóis interagem com a radiação solar, afetando o clima através dos chamados efeitos direto e indireto (IPCC,

¹ *Black carbon*: aerossol carbonáceo com alto poder de absorção de radiação, resultante principalmente da queima de biomassa. É por vezes denominado carbono elementar ou carbono grafitico.

2001). O efeito direto dos aerossóis no clima ocorre devido ao espalhamento e à absorção de radiação solar na coluna atmosférica, reduzindo a incidência de radiação na superfície e causando uma forçante climática negativa. Estudos recentes estimam uma forçante radiativa média de -26 a -62 W/m² na superfície em locais fortemente impactados pela queima de biomassa na Amazônia (Procópio et al., 2004). Reduções instantâneas do fluxo solar na superfície de até 380 W/m² ocorrem para altas concentrações de aerossóis na atmosfera (Procópio et al., 2005). A alteração das propriedades de espalhamento da população de aerossóis devido às emissões de queimadas provoca também o aumento relativo da radiação difusa, que por sua vez pode afetar os fluxos turbulentos de calor sensível, calor latente, emissão de CO₂ pela vegetação e taxas de reações fotoquímicas (Longo et al., 1999; Greenberg et al., 1999; Oliveira, 2005; Yamasoe et al., 2005).

Estudos realizados na Amazônia mostram que a emissão de grandes quantidades de *black carbon*, importante absorvedor de radiação solar, provoca um aquecimento da baixa troposfera (2 a 4 km de altura) (Martins et al., 1998; Eck et al., 1998). A combinação dos efeitos de aquecimento em níveis médios e resfriamento da superfície devido à presença de aerossóis de queimadas modifica a estrutura termodinâmica da atmosfera, inibindo processos convectivos.

O efeito indireto é o mecanismo pelo qual as partículas de aerossol modificam as propriedades micro físicas das nuvens, alterando conseqüentemente suas propriedades radiativas, seu tempo de vida e os mecanismos de formação de precipitação. As nuvens atuam no balanço de radiação através de duas maneiras: as nuvens mais baixas e espessas refletem radiação solar de volta ao espaço, resfriando a superfície. As nuvens mais altas e finas permitem a transmissão da radiação solar e ao mesmo tempo dificultam a passagem de radiação infravermelha emitida pela Terra. Na Amazônia perturbada, a concentração de núcleos de condensação de nuvens (NCN) passa de cerca de 200 cm⁻³ durante a estação chuvosa para cerca de 10.000 a 20.000 cm⁻³ durante a estação seca. Considerando que a disponibilidade de vapor de água permanece constante, o tamanho das gotículas formadas diminui (**Figura 1.1.6**), alterando potencialmente os processos microfísicos de formação e desenvolvimento de nuvens, as taxas de precipitação, e até mesmo o ciclo hidrológico regional e local (Kaufman et al., 1998; Rosenfeld, 1999; Rissler et al., 2006). Outro processo importante é o fato da alta concentração de partículas absorvedoras de

radiação em gotas de nuvens acelerarem a evaporação destas gotas, inibindo a evolução de nuvens rasas. Conseqüentemente, pode ocorrer a supressão de nuvens rasas pela presença de aerossóis de queimada (Koren *et al.*, 2004).

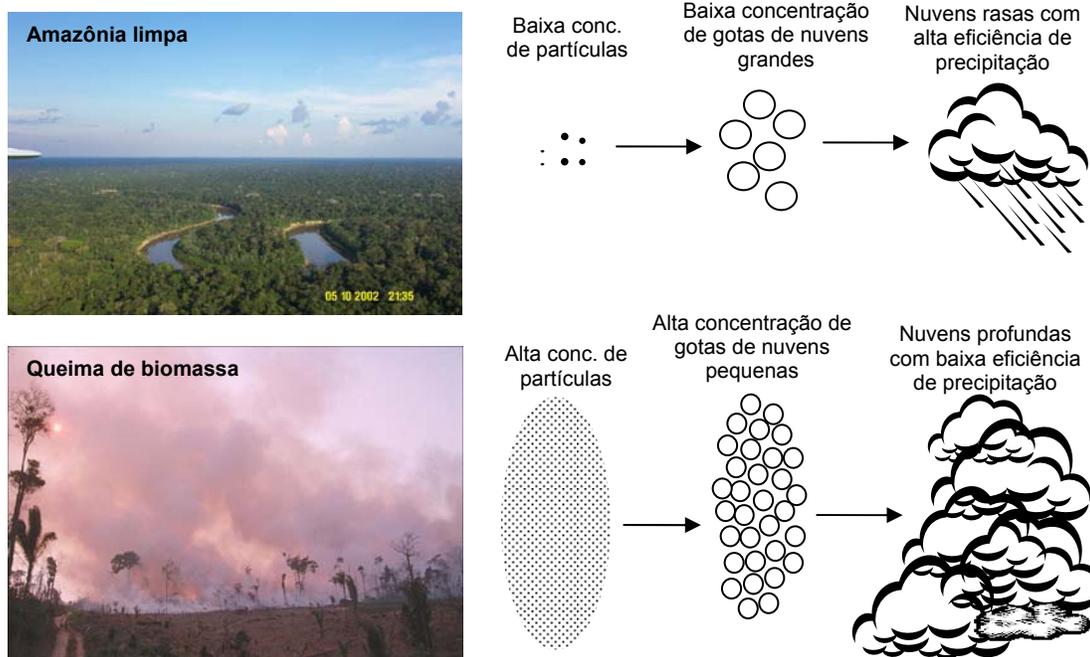


Figura 1.1.6: Descrição esquemática do processo de ativação de núcleos de condensação de nuvens (NCN) em regiões de floresta não impactadas pela ação antropogênica, e em regiões impactadas pelas emissões da queima de biomassa.

Os aerossóis atuam ainda sobre os ciclos biogeoquímicos de nutrientes essenciais para a floresta, constituindo eficientes meios de transporte de cálcio, fósforo, nitrogênio, potássio e enxofre, entre outros compostos (Andreae *et al.*, 2002). Com a queima de biomassa, nutrientes incorporados às espécies vegetais são lançados à atmosfera juntamente com as emissões de queimada, tornando-se sujeitos ao transporte de larga escala (Freitas *et al.* 2005; Andreae *et al.*, 2001). Dessa forma, com as emissões de queimada, o ecossistema amazônico está exportando nutrientes para regiões vizinhas de maneira irreversível (Pauliquevis, 2005).

1.2 – Propriedades físicas e químicas dos aerossóis atmosféricos

São denominados aerossóis uma suspensão de partículas na fase líquida ou sólida em um meio gasoso. As partículas de aerossóis são constituídas por diferentes compostos, podendo ser divididas em dois grupos principais: aerossóis primários e secundários. Os aerossóis primários, cujos diâmetros são geralmente superiores a $1\ \mu\text{m}$, são emitidos diretamente na atmosfera, tendo como exemplos aerossóis marinhos, poeira de solo, emissões vulcânicas e partículas de origem biogênica. Os aerossóis secundários são formados na atmosfera através de conversão gás-partícula, isto é, pela condensação de precursores gasosos (dióxido de enxofre e compostos orgânicos voláteis) sob condições ambientais específicas (*Seinfeld e Pandis, 1998*).

Na natureza, são observadas partículas de aerossóis com diâmetros (D_p) que variam desde poucos nanômetros (aglomerados moleculares) até cerca de $100\ \mu\text{m}$. Para uma melhor compreensão das suas propriedades físico-químicas, os aerossóis são comumente divididos em classes de tamanho: partículas inaláveis ($D_p < 10\ \mu\text{m}$); partículas da moda grossa ($2 < D_p < 10\ \mu\text{m}$) e partículas da moda fina ($D_p < 2\ \mu\text{m}$). As partículas da moda fina podem ainda ser subdivididas em outras três classes de tamanho: moda de nucleação ($D_p < 30\ \text{nm}$), constituída por aerossóis secundários produzidos por precursores gasosos; moda de Aitken ($30 < D_p < \sim 120\ \text{nm}$), constituída por aerossóis primários e pela coagulação ou condensação de aerossóis secundários; e moda de acumulação ($\sim 80 < D_p < \sim 1000\ \text{nm}$), constituída principalmente por aerossóis da moda de Aitken que sofreram processos de crescimento tais como coagulação e condensação (*Hoppel et al., 1994*). Os diâmetros que delimitam as modas de Aitken e de acumulação não são bem definidos porque variam de acordo com as características da população de aerossóis, podendo inclusive sobrepor-se. A **Figura 1.2.1** mostra esquematicamente a distribuição de tamanho de aerossóis atmosféricos, suas modas e seus principais constituintes químicos. Nota-se que a distribuição de número de partículas é dominada pela moda fina, enquanto que a distribuição de volume (ou massa) é dominada pelos aerossóis na moda grossa.

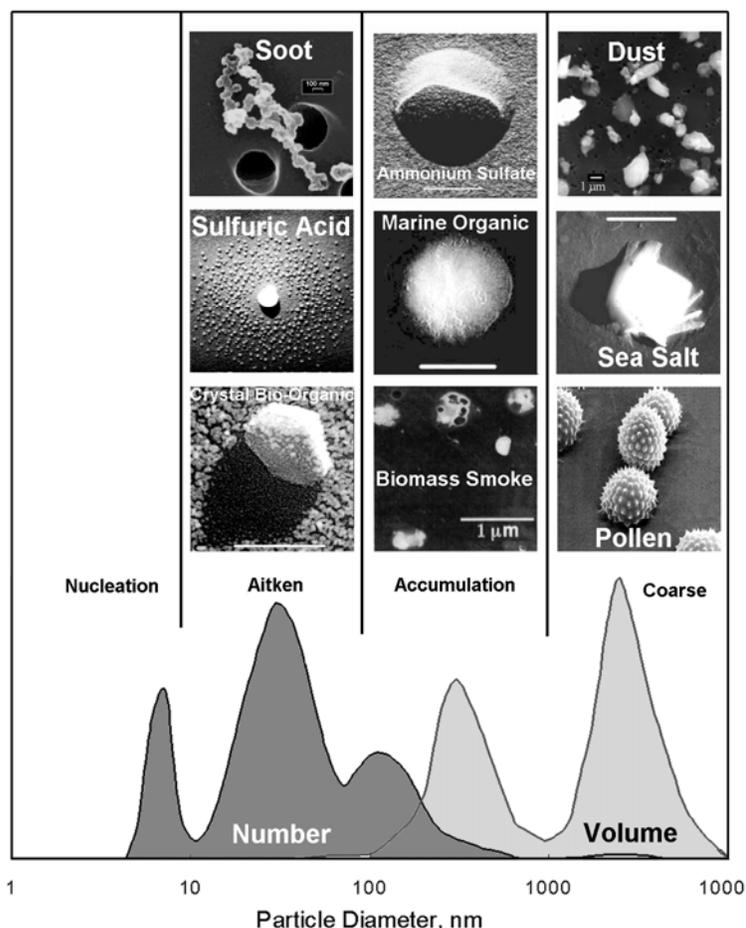


Figura 1.2.1: Típica distribuição de tamanho de aerossóis dividida em quatro modas: nucleação, Aitken, acumulação (moda fina) e moda grossa. A distribuição de número de partículas é dominada pela moda fina, enquanto que a distribuição de volume (ou massa) é dominada pelos aerossóis da moda grossa. (*Brasseur et al., 2003*)

Para facilitar a comparação de distribuições de tamanho observadas em diferentes locais e sob diferentes condições, é comum o ajuste de curvas matemáticas às modas das distribuições. A distribuição lognormal é uma das funções matemáticas que melhor se ajusta às modas dos aerossóis atmosféricos (*Hinds, 1999*), e é equivalente a uma distribuição gaussiana sobre uma escala logarítmica. Sendo assim, a cada moda é ajustada uma curva lognormal com os seguintes parâmetros: concentração integrada (N), diâmetro geométrico médio (D_{pg}) e desvio-padrão geométrico (σ_g). Formalmente, pode-se definir a distribuição lognormal como:

$$\frac{df}{d(\log D_p)} = \frac{N}{\sqrt{2\pi} \log \sigma_g} \cdot \exp \left[-\frac{(\log D_p - \log D_{pg})^2}{2 \log^2 \sigma_g} \right] \quad (1.1),$$

onde df (no caso de uma distribuição de número) representa o número de partículas com diâmetros cujos logaritmos encontram-se no intervalo $[\log D_p; \log D_p + d(\log D_p)]$.

Uma vez lançadas na atmosfera, as partículas de aerossóis interagem com o ambiente que as circunda e também entre si, por meio de uma série de processos físico-químicos, tais como: condensação, coagulação, nucleação, ativação e deposição (**Figura 1.2.2**). Sendo assim, tanto as distribuições de tamanho quanto a composição química de uma população de aerossóis evolui com tempo. A população de partículas pode se apresentar como uma “mistura externa”, onde cada partícula individual tende a ter uma morfologia e composição similar a partículas primárias. A população de aerossóis também pode apresentar “mistura interna”, quando uma única partícula é constituída por uma mistura de vários tipos de partículas individuais. (*Seinfeld e Pandis, 1998*).

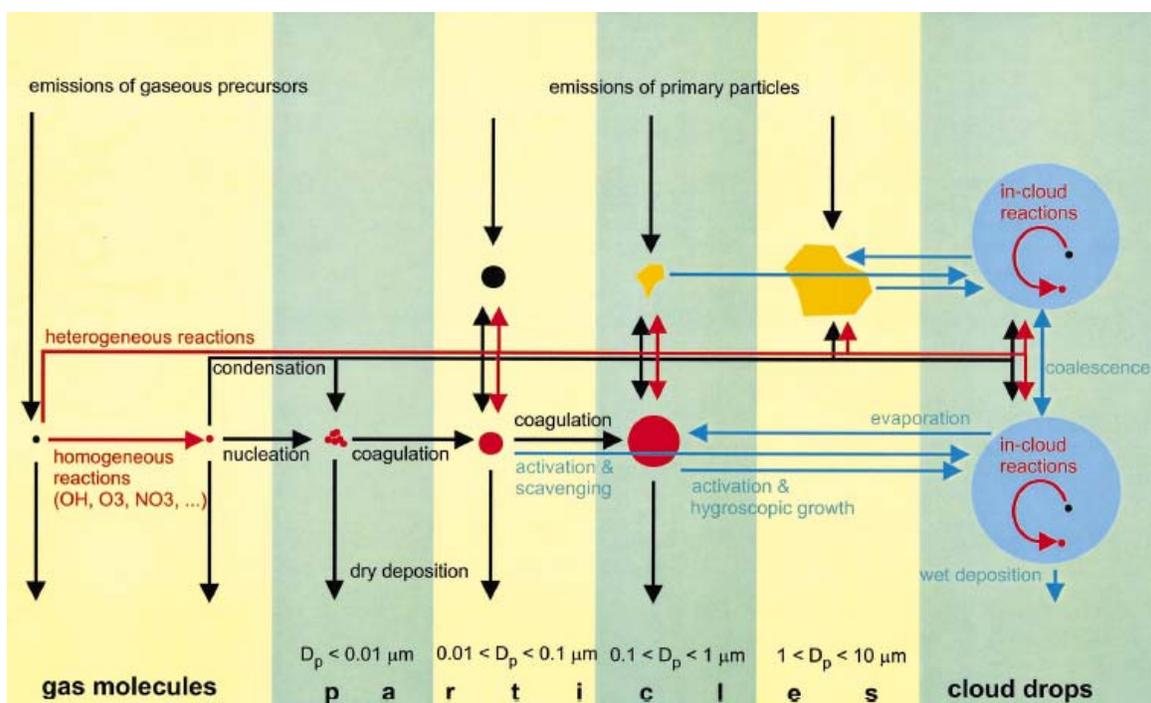


Figura 1.2.2: Principais processos que controlam as propriedades físicas e químicas dos aerossóis atmosféricos (*Raes et al., 2000*).

O processo de condensação de vapores sobre a superfície de aerossóis provoca o aumento do diâmetro médio das distribuições de tamanho, e depende da pressão de vapor do composto químico em questão nas fases de gás e de partícula. Este processo de crescimento é mais eficiente para partículas da moda fina. Como os diâmetros das partículas pequenas crescem mais rapidamente do que os diâmetros das partículas grossas, o processo de condensação tende a tornar a distribuição de tamanho monodispersa, sendo que a concentração numérica total permanece inalterada (*Seinfeld e*

Pandis, 1998). Outro processo que provoca o aumento do diâmetro de uma população de aerossóis é denominado coagulação, e consiste na união de duas ou mais partículas para formar uma partícula maior. Esse processo gera um contínuo decréscimo na concentração numérica de partículas, associado a um aumento no diâmetro médio das distribuições. O tempo característico para a coagulação decorrente do movimento browniano é superior a 1 hora (*Wexler et al., 1994*). Tanto a condensação quanto a coagulação ocorrem comumente na atmosfera e durante o processamento de aerossóis no interior de nuvens.

A remoção de aerossóis da atmosfera dá-se pelos processos de deposição seca e úmida. A deposição seca pode ocorrer por sedimentação e impactação (processos eficientes para partículas da moda grossa) ou por difusão turbulenta (eficiente para a moda de nucleação) (*Wesely e Hicks, 2000; Gallagher et al., 2002*). Já a deposição úmida ocorre pela incorporação de aerossóis por gotículas de nuvens e pela remoção de partículas através da precipitação (eficiente para as modas grossa e de acumulação) (*Flossmann et al., 1985; Alheit et al., 1990; Williams e Fisher, 1997*).

Os aerossóis interagem com a radiação solar através dos fenômenos de espalhamento e absorção de radiação solar. O espalhamento de radiação tem o seu máximo de eficiência quando o tamanho da partícula e o comprimento de onda incidente são da mesma ordem. É por este motivo que aerossóis da moda fina interagem mais fortemente com a radiação solar mais fortes dos que os da moda grossa. Por outro lado, as propriedades de absorção dos aerossóis dependem principalmente da concentração de *black carbon* e de seu estado de mistura com os materiais não absorventes da partícula. Os aerossóis da queima de biomassa possuem altas concentrações de *black carbon*, e por isso possuem propriedades absorvedoras significativas quando comparadas a partículas biogênicas naturais. Mesmo assim, o espalhamento da radiação solar é o efeito predominante nestas partículas (*Procópio, 2004*).

1.2.1 – Produção de aerossóis secundários a partir da oxidação de precursores gasosos (nucleação)

Os aerossóis orgânicos secundários são produzidos a partir da oxidação de compostos orgânicos voláteis (COV). A região amazônica é uma das principais fontes naturais de COV para a atmosfera global (*Guenther et al., 1995*), com significativas

emissões de hidrocarbonetos como isopreno e terpenos, além de uma grande variedade de compostos oxigenados (Kesselmeier *et al.*, 2000, 2002). A **Figura 1.2.3** mostra a produção de partículas de aerossóis decorrente da oxidação do monoterpeno β -pineno num experimento de câmara. A nucleação de partículas ocorre pela transferência de massa de compostos gasosos de baixa pressão de vapor para a fase de partícula. À medida que os COV são oxidados pelo ozônio (O_3) e pelos radicais hidroxila (OH) e nitrato (NO_3), os produtos dessas reações acumulam-se na fase gasosa. Cada uma das espécies resultantes possui uma concentração de saturação dependente da temperatura. Se a concentração de uma determinada espécie é menor do que a respectiva saturação, a substância permanece na fase gasosa. Porém, se a concentração de saturação for superada, a espécie é condensada na superfície do material particulado disponível, até que o equilíbrio entre as fases de gás e aerossol seja restaurado (Pandis *et al.*, 1992).

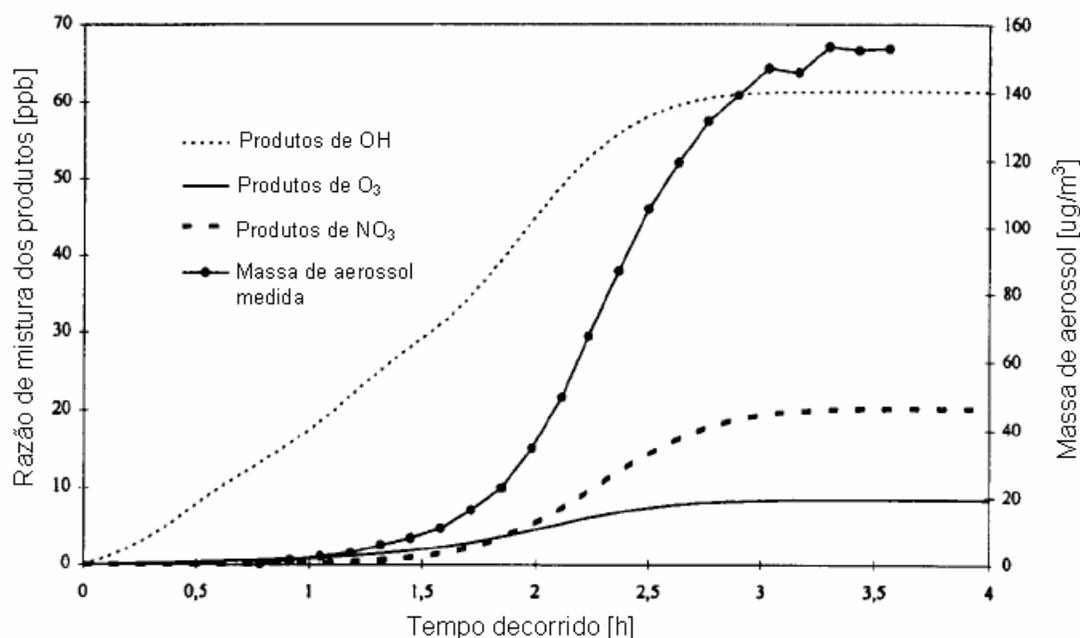


Figura 1.2.3: Experimento de câmara que quantifica a formação de aerossóis secundários a partir dos produtos da oxidação do monoterpeno β -pineno (Hoffman *et al.*, 1997).

Nem todas as espécies de COV são eficientes na produção de aerossóis orgânicos secundários. Para tanto, os compostos devem apresentar as seguintes características: (i) devem ser suficientemente abundantes na atmosfera para que os produtos da oxidação atinjam concentrações significativas; (ii) devem ser bastante reativos para que os produtos da oxidação se acumulem na atmosfera; (iii) os produtos da oxidação devem

possuir uma baixa pressão de vapor para que a condensação seja possível (*Jacobson et al., 2000*). Entre os hidrocarbonetos biogênicos, sabe-se que os monoterpenos são efetivas fontes de aerossóis secundários (*Pandis et al., 1991; Hoffmann et al., 1997; Griffin et al., 1999; Limbeck et al., 2003*). Recentemente com medidas na Amazônia, foi demonstrado que o isopreno também produz partículas de aerossóis, o que é importante devido às altas taxas de emissões de isopreno pela floresta amazônica. (*Clayes et al., 2004*).

Além da formação de aerossóis pela oxidação de COV, outro processo importante de produção de partículas envolve ácido sulfúrico, água e amônia (nucleação ternária). Através desse processo são produzidas novas partículas inorgânicas na atmosfera. Experimentos recentes realizados em uma floresta de coníferas mostram uma forte correlação dos eventos de nucleação com as concentrações de ácido sulfúrico e amônia (*Kulmala et al., 2001*).

Os processos de produção de novas partículas em regiões remotas ainda não são totalmente compreendidos (*Boy et al., 2004*). Tanto a produção de aerossóis orgânicos pela oxidação de COV quanto a nucleação ternária de aerossóis inorgânicos são processos plausíveis, mas ainda não são conhecidos os mecanismos exatos, nem tampouco a importância relativa de cada um. Pesquisas indicam que os eventos de nucleação estão correlacionados com movimentos turbulentos na atmosfera, que facilitaríamos a mistura de compostos gasosos precursores de partículas (*Nilsson et al., 2001*). Há evidências de formação de novas partículas na troposfera livre (*Krejci et al., 2003*), no topo de camadas de nuvens (*Keil e Wendisch, 2001*), e na camada de entranhamento (*Kulmala et al., 2000*).

1.2.2 – Formação de núcleos de condensação de nuvens (NCN)

Na natureza, a formação de gotículas de nuvens depende da presença de partículas de aerossóis atmosféricos. No experimento clássico de Aitken (1923) foi demonstrado que, numa atmosfera livre de partículas, a condensação de vapor de água e formação de gotículas de nuvens (nucleação homogênea) ocorreria somente para altas

supersaturações² (200% - 400%), que não são observadas em condições naturais. Com a presença de aerossóis, a condensação ocorre por nucleação heterogênea a supersaturações tão baixas quanto 2% ou menos.

São denominados núcleos de condensação de nuvens (*NCN*) os aerossóis atmosféricos que podem produzir gotículas de nuvens com supersaturação menor ou igual a 2% (equivalente a uma umidade relativa de 102%) (*Roberts et al., 2001*). A habilidade de uma partícula atuar como *NCN* depende de propriedades físico-químicas como: tamanho, solubilidade e atividade superficial. As duas classes de compostos mais importantes no processo de ativação de *NCN* são os sulfatos e os orgânicos (*Kerminen, 2001*). Entretanto, estudos recentes indicam que a eficiência de formação de *NCN* é controlada mais pela distribuição de tamanho das partículas do que pela composição química da população de aerossóis (*Pauliquevis, 2005; Dusek et al., 2006*). Ainda não são conhecidas as principais fontes de partículas que atuam como *NCN* na Amazônia preservada, além das partículas primárias da moda grossa. Uma das hipóteses seria que as partículas orgânicas secundárias, produzidas a partir da conversão gás-partícula de COV, poderiam crescer e atuar como *NCN*.

As condições de equilíbrio entre uma gotícula de solução aquosa e o meio que a envolve são comumente descritas segundo a equação de Köhler. Definindo e como a pressão de vapor de água do ambiente, e_{sat} como a pressão de saturação de vapor de água, e D_p como o diâmetro da gotícula, temos:

$$\frac{e}{e_{sat}} = \exp\left[\frac{A}{D_p} - \frac{B}{D_p^3}\right] \quad (1.2.1),$$

onde $A = \frac{4M_w\sigma}{RT\rho_w}$ considera o efeito de curvatura da gota (efeito Kelvin), e depende da massa molar da água (M_w), tensão superficial da gota (σ), temperatura (T) e densidade da água (ρ_w). O termo $B = \frac{6\nu n_s M_w}{\pi\rho_w}$ é denominado termo do soluto (efeito Raoult), e considera a presença de compostos inorgânicos dissolvidos na gotícula de solução aquosa. O número de íons dissociados na solução é representado por ν , e a fração molar

² Supersaturação em % é definida como a quantidade de umidade relativa que supera a taxa de 100%, isto é: $SS[\%] = UR[\%] - 100\%$.

do soluto por n_s . A **Figura 1.2.4** mostra a curva de Köhler para uma gotícula de sulfato de amônia, inicialmente com raio seco de $0,02 \mu\text{m}$. Se a disponibilidade de vapor de água no ambiente encontra-se abaixo da supersaturação crítica, a gotícula permanece em equilíbrio estável. Acima da supersaturação crítica, diz-se que a gotícula está ativada, crescendo enquanto a pressão de vapor de água do ambiente for superior à pressão de equilíbrio da gotícula de solução aquosa.

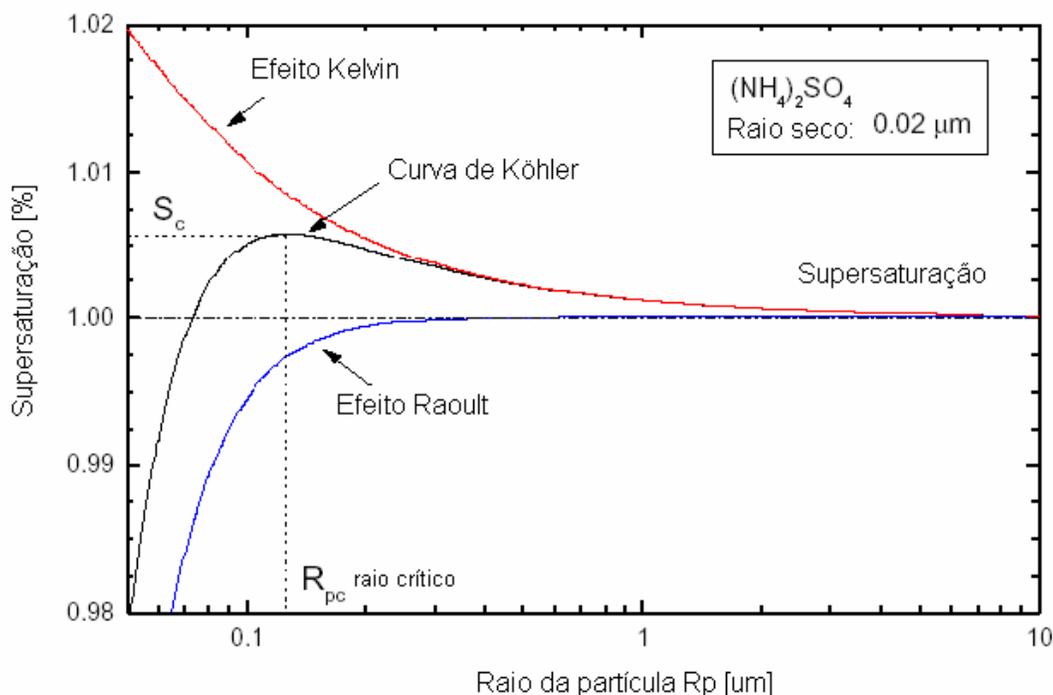


Figura 1.2.4: Curva de Köhler de uma gotícula de solução aquosa de sulfato de amônia, combinando os efeitos Kelvin (curvatura da gota) e Raoult (soluto). Adaptado de *Roberts, 2001*.

Medidas de concentração de *NCN* realizadas em regiões preservadas da bacia amazônica indicam que, apesar de esta ser uma região continental, a concentração é quase tão baixa quanto em regiões oceânicas (*Roberts et al., 2001*). Nessas condições, há bastante disponibilidade de vapor de água por partícula, de modo que as gotículas crescem rapidamente, atingindo o diâmetro necessário para ocorrência de precipitação. Assim, na Amazônia não-perturbada, as nuvens são geralmente rasas (atingindo alturas máximas de 4 ou 5 km) e com grande eficiência de precipitação. Por outro lado, na estação de queimadas a concentração de aerossóis e, portanto de *NCN*, aumenta em 20 vezes (*Artaxo et al., 2005, 2006*). Como há disputa pelo vapor de água existente, as gotas crescem pouco e vagarosamente (sem precipitação), possibilitando o desenvolvimento

vertical da nuvem. Muitas vezes ocorre evaporação das gotículas, de modo que as nuvens não chegam a precipitar. Esta supressão de precipitação pode ter implicações importantes no funcionamento do ecossistema amazônico (*Rosenfeld, 1999; Roberts et al., 2001, Feingold et al., 2001*).

1.2.3 – As partículas de aerossóis da Amazônia

Em condições naturais, os aerossóis da Amazônia são predominantemente compostos por partículas de origem biogênica. A média da concentração natural destes aerossóis na Amazônia varia entre 10 a 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, sendo que aproximadamente 70% deste valor correspondem à moda grossa (*Artaxo et al., 2001*). As concentrações em número de partículas são de cerca de 200 a 400 partículas por centímetro cúbico. Estas concentrações são extremamente baixas, e são comparáveis a regiões oceânicas remotas. Aproximadamente metade dos aerossóis provenientes da matéria orgânica é solúvel em água, podendo atuar como núcleos de condensação de nuvens (*Decesari et al., 2000; Rissler et al., 2004; Fuzzi et al., 2006*).

Em contraste, nas regiões fortemente influenciadas por queimadas, a população de aerossóis é dominada por partículas de fumaça. Na estação seca, a concentração em massa atinge de 300 a 600 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, sendo que a moda fina predomina sobre a moda grossa (*Artaxo et al., 2002, 2005*). Os aerossóis de queimada submicrométricos são compostos por 90% de material orgânico e aproximadamente 10% de sais inorgânicos solúveis (*Fuzzi et al., 2006*). Em períodos de queimada, a concentração média de *black carbon*, importante absorvedor de radiação solar, varia entre 5 e 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, representando cerca de 10% da massa da moda fina. Experimentos mostram que os aerossóis de queimada são pouco higroscópicos, apresentando fatores de crescimento entre 1,09 (partículas quase hidrofóbicas) e 1,26 (partículas moderadamente higroscópicas) (*Rissler et al., 2006*).

1.3 – A estrutura vertical da baixa troposfera e o transporte de aerossóis

As interações entre a biosfera e a atmosfera são mediadas por fluxos turbulentos de calor, momento, vapor de água, aerossóis e gases traço (*Andreae et al., 2002*). A troca de escalares entre a superfície amazônica e a atmosfera envolve quatro processos

diferentes: emissões biogênicas de solo e vegetação; emissões antrópicas provenientes de queimadas; deposição seca (remoção de gases e partículas por sedimentação e por difusão turbulenta); e deposição úmida (remoção por precipitação). Alterações na cobertura vegetal e na utilização da terra provocam mudanças nas trocas micrometeorológicas de momento, calor e umidade, possivelmente influenciando os processos convectivos e a formação de nuvens (*Fisch et al., 2004; von Randow et al., 2004; Priante-Filho et al., 2004*).

1.3.1 – A camada limite planetária

A troposfera é a camada atmosférica que se estende desde a superfície terrestre até cerca de 11 km de altitude. Sua principal característica consiste na diminuição da temperatura em função da altitude a uma taxa constante de cerca de 6,5 °C/km, desconsiderando possíveis inversões térmicas na camada mais próxima à superfície. Somente a parte mais baixa da troposfera (~1,5 km de altitude) é diretamente influenciada pela superfície terrestre, sendo denominada camada limite planetária (CLP). No interior dessa camada ocorrem movimentos turbulentos cujo grau de intensidade é determinado por fatores térmicos (temperatura da superfície, fluxo de calor a partir do solo) e mecânicos (rugosidade, velocidade do vento na superfície) (*Stull, 1988*).

A estrutura e a altura do topo da CLP sofrem variações ao longo do dia, esquematizadas na **Figura 1.3.1**. Durante a noite, o ar é resfriado devido à perda de radiação de onda longa pelo solo, levando à formação de uma camada estável denominada Camada Noturna (CN). Esta camada geralmente apresenta baixos níveis de turbulência, causando o aumento da concentração de gases e partículas pela redução volumétrica de ar. Acima da camada noturna localiza-se a Camada Residual (CR), remanescente da camada de mistura do dia anterior. Com o nascer do sol, ocorre o aquecimento da superfície, gerando vórtices turbulentos que provocam uma gradual mistura entre a camada noturna e a camada residual. A altura da camada limite cresce, e conseqüentemente, ocorre uma progressiva diluição na concentração de gases e partículas armazenados na camada noturna. Essa eficiente mistura turbulenta dá origem à camada limite convectiva (CLC), que na Amazônia atinge o seu máximo em torno das 13:00 (*Fisch et al., 2004*).

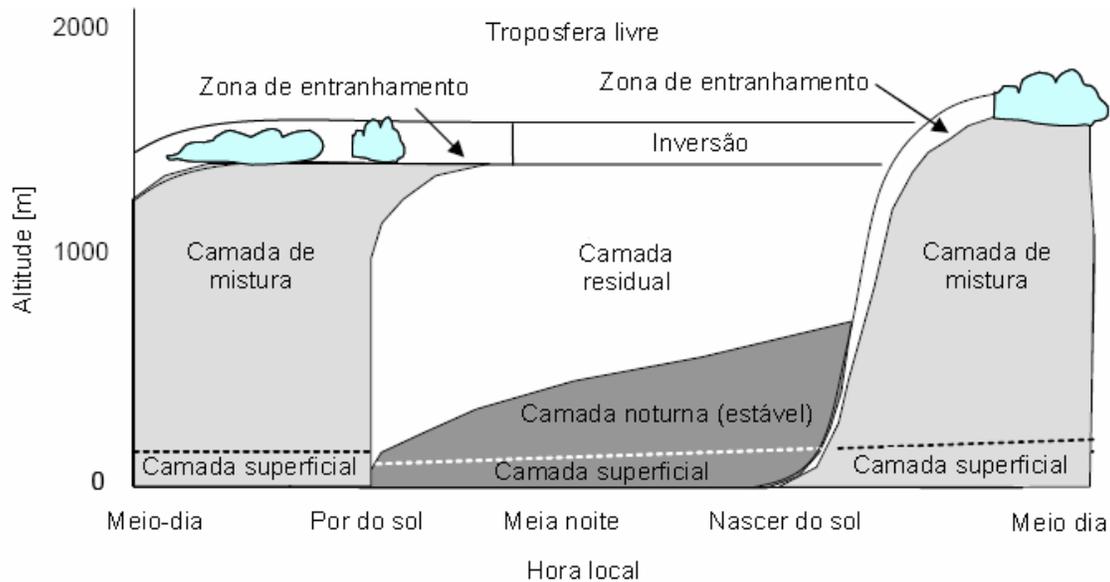


Figura 1.3.1: Evolução diurna da camada limite planetária (adaptado de *Stull, 1988*).

A Camada Superficial (CS) corresponde à porção inferior da CLP (~ 10% da altitude da CLP), na qual os fluxos verticais de momento, calor e umidade são considerados constantes com a altura em primeira aproximação. No interior dessa camada, a velocidade do vento varia logaritmicamente com a altura (**Figura 1.3.2a**). Forças de atrito forçam a velocidade do vento a zero próximo à superfície, enquanto que gradientes de pressão provocam o aumento da velocidade do vento com a altura. A teoria de similaridade de Monin-Obukhov (vide seção 3.4.2) aplica-se à camada superficial, onde são geralmente realizadas as medidas de fluxo.

O estudo de fluxos turbulentos sobre regiões de floresta requer considerações adicionais. As interações que ocorrem dentro do dossel são decorrentes tanto de processos físicos (tais como radiação solar e movimentos turbulentos) quanto de processos biológicos (emissão e absorção de CO₂ e de vapor de água). Desse modo, a floresta atua dinamicamente no particionamento da energia solar em calor sensível e calor latente, determinando a intensidade dos movimentos turbulentos. A presença do dossel com sua densa folhagem modifica o perfil vertical do vento na camada superficial: há absorção de momento não só na superfície, mas também pela vegetação. Assim, a velocidade do vento cai a zero numa altitude próxima ao topo do dossel (**Figura 1.3.2b**). A altitude de deslocamento (d) equivale tipicamente a 75% da altura do dossel (*Kaimal e Finnigan, 1994*).

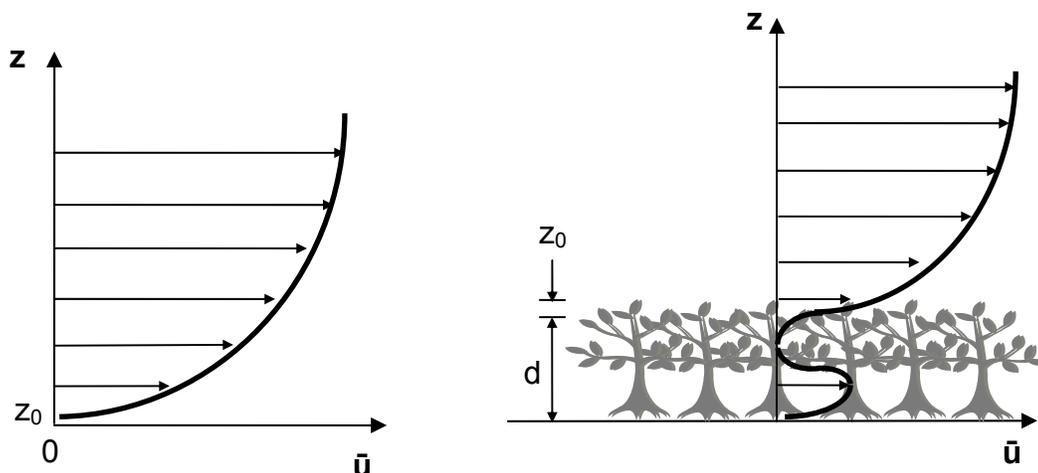


Figura 1.3.2: Típico perfil vertical da velocidade média do vento na camada superficial sobre (a) uma superfície plana de baixa rugosidade e (b) um dossel de floresta, onde d representa a altitude de deslocamento, e z_0 a rugosidade da superfície (adaptado de *Stull, 1988*).

1.3.2 – O transporte entre a camada limite e a troposfera livre

Acima do topo da camada limite reside a troposfera livre (TL), cujas características não são diretamente influenciadas pela superfície. Em geral, a transição entre a camada limite e a troposfera livre dá-se pela presença de uma leve inversão térmica, suficiente para restringir a penetração de movimentos turbulentos em altitudes elevadas. As nuvens, formadas pela ascensão de massas de ar úmido, acumulam-se nesta camada de transição, por vezes denominada camada convectiva de nuvens (**Figura 1.3.3**).

Além da característica variabilidade diurna causada por processos micrometeorológicos, a profundidade da camada limite planetária é influenciada por processos sinópticos e de mesoescala de advecção e movimento vertical de diferentes massas de ar. Em geral, a camada limite é mais fina em regiões de alta pressão, com ocorrência de subsidência, isto é, transporte vertical descendente de massas de ar da troposfera livre para o interior da camada limite. Nas regiões de alta pressão, quando há presença de nuvens, estas são geralmente do tipo *stratocumulus*. Em contraste, nas regiões de baixa pressão predominam os movimentos ascendentes, e as nuvens apresentam maior desenvolvimento vertical e atividade convectiva (*Stull, 1988*).

Os movimentos turbulentos existentes no interior de nuvens profundas proporcionam um eficiente meio de transporte de aerossóis e gases traço entre a camada

limite e a troposfera livre (Freitas *et al.*, 2000; Betts *et al.*, 2002). Ao longo do transporte no interior de nuvens, as partículas de aerossóis são processadas por condensação, coagulação e ativação. Na Amazônia, há evidência do transporte de grandes quantidades de poluentes pirogênicos para a troposfera livre por meio de processos de convecção profunda (Andreae *et al.*, 2001, 2004). Uma vez lançados na troposfera livre, estes poluentes podem ser transportados em larga escala (Freitas *et al.*, 2005).

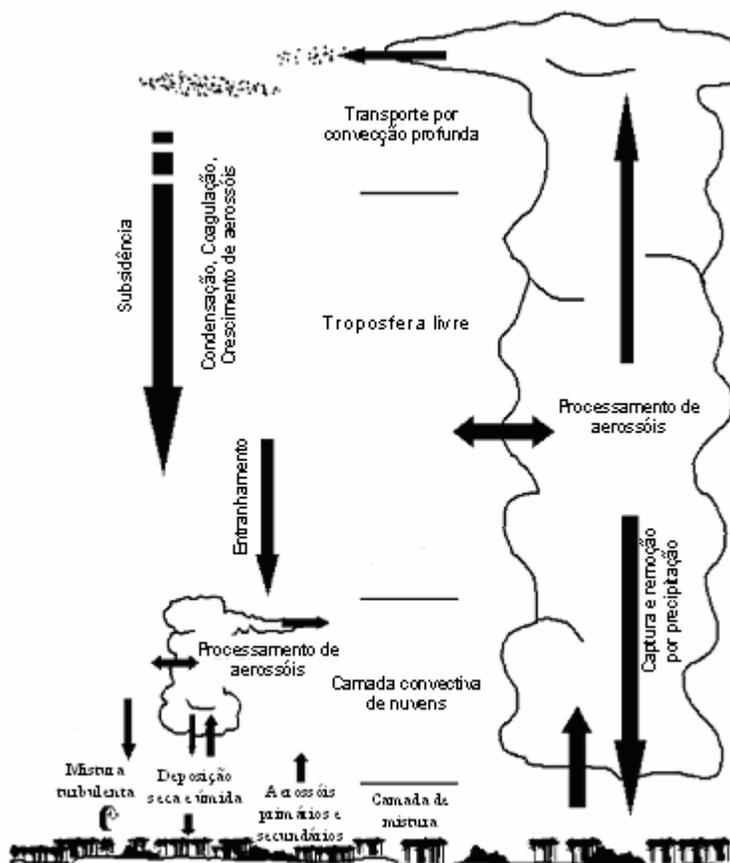


Figura 1.3.3: Diagrama esquemático da estrutura vertical da troposfera, circulação e processos físicos atuantes sobre aerossóis atmosféricos (adaptado de Krejci *et al.*, 2003).

2 - OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo o estudo das trocas realizadas entre a biosfera e a atmosfera da Amazônia, dos processos atmosféricos que influenciam suas propriedades físico-químicas e da distribuição vertical de partículas de aerossóis na baixa troposfera da região amazônica. Foram realizados estudos sobre áreas de floresta primária, onde a biosfera pode ser considerada uma fonte natural de aerossóis e gases traço, e também sobre áreas fortemente influenciadas pela queima de biomassa, onde a superfície atua como uma fonte de poluentes em escala regional. A distribuição vertical de aerossóis dentro do dossel da floresta e na atmosfera livre foi estudada nestes dois casos, bem como suas propriedades físico-químicas.

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- i. Caracterização físico-química de partículas de aerossóis biogênicos naturais em uma região de floresta primária;
- ii. Realização de medida direta de fluxos turbulentos de aerossóis e compostos orgânicos voláteis (COV) sobre uma região de floresta primária;
- iii. Identificação e caracterização de possíveis eventos de conversão gás-partícula e de crescimento de partículas ultrafinas;
- iv. Estudos dos processos que regulam a distribuição vertical de partículas na baixa troposfera amazônica sobre regiões preservadas e sobre regiões impactadas por emissões de queimadas.

Para atingir os três primeiros objetivos, foi realizado um experimento denominado LBA/ZF2-2004. Este experimento foi realizado em uma torre situada na Reserva Biológica de Cuieiras (AM), visando um grande detalhamento nas medidas de propriedades físico-químicas de aerossóis biogênicos naturais. O quarto objetivo foi trabalhado com uma análise sistemática de perfis verticais e de medidas realizadas em avião durante a componente aérea do Experimento LBA/SMOCC-2002, sobrevoando diversos locais sobre os Estados de Rondônia, Amazonas, Acre e Mato Grosso. Em ambos os experimentos foram realizadas medidas de propriedades físico-químicas de

partículas de aerossóis, tais como: concentração em massa e número, distribuição de tamanho, espalhamento e absorção de radiação.

Anteriormente a este trabalho, somente fluxos de CO₂ haviam sido medidos na atmosfera Amazônica, apesar da importância dos fluxos de aerossóis e compostos orgânicos voláteis. Através da medida paralela de fluxos turbulentos de partículas e de COV, assim como de propriedades físico-químicas de aerossóis, foi possível estudar a importância dos processos de formação de aerossóis orgânicos a partir da oxidação de COV. As medidas diretas de fluxo vertical entre o dossel da floresta e a camada limite foram realizadas através do método da covariância dos vórtices turbulentos (*eddy covariance*), sendo desenvolvido um modelo numérico em *Matlab* específico para o processamento das observações experimentais na Amazônia.

A medida direta de fluxos turbulentos permite avaliar as trocas micrometeorológicas entre a biosfera e a atmosfera na escala do dossel, enquanto a análise de perfis verticais de aerossóis permite avaliar os processos na atmosfera livre. Com o sobrevôo de regiões impactadas por emissões de queimadas, podem ser estudadas as transformações sofridas por uma população de aerossóis durante o transporte da superfície para a troposfera livre, muitas vezes passando por processos físicos no interior de nuvens.

3 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E METODOLOGIA DE CÁLCULO DE FLUXO DE AEROSSÓIS

Neste capítulo são apresentados fundamentos básicos acerca de sinais turbulentos (seção 3.1) e seu tratamento por meio da aplicação de ferramentas estatísticas (seção 3.2). São descritas a equação de balanço da energia cinética turbulenta na camada limite, e a dependência espectral dos seus termos (seção 3.3). A teoria de similaridade de Monin-Obukhov aplicada a espectros e co-espectros de turbulência é descrita de maneira sucinta na seção 3.4. O método de correlação dos vórtices turbulentos (EC), utilizado neste trabalho para a determinação de fluxos superficiais, assim como seus pressupostos teóricos, é apresentado na seção 3.5. Os fluxos de partículas durante o experimento LBA/ZF2-2004 foram calculados através da utilização de um modelo numérico desenvolvido em *Matlab*, apresentado na seção 3.6. Finalmente, na seção 3.7 são apresentados os resultados de testes de sensibilidade do modelo, variando alguns parâmetros de cálculo.

3.1 – Sinais turbulentos

Os movimentos turbulentos são responsáveis pelo transporte de calor, momento, umidade, gases e partículas (muitas vezes denominados escalares) no interior da camada limite planetária. São gerados por vórtices mecânicos (atrito) e térmicos (convecção). A turbulência é um fenômeno intrinsecamente não-linear, e só pode ser analisada por meio de ferramentas estatísticas. A **Figura 3.1.1** mostra uma série temporal de velocidade do vento medida em frequência de 10 Hz. Observam-se nesta figura dois períodos distintos, sendo que a média mudou de -1 m/s para 3 m/s aproximadamente, em um intervalo de tempo de uma hora. Variações com períodos da ordem de horas estão associadas a processos de mesoescala ou de escala sinóptica. Os processos turbulentos são associados a variações com períodos da ordem de minutos ou segundos. A intensidade da turbulência está relacionada à amplitude da variação da velocidade do vento em torno da média (**Figura 3.1.2**). Dada a série temporal de uma variável A , a componente turbulenta (denotada neste texto pela utilização da apóstrofe: a_k') pode ser extraída, pela regra de

Reynolds, a partir da subtração do sinal original (A_k) pela média (denotada neste texto pela barra superior: \bar{A}):

$$a_k' = A_k - \bar{A} \quad (3.1.1).$$

Dessa maneira, as flutuações podem ser separadas do comportamento médio, permitindo um estudo mais detalhado dos fenômenos de escala turbulenta.

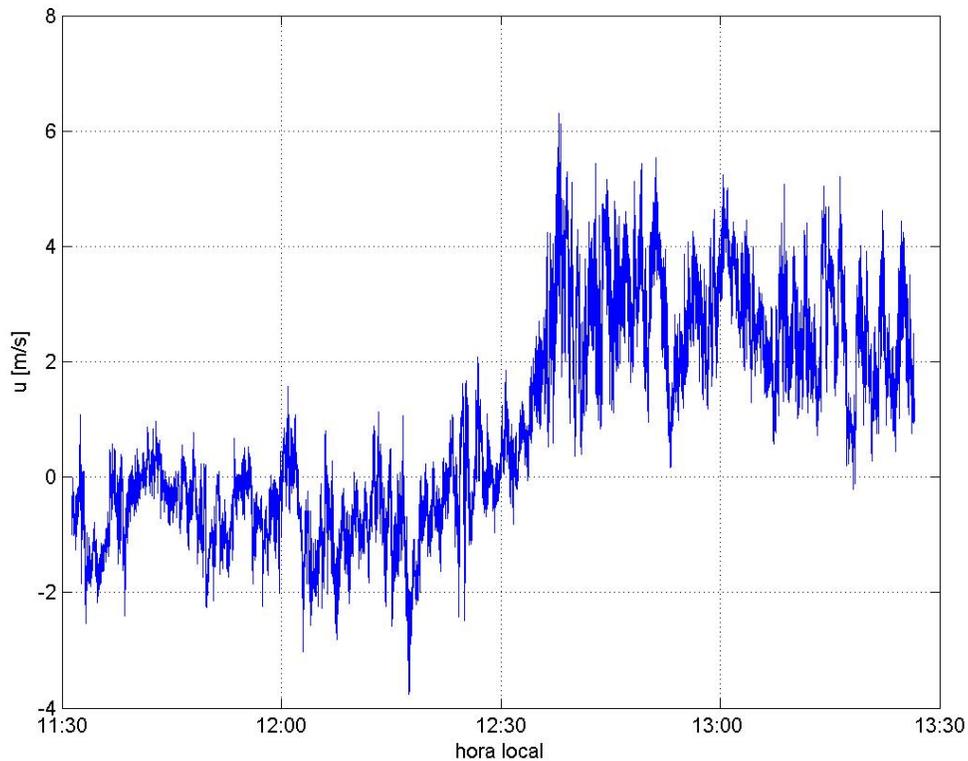


Figura 3.1.1: Série temporal da componente horizontal da velocidade do vento, medida em frequência de 10 Hz durante o experimento LBA/ZF2-2004.

Apesar da variação em torno da média parecer totalmente aleatória à primeira vista, pode-se observar na série temporal ilustrada na **Figura 3.1.1** a ocorrência de picos com período constante da ordem de minutos. Esta é uma evidência de que os movimentos turbulentos consistem na sobreposição de vórtices de diversos tamanhos, desde alguns milímetros até centenas de metros. A análise espectral é uma ferramenta útil para avaliar o quanto a variância de uma série temporal está associada a certa frequência em particular. A **Figura 3.1.3** exemplifica um espectro de turbulência da velocidade do vento, a partir do qual se podem avaliar quais são as frequências dominantes (ou quais estão associadas aos maiores níveis de energia) e quais são os processos físicos atuantes.

Observa-se um pico de período de 100 horas na escala sinóptica, relacionado ao vento médio. As variações relacionadas ao ciclo diurno são representadas pelo pico de menor intensidade correspondente ao período de 24 horas. Entre as escalas de tempo sinóptica e turbulenta, encontra-se um intervalo em que os vórtices associados apresentam baixa energia, e são geralmente associados a fenômenos de mesoescala. Observa-se um outro pico espectral na escala de turbulência, com período em torno de 1 minuto.

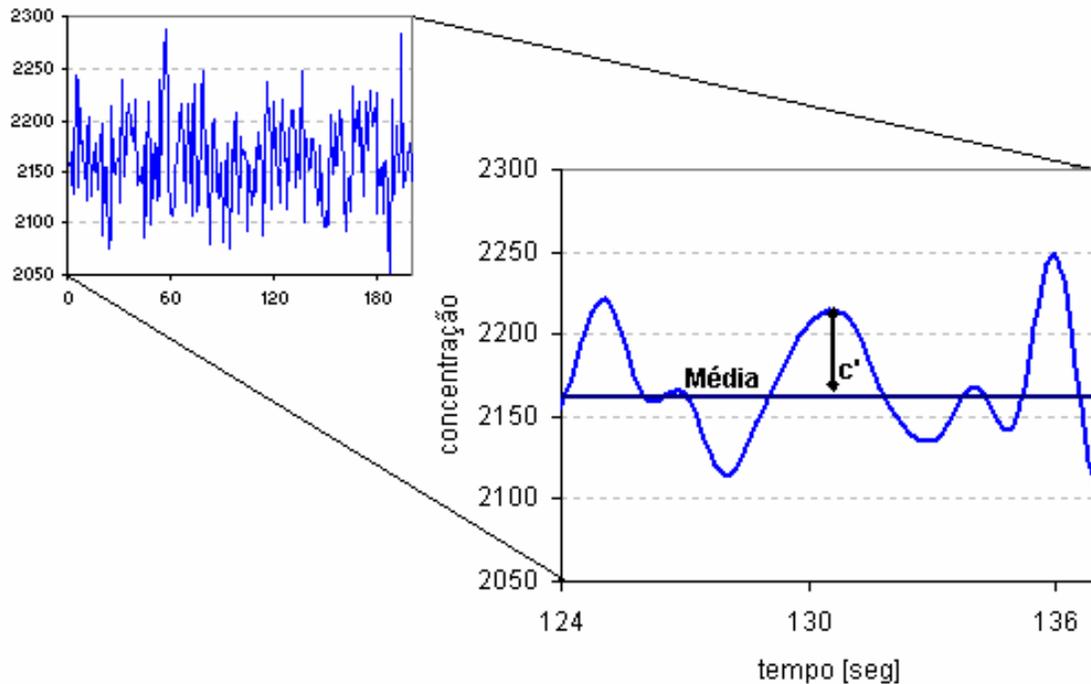


Figura 3.1.2: Visão detalhada de série temporal de concentração de partículas. A componente turbulenta c' corresponde à diferença entre a concentração instantânea e a média local.

O espectro de turbulência evidencia a dissipação da energia cinética dos fenômenos de escala sinóptica na atmosfera (cascata de energia). A energia associada a movimentos de larga escala é transferida para os maiores vórtices da escala de turbulência (períodos de 10 a 1 minuto). Em seguida, pode ocorrer a transferência de energia turbulenta dos vórtices maiores para os vórtices menores, até que a energia seja dissipada em calor através da viscosidade molecular.

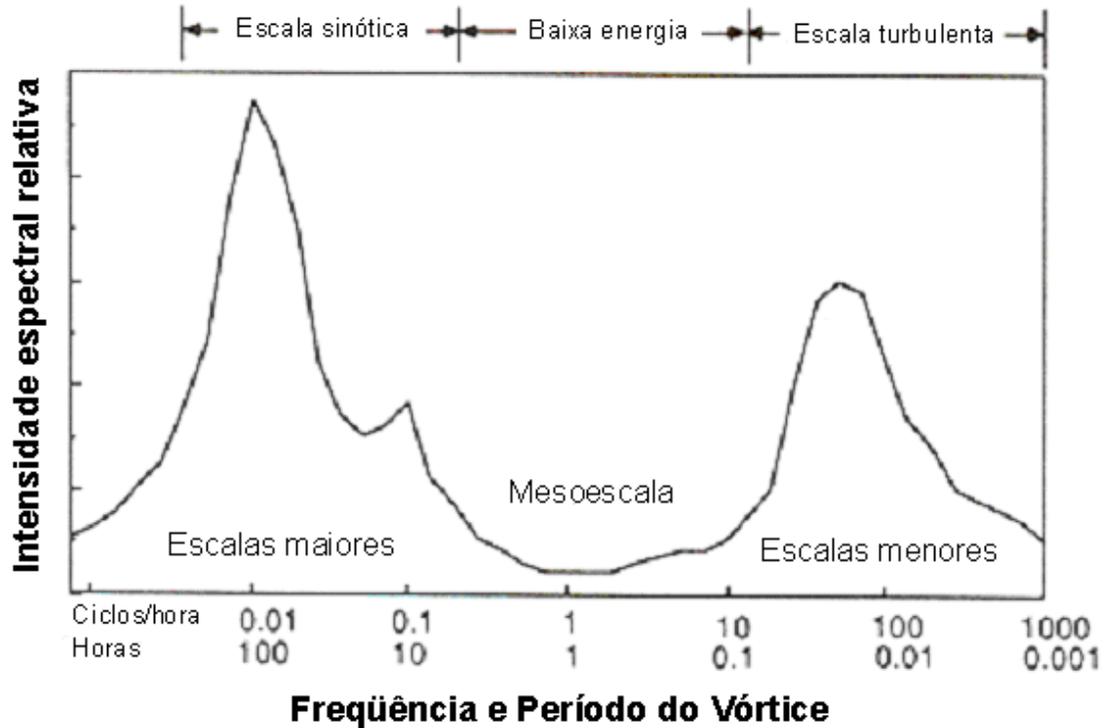


Figura 3.1.3: Esquema do espectro de turbulência da velocidade do vento (adaptado de *Stull, 1988*).

3.2 – Ferramentas matemáticas

A aleatoriedade dos fenômenos turbulentos impede uma descrição determinística, de modo que se torna necessária a utilização de ferramentas estatísticas que permitam descrever comportamentos médios. Essas ferramentas permitem, de certa forma, “organizar” os sinais turbulentos, atribuindo significados físicos às propriedades observadas. Para isso, os sinais turbulentos devem ser separados dos sinais originais, sendo posteriormente processados pelo cálculo de variâncias, covariâncias, e espectros de frequência.

A seguir, será resumidamente descrita a aplicação dessas ferramentas matemáticas sobre séries temporais discretas, isto é, medidas regularmente espaçadas no tempo que resultam em um número finito de observações, N . Assim, uma variável A amostrada em uma frequência constante $1/\Delta t$ resulta na série temporal denotada por:

$$A(t_0), A(t_0 + \Delta t), A(t_0 + 2\Delta t) \quad \dots \quad A(t_0 + k\Delta t) \quad \dots \quad A(t_0 + (N-1)\Delta t).$$

Utilizando uma notação mais compacta:

$$A_0, A_1, \dots, A_k, \dots, A_{N-1}.$$

Para a aplicação das ferramentas descritas a seguir, assume-se que o intervalo de tempo entre as medidas é constante, e que não há pontos faltantes.

3.2.1 - Variância

A variância é uma medida estatística da dispersão de um conjunto de pontos em torno da média. A variância da série temporal de uma variável A pode ser calculada através da seguinte expressão:

$$\sigma_A^2 = \frac{1}{N} \sum_{k=0}^{N-1} (A_k - \bar{A})^2,$$

onde A_i representa a medida instantânea e \bar{A} a média. Retomando a equação 3.1.1, que separa a parte turbulenta da parte média pela regra de Reynolds, vem:

$$\sigma_A^2 = \frac{1}{N} \sum_{k=0}^{N-1} (a_k)^2 = \bar{a}'^2 \quad (3.2.1).$$

O cálculo de variâncias está associado a medidas de intensidade de turbulência, ou de energia cinética turbulenta.

3.2.2 – Covariância e correlação

A covariância entre duas séries temporais A e B indica o grau de variação comum entre as duas variáveis, e pode ser definida como:

$$\text{cov}(A, B) = \frac{1}{N} \sum_{k=0}^{N-1} (A_k - \bar{A})(B_k - \bar{B}).$$

Substituindo mais uma vez a equação 3.1.1 (média de Reynolds), vem:

$$\text{cov}(A, B) = \frac{1}{N} \sum_{k=0}^{N-1} a_k' b_k' = \overline{a'b'} \quad (3.2.2).$$

Se A e B variarem juntas no mesmo sentido, isto é, se um aumento em A corresponder a um aumento em B , a média do produto entre a_k' e b_k' será positiva. Covariâncias são associadas a medidas de fluxos turbulentos, e possuem unidades correspondentes ao produto das variáveis envolvidas.

A normalização da covariância dá origem a um coeficiente que indica o grau de linearidade da relação entre duas variáveis, denominado coeficiente de correlação:

$$\text{cor}(A, B) = \frac{\overline{a'b'}}{\sigma_A \sigma_B} \quad (3.2.3).$$

Por definição, o coeficiente de correlação varia entre +1 e -1. Duas variáveis perfeitamente correlacionadas apresentam um coeficiente de correlação igual a 1. Se o coeficiente for próximo de zero, significa que a relação entre as variáveis não é linear.

3.2.3 – Função de autocorrelação e de correlação-cruzada

A função de autocorrelação quantifica o grau de variação comum entre uma variável A amostrada no instante t e a mesma variável amostrada no instante $t + L$. Considerando uma série temporal estacionária, isto é, considerando que a média e a variância de cada parte da série permanecem constantes, a função de auto-correlação pode ser descrita de forma aproximada como:

$$R_{AA}(L) = \frac{\overline{a'_k a'_{k+j}}}{\sigma_A^2} \quad (3.2.4),$$

onde a'_k refere-se à k -ésima amostra; a'_{k+j} refere-se à amostra coletada j pontos adiante; e L representa o tempo de defasagem ($L = j\Delta t$). A função de autocorrelação é calculada para diversos valores do tempo de defasagem L . No caso de $L = 0$, a função de correlação é identicamente igual a 1, já que neste caso estamos comparando a sobreposição de uma série temporal sobre ela mesma. À medida que o tempo de defasagem aumenta a porcentagem da série temporal utilizada para calcular a correlação R_{AA} diminui. Assim, a significância estatística de R_{AA} diminui com L , sendo que R_{AA} é pouco representativa para valores de $j > N/2$ (Stull, 1988).

A autocorrelação mede a persistência de uma onda durante uma série temporal. Se o módulo de $R_{AA}(L)$ aproxima-se de 1, significa que a série temporal contém oscilações regulares, que estão geralmente associadas a fenômenos físicos com período da ordem de horas. Por outro lado, se a autocorrelação é próxima de zero, pode-se dizer que há ocorrência de processos aleatórios sem uma estrutura persistente ou regular (turbulência).

Como exemplo, consideremos a série de observações de temperatura absoluta do ar registrada a cada 30 minutos ao longo de 5 dias, totalizando 240 pontos (**Figura 3.2.1a**). A temperatura do ar obedece a um ciclo diurno bem definido, atingindo seu valor máximo em torno do meio-dia. Sendo assim, um valor de temperatura amostrado no

instante t é semelhante a um valor amostrado no instante $t + 24$ horas. Pode-se dizer que a série de temperatura é positivamente correlacionada consigo mesma nos tempos de defasagem $L = 24$ e 48 horas (**Figura 3.2.1b**). Por outro lado, a oscilação de temperatura com tempo de defasagem de 12 e 36 horas apresenta uma correlação negativa. Isto ocorre porque ao meio dia a temperatura atinge o seu máximo, enquanto que à meia-noite a temperatura está próxima do seu valor mínimo.

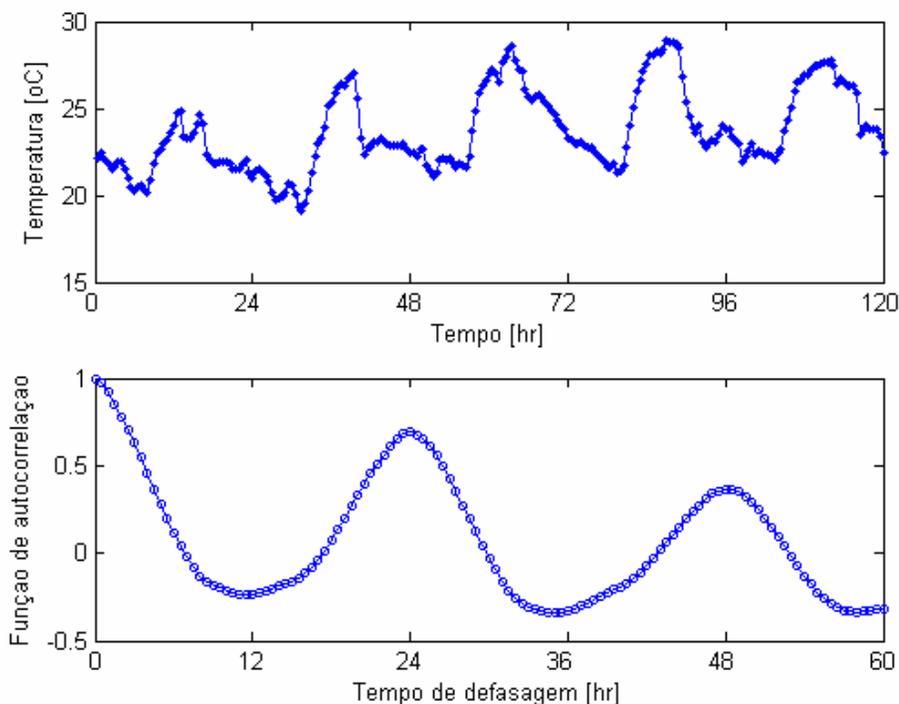


Figura 3.2.1: a) Série temporal de temperatura absoluta registrada a cada 30 minutos, totalizando 240 pontos; b) Função de autocorrelação calculada para tempos de defasagem (L) de 0 a 60 horas.

A função correlação-cruzada é semelhante à função de autocorrelação, com a diferença de que é avaliado o grau de variação comum entre uma variável A amostrada no instante t e uma variável B amostrada no instante $t + L$. A função de correlação-cruzada pode ser definida como:

$$R_{AB}(L) = \frac{\overline{a_k b_{k+j}}}{\sigma_A \sigma_B} \quad (3.2.5),$$

sendo calculada para diversos valores de L .

A função de correlação-cruzada é importante para avaliar a influência de uma variável sobre outra após certo intervalo de tempo, como por exemplo, a concentração de precursores orgânicos gasosos e a concentração de partículas finas (seção 5.1.4). Será útil

também para o cálculo de co-espectros (seção 3.6.7) e para a determinação do tempo de atraso entre as séries de medidas de velocidade do vento e concentração de partículas (seção 3.6.4).

3.2.4 – Transformada discreta de Fourier

À primeira vista, os sinais turbulentos parecem totalmente desprovidos de organização ou de sistemas recorrentes regulares. A utilização de ferramentas de análise harmônica permite representar os sinais turbulentos como a sobreposição de ondas de diversas frequências. Dessa maneira, pode-se analisar quais são as frequências dominantes de uma série temporal de turbulência, associando-as a diferentes fenômenos físicos.

Segundo a teoria de Fourier, uma série temporal discreta com um número finito de pontos pode ser representada pela soma de um número finito de senos e cossenos (série de Fourier). Utilizando a notação de Euler $[e^{ix} = \cos(x) + i \sin(x)]$, podemos representar uma série temporal discreta $A(k)$ como:

$$A(k) = \sum_{n=0}^{N-1} F_A(n) e^{i 2\pi nk / N} \quad (3.2.6),$$

onde $F_A(n)$ é denominada transformada discreta de Fourier e n representa a frequência (número de ciclos dentro do período considerado). O primeiro termo da série ($n=0$) corresponde à média (Butkov, 1978). Quando $n=1$ (frequência fundamental) significa que uma única onda se ajusta no período considerado da série $A(k)$. Acima disso, as frequências são denominadas harmônicos da frequência fundamental. Assim, o valor $n=5$ significa que 5 ondas se ajustam no período considerado.

$F_A(n)$ é um número complexo, onde a parte real representa a amplitude dos cossenos e a parte imaginária representa a amplitude dos senos. A transformada de Fourier é uma função da frequência, já que ondas de diferentes frequências devem ser multiplicadas por diferentes amplitudes para que se possa reproduzir a série original $A(k)$. Se a série temporal original $A(k)$ é conhecida, os coeficientes podem ser calculados através da expressão:

$$F_A(n) = \sum_{k=0}^{N-1} \left[\frac{A(k)}{N} \right] e^{-i 2\pi nk / N} \quad (3.2.7).$$

A equação acima cria uma representação do sinal $A(k)$ no espaço de freqüências (também denominado espaço de fase). A aplicação da transformada discreta de Fourier requer séries temporais com pontos igualmente espaçados, ou seja, não pode haver falhas no conjunto de pontos. Em cálculos computacionais, geralmente utiliza-se o algoritmo denominado transformada rápida de Fourier (*FFT – Fast Fourier Transform*), cujos princípios e condições são semelhantes aos da transformada discreta (*Stull, 1988*).

A análise espectral de funções discretas apresenta restrições quanto à resolução. Para definir uma onda, são necessários pelo menos dois pontos. Em termos experimentais, para a observação de uma onda de freqüência 5 Hz, são necessárias medidas a cada 10 Hz. Sabe-se que na atmosfera há um largo espectro de freqüências turbulentas, e que os sistemas de medida apresentam limitações na taxa de amostragem. Se o sinal turbulento apresentar freqüências maiores do que a taxa de amostragem, essas freqüências não serão resolvidas na análise espectral. Por esse motivo, a medida de variáveis turbulentas deve ser realizada com a maior taxa de amostragem possível.

Em termos de análise espectral, dada uma série temporal com N pontos, máxima freqüência resolvida pela transformada discreta de Fourier equivale a $n_f = N/2$ (Nyquist). Os termos de $F_A(n)$ para $n > n_f$ são os complexos conjugados dos valores de $F_A(n)$ calculados para $1 < n < n_f$. As ondas de freqüência superior a n_f possuem vários pontos em comum com ondas de freqüências menores ($n < n_f$). Na análise espectral, essas ondas de alta freqüência são confundidas com as ondas de baixa freqüência, causando uma deformação do espectro de energia real (**Figura 3.2.2**).

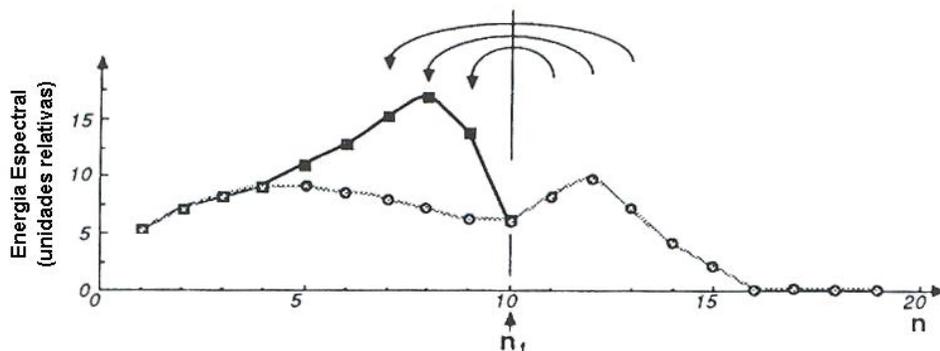


Figura 3.2.2: Quando as observações experimentais não são realizadas numa freqüência suficientemente alta para cobrir todas as freqüências turbulentas da atmosfera, o espectro de energia correspondente (linha cheia) fica distorcido: A contribuição espectral das ondas de freqüência $n > n_f$ é confundida com a contribuição das ondas com $n < n_f$, causando um pico de energia errôneo. A linha pontilhada refere-se ao espectro de energia “verdadeiro”, mostrando a contribuição das freqüências maiores que n_f (adaptado de *Stull, 1988*).

Na teoria, as séries de Fourier aplicam-se a séries temporais periódicas e infinitas. Na prática, porém, a análise de Fourier é aplicada sobre conjuntos finitos de pontos experimentais. Para isso, assume-se que este conjunto de pontos é periódico, e que se repete infinitamente antes e depois do período considerado. Além disso, esse conjunto de pontos (ou “janela”) deve ser condicionado por filtros de modo a remover picos espúrios e padrões de baixa frequência. Os limites inicial e final do conjunto de pontos considerado devem ser suavizados para evitar a contaminação de uma dada frequência com amplitudes relacionadas a frequências vizinhas. Esse efeito é chamado “efeito de vazamento de frequências” (*leakage*), e pode ser reduzido multiplicando-se o conjunto de pontos original por uma função suavizadora que atua em 10% das porções inicial e final da série. As funções suavizadoras utilizam geralmente cossenos, como por exemplo, as funções *Hanning* e *Hamming* (**Figura 3.2.3**):

$$D_{Hanning}(k) = \frac{1}{2} \left(1 + \cos \frac{\pi k}{N} \right) \quad (3.2.8)$$

$$D_{Hamming}(k) = 0,54 + 0,46 \cos \frac{\pi k}{N} \quad (3.2.9),$$

onde k é o indexador dos pontos da série temporal, e N o número total de pontos (*Blackman e Tukey, 1958*).

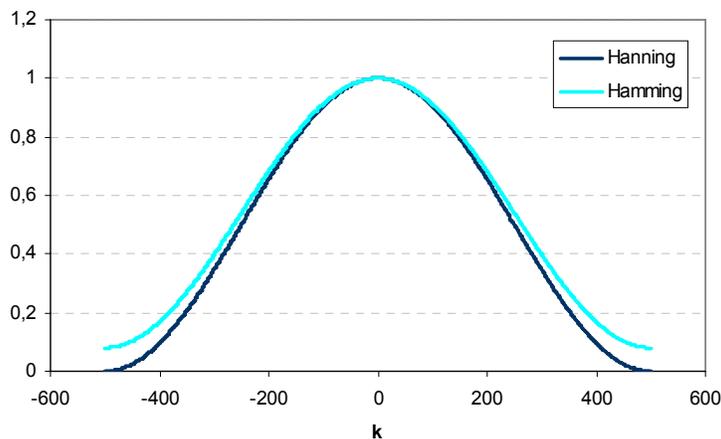


Figura 3.2.3: Funções Hamming e Hanning utilizadas para suavizar os limites inicial e final da série de pontos a ser analisada pelo método de Fourier.

3.3 – Energia cinética turbulenta

A energia cinética turbulenta (e) é um indicativo da intensidade da turbulência, e está relacionada ao transporte de momento, calor e umidade no interior da camada limite. É definida por:

$$\bar{e} = \frac{1}{2} \left(\overline{u'^2} + \overline{v'^2} + \overline{w'^2} \right) \quad (3.3.1),$$

onde u e v representam as coordenadas horizontais do vento, e w a coordenada vertical. A utilização da apóstrofe (') denota a componente flutuante do sinal, e a utilização da barra superior denota a média, conforme a equação 3.1.1.

A energia cinética turbulenta é gerada por vórtices de origem mecânica (atrito) e térmica (convecção), sendo dissipada em forma de calor devido aos efeitos da viscosidade molecular e da estratificação da camada limite planetária (CLP). A equação de balanço de energia tubulenta descreve os processos físicos que geram ou dissipam turbulência, e pode ser útil para avaliar a importância relativa dos vórtices mecânicos e térmicos, assim como para avaliar a estabilidade do fluxo no que diz respeito à turbulência. Uma versão simplificada da equação de balanço de energia pode ser escrita como (Panofsky e Dutton, 1984):

$$\frac{\partial \bar{e}}{\partial t} = - \underbrace{\left[\overline{w'u'} \frac{\partial \bar{u}}{\partial z} + \overline{w'v'} \frac{\partial \bar{v}}{\partial z} \right]}_{\text{turbulência mecânica}} + \underbrace{\left[g \frac{\overline{w't'}}{t} \left(1 + \frac{0,07}{B} \right) \right]}_{\text{turbulência térmica}} - \underbrace{\left[\frac{1}{\rho} \frac{\partial \overline{w'p'}}{\partial z} \right]}_{\text{termo de pressão}} - \underbrace{\left[\frac{\partial \overline{ew'}}{\partial z} \right]}_{\text{transporte turbulento}} - \underbrace{\varepsilon}_{\substack{\text{dissipação} \\ (\text{viscosidade})}} \quad (3.3.2)$$

onde g representa a aceleração da gravidade, z a coordenada vertical, t a temperatura do ar, B a razão de Bowen (razão entre os fluxos de calor latente e sensível na superfície), ρ a densidade do ar e p a pressão. A equação acima é válida sob as seguintes condições:

- i. Alinhamento do sistema de coordenadas com a direção do vento médio;
- ii. Homogeneidade horizontal (ausência de advecção): assume-se que as variações ocorrem somente na direção vertical (z), de modo que não precisam ser consideradas as derivadas parciais relativas às coordenadas horizontais x e y ;
- iii. Subsidiência desprezível: $\bar{w} = 0$.

O primeiro termo da equação 3.3.2 (turbulência mecânica) refere-se à interação entre os fluxos turbulentos de momento e o cisalhamento do vento, que pode gerar ainda mais turbulência. A produção de turbulência mecânica ocorre principalmente na região da

camada limite denominada camada superficial, onde a variação do vento médio é mais intensa. Entretanto, também pode ocorrer no topo da camada limite, devido ao cisalhamento através da camada de entranhamento. Durante a noite, ou quando a superfície encontra-se mais fria do que o ar, o termo de produção mecânica é geralmente o único capaz de gerar turbulência. A produção mecânica é uma força anisotrópica, ocorrendo preferencialmente na direção horizontal, já que a principal fonte de cisalhamento está associada à variação da velocidade horizontal do vento com a altura.

O termo de turbulência térmica (segundo termo da equação 3.3.2) é positivo (produção de energia cinética turbulenta) e de grande magnitude na camada próxima à superfície, quando esta se encontra mais quente que o ar. Esse termo é frequentemente associado a dias de sol ou a advecção de ar frio sobre uma camada de ar mais quente. Em dias nublados, a magnitude desse termo diminui. A produção de turbulência térmica também ocorre no interior de nuvens *cumulus* em desenvolvimento (*Stull, 1988*). Assim como a turbulência mecânica, o termo de turbulência térmica também é anisotrópico, atuando, porém na componente vertical da energia cinética turbulenta. A contribuição relativa dos termos de produção mecânica e térmica é comumente utilizada para classificar a natureza da convecção. A chamada convecção livre ocorre quando o termo térmico é muito maior do que o mecânico. Na situação inversa, denomina-se convecção forçada.

A condição atmosférica de estabilidade estática está associada a valores negativos do termo de turbulência térmica. Nessa condição, uma parcela de ar lançada verticalmente para cima sofre ação de uma força que a puxa novamente para baixo, suprimindo assim a energia cinética turbulenta. Esse tipo de supressão ocorre geralmente à noite, ou sempre que a superfície estiver mais fria do que o ar sobre ela. Pode ocorrer também no topo da camada limite, quando o ar quente oriundo de camadas superiores é impedido de ser transportado para baixo.

O termo de pressão (equação 3.3.2) descreve a redistribuição da energia cinética turbulenta devido a oscilações do ar. A variação do vento médio pode gerar tanto ondas, responsáveis pelo transporte de momento e energia, quanto turbulência, responsável pelo transporte vertical de calor, umidade e poluentes. A medida experimental da correlação $\overline{w'p'}$ é difícil de ser realizada, já que as flutuações estáticas de pressão são muito

pequenas, da ordem de 0,001 kPa (Stull, 1988). Esse termo é geralmente estimado como sendo o resíduo da equação de balanço de energia cinética, quando os demais termos são medidos.

O quarto termo da equação 3.3.2 corresponde à divergência do fluxo vertical de energia cinética $\overline{e w'}$. Em outras palavras, esse termo descreve o transporte de energia cinética pelos vórtices turbulentos. Em uma dada altura no interior da camada limite, esse termo pode atuar como produtor ou supressor de energia cinética turbulenta, dependendo se há convergência ou divergência de fluxo. Se integrado desde a superfície até o topo da camada limite, este termo é identicamente igual a zero, considerando que a atividade turbulenta é desprezível acima da CLP. Dessa maneira, o termo de transporte turbulento não produz nem destrói energia cinética turbulenta, mas a redistribui de uma camada para outra no interior da CLP.

O último termo da equação 3.3.2 refere-se à dissipação da energia cinética turbulenta por viscosidade, isto é, conversão da energia cinética turbulenta em calor. Conforme discutido na seção 3.1, a dissipação molecular atua sobre os vórtices de menor tamanho, gerados por vórtices maiores, que por sua vez são gerados por perturbações em larga escala. Esse sistema evidencia o transporte e a dissipação de energia dos fenômenos de escala sinótica para a camada limite (cascata de energia). Durante o dia, as taxas de dissipação são maiores perto da superfície. Acima do topo da CLP a dissipação decai rapidamente a zero. Durante a noite cessa a produção térmica de turbulência, de modo que a energia cinética turbulenta diminui, e, com ela, a taxa de dissipação molecular.

A análise da dependência espectral da equação de balanço de energia cinética turbulenta (equação 3.3.2) permite avaliar a contribuição de cada termo em função do comprimento de onda ou do tamanho do vórtice turbulento. A **Figura 3.3.1** mostra os termos de turbulência mecânica, turbulência térmica e dissipação, medidos em uma dada altura no interior da CLP, em função do número de onda normalizado (Stull, 1988). Observa-se que há pouca energia nos vórtices maiores, correspondendo à faixa de baixa energia anteriormente descrita na **Figura 3.1.3**. Os vórtices com número de onda normalizado desde 0,01 até 10 apresentam produção de turbulência térmica e mecânica. Entretanto, a produção de turbulência não é dissipada nesse intervalo de tamanho de vórtices; a dissipação ocorre na parte do espectro correspondente aos vórtices menores

(números de onda de 10 a 1000). De acordo com o conceito de “cascata de energia”, a energia turbulenta é transportada dos vórtices maiores para os menores, sendo então dissipada em forma de calor. A taxa de transferência de energia através do espectro é representada na parte (a) da figura. Nota-se que o fluxo de energia é constante e mais intenso na faixa correspondente aos vórtices de tamanho mediano (números de onda de 1 a 10). Nessa região do espectro há um equilíbrio entre a produção e a dissipação de energia turbulenta. Sendo assim, não há nem divergência nem convergência líquida de energia, mas há uma grande quantidade de energia fluindo através dessa região. Essa parte mediana do espectro é denominada sub-intervalo inercial, e corresponde à região onde se aplica a teoria de similaridade de Monin-Obukhov (seção 3.4.2).

Neste trabalho foram realizadas medidas diretas de fluxos na camada superficial pelo método da covariação dos vórtices turbulentos (*eddy covariance*). Os fluxos observados são resultados da atuação de todos os mecanismos de produção e dissipação de energia cinética turbulenta descritos nesta seção.

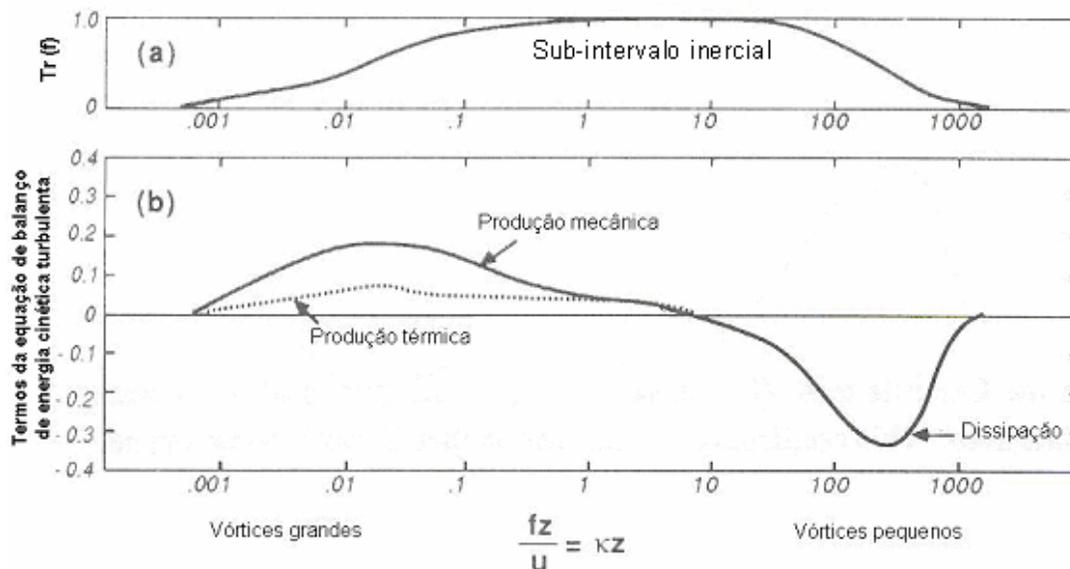


Figura 3.3.1: Exemplo da variação espectral da equação de balanço de energia cinética turbulenta. A intensidade relativa dos termos de produção térmica, produção mecânica e dissipação é descrita em função do número de onda normalizado. $Tr(f)$ representa a transferência de energia cinética turbulenta através do espectro, com um máximo na região denominada sub-intervalo inercial (adaptado de *Stull, 1988*).

3.4 – Espectros e co-espectros turbulentos

A análise espectral é uma ferramenta útil para analisar quais são as frequências dominantes em uma série de observações de turbulência, e relacioná-las a processos físicos. O procedimento de cálculo de espectros e co-espectros de turbulência será descrito a seguir. Os espectros possuem um comportamento esperado teoricamente, de acordo com a teoria de similaridade de Monin-Obukhov. Sendo assim, a análise da forma dos espectros e co-espectros é um critério de qualidade das observações experimentais obtidas.

3.4.1 – Cálculo de espectros e co-espetros de turbulência

O espectro de variáveis turbulentas, muitas vezes denominado espectro de potências, é calculado a partir da aplicação da transformada de Fourier ($F_A(n)$, equação 3.2.7) sobre as funções de autocorrelação ($R_{AA}(L)$, equação 3.2.4) (Buzorius *et al.*, 1998). O espectro de potências (S_i) corresponde ao módulo de $F_A(n)$ ao quadrado. Tomando como exemplo o espectro da velocidade vertical do vento (w), temos:

$$S_w(n) = |F_w(n)|^2 = F_w(n) \cdot F_w^*(n) \quad (3.4.1),$$

onde o uso do asterisco (*) denota complexo conjugado. A soma das amplitudes do espectro $S_A(n)$ para todas as frequências resulta na variância σ_A^2 .

O co-espectro (C_{AB}) é definido como a parte real do espectro-cruzado entre as variáveis A e B , isto é:

$$C_{AB} = \text{Re}\{F_A \cdot F_B^*\} = \text{Re}\{F_A\} \cdot \text{Re}\{F_B^*\} + \text{Im}\{F_A\} \cdot \text{Im}\{F_B^*\} \quad (3.4.2),$$

onde F_A e F_B representam as transformadas de Fourier das funções de autocorrelação das variáveis A e B , respectivamente (Stull, 1988). A soma das amplitudes do co-espectro $C_{AB}(n)$ para todas as frequências resulta na covariância entre A e B . Em estudos atmosféricos, geralmente utiliza-se somente a parte dos espectros com frequências positivas (Kaimal e Finnigan, 1994).

3.4.2 – Teoria da similaridade aplicada a espectros e co-espectros

Os fenômenos turbulentos que ocorrem na camada limite não podem ser descritos por meio de leis determinísticas, devido à sua complexidade. Entretanto, algumas observações apresentam características recorrentes, de modo que podem ser

estabelecidas relações empíricas para descrever algumas variáveis. A teoria da similaridade baseia-se na organização de variáveis em grupos adimensionais, e o estabelecimento de relações empíricas entre esses grupos.

A teoria de similaridade de *Monin-Obukhov (1954)* aplica-se à camada limite superficial, e estabelece que espectros e co-espectros são funções universais do comprimento adimensional z/L (onde z é a altitude de medida e L o comprimento de Monin-Obukhov). Durante o dia, a razão z/L representa a importância relativa da convecção térmica e da turbulência mecânica; durante a noite, representa a importância relativa da supressão da turbulência mecânica pela estratificação da camada limite (*Panofsky e Dutton, 1984*).

Quando normalizados pela variância, os espectros e co-espectros de medidas turbulentas convergem para uma mesma linha na faixa de alta frequência (*Kaimal et al. 1972, Buzorius et al. 1998, Rannik 1998*), se forem representados graficamente em função da frequência adimensional dada por:

$$f = \frac{n(z-d)}{\bar{u}} \quad (3.4.3),$$

onde n é a frequência em ciclos por segundo, z é a altura onde foram tomadas as medidas, d é a altitude de deslocamento (~75% da altura do dossel), e \bar{u} é a velocidade média do vento na direção horizontal. As **Figuras 3.4.1a e 3.4.1b** mostram, respectivamente um exemplo do espectro da velocidade vertical do vento (S_w) e um exemplo do co-espectro de u e w (C_{uw}) em função do comprimento adimensional z/L . Observa-se que as curvas tendem a uma inclinação constante para $f > 1$, o que corresponde aproximadamente ao subintervalo inercial de frequências. As inclinações teoricamente esperadas para espectros e co-espectros turbulentos são, respectivamente, $-2/3$ e $-4/3$, ou seja:

$$\begin{aligned} \log(f \cdot S_A) &\propto -\frac{2}{3} \log(f) \\ \log(f \cdot C_{AB}) &\propto -\frac{4}{3} \log(f) \end{aligned} \quad (3.4.4),$$

onde A e B referem-se à componente vertical da velocidade do vento, à temperatura ou à concentração de escalares.

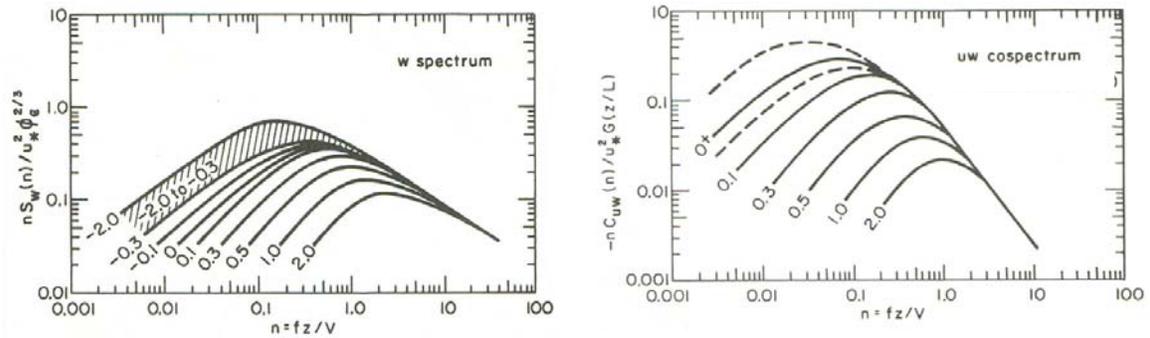


Figura 3.4.1: a) Espectro da velocidade vertical do vento (S_w) e b) Co-espectro das componentes u e w (C_{uw}) em função do parâmetro adimensional z/L (adaptado de *Kaimal et al. 1972*).

Originalmente, a teoria de similaridade de Monin-Obukhov aplica-se a medidas turbulentas sobre regiões planas cujos elementos de rugosidade de superfície são muito menores do que a altitude de observação. A presença de um dossel de floresta (~30 m de altitude na Amazônia) causa perturbações principalmente nos fluxos turbulentos de calor e momento. A vegetação da floresta é biologicamente ativa, promovendo principalmente trocas de vapor d’água e CO_2 através das superfícies das folhas. Essas trocas ocorrem sob um complexo sistema de interações, entre elas, a disponibilidade de água nas plantas e no solo, que por sua vez depende das taxas de evaporação e precipitação locais. Desse modo, o dossel da floresta atua dinamicamente no particionamento da energia solar em calor sensível e calor latente, determinando a intensidade dos movimentos turbulentos. Outra perturbação refere-se à alta eficiência de absorção de momento em relação à absorção de escalares (gases e partículas) (*Kaimal e Finnigan, 1994*).

A teoria de similaridade de Monin-Obukhov pode ser aplicada sobre um dossel de floresta se este for tratado como um plano deslocado (d) na parte mais baixa da camada limite. Considera-se que através desse plano ocorrem emissão e absorção de momento e de escalares, e que a energia radiante é distribuída em calor sensível e calor latente. Idealmente, os fluxos turbulentos deveriam ser medidos acima da camada de rugosidade (aproximadamente três vezes a altura do dossel), onde movimentos turbulentos são diretamente influenciados pela presença do dossel. Assim, no caso da Amazônia, a altitude de medida seria idealmente superior a 90 m. Porém, a realização de medidas de fluxo nessa altitude é difícil de ser realizada sob o ponto de vista experimental. Além disso, os gradientes de concentração de gases e partículas, objeto de estudo deste

trabalho, são muito pequenos acima da camada de rugosidade (*Kaimal e Finningan, 1994*).

3.5 – O método de covariância dos vórtices turbulentos (EC - Eddy Covariance)

O método dos vórtices turbulentos (EC – *Eddy Covariance*) tem sido amplamente utilizado para a determinação de fluxos verticais de momento, temperatura, umidade e escalares (*Suni et al., 2003*). O método define que o fluxo vertical (Φ) de um componente atmosférico é dado pela covariância entre as séries temporais da velocidade vertical do vento (w) e da concentração do componente em questão (c):

$$\Phi_c = \frac{1}{N} \sum_{i=0}^{N-1} (w_i - \bar{w})(c_i - \bar{c}) = \frac{1}{N} \sum w' c' = \overline{w' c'} \quad (3.5.1),$$

onde w_i denota a velocidade instantânea do vento, \bar{w} a velocidade média num período de 10 a 60 minutos, e w' a parte turbulenta da velocidade do vento. A velocidade de deposição do constituinte c é então definida como:

$$V_{dep} = -\Phi_c / c \quad (3.5.2).$$

Por convenção, uma velocidade de deposição positiva indica um movimento descendente.

O fluxo vertical de momento horizontal é proporcional à covariância entre a velocidade horizontal e a velocidade vertical do vento:

$$\tau = -\rho \sqrt{\overline{w' u'^2} + \overline{w' v'^2}} = -\rho \cdot u^* \quad (3.5.3),$$

onde ρ representa a densidade do ar e u^* a velocidade de atrito. Por sua vez, o fluxo de calor sensível é definido a partir da covariância entre a velocidade vertical do vento e a temperatura potencial (θ):

$$\theta = \rho c_p \overline{w' \theta'} \quad (3.5.4),$$

onde c_p é o calor específico do ar a pressão constante.

Como pressupostos teóricos, o método assume (*Buzorius et al., 1988*):

- i. Homogeneidade horizontal e estacionaridade: considera a ausência de advecção horizontal e a estacionaridade nas medidas dos constituintes atmosféricos;

- ii. Hipótese de Taylor: considera que os vórtices turbulentos mantêm-se constantes em seus formatos enquanto passam pelo sensor meteorológico. A hipótese é válida se o vórtice evoluir numa escala temporal maior do que o tempo de advecção através do sensor;
- iii. Alta resolução temporal: considera que os sensores são suficientemente rápidos para medir a maioria dos processos turbulentos que contribuem para o valor do fluxo.

3.6 – Modelo numérico para cálculo de fluxo de aerossóis

Para o cálculo de fluxo de aerossóis a partir das medidas de velocidade do vento e concentração de partículas em alta resolução temporal, foi desenvolvido um modelo numérico em *Matlab*, incluindo as correções necessárias para tal. Foi necessário desenvolver um modelo específico para fluxo de partículas, já que os modelos pré-existentes foram criados para calcular o fluxo de compostos gasosos, em especial de CO₂. A principal diferença reside no tempo de defasagem entre o sensor de vento e o sensor de concentração (*lag time*). No caso de compostos gasosos esse tempo de defasagem é de alguns segundos, enquanto que no caso de partículas a defasagem pode chegar a minutos, devido à inércia das partículas.

O modelo foi desenvolvido tendo como base o *software* para cálculo de fluxos de CO₂ EDDYWSC (Alterra, Wageningen University Research, Holanda), e o programa desenvolvido no NCAR-EUA para cálculo de fluxos de compostos orgânicos voláteis (COV). Para permitir a realização de testes de sensibilidade, o programa foi escrito de modo a flexibilizar a entrada de alguns parâmetros tais como: tempo de integração, opção do método de extração da componente turbulenta, constante de tempo do filtro recursivo digital e opção de rotação das coordenadas do vento. A **Figura 3.6.1** exhibe o fluxograma do modelo, que será explicado detalhadamente nas seções a seguir.

3.6.1 – Pré-filtragem

Para o cálculo de fluxos pelo método de EC, a série de observações experimentais foi previamente filtrada, com o objetivo de eliminar períodos que apresentem valores espúrios gerados em decorrência de um eventual mal-funcionamento dos sensores. Além

disso, foram eliminados da análise os períodos que apresentaram forte instabilidade nas concentrações de partículas, já que nesses casos o valor do fluxo turbulento é indefinido por não satisfazer condições de linearidade. Para a remoção desses períodos, foi utilizado o seguinte critério: variação de concentração de partículas superior a 100% em um intervalo de tempo inferior a 30 minutos. Este processo de pré-filtragem foi realizado manualmente.

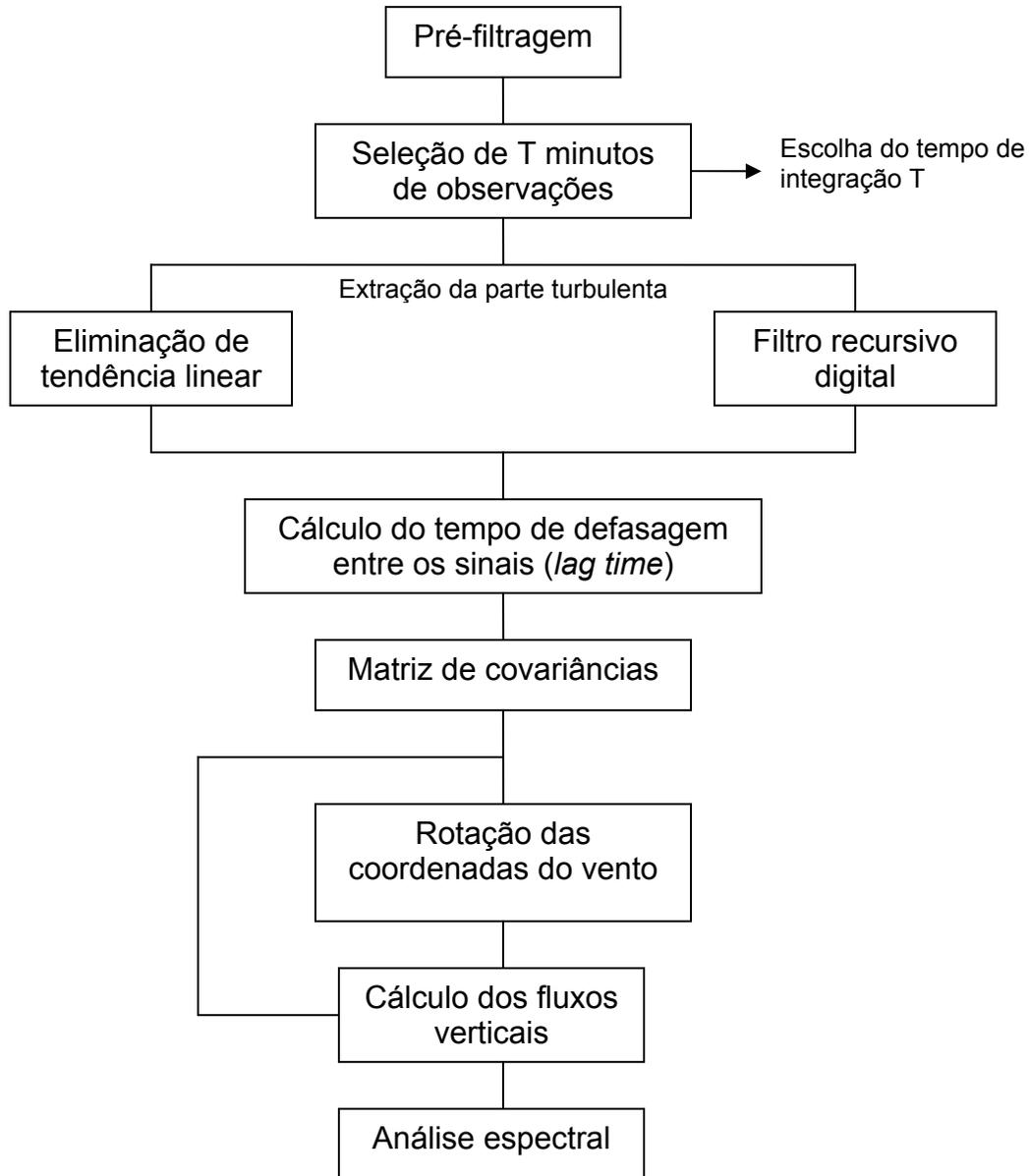


Figura 3.6.1: Fluxograma do modelo desenvolvido para o cálculo de fluxos de aerossóis.

3.6.2 - Tempo de integração

Pelo método de EC, o valor do fluxo de aerossóis é estimado a partir da covariância entre as partes turbulentas da velocidade vertical do vento e da concentração medida. Esta covariância é calculada pela média do produto das partes turbulentas ($w'c'$) sobre N observações experimentais (equação 3.5.1). Em outras palavras, a média é calculada considerando-se um certo intervalo de tempo, denominado tempo de integração (T). Este tempo de integração deve ser suficientemente longo para que se possa obter um valor estatisticamente válido para o produto de dois sinais turbulentos. Porém, deve ser breve o suficiente para que variáveis meteorológicas, tais como a radiação solar incidente e direção do vento, possam ser consideradas estacionárias (*Mc Millen, 1988*). Em geral, utiliza-se um tempo de integração equivalente a 30 minutos para o cálculo de fluxos de aerossóis (*Buzorius et al., 1998, Nilsson et al., 2001a*). Neste trabalho foram realizados testes de sensibilidade, cujos resultados serão discutidos na seção 3.7.

3.6.3 - Métodos de extração das componentes flutuantes: eliminação de tendência linear e filtro recursivo digital

Para analisar as características dos movimentos turbulentos, é preciso separar as variações relacionadas ao fluxo médio das variações relacionadas aos fluxos turbulentos. A maneira mais simples seria obter as componentes flutuantes a partir subtração do sinal original pela média, de acordo com a equação 3.1.1 descrita anteriormente. Este procedimento é válido em condições ideais de estacionaridade, de acordo com as regras de Reynolds (*Panofsky e Dutton, 1984*):

$$\begin{aligned} \overline{A_k'} &= 0 \\ \overline{A_k' \overline{A}} &= 0 \\ \overline{\overline{A}} &= \overline{A} \end{aligned} \quad (3.6.1).$$

Na prática, porém, as séries temporais medidas apresentam características não estacionárias, que podem levar à superestimação das variâncias das componentes turbulentas (*Rannik e Vesala, 1999*).

Alguns fatores provocam a inclusão de linhas de tendência nas séries temporais, como por exemplo, a variação das condições meteorológicas e a sobreposição dos ciclos diurnos com as escalas temporais dos movimentos turbulentos. Essas tendências são

interpretadas como fenômenos de baixa frequência, e devem ser eliminadas ou suavizadas. Devem ser eliminadas as perturbações cujos comprimentos de onda equivalem de 1/3 a 1/5 do comprimento da série temporal (Stull, 1988). Com esse procedimento, assegura-se uma amostra suficiente de ciclos completos de alta frequência para que se obtenham valores de fluxo estatisticamente significativos.

O modelo desenvolvido durante este trabalho permite escolher entre dois métodos para a extração da componente flutuante: eliminação de tendência linear e filtro recursivo digital. Ambos os métodos são transformações lineares. O primeiro método consiste de três passos, ilustrados na **Figura 3.6.2**: primeiramente, a média é subtraída da série temporal original através da equação 3.1.1; em seguida, é ajustada a essa nova série temporal uma linha de tendência linear (**Figura 3.6.2b**); finalmente, a componente flutuante é obtida após a subtração da reta ajustada (**Figura 3.6.2c**).

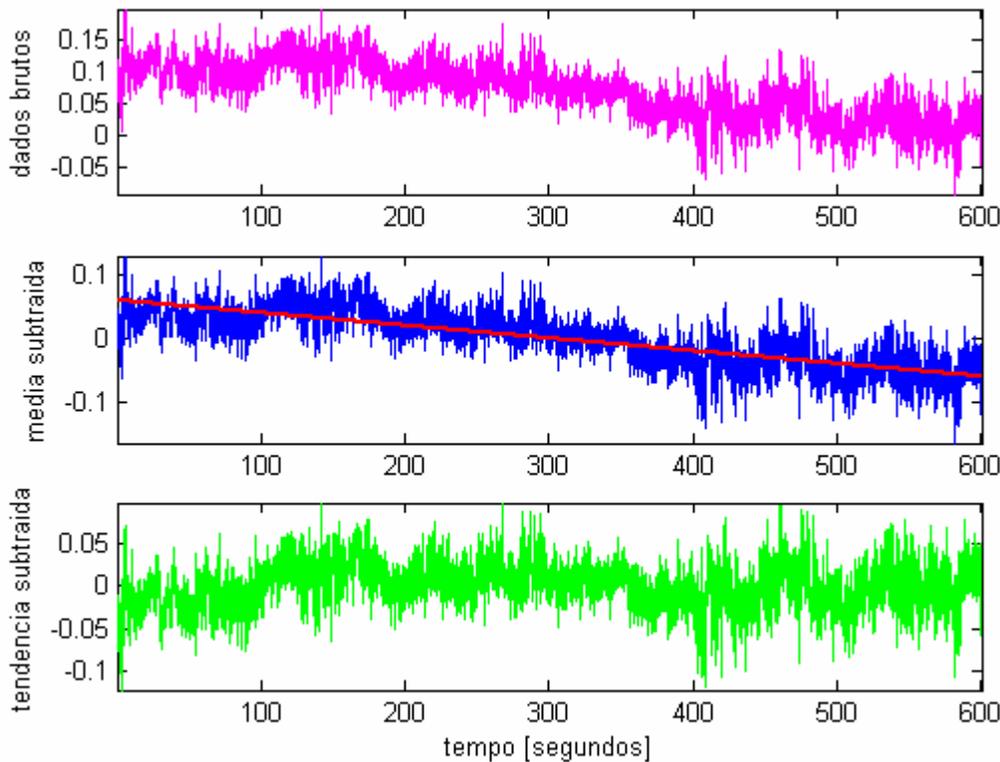


Figura 3.6.2: Exemplo de obtenção da parte flutuante da componente vertical do vento (w') a partir do método de eliminação de tendência linear. a) série temporal com dados brutos em m/s; b) nova série temporal com média subtraída, e ajuste de tendência linear; c) série temporal final com a componente flutuante w' .

Com o método do filtro recursivo digital (frd), as componentes flutuantes são obtidas através da aplicação de um filtro passa-altas, em analogia a um filtro RC (Moore,

1986; Moncrieff et al., 1997). Com esse filtro digital, a média é determinada considerando-se a observação atual (A_i) e a média estimada para o período anterior ($\overline{A_{k-1}}$), num processo recursivo:

$$\begin{aligned} \overline{A_k} &= \alpha \overline{A_{k-1}} + (1 - \alpha) A_i \\ \alpha &= \exp\left(-\frac{1}{f \cdot \tau}\right) \end{aligned} \quad (3.6.2),$$

onde τ representa a constante de tempo do filtro, e f a frequência de medida. A escolha da constante de tempo τ determina as frequências que serão utilizadas para o cálculo de fluxos. Para obter a componente flutuante, basta subtrair a média calculada por (3.6.2) da série temporal original:

$$A_k' = A_k - \overline{A_k} = \alpha(A_k - A_{k-1}) + \alpha A_{k-1}' \quad (3.6.3).$$

A **Figura 3.6.3** mostra a componente flutuante da velocidade vertical do vento (w') calculada utilizando o método do filtro recursivo, para o mesmo período ilustrado na **Figura 3.6.2** anterior.

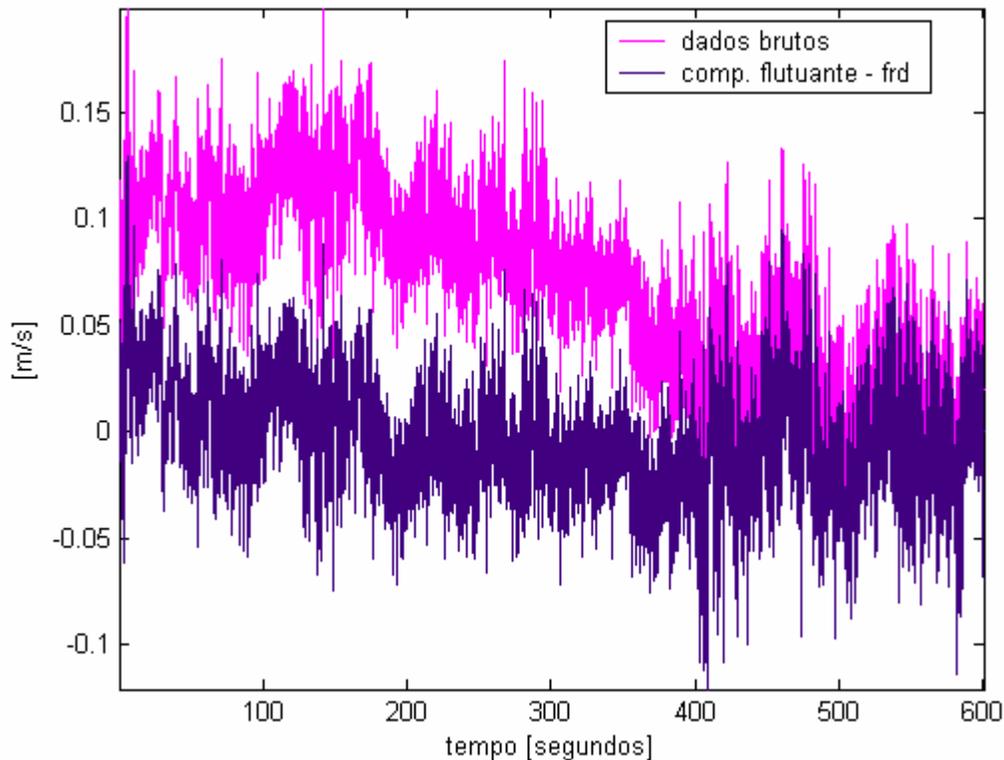


Figura 3.6.3: Extração da componente flutuante da velocidade vertical do vento (w') utilizando-se o método do filtro recursivo digital com constante de tempo $\tau = 50$ segundos.

Ambos os métodos de extração da parte turbulenta devem ser aplicados com cautela. O método de eliminação de tendência linear não deve ser aplicado em conjunto com um tempo de integração alto (maior que 30 minutos), pois nesse caso as séries temporais podem apresentar tendências não lineares que não seriam corretamente processadas. Por outro lado, a escolha correta da constante de tempo (τ) é essencial para o bom funcionamento do método do filtro recursivo digital. Se a constante for muito baixa, o método tende a subestimar as variâncias turbulentas, provocando um erro sistemático no valor final do fluxo. Por outro lado, se a constante for excessivamente alta, as baixas frequências deixam de ser corretamente removidas, provocando um erro aleatório no valor final do fluxo durante períodos não-estacionários (*Rannik e Vesala, 1999*). Estas questões são abordadas detalhadamente na seção 3.7.2, onde são apresentados os resultados de testes de sensibilidade do modelo.

3.6.4 – Tempo de defasagem (*lag time*)

O cálculo de fluxo de escalares, tais como gases e partículas, deve considerar o tempo de atraso do sinal de concentração, devido ao tempo de percurso no interior do tubo de medidas. Esse tempo de defasagem é especialmente importante no caso do fluxo de partículas, devido à inércia que elas apresentam. As flutuações na velocidade vertical do vento e no sinal da concentração são correlacionadas, informação esta que pode ser utilizada para calcular o tempo de atraso adequado. Este tempo de atraso corresponde ao valor máximo da função de correlação-cruzada entre a velocidade vertical do vento (w') e a série temporal de concentração (c') (*Mc Millen, 1988*).

A função de correlação-cruzada mede o grau de variação comum entre a variável w' medida em um instante de tempo t , e a variável c' medida num instante de tempo posterior $t + L$, onde L é denominado tempo de defasagem (seção 3.2.3). O melhor tempo de defasagem é escolhido como sendo aquele que maximiza a função de correlação cruzada. Em seguida, o fluxo é corrigido através do deslocamento relativo entre os dois sinais.

Deve-se levar em conta que o tempo de atraso pode variar de um período de integração para outro. O tempo de defasagem devido ao deslocamento dos aerossóis no interior do tubo coletor é constante se o fluxo também for constante, isto é, numa situação

estacionária. Entretanto, numa situação não-ideal, o tempo de defasagem depende também da velocidade horizontal do vento, u , que pode variar significativamente entre um período e outro. Além disso, o tempo de atraso também é função da separação longitudinal e lateral entre os sensores de vento e de concentração. Esta separação varia com a direção do vento (*Massman, 2000*).

Com o objetivo de determinar um tempo de defasagem padrão, foram realizadas análises preliminares, considerando estimativas do tempo de percurso das partículas no tubo coletor, e valores médios do tempo de defasagem para toda a série de observações. Dessa maneira, foi estabelecido o tempo de defasagem padrão de 38 segundos (**Figura 3.6.4**). Para os cálculos finais de fluxo, o tempo de defasagem entre os sinais de vento e concentração de partículas foi calculado a cada período de integração, estabelecendo o seguinte critério: se a função de correlação apresentou valores maiores ou iguais a 0,15, então o tempo de atraso foi escolhido como o correspondente ao valor máximo da correlação; porém se a correlação obtida for menor que 0,15, assumiu-se o tempo de defasagem padrão de 38 segundos.

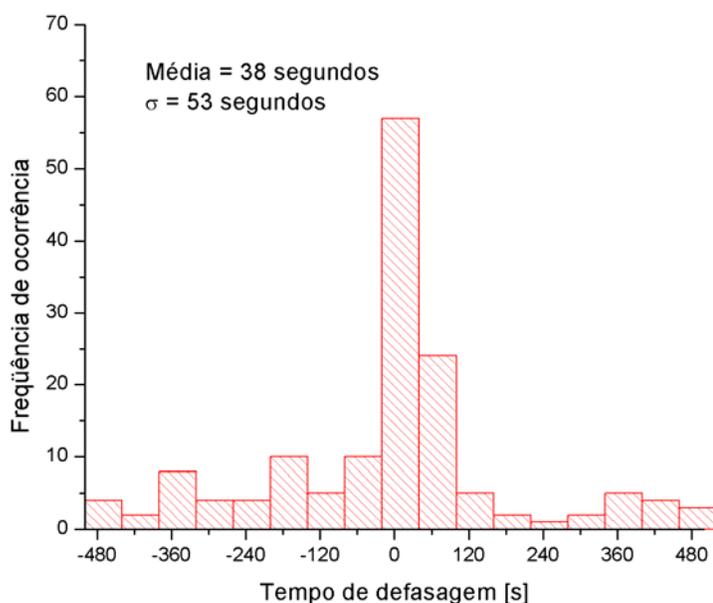


Figura 3.6.4: Histograma do tempo de defasagem entre os sinais de vento vertical (w) e concentração de partículas (c) para o conjunto de observações do Experimento LBA/ZF2-2004.

3.6.5 – Matriz de covariâncias

A matriz de covariâncias contém toda a informação necessária para o cálculo dos fluxos verticais de aerossóis (equação 3.5.1), de momento (equação 3.5.3) e de calor

(equação 3.5.4). No modelo desenvolvido neste trabalho, a matriz de covariâncias é calculada a cada período de integração. Ela é obtida a partir do produto entre a matriz (M), que contém as séries temporais das componentes flutuantes, e a sua matriz transversa:

$$M = \begin{pmatrix} u'_1 & v'_1 & w'_1 & \theta'_1 & c'_1 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ u'_k & v'_k & w'_k & \theta'_k & c'_k \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ u'_N & v'_N & w'_N & \theta'_N & c'_N \end{pmatrix}_{N \times 5}$$

$$M^t \cdot M = \begin{pmatrix} \sum_{k=1}^N u'_k u'_k & \sum u'_k v'_k & \sum u'_k w'_k & \sum u'_k \theta'_k & \sum u'_k c'_k \\ \sum v'_k u'_k & \sum v'_k v'_k & \sum v'_k w'_k & \sum v'_k \theta'_k & \sum v'_k c'_k \\ \sum w'_k u'_k & \sum w'_k v'_k & \sum w'_k w'_k & \sum w'_k \theta'_k & \sum w'_k c'_k \\ \sum \theta'_k u'_k & \sum \theta'_k v'_k & \sum \theta'_k w'_k & \sum \theta'_k \theta'_k & \sum \theta'_k c'_k \\ \sum c'_k u'_k & \sum c'_k v'_k & \sum c'_k w'_k & \sum c'_k \theta'_k & \sum c'_k c'_k \end{pmatrix} =$$

$$= N \cdot \begin{pmatrix} \overline{u'u'} & \overline{u'v'} & \overline{u'w'} & \overline{u'\theta'} & \overline{u'c'} \\ \overline{v'u'} & \overline{v'v'} & \overline{v'w'} & \overline{v'\theta'} & \overline{v'c'} \\ \overline{w'u'} & \overline{w'v'} & \overline{w'w'} & \overline{w'\theta'} & \overline{w'c'} \\ \overline{\theta'u'} & \overline{\theta'v'} & \overline{\theta'w'} & \overline{\theta'\theta'} & \overline{\theta'c'} \\ \overline{c'u'} & \overline{c'v'} & \overline{c'w'} & \overline{c'\theta'} & \overline{c'c'} \end{pmatrix}_{5 \times 5} \quad (3.6.4)$$

onde u e v representam as componentes horizontais do vento, w a componente vertical, θ a temperatura, c a concentração numérica de partículas, e N o número de observações contidas em um intervalo de tempo de integração. A matriz é simétrica, e contém as covariâncias entre todas as variáveis medidas.

3.6.6 – Rotação das componentes do vento

Conforme descrito na seção 3.5, o cálculo de fluxos pelo método de EC pressupõe homogeneidade horizontal, isto é, ausência de advecção, e subsidência desprezível, isto é $\overline{w} = 0$. Para satisfazer essas condições é necessário realizar um alinhamento contínuo das coordenadas do anemômetro sônico (x,y,z) com as linhas de fluxo locais (x',y',z'). O procedimento mais utilizado consiste na rotação das coordenadas do anemômetro em três estágios, considerando os valores médios em cada direção (McMillen 1988, Kaimal e

Finnigan 1994, Wilczak et al. 2001, Finnigan et al. 2003). Desse modo, é importante observar que os ângulos de rotação dependem do tempo de integração escolhido.

A primeira rotação força a média \bar{v} a zero, ou seja, alinha a componente horizontal u ao vento horizontal médio. A matriz a seguir descreve essa rotação em torno do eixo z (**Figura 3.6.5a**):

$$R_z(\alpha) = \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha & 0 \\ \sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.6.5),$$

onde o ângulo de rotação é dado por:

$$\alpha = \arccos \left(\frac{\bar{u}}{\sqrt{\bar{u}^2 + \bar{v}^2}} \right).$$

A segunda rotação é realizada em torno do eixo y (**Figura 3.6.5b**), alinhando a coordenada vertical de modo que $\bar{w} = 0$:

$$R_y(\beta) = \begin{pmatrix} \cos \beta & 0 & \sin \beta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \beta & 0 & \cos \beta \end{pmatrix} \quad (3.6.6),$$

com

$$\beta = \arcsen \left(\frac{\bar{w}}{\sqrt{\bar{u}^2 + \bar{v}^2 + \bar{w}^2}} \right).$$

A última rotação é realizada em torno do eixo x (**Figura 3.6.5c**):

$$R_x(\gamma) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \gamma & -\sin \gamma \\ 0 & \sin \gamma & \cos \gamma \end{pmatrix} \quad (3.6.7),$$

onde o ângulo de rotação γ é calculado por meio de iterações até que a covariância $\overline{v'w'}$ seja forçada a zero. Desse modo, a componente w corresponde agora a um vetor normal às linhas de fluxo locais, e não mais perpendicular à superfície. Esta última rotação é realizada somente se $\gamma < 10^\circ$, porque de outra maneira a rotação poderia perder seu significado físico.

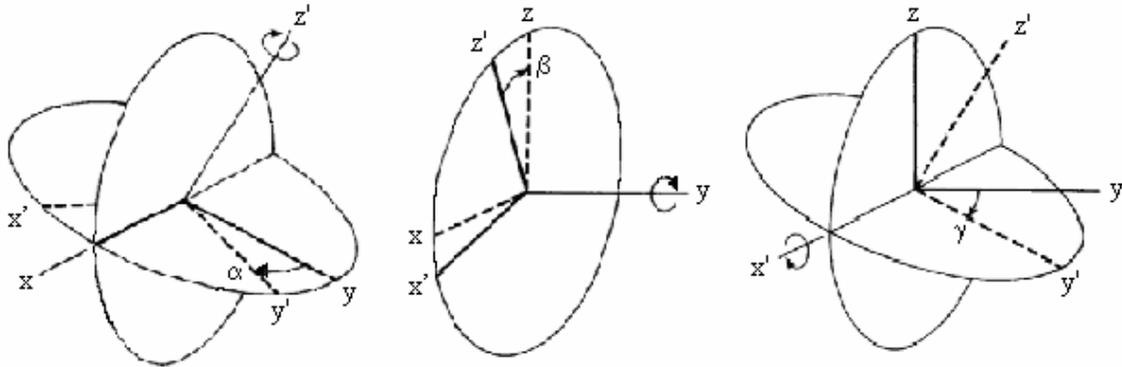


Figura 3.6.5: Alinhamento das coordenadas do anemômetro sônico (x, y, z) com as coordenadas do vento médio (x', y', z') por meio de três rotações sucessivas: a) rotação em torno do eixo z para que $\overline{v} = 0$; b) rotação em torno no eixo y para satisfazer a condição $\overline{w} = 0$; c) rotação em torno do eixo x para que $\overline{v'w'} = 0$ (adaptado de Wilczak *et al.* 2001).

As matrizes definidas pelas equações 3.6.5, 3.6.6 e 3.6.7 são sucessivamente aplicadas à matriz de covariâncias a cada período de integração. As duas últimas linhas da matriz de covariância (equação 3.6.4), que contém as covariâncias dos escalares θ e c , não são alteradas pelo processo de rotação de coordenadas.

3.6.7 – Análise espectral

A análise espectral foi realizada sobre as séries temporais turbulentas já processadas por filtros e rotações de coordenadas. Além disso, para o cálculo de espectros, as séries temporais foram condicionadas por uma função que suaviza os seus limites, reduzindo o efeito de vazamento de frequências vizinhas (*leakage*). O modelo foi desenvolvido de modo a permitir a escolha entre as funções suavizadoras *Hanning* e *Hamming* (seção 3.2.4). Ambas as funções atuam sobre cerca de 10% do início e do final da série temporal, suavizando os seus limites (*Blackman e Tukey, 1958*).

A cada tempo de integração (T), as séries temporais foram divididas em três segmentos iguais, e sobre cada um deles foram calculados os espectros S_w , S_c e o co-espectro C_{wc} , de acordo com o procedimento de cálculo apresentado na seção 3.4.1. O espectro final correspondente ao tempo de integração T foi obtido a partir da média dos espectros calculados para cada segmento, de acordo com o método de Bartlett (*Oppenheim e Schaffer, 1975*). Este procedimento aumenta o significado estatístico dos espectros calculados. Porém, para tempos de integração inferiores a 30 minutos (correspondente a 36.000 pontos a 10 Hz), esse procedimento não é indicado, já que

nesse caso as séries temporais subdivididas apresentariam um número de pontos insuficiente para uma estimativa acurada das funções de correlação e dos espectros.

3.7 – Cálculo de fluxo de aerossóis: testes de sensibilidade do modelo

Foram realizados testes de sensibilidade para a escolha dos melhores parâmetros e procedimentos para o cálculo de fluxo de aerossóis na Amazônia. O principal critério de avaliação da acurácia dos fluxos calculados está baseado na teoria de similaridade de *Monin-Obukhov*, segundo a qual espectros e co-espectros turbulentos convergem para uma mesma linha na faixa de alta frequência, com inclinações esperadas de $-2/3$ e $-4/3$, respectivamente. Para a realização dos testes de sensibilidade foi escolhido o dia 23 de setembro de 2004, já que nesse dia as séries temporais de medidas não apresentaram falhas, resultando em 24 horas contínuas de observações. Foram calculados espectros e co-espectros da velocidade vertical do vento (w) e da concentração de partículas (c), variando os seguintes parâmetros de controle:

- i. Variação do tempo de integração: 10, 30 e 60 minutos;
- ii. Método de extração das componentes flutuantes: eliminação de tendência linear (tend); e filtro recursivo digital (frd) com constantes de tempo de 20, 50, 200 e 500 segundos.

Os resultados dos testes são resumidamente descritos a seguir.

3.7.1 – Escolha do tempo de integração

A **Figura 3.7.1** mostra os espectros da velocidade vertical do vento (S_w) e da concentração de partículas (S_c), e a parte positiva dos co-espectros entre w e c (C_{wc}) calculados para os seguintes tempos de integração: 10, 30 e 60 minutos. As linhas em preto correspondem às inclinações previstas pela teoria da similaridade de Monin-Obukhov ($-2/3$ e $-4/3$) no subintervalo inercial de frequência. Os espectros apresentados foram calculados sobre a série temporal de medidas correspondente às 9:00 (hora local) do dia 23 de setembro de 2004. Nesse teste, as componentes flutuantes w' e c' foram extraídas pelo método de eliminação de tendência linear.

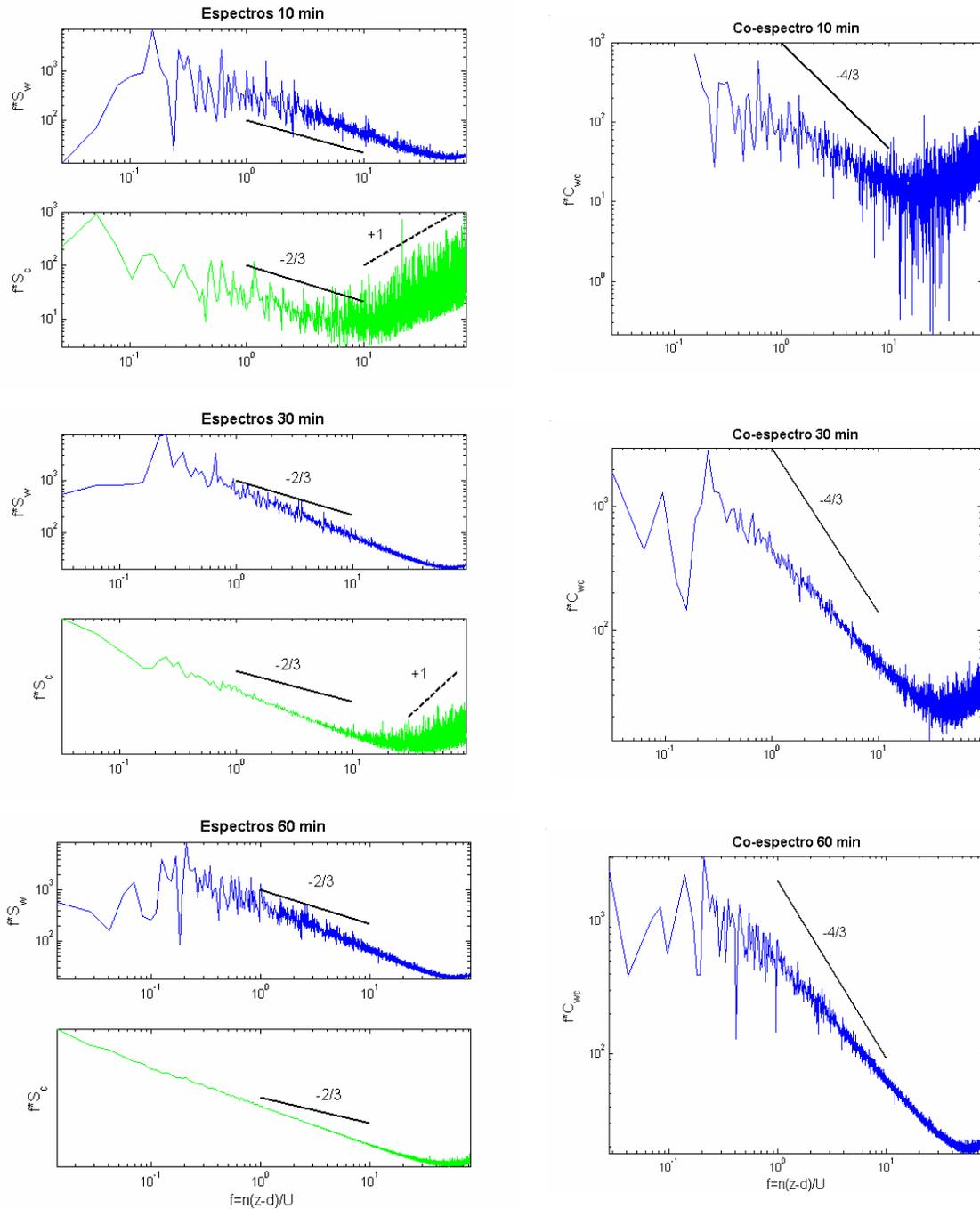


Figura 3.7.1: Espectros (S_w , S_c) e co-espectros (C_{we}) calculados para observações realizadas às 9:00 do dia 23 de setembro de 2004, utilizando os tempos de integração de 10, 30 e 60 minutos. As componentes flutuantes foram extraídas a partir do método de eliminação de tendência linear (tend). As linhas cheias em preto correspondem às inclinações previstas pela teoria da similaridade de Monin-Obukhov ($-2/3$ e $-4/3$). As linhas pontilhada em preto corresponde à inclinação de $+1$, associada à presença de ruído branco.

No subintervalo inercial de frequência, os espectros seguiram a inclinação de $-2/3$ prevista pela teoria de similaridade. Não houve diferença significativa entre as inclinações dos espectros calculados sob diferentes tempos de integração. Nas frequências adimensionais superiores a 10 (equivalente a 0,5 Hz), os espectros de concentração de partículas (S_c) apresentaram uma inclinação de $+1$, indicando a ocorrência de ruído branco na contagem de partículas (*Buzorius et al., 1998*). Este tipo de ruído pode ser causado por picos de concentração que não foram removidos pelo processo de filtragem, ou por um sinal fortemente ruidoso (*Stull, 1988*). Foi observado que esse efeito diminui à medida que o tempo de integração aumenta. Quanto mais longa a séries de observações, maior é a amplitude de variação da concentração medida, o que diminui a importância relativa de eventuais pontos espúrios, minimizando a ocorrência de ruído branco na análise espectral. Para o tempo de integração de 10 minutos, o ruído branco presente no espectro S_c afetou significativamente o co-espectro C_{wc} , alterando a sua forma prevista teoricamente, e, portanto, influenciando os valores de fluxo de partículas. Dessa maneira, concluiu-se que o tempo de integração de 10 minutos não é satisfatório para o cálculo de fluxo de partículas.

Tanto os espectros S_c quanto os co-espectros C_{wc} indicam a contribuição de fenômenos de baixa frequência ($f < 0,1$ ou $n < 5$ mHz ~ 3 min), devido a variações não-estacionárias na concentração de partículas. Essa contribuição pode ser reduzida utilizando-se um filtro recursivo digital, conforme discussão na seção 3.7.2.

As **Figuras 3.7.2** e **3.7.3** mostram respectivamente os fluxos de partículas e de temperatura absoluta calculados ao longo do dia 23 de setembro, utilizando-se os tempos de integração de 10, 30 e 60 minutos. Em termos médios, não foram observadas diferenças significativas entre as magnitudes dos fluxos de temperatura calculados nos três tempos de integração. Entretanto, no caso do fluxo de partículas, a variação de T pode inclusive inverter o sinal do fluxo. Sendo assim, a escolha do tempo de integração é decisiva para o cálculo dos fluxos finais.

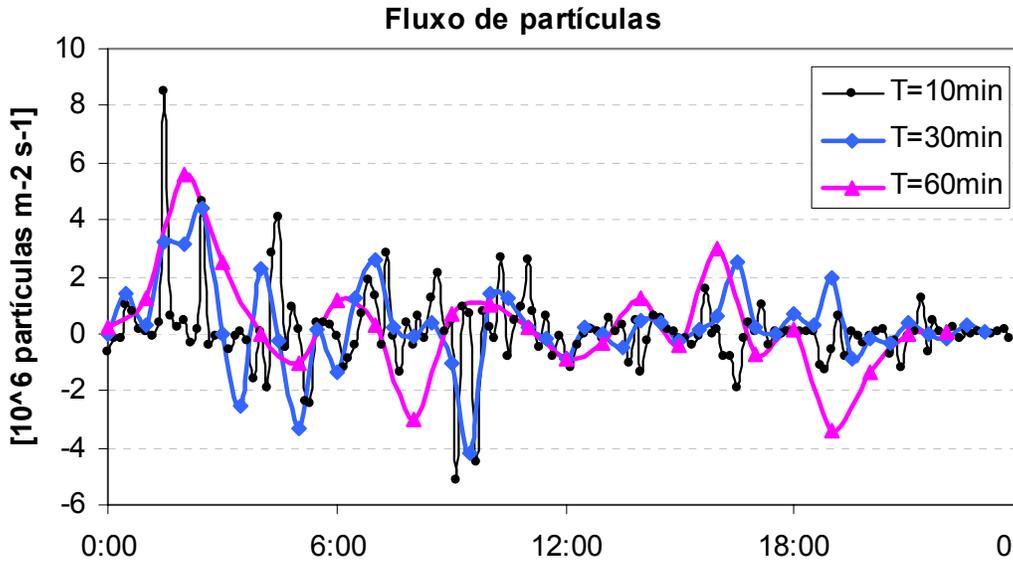


Figura 3.7.2: Fluxo de partículas calculado ao longo do dia 23 de setembro de 2004, utilizando-se tempos de integração de 10, 30 e 60 minutos.

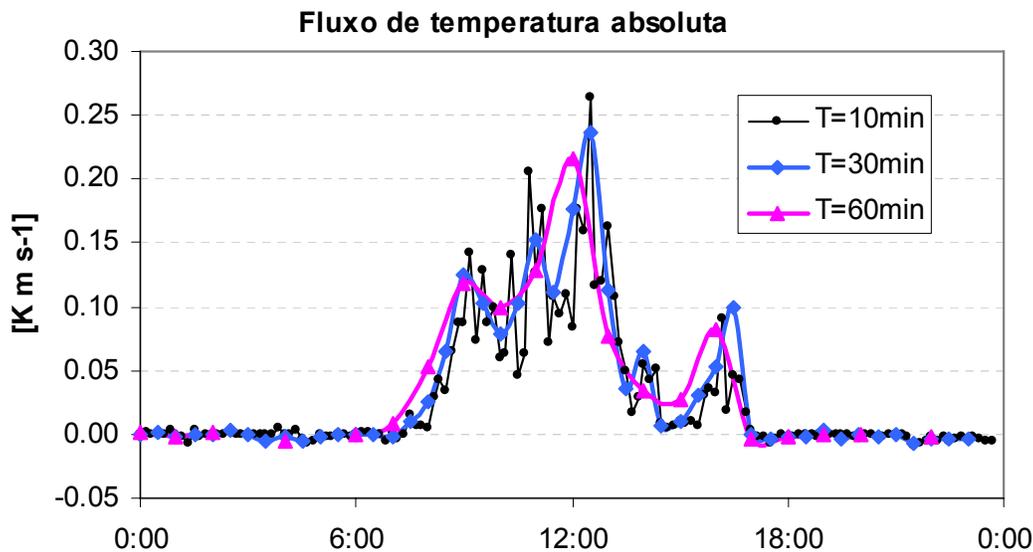


Figura 3.7.3: Fluxo de temperatura absoluta calculado ao longo do dia 23 de setembro de 2004, utilizando-se tempos de integração de 10, 30 e 60 minutos.

Observou-se que os fluxos calculados com $T = 10$ min são bastante ruidosos, já que há uma menor quantidade de pontos disponíveis para as análises estatísticas (10 minutos equivalem a 6000 pontos, enquanto que 60 minutos equivalem a 36000 pontos a 10 Hz). Porém, à medida que o tempo de integração aumenta, diminui a eficiência de correção de perturbações não-estacionárias pelos filtros, o que pode gerar valores de fluxo superestimados. Sendo assim, foi adotado o tempo de integração de 30 minutos como o mais adequado para o cálculo de fluxo de partículas.

3.7.2 – Escolha do método de filtragem

A redução dos efeitos de variações não-estacionárias (ou de baixa frequência) das séries temporais depende do método de extração das componentes flutuantes. Para a escolha do método de filtragem mais adequado, foram calculados fluxos e espectros para o dia 23 de setembro utilizando-se o método de eliminação de tendência linear (*tend*); e o filtro recursivo digital (*frd*) com constantes de tempo de 20, 50, 200 e 500 segundos. Os cálculos apresentados a seguir foram realizados com tempo de integração de 30 minutos.

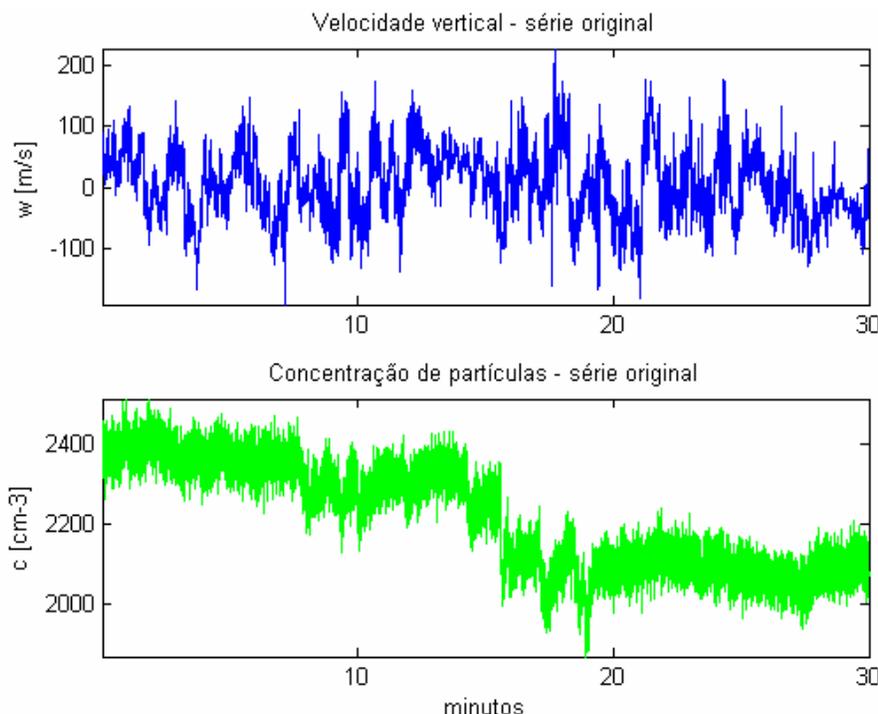


Figura 3.7.4: Séries temporais de velocidade vertical do vento (w) e de concentração de partículas (c) registradas a 10 Hz entre 9:00 e 9:30 do dia 23 de setembro de 2004.

A **Figura 3.7.4** mostra as séries temporais originais da velocidade do vento (w) e da concentração de partículas (c) registradas entre 9:00 e 9:30. Nota-se que a série de w apresenta pouca influência de variações não-estacionárias, sendo que a média não varia ao longo do período. Já a série de concentração c apresenta influência de baixas frequências, inclusive com variação da média ao longo do período, de modo que é necessária a utilização de filtros. A **Figura 3.7.5** mostra a respectiva componente flutuante c' extraída com a utilização dos cinco métodos de filtragem testados. Os métodos de eliminação de tendência linear (*tend*) e o filtro recursivo digital com 500 seg (*frd500*) foram pouco eficientes para a remoção de fenômenos de baixa frequência,

alterando minimamente a forma da série temporal original. Sendo assim, esses métodos de filtragem não foram considerados adequados para o cálculo de fluxo de partículas. Ao diminuir a constante de tempo do filtro recursivo digital, a eficiência de filtragem de baixas frequências aumentou progressivamente. Entretanto, é preciso avaliar o impacto da correção dos sinais originais sobre os cálculos de espectros, co-espectros e fluxos.

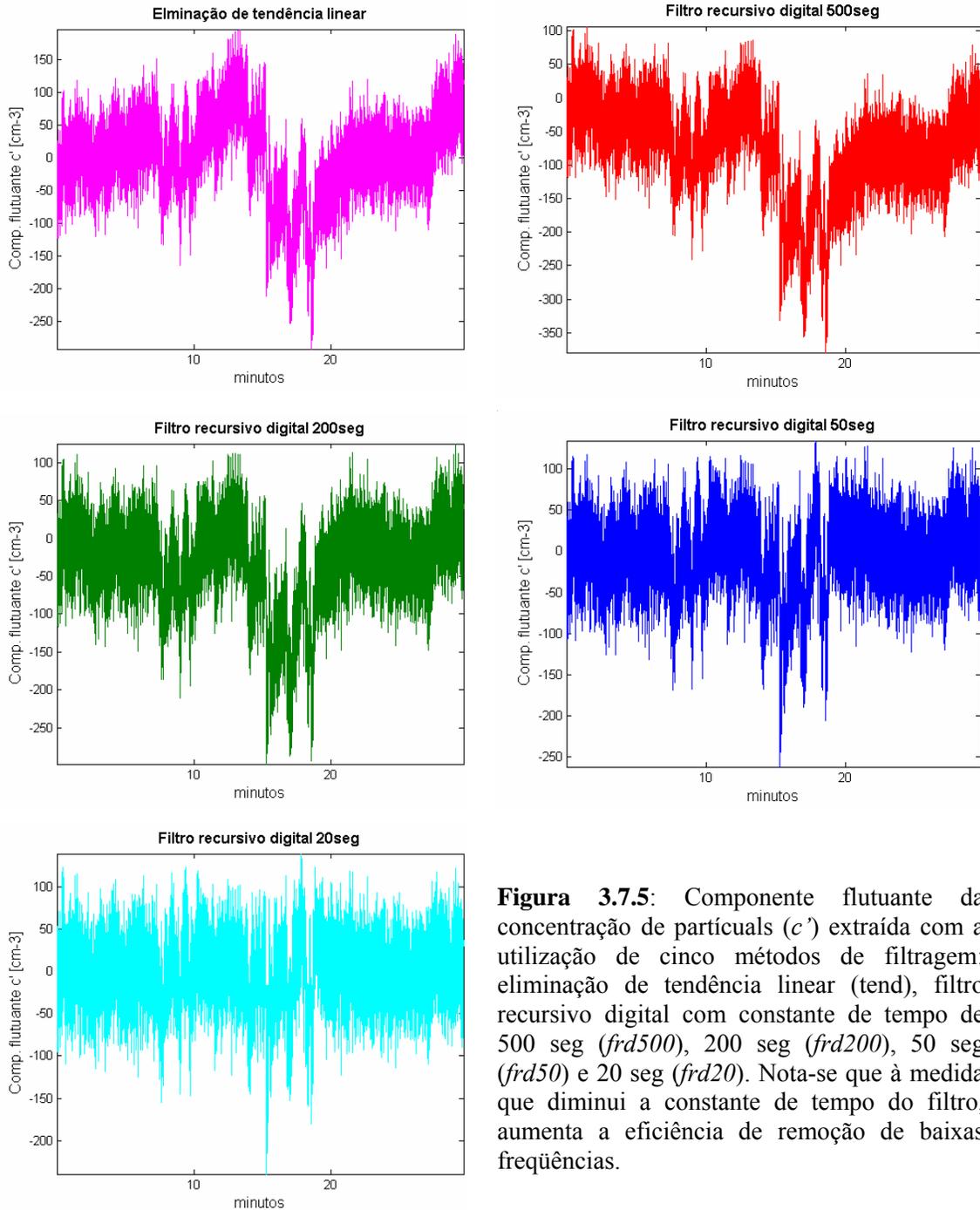


Figura 3.7.5: Componente flutuante da concentração de particulais (c') extraída com a utilização de cinco métodos de filtragem: eliminação de tendência linear (*tend*), filtro recursivo digital com constante de tempo de 500 seg (*frd500*), 200 seg (*frd200*), 50 seg (*frd50*) e 20 seg (*frd20*). Nota-se que à medida que diminui a constante de tempo do filtro, aumenta a eficiência de remoção de baixas frequências.

As **Figuras 3.7.6** e **3.7.7** mostram respectivamente os espectros de velocidade vertical do vento (S_w) e de concentração de partículas (S_c), e os co-espectros C_{wc} calculados para o mesmo período (dia 23 de setembro, entre 9:00 e 9:30), utilizando os cinco métodos de filtragem acima descritos. A inclinação das linhas espectrais no subintervalo inercial é aparentemente independente do método de filtragem utilizado. A tendência de crescimento das linhas espectrais nas frequências adimensionais inferiores a 0,2 ($\sim 0,01$ Hz $\sim 1,5$ min) indica que os métodos *tend*, *frd200* e *frd500* não foram eficientes para remover as baixas frequências da série temporal original. Os filtros *frd50* e *frd20* removeram satisfatoriamente as baixas frequências do espectro S_w . Porém, no caso do espectro de concentração de partículas S_c , os mesmos filtros removeram parcialmente as baixas frequências. Os cálculos espectrais realizados para os 48 conjuntos de 30 minutos de observações ao longo do dia 23 de setembro mostram que quando há fortes variações não-estacionárias no sinal de concentração de partículas nenhum dos filtros testados é capaz de filtrar totalmente as baixas frequências. Este efeito pode gerar valores finais de fluxo de partículas superestimados.

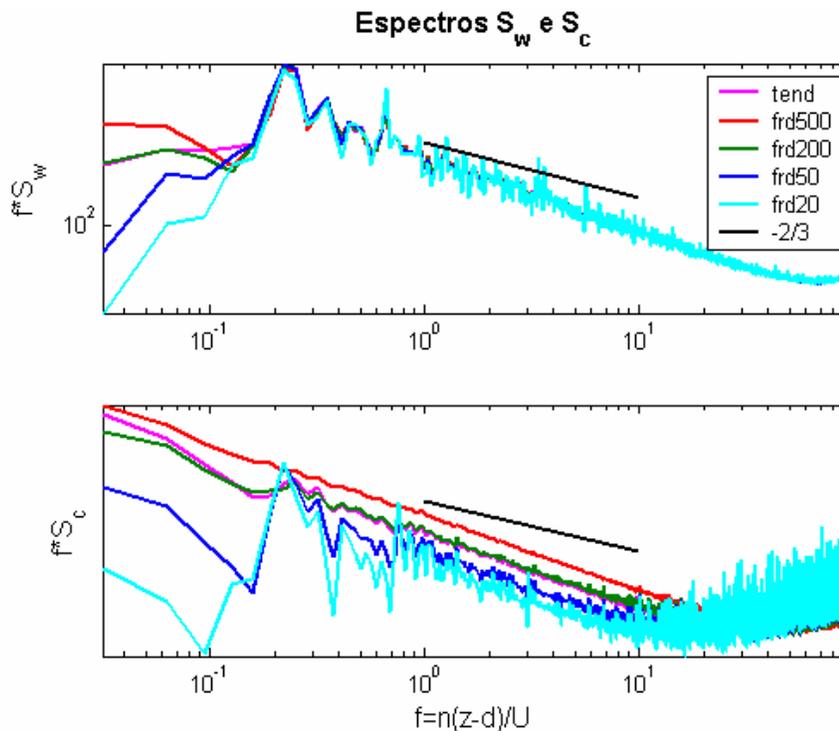


Figura 3.7.6: Espectros da velocidade vertical do vento (S_w) e da concentração de partículas (S_c), calculados para a série de observações realizadas entre 9:00 e 9:30 do dia 23 de setembro de 2004. Os cálculos foram realizados com cinco diferentes métodos de filtragem: eliminação de tendência linear (*tend*), e filtro recursivo digital (*frd*) com constantes de tempo de 500, 200, 50 e 20 segundos. As linhas em preto correspondem à inclinação prevista pela teoria de similaridade.

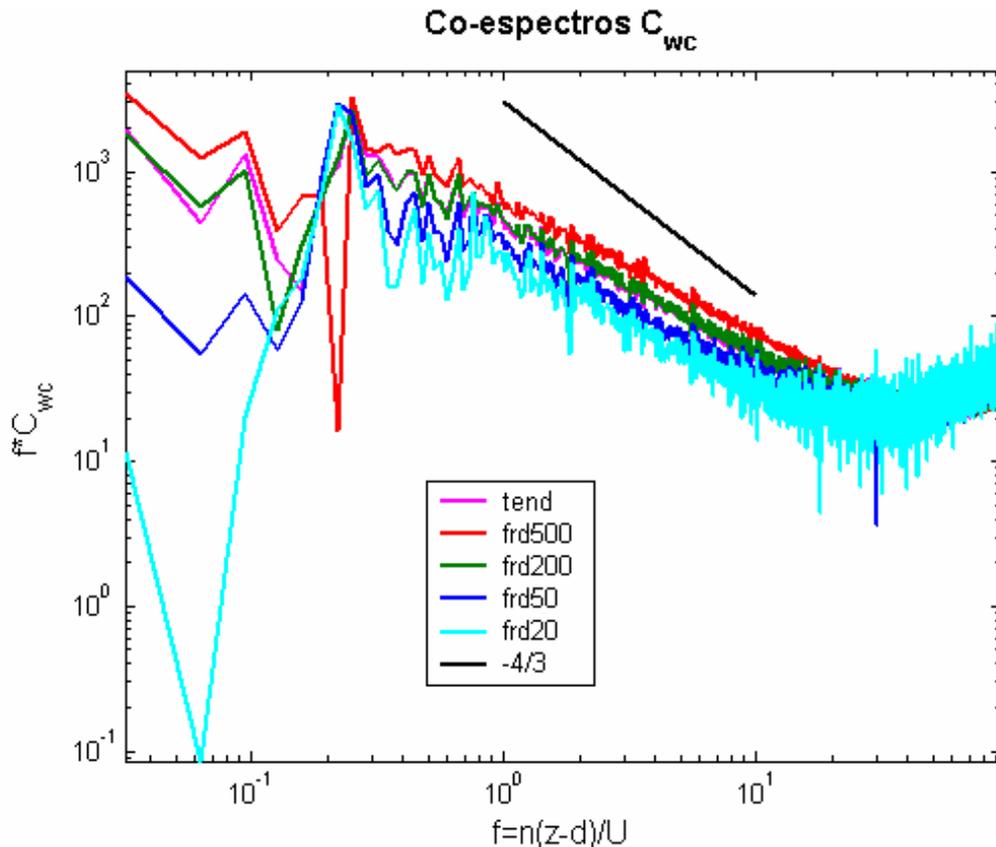


Figura 3.7.7: Co-espectros entre a velocidade do vento e a concentração de partículas (C_{wc}) calculados para a série de observações realizadas entre 9:00 e 9:30 do dia 23 de setembro de 2004. Os cálculos foram realizados com cinco diferentes métodos de filtragem: eliminação de tendência linear (*tend*), e filtro recursivo digital (*frd*) com constantes de tempo de 500, 200, 50 e 20 segundos. As linhas em preto correspondem à inclinação prevista pela teoria de similaridade.

Os fluxos finais de partículas e de temperatura calculados com um tempo de integração de 30 minutos são apresentados nas **Figuras 3.7.8 e 3.7.9**. Observou-se que a utilização dos filtros *frd500* e *frd200* produzem fluxos mais intensos, porém mais ruidosos. Por esse motivo, esses filtros não foram considerados adequados. O filtro *tend* também não foi considerado adequado por não remover as baixas frequências dos espectros. Sendo assim, só restaram os filtros *frd50* e *frd20*, cujos resultados de fluxo foram semelhantes. Os testes de sensibilidade mostraram que quanto menor a constante de tempo dos filtros, menores as magnitudes dos fluxos de partículas, temperatura e momento. As magnitudes dos fluxos calculados utilizando *frd20* são próximas de zero, e equivalem a aproximadamente 50% dos fluxos calculados com *frd50*. Por esse motivo, o filtro *frd50* foi considerado o mais adequado para o cálculo de fluxo de partículas.

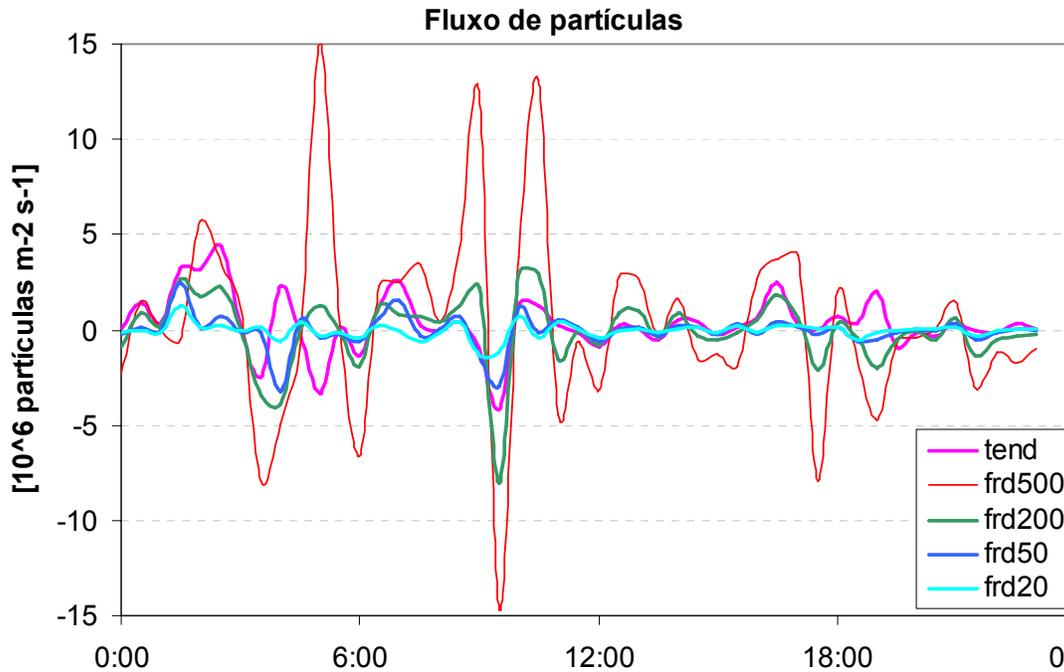


Figura 3.7.8: Fluxo de partículas calculado ao longo do dia 23 de setembro de 2004 utilizando-se cinco métodos de filtragem: eliminação de tendência linear (*tend*) e filtro recursivo digital (*frd*) com constantes de tempo de 500, 200, 50 e 20 segundos.

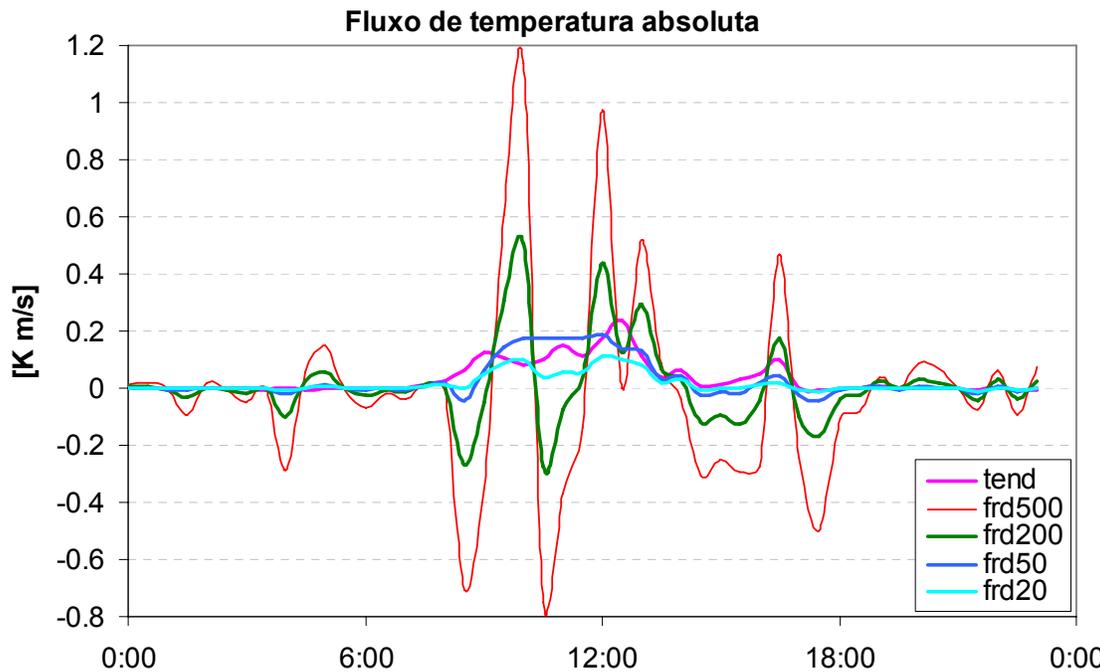


Figura 3.7.9: Fluxo vertical de temperatura absoluta calculado ao longo do dia 23 de setembro de 2004 utilizando-se cinco métodos de filtragem: eliminação de tendência linear (*tend*) e filtro recursivo digital (*frd*) com constantes de tempo de 500, 200, 50 e 20 segundos.

4 – METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Para atingir os objetivos propostos, foram realizados experimentos tanto em regiões preservadas quanto em regiões impactadas por ações antropogênicas na Amazônia, dentro do contexto do projeto LBA (Experimento de grande escala da biosfera-atmosfera na Amazônia). O presente trabalho apresenta os resultados de observações colhidas durante o Experimento LBA/ZF2-2004, durante o Experimento CAPOS-2004 e durante a componente aérea do Experimento LBA/SMOCC-2002, descritos detalhadamente a seguir.

4.1 – Descrição do experimento LBA/ZF2-2004

Entre 15 de agosto e 5 de outubro de 2004 foi realizado um experimento intensivo na torre da bacia modelo (Torre C14: latitude -2,59; longitude -60,12), situada na Reserva Biológica de Cuieiras aproximadamente 100 km ao norte de Manaus (**Figura 4.1**). A torre C14, localizada no km 14 da estrada de acesso ZF2, é mantida pelo Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (INPA), e nela são realizadas observações contínuas de fluxo turbulento de CO₂ desde 1995. O local sofre pouca influência de ações antropogênicas, já que o vento preferencial de leste transporta massas de ar provenientes de vastas áreas de floresta preservada. Durante o experimento, realizado na estação seca, ocorreram chuvas ocasionais principalmente no início da tarde, sendo que a precipitação acumulada foi de 210 mm em 51 dias.

O experimento foi resultado da cooperação entre o Laboratório de Física Atmosférica (LFA-USP) e o NCAR (*National Center for Atmospheric Research*, Dr. Alex Guenther, Boulder, Co, EUA), e teve como objetivos principais:

- i. Medida direta de fluxo de aerossóis e compostos orgânicos voláteis (COV) pelo método dos vórtices turbulentos (*eddy covariance*);
- ii. Identificação de possíveis eventos de nucleação e correlações entre os fluxos de COV e a concentração de partículas finas;
- iii. Caracterização físico-química de aerossóis em uma região de floresta primária em três níveis de altitude, sendo dois deles no interior e um acima do dossel.

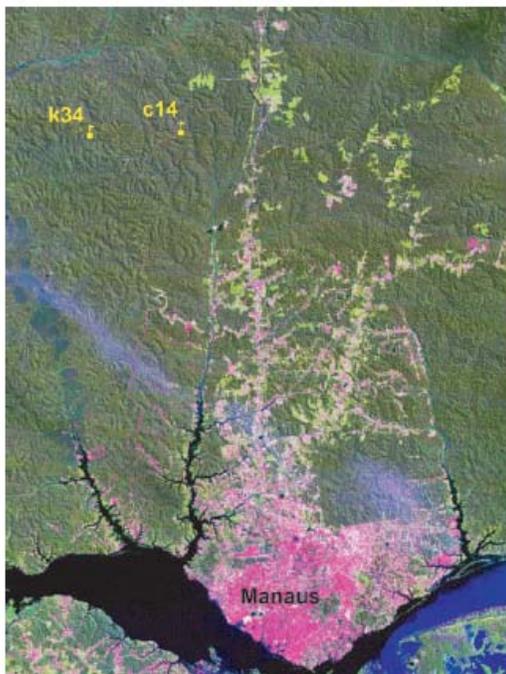


Figura 4.1.1: Localização da Torre C14, situada na Reserva Biológica de Cuieiras aproximadamente 100 km ao norte da cidade de Manaus (AM). Figura adaptada de *Andreae et al., 2002*.

Foram realizadas medidas de propriedades físicas (concentração de massa, concentração de número, coeficiente de espalhamento ótico, coeficiente de absorção e distribuição de tamanho) e químicas (composição elementar) de aerossóis em três níveis da torre, assim denominados: Solo (2 m); Dossel (28 m) e Topo (40 m) (**Figuras 4.1.2 e 4.1.3**). Medidas de concentração de COV (isopreno, monoterpenos, acetona, acetaldeído, metanol e acetonitrilo) foram realizadas no nível Solo pelo grupo do Dr. Alex Guenther (NCAR-EUA). Os fluxos turbulentos de aerossóis e COV foram medidos no nível Anemômetro (54 m), situado a uma distância vertical de aproximadamente 24 m do topo do dossel da floresta. Foram disponibilizados pela equipe do Dr. Manzi (INPA) medidas de fluxo de CO₂, calor sensível e calor latente realizadas na torre de maneira contínua. A **Tabela 4.1.1** apresenta uma relação das propriedades medidas e respectivos instrumentos operados nos quatro níveis da torre. Foram realizadas comparações entre os instrumentos que mediram propriedades semelhantes em diferentes níveis da torre, corrigindo eventuais discrepâncias. A descrição detalhada dos instrumentos utilizados, assim como das técnicas de análise empregadas, encontra-se na seção 4.4.

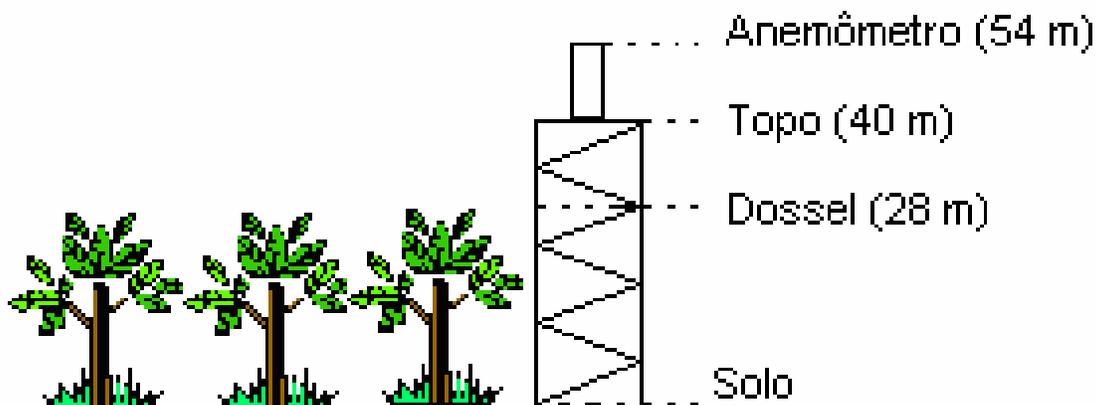


Figura 4.1.2: Descrição esquemática dos níveis utilizados na Torre C14 para medida de fluxo de aerossóis e de COV.



Figura 4.1.3: a) anemômetro sônico instalado a 54m de altura; b) instrumentos para medição de aerossóis instalados no nível Topo, a 40m de altura.

A caracterização química dos aerossóis foi realizada a partir da coleta de partículas em filtros por amostradores de particulado fino e grosso (AFG) (Maenhaut *et al.*, 2002). Foram realizadas medidas em filtros distintos para períodos diurnos (7:00 às 17:00) e noturnos (17:00 às 7:00), de modo que cada conjunto de filtros ficou exposto por dois períodos de 10 a 14 horas. Os filtros passaram por uma análise gravimétrica para determinação da massa do material particulado amostrado (seção 4.4.1a). Para determinação da concentração elementar das partículas finas e grossas, foi realizada a análise PIXE (*Particle Induced X-Ray Emission*), explicitada com maior detalhe na seção

4.4.1c. A concentração de *black carbon* também foi efetuada, através da medida da diferença de refletância ótica antes e depois da exposição dos filtros (seção 4.4.1b).

	Instrumento	Propriedade medida	Resolução temporal
Nível Solo (2 m)	TEOM PM ₁₀	Massa de partículas PM ₁₀	30 min
	Aetalômetro	Absorção de radiação por aerossóis	30 min
	Nefelômetro	Espalhamento de aerossóis	1 seg
	OPC	Concentração numérica de partículas em 5 canais (0,3 - 0,5 – 0,7 – 1,0 – 5,0 µm)	1 min
	Filtros AFG	Massa e composição elementar de aerossóis	24 hr
	PTR-MS	Concentração de COV	5 min
Nível Dossel (28 m)	Nefelômetro	Espalhamento de aerossóis	10 min
	OPC	Concentração numérica de partículas em 5 canais (0,3 - 0,5 – 0,7 – 1,0 – 5,0 µm)	1 min
	Filtros AFG	Massa e composição elementar de aerossóis	24 hr
Nível Topo (40 m)	TEOM PM ₁₀	Massa de partículas PM ₁₀	30 min
	Aetalômetro	Absorção de radiação por aerossóis	15 min
	Nefelômetro	Espalhamento de aerossóis	10 min
	OPC	Concentração numérica de partículas em 5 canais (0,3 - 0,5 – 0,7 – 1,0 – 5,0 µm)	1 min
	Dataram	Massa de partículas com D _p ~ 0,2 µm	1 min
	SMPS	Distribuição de tamanho numérica de partículas (10<D _p <350nm)	1 min
	Filtros AFG	Massa e composição elementar de aerossóis	24 hr
Nível Anemômetro (54 m)	CPC + Sônico	Fluxo de partículas (10<D _p <1000nm)	30 min
	PTR-MS + Sônico	Fluxo de isopreno e monoterpenos	30 min
	IRGA + Sônico	Fluxo de CO ₂ e H ₂ O	30 min

Tabela 4.1.1: Relação dos instrumentos utilizados no experimento LBA/ZF2-2004, propriedades medidas e resolução temporal.

Os fluxos turbulentos de partículas e COV (isopreno e monoterpenos) foram medidos diretamente através do método da covariância dos vórtices turbulentos (*eddy covariance*). Medidas de concentração de partículas foram realizadas em alta resolução temporal por um CPC (*Condensation Particle Counter 3010* – TSI). A concentração dos COV foi medida por um PTR-MS (*Proton-transfer-reaction mass spectrometer*) modificado para obter alta resolução temporal (*Karl et al., 2001, 2004*). Medidas micrometeorológicas foram realizadas por um anemômetro sônico (RM Young - Campbell) instalado num mastro à distância horizontal de 1,5 m da estrutura da torre, alinhado com a direção preferencial do vento.

O instrumento CPC-3010 (TSI) mede a concentração numérica de partículas com diâmetro maiores que 10 nm, registrando as medidas a cada segundo. Além disso, para cada partícula identificada pelo sistema ótico é gerado um pulso elétrico de amplitude 5 volt e período de 1 ms na saída analógica (BNC) do CPC. Esses pulsos tiveram a sua duração e intensidade transformadas por um circuito para tornarem-se compatíveis com a entrada contadora de pulsos de um *datalogger* (Campbell), que registrou o total de pulsos a cada 10 Hz. Foram realizados testes em laboratório para verificar a acurácia desse circuito de transformação, com bons resultados (**Figura 4.1.4**). A cada hora, os registros armazenados no *datalogger* foram automaticamente transferidos para um computador portátil e convertidos para unidades de concentração numérica de partículas. Um tubo de cobre de 5 m de comprimento e 4 mm de diâmetro interno foi utilizado para bombear as amostras de ar desde o *inlet* próximo ao anemômetro até o CPC, com fluxo laminar de 1 lpm.

Os registros experimentais de concentração e velocidade do vento a 10 Hz foram armazenados em computadores portáteis cujos relógios foram sincronizados aproximadamente a cada 3 horas. O tempo de defasagem (*lag time*), causado pelo percurso das partículas no interior do tubo de amostragem e por eventuais atrasos nos relógios dos computadores, foi determinado a partir da máxima correlação entre as séries temporais de concentração e velocidade do vento, conforme o procedimento detalhado no capítulo 2. No caso da série temporal de concentração de partículas, o tempo de defasagem manteve-se em torno de 38 segundos.

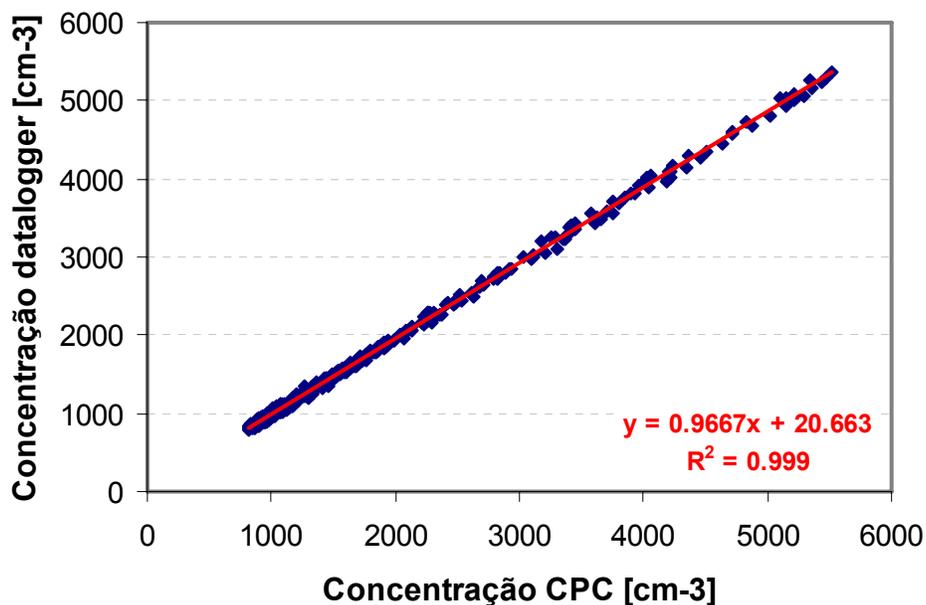


Figura 4.1.4: Teste de laboratório que comparou a concentração registrada a cada segundo pela porta serial do CPC-TSI-3010 com a soma da concentração registrada a cada 10 Hz por um *datalogger* na saída analógica do CPC.

4.2 – Descrição do Experimento CAPOS-2004

Paralelamente ao experimento LBA/ZF2-2004, foi realizado o experimento CAPOS-2004 (*Chemistry And Production Of Smoke*), coordenado pelo Dr. Robert Yokelson (Universidade de Montana-EUA). O objetivo desse experimento foi a caracterização de emissões de queimadas na Amazônia e cálculos de fatores de emissão de poluentes, através de medidas aéreas e medidas em solo na região de Alta Floresta (MT). Foram realizadas medidas de concentração de CO, CO₂, O₃, compostos orgânicos voláteis (COV) e outros gases reativos, além da medida de espalhamento de aerossóis fazendo uso de um nefelômetro (seção 4.4.4). Os vôos foram realizados a bordo de um avião Bandeirante do INPE (Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais), atingindo altitudes máximas de 4000 m acima do solo. Entre agosto e setembro de 2004 foram sobrevoados 14 incêndios na Amazônia, inclusive um incêndio programado no norte do Mato Grosso. Apesar de o experimento ter como foco as emissões de queimadas, no dia 6 de setembro foi realizado um perfil vertical sobre a torre C14 da Reserva do Cuieiras, sítio de medidas do Experimento LBA/ZF2-2004. As observações realizadas durante esse perfil foram utilizadas neste trabalho para avaliar a distribuição vertical de aerossóis ao

longo de toda a camada limite planetária, desde o solo até a interface com a troposfera livre.

4.3 – A componente aérea do Experimento LBA/SMOCC-2002

A componente aérea do experimento LBA/SMOCC (Large scale Biosphere-atmosphere experiment in Amazonia - SMOke, aerosols, Clouds, rainfall and Climate) foi realizada entre 25 de setembro e 19 de outubro de 2002, cobrindo parte da estação seca. O experimento teve como objetivos principais a caracterização do aerossol proveniente de queima de biomassa e a investigação do impacto de aerossóis de queimada nos processos microfísicos de nuvens e formação de precipitação. O SMOCC foi resultado da cooperação de 10 universidades e institutos de pesquisas europeus e brasileiros, com a coordenação do Prof. Meinrat O. Andreae, do Instituto Max Planck para Química em Mainz.

O experimento LBA/SMOCC-2002 teve uma componente de medidas no solo (Fazenda Nossa Senhora - FNS, em Ouro Preto d' oeste, Rondônia, **Figura 4.3.1**) e uma componente de medidas aéreas a bordo de dois aviões. Um dos aviões foi equipado para medidas de microfísica de nuvens (UECE – Universidade Estadual do Ceará), e outro para medidas de aerossóis e gases traço fora das nuvens (INPE – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais). O sítio experimental da FNS (10°45'S, 62°22'W) (*Andreae et al., 2002*) situa-se numa região dominada por pastagens, e é representativo de áreas fortemente impactadas pela ação antropogênica na Amazônia.

As análises contidas neste trabalho referem-se às medidas de propriedades físicas de aerossóis realizadas a bordo do avião do INPE (**Figura 4.3.2**), totalizando 31 vôos. Os vôos, baseados na cidade de Ji-Paraná, foram realizados a bordo de um avião Bandeirante, que pôde atingir uma altitude máxima de aproximadamente 4000 m, cobrindo a baixa troposfera. Foram sobrevoadas áreas fortemente impactadas por emissões de queimadas no estado de Rondônia, e também áreas relativamente limpas na Amazônia Ocidental.

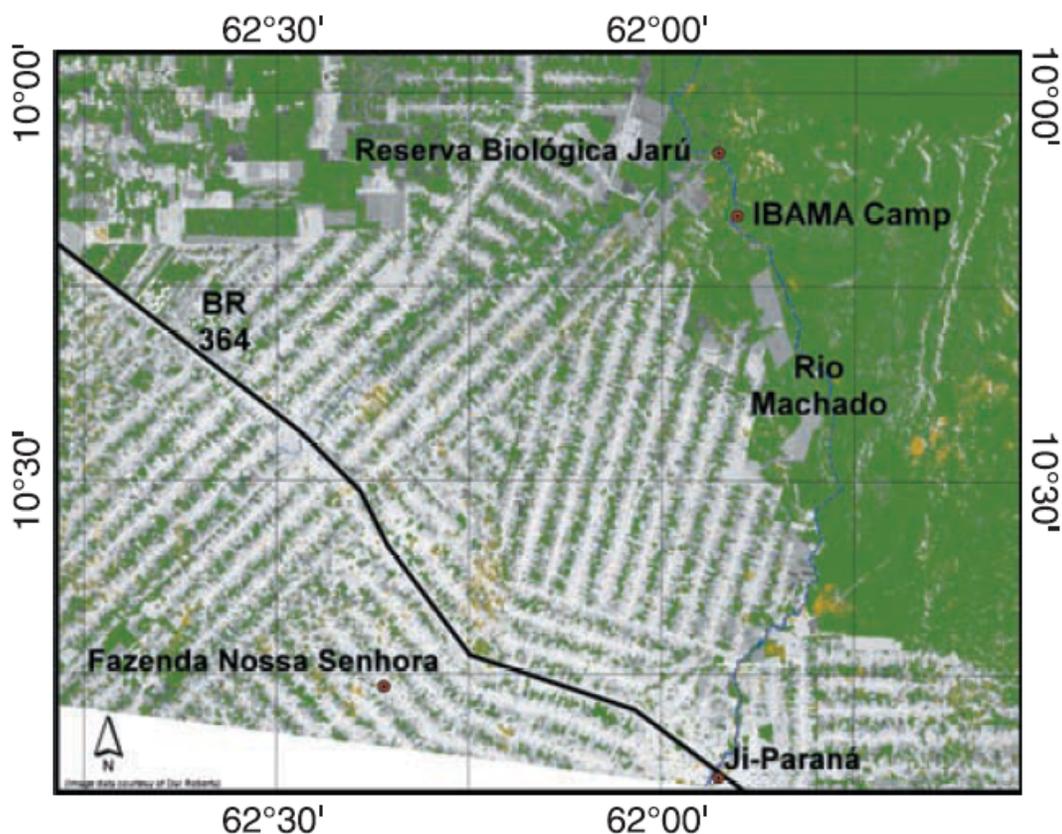


Figura 4.3.1: Localização do sítio experimental da Fazenda Nossa Senhora (FNS, Rondônia), em que se baseou o Experimento LBA/SMOCC-2002 (Andreae *et al.*, 2002).



Figura 4.3.2: Avião Bandeirante do INPE utilizado para a medida de propriedades físicas de aerossóis durante o Experimento LBA/SMOCC-2002.

A **Tabela 4.3.1** sumariza a instrumentação operada no avião Bandeirante, e as respectivas propriedades físicas medidas. Foram realizadas medidas de concentração numérica de partículas com diâmetro maior que 7 nm fazendo uso de um contador CPC 3022-TSI. Ao longo do experimento, a concentração de aerossóis frequentemente

ultrapassou o nível de saturação do instrumento (7000 cm^{-3}). As amostras coletadas nesta situação foram descartadas neste trabalho. Medidas do coeficiente de espalhamento de aerossóis foram realizadas em alta resolução temporal (1 segundo) por um nefelômetro TSI 3563. A concentração de *black carbon* foi medida por um aetalômetro da Magee Scientific. Uma câmera de gradiente térmico foi utilizada para determinar as concentrações de NCN em sete valores de supersaturação: 0,1% – 0,22% - 0,39% - 0,6% - 0,88% - 1,25% - 1,73%. Todas as observações experimentais apresentadas neste trabalho foram normalizadas para condições de referência de pressão (1013,25 hPa) e temperatura (293,15 K).

Medidas de distribuição de tamanho foram obtidas por um analisador de partículas por mobilidade elétrica associado a um contador de partículas (SMPS TSI 3080), contabilizando aerossóis com diâmetro entre 15 e 400 nm. O instrumento não possui um mecanismo de correção para variações de temperatura e pressão, de modo que foi preciso corrigir empiricamente as distribuições de tamanho medidas (seção 4.4.8a).

A comparação entre as medidas realizadas durante vôos de baixa altitude sobre o sítio experimental da FNS e as medidas realizadas em solo apresentou concordância dentro de 15% para o coeficiente de espalhamento, concentração e distribuição de tamanho de aerossóis.

Instrumento	Propriedade medida	Resolução temporal
CPC	Número de partículas ($7 < D_p < 1000 \text{ nm}$)	1 seg
Nefelômetro	Espalhamento de aerossóis	1 seg
Aetalômetro	Absorção de radiação por aerossóis	1 min
SMPS	Distribuição de tamanho numérica de partículas ($10 < D_p < 400 \text{ nm}$)	2 min
Contador de NCN	Concentração de NCN	~ 7 min

Tabela 4.3.1: Relação de propriedades de aerossóis medidas e resolução temporal dos instrumentos a bordo do avião Bandeirante (INPE) durante o experimento LBA/SMOCC-2002.

4.4 – Instrumentação utilizada

4.4.1 – Amostrador de particulado fino e grosso (AFG)

O Amostrador de Particulado Fino e Grosso coleta partículas de aerossóis em dois intervalos de tamanho. A fração grossa (MPG) é composta por partículas cujos diâmetros excedem o valor de 2 μm . O *inlet* do instrumento permite a entrada de partículas de até 10 μm de diâmetro, de modo que o MPG medido consiste de partículas na faixa $2 < D_p < 10 \mu\text{m}$. A fração fina (MPF) é constituída pelas partículas de diâmetros inferiores a 2,0 μm . O material particulado é coletado por impactação inercial, em dois filtros de policarbonatos da *Nuclepore* dispostos em série (**Figura 4.4.1**). O primeiro estágio retém as partículas da fração grossa com a utilização de um filtro grosso com poros de 8 μm de diâmetro. As partículas da fração fina são retidas no segundo estágio, por meio de um filtro com poros de 0,4 μm de diâmetro. Ambos os filtros possuem 47 mm de diâmetro (*Artaxo, 2002b*). A massa dos aerossóis coletados nos filtros do AFG é determinada através da análise gravimétrica, cujo princípio resume-se a medir a massa do filtro antes e após a amostragem, em balança analítica de alta precisão e sensibilidade. A diferença entre as massas é devida ao material depositado nos filtros. Conhecendo-se o volume de ar amostrado, pode-se determinar a concentração do particulado coletado nas frações fina e grossa correspondentes a cada filtro (*Hopke et al., 1997*).

Para quantificar a concentração elementar do material depositado nos filtros, é necessário um procedimento para subtrair a contaminação elementar presente nos filtros *Nuclepore*, já que estes possuem valores baixos de concentração de contaminantes (geralmente Br, S, Cl, Fé, Zn e outros elementos traços). Para isso, é realizada a análise de um conjunto de outros filtros que não sofreram amostragem, os chamados “filtros brancos”. Esses filtros pertencem ao mesmo lote de fabricação e são submetidos aos mesmos processos de análise que os filtros amostrados (montagem nos AFG, análise quantitativa, etc.), à exceção da amostragem propriamente dita, sendo inclusive levados aos locais de amostragem. As técnicas de análise utilizadas sobre os filtros para determinação da concentração de material particulado, concentração de *black carbon*, e composição elementar são descritas nas subseções a seguir:

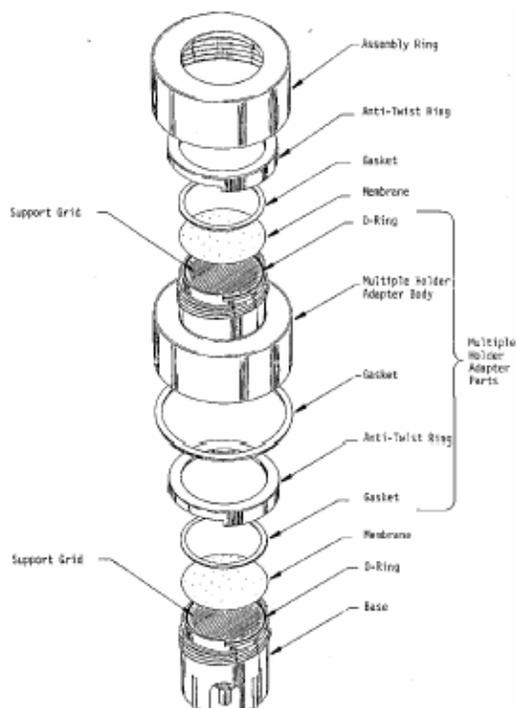


Figura 4.4.1: Esquema do amostrador de particulado fino e grosso (AFG), que coleta partículas de aerossóis em dois intervalos de tamanho. A fração grossa (MPG) consiste de partículas na faixa $2 < D_p < 10 \mu\text{m}$. A fração fina (MPF) é constituída pelas partículas de diâmetros inferiores a $2,0 \mu\text{m}$.

4.4.1a) Análise gravimétrica

A análise gravimétrica dos filtros permitiu a determinação da massa de particulado fino e grosso. Os filtros foram pesados em uma balança micro analítica eletrônica, pelo menos duas vezes antes e depois das amostragens. A quantidade de material depositado foi obtida subtraindo-se, da média final de pesagem, a média inicial e a média dos filtros brancos. Neste caso, os filtros brancos foram utilizados para determinar a possível absorção de água durante o processo de transporte, manuseio e realização dos experimentos.

4.4.1b) Análise de *black carbon* por refletância

Para determinar a quantidade de *black carbon* (BC) presente nas amostras, foi medida a diferença de refletância ótica antes e depois da coleta das partículas de aerossóis nos filtros. O processo é baseado na incidência de luz de uma lâmpada de tungstênio na amostra, que reflete uma intensidade inversamente proporcional à quantidade de BC presente. Como as partículas de BC absorvem luz com alta eficiência, quanto maior a quantidade presente, menor a intensidade de luz refletida e detectada pelo foto sensor. O aparelho foi ajustado com os filtros brancos para 100% de reflexão.

4.4.1c) Análise PIXE para determinação de composição elementar

A análise elementar PIXE – *Particle Induced X Ray Emission* (Johansson e Campbell, 1988, Artaxo e Orsini, 1987) é um método analítico que se baseia na emissão induzida de raios-X por prótons de alta energia para identificar e quantificar a concentração de elementos químicos presentes nas amostras de aerossóis. A análise foi realizada no Laboratório de Materiais e Feixes Iônicos (LAMFI-IFUSP). O princípio de funcionamento está ilustrado na **Figura 4.4.2**. Um feixe de prótons incide na amostra de aerossóis, excitando elétrons das camadas internas dos átomos. Quando estes retornam às camadas originais, ocorre a emissão de raios-X, cujas energias são características individuais dos átomos. As emissões de raios-X são medidas por dois detectores de Si(Li), um ajustado para a detecção de baixas energias, e outro para a detecção energias mais elevadas. Com base nos espectros de raios-X, medidos por ambos os detectores de altas e baixas energias, pode-se identificar e quantificar a concentração dos elementos químicos presentes na amostra (Maenhaut et al., 2002, Artaxo et al., 1998).

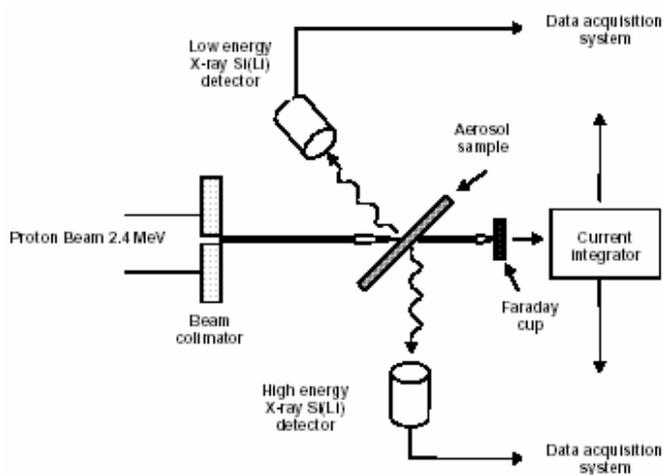


Figura 4.4.2: Esquema geral do princípio de funcionamento da análise PIXE – *Particle Induced X Ray Emission* (Johansson e Campbell, 1988).

4.4.2 – TEOM: medida de concentração de particulado

O monitor TEOM (*Tapered Element Oscillating Monitor*) realiza medidas de concentração em massa do material particulado em tempo real. Seu princípio de funcionamento baseia-se na mudança da frequência de oscilação de um cristal de quartzo onde se coletam as partículas de aerossóis, cuja frequência se altera devido ao acúmulo de material particulado (Ruprecht & Patashnick, 1996). Após um determinado intervalo

de tempo, a massa depositada no filtro causa uma diminuição da frequência de vibração medida. A relação entre a massa e a frequência é dada pela seguinte equação:

$$M = \frac{K}{f^2} \quad (4.4.1),$$

onde f é a frequência de oscilação, K a constante de calibração do instrumento, e M a massa depositada. A utilização de um *inlet* PM10 define o diâmetro das partículas amostradas em $D_p < 10 \mu\text{m}$ (partículas inaláveis). A importância da utilização do TEOM reside na sua resolução temporal relativamente alta (30 minutos), se comparada à resolução temporal dos filtros AFG (de 12 a 24 horas).

4.4.3 – Aetalômetro: medida de concentração de *black carbon*

O aetalômetro é um instrumento que mede, em tempo real, a concentração de *black carbon* (BC), componente de partículas de aerossol emitido primordialmente pela combustão de materiais orgânicos. Sua medida é um indicador direto do impacto de atividades antropogênicas que, no caso da Amazônia, estão fortemente associadas às queimadas. Do ponto de vista radiativo, o BC é um composto que tem alto poder de absorção de radiação. Esta propriedade torna possível a determinação de sua concentração, por meio da medida da atenuação de um feixe de luz transmitido através de um filtro de partículas. A atenuação ótica (At) é definida como:

$$At = 100 \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (4.4.2),$$

onde I_0 representa a intensidade de luz transmitida pelo filtro limpo, e I a intensidade de luz transmitida após a exposição do filtro. A atenuação ótica é função do comprimento de onda da luz incidente (λ), de modo que a concentração de BC pode ser determinada para comprimentos de onda fixos:

$$At(\lambda) = \sigma_\lambda [BC] \quad (4.4.3),$$

onde σ_λ é a seção de choque de absorção ótica para o comprimento de onda λ , e $[BC]$ a concentração de *black carbon*.

Nos experimentos analisados neste trabalho foram utilizados dois aetalômetros da *Magee Scientific*: o modelo 153 mediu a concentração de BC no comprimento de onda de 880 nm; o modelo 360 (portátil) mediu em dois comprimentos de onda (370 e 880 nm).

4.4.4 – Nefelômetro: medida de coeficiente de espalhamento ótico

O instrumento nefelômetro mede o coeficiente de espalhamento de luz devido à presença de partículas. A **Figura 4.4.3** mostra o diagrama interno de um nefelômetro TSI-3563, que mede o espalhamento em três comprimentos de onda: 450 nm (azul), 550 nm (verde), 700 nm (vermelho). Durante a operação, a amostra de ar é bombeada através do *inlet* para a câmara volumétrica de análise. A amostra é então iluminada sob uma faixa de 7° a 170° por uma lâmpada halogênica. O volume amostrado passa por uma série de obturadores ao longo do eixo principal do instrumento, sendo em seguida analisado por três tubos fotomultiplicadores (azul, verde e vermelho). O espalhamento de partículas é observado em um anteparo com alta eficiência de absorção de luz, para minimizar a possibilidade de espalhamento pelas paredes internas do instrumento. Periodicamente, uma válvula situada no *inlet* é acionada para drenar toda a amostra de aerossóis do interior do instrumento, para que se possa medir o sinal de ar limpo do ambiente. Este sinal é subtraído do sinal original, para que o espalhamento medido seja exclusivamente devido à presença de partículas de aerossol.

O espalhamento de radiação tem o seu máximo de eficiência quando o tamanho da partícula e o comprimento de onda incidente são da mesma ordem. Sendo assim, o coeficiente de espalhamento medido a 550 nm é um indicativo da concentração numérica de partículas da moda fina, em especial partículas de 0,55 μm de diâmetro. No desenvolvimento deste trabalho, foram utilizados dois nefelômetros Ecotech-M9003, que mediram o espalhamento a 530 nm com resolução temporal de 50 minutos, e um nefelômetro TSI-3563, que mediu o espalhamento em três comprimentos de onda (450-550-700 nm) com resolução temporal de 1 minuto.

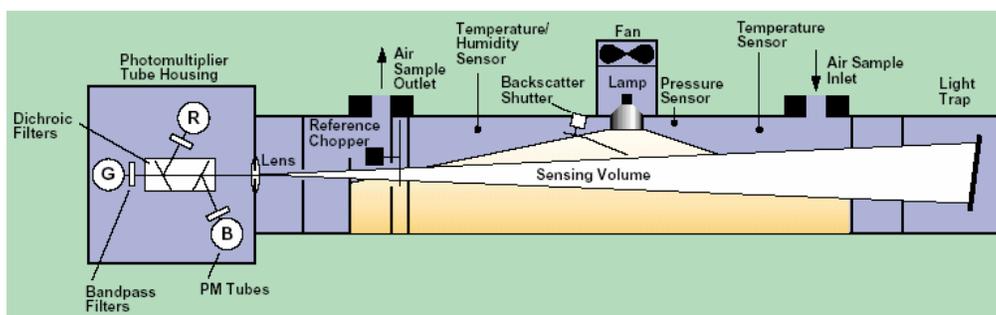


Figura 4.4.3: Diagrama interno do nefelômetro TSI-3563. No canto direito da figura estão representados o *inlet* e o anteparo no qual é observado o espalhamento de luz devido à presença de partículas no interior da câmara volumétrica. No canto esquerdo estão representados os três tubos fotomultiplicadores (azul, verde, vermelho).

4.4.5 – DATARAM: medida ótica de concentração de particulado

O instrumento Dataram4 (*Thermo Electron Corporation*) mede a concentração de material particulado (líquido e sólido) e o tamanho médio das partículas em alta resolução temporal (1 minuto). O aparelho consiste em um nefelômetro (seção 4.4.4) de alta sensibilidade que mede em dois comprimentos de onda (660 nm – vermelho e 880 nm – verde), cuja configuração foi otimizada para a medida da fração fina do aerossol. A magnitude da luz espalhada nos dois comprimentos de onda é diretamente proporcional à quantidade de partículas que atravessam a região dos sensores. Esta região é definida como o volume de intersecção entre os feixes de iluminação e o campo de visão dos detectores de espalhamento. Esta resposta linear assume que as propriedades óticas da população de partículas (tamanho, formato, índice de refração) permanecem constantes, o que nem sempre é verdade. O instrumento mede uma faixa de concentração desde 0,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ até 400 mg/m^3 , e uma faixa de tamanho de 0,04 até 4 μm .

4.4.6 – OPC: medida de distribuição de tamanho de partículas da moda fina e da moda grossa

O instrumento OPC (*Optical Particle Counter - LasairII - 310*) consiste em um contador ótico que determina a concentração numérica de partículas em 6 canais de diâmetro: 0,3-0,5-0,7-1-5-10 μm . A distribuição de tamanho numérica é dominada pelos aerossóis da moda fina, de modo que foram obtidas baixas concentrações numéricas para partículas com diâmetro de 10 μm ($\sim 10^{-5}$ partículas por cm^3). Devido à baixa contagem, a estatística dessas observações foi considerada pouco satisfatória, de modo que foram retiradas das análises as concentrações de partículas com diâmetro de 10 μm .

O aparelho funciona com uma bomba interna que puxa o ar através do *inlet* a um fluxo constante de 28 lpm. O ar amostrado é transportado do *inlet* para a câmara de amostragem, onde um feixe de laser é projetado de maneira que todas as partículas da amostra espalhem luz. A energia da luz espalhada é captada por aparatos óticos e convertida em um pulso elétrico, sendo que a amplitude da voltagem corresponde ao tamanho da partícula. Esse tipo de instrumento assume que a intensidade da luz espalhada é uma função monotônica do tamanho da partícula, o que nem sempre é verdade. Dependendo do índice de refração da partícula, a intensidade da luz espalhada pode

corresponder a um largo intervalo de diâmetro. O erro resultante no diâmetro da partícula pode variar de -50 a 140%, dependendo da composição química da população de aerossóis amostrada (Hinds, 1999).

4.4.7 – CPC: contador de partículas submicrométricas

O contador CPC (*Condensation Particle Counter*) mede o número total de partículas, cuja distribuição numérica de tamanho é dominada por partículas com diâmetros aerodinâmicos menores que 1 μm . A medida óptica de partículas submicrométricas é difícil de ser realizada, já que os diâmetros podem ser menores do que o comprimento de onda da luz utilizada. Para contornar esta questão, a amostra passa por uma câmara saturada com vapor de butanol, que condensa sobre as partículas independentemente da composição química. Dessa maneira, são geradas partículas suficientemente grandes para serem medidas pela técnica de espalhamento de luz (**Figura 4.4.4**). Ao passar pelo contador ótico, cada partícula individualmente gera um pulso luminoso, registrado pelo instrumento a cada segundo. Como cada partícula é contada individualmente, é possível aumentar a resolução temporal do instrumento (para a medida de fluxo de partículas, por exemplo) fazendo uso de um *datalogger*, que converte as contagens instantâneas em pulsos elétricos e as registra na frequência desejada.

O diâmetro de corte inferior varia com o modelo do equipamento utilizado. Durante o experimento LBA/ZF2-2004, foi utilizado o modelo CPC-3010 (TSI), que detecta partículas com diâmetro maior que 10 nm. Durante a componente aérea do experimento LBA/SMOCC-2002, foi utilizado o modelo CPC-3022, cujo limite inferior de diâmetro corresponde a 7 nm. Ambos os modelos apresentam uma concentração de saturação de 7000 partículas por cm^3 .

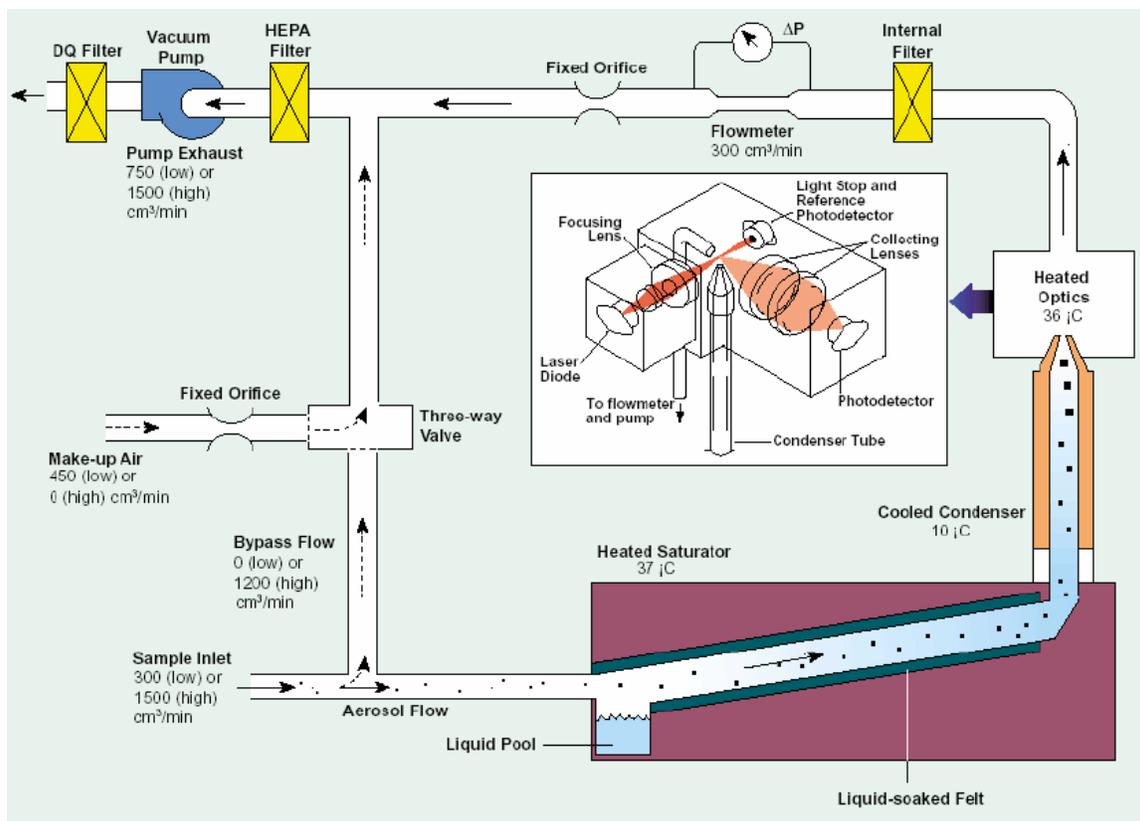


Figura 4.4.4: Diagrama interno de um CPC modelo 3010, produzido pela *TSI instruments*. A entrada da amostra de ar ocorre pelo *inlet*, na parte inferior esquerda da figura. Em vermelho, o reservatório de butanol por onde passa a amostra é saturado de vapor, levando ao crescimento das partículas. O contador ótico está representado na parte superior da figura, no qual as partículas interagem individualmente com o feixe de laser, sendo contadas uma a uma.

4.4.8 – SMPS: medida da distribuição de tamanho de partículas submicrométricas

O instrumento SMPS (*Scanning Mobility Particle Sizer*) mede a distribuição de tamanho de partículas submicrométricas. O aparelho consiste de um analisador de mobilidade elétrica (DMA - *Differential Mobility Analyzer*), capaz de selecionar partículas de uma determinada faixa de tamanho, acoplado a um contador CPC, já descrito na seção anterior. Primeiramente, a amostra de aerossol passa por um neutralizador bipolar, levando à formação de íons positivos e negativos. Em seguida, as partículas neutras e as carregadas entram no DMA, o qual as separa conforme a mobilidade elétrica. O DMA contém um cilindro interno carregado negativamente, de modo que as partículas de carga negativa são repelidas e depositadas na parede do instrumento. As partículas neutras são levadas pelo fluxo de ar. Aquelas de carga positiva

movem-se rapidamente em direção ao cilindro. As partículas que possuem a trajetória correta para sair do DMA são aquelas que apresentam uma mobilidade elétrica dentro do estreito intervalo determinado pela carga do cilindro interno. A mobilidade elétrica é inversamente proporcional ao tamanho da partícula. Depois de sair do DMA, as partículas entram num contador CPC, que mede a concentração de aerossóis naquela determinada faixa de tamanho. Variando exponencialmente a carga do cilindro interno, é possível medir a completa distribuição de tamanho com acurácia. A **Figura 4.4.5** apresenta o modo de operação completo do sistema SMPS da TSI. O sistema é controlado por meio de um *software*, que apresenta e armazena a distribuição de tamanho obtida. A máxima resolução temporal do instrumento corresponde a 1 minuto.

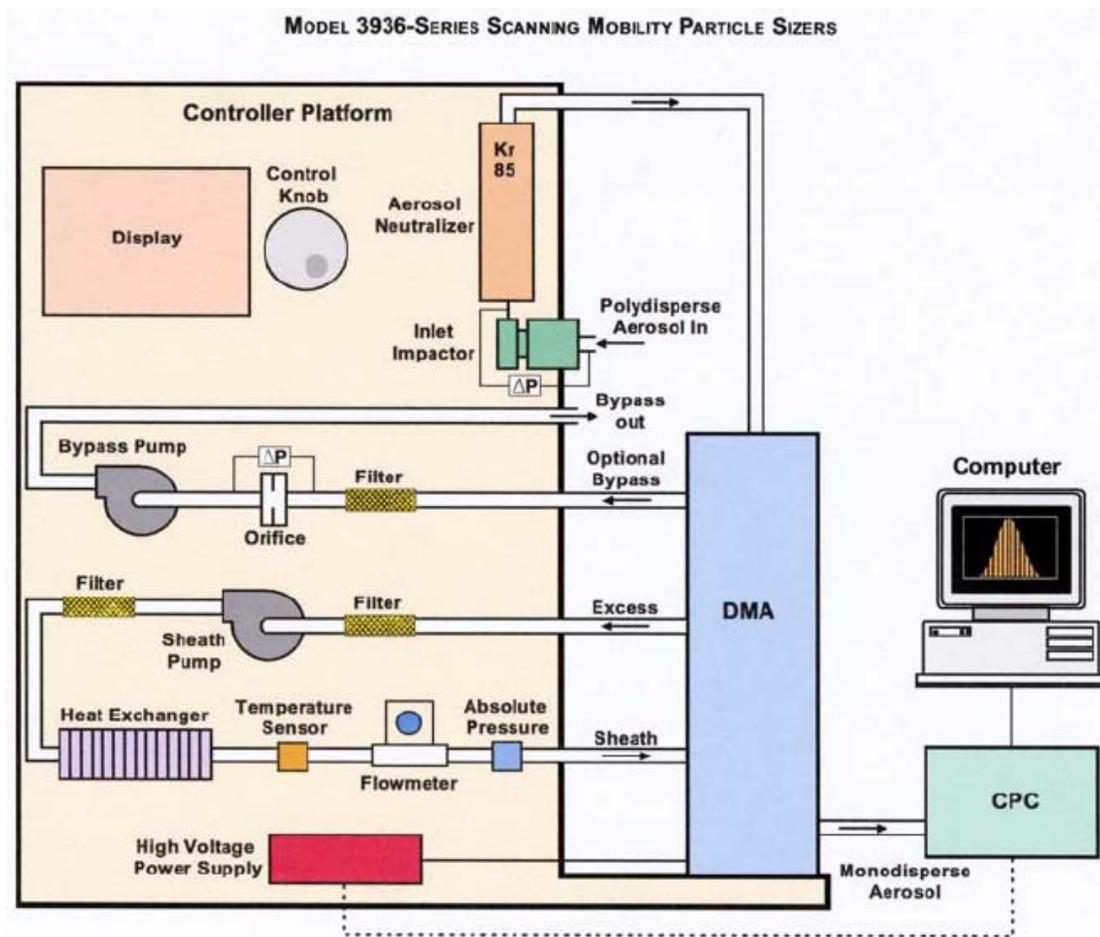


Figura 4.4.5: Esquema de funcionamento do sistema SMPS da TSI. No topo da figura pode-se ver a entrada de um fluxo polidisperso de partículas de aerossol. Após passar pelo impactador, o neutralizador induz uma distribuição de cargas conhecida, permitindo a separação de um fluxo monodisperso de partículas pelo DMA. Ao final, as partículas de aerossol do fluxo monodisperso são contadas no CPC.

Neste trabalho, foi utilizado o modelo SMPS-3081 (TSI) acoplado ao CPC-3010 (TSI). O sistema do SMPS foi desenvolvido para operar em condições de pressão e temperatura constante, sendo que essas variáveis são parâmetros de entrada do *software* do instrumento para a derivação das distribuições de tamanho. Sendo assim, a utilização do SMPS em aeronaves requer correções, principalmente em virtude da variação de pressão. Para a correção das medidas de distribuição de tamanho realizadas durante a componente aérea do experimento LBA/SMOCC-2002, foi desenvolvido um método empírico, descrito na subseção a seguir.

4.4.8a – Correção empírica das distribuições de tamanho em função da pressão

A utilização do SMPS para medidas em avião requer cautela quanto aos erros associados a variações de pressão. De acordo com o princípio de funcionamento do instrumento, as distribuições de tamanho são primariamente medidas em função da mobilidade elétrica das partículas, que é então automaticamente convertida em faixas de diâmetro por meio da seguinte equação transcendental:

$$D_p + 2\beta\lambda(T, P) e^{-\gamma D_p / 2\lambda(T, P)} = \frac{3\alpha\mu(T)q_{sh}}{2ne\bar{V}} \quad (4.1),$$

onde D_p é o diâmetro a ser calculado; λ é o livre caminho médio do ar, dependente da temperatura e da pressão local; μ é a viscosidade do meio, dependente da temperatura; q_{sh} representa o fluxo de entrada da amostra de ar; ne a carga de cada partícula; V a tensão média aplicada sobre a amostra de partículas; e α , β e γ são constantes. Dessa maneira, o cálculo do diâmetro D_p depende da pressão e da temperatura local.

Nos vôos realizados neste experimento, a pressão variou entre 1013 e 600 hPa, enquanto que a temperatura variou de 293 a 308 K. Porém, os cálculos para a conversão de mobilidade elétrica em diâmetro foram realizados automaticamente pelo *software* do instrumento considerando pressão e temperatura constantes (1013,25 hPa e 293,15 K), já que o instrumento não dispõe de um mecanismo que meça essas grandezas continuamente, e que efetue as correções necessárias para o cálculo dos diâmetros. Assim, a magnitude do erro no cálculo do diâmetro, associado às variações de pressão e temperatura, deve ser corrigida.

Para a avaliação desse erro foram realizados diversos testes em solo, fornecendo como parâmetro de entrada para o *software* do instrumento valores decrescentes de pressão. Observou-se que à medida que a pressão de diminui, o diâmetro calculado pelo instrumento para cada canal (ou faixa de mobilidade elétrica) tende a diminuir. A **Figura 4.4.6** mostra a porcentagem de erro no cálculo do diâmetro para cada canal, em cinco níveis de pressão. O maior erro possível, estimado para a pressão de 600hPa, é uma subestimação de 13%. Sendo assim, todas as distribuições de tamanho foram deslocadas para a direita (no sentido do crescimento dos diâmetros), de acordo com o nível de pressão em que foram medidas. No pior caso, quando o avião voou a um nível de pressão de 600 hPa, o diâmetro inicial da distribuição medida foi deslocado de 11,8 nm para 14,6 nm (**Figura 4.4.7**).

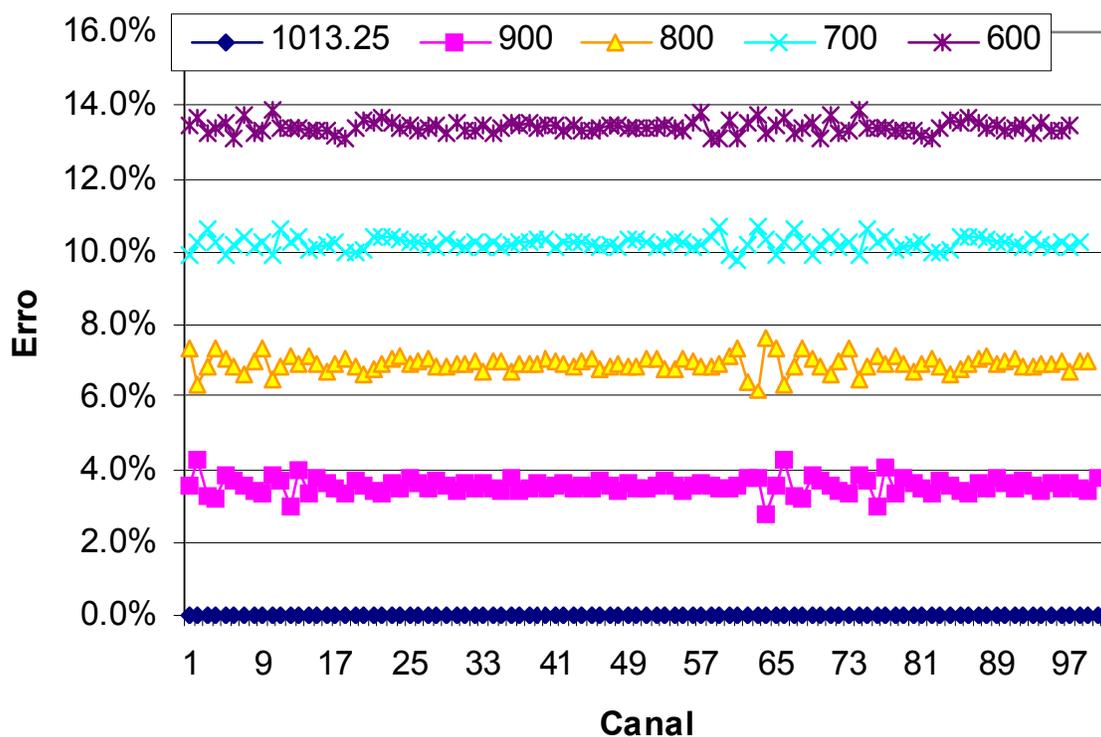


Figura 4.4.6: Testes de sensibilidade à variação de pressão: porcentagem de erro no cálculo do diâmetro para cada canal do SMPS.

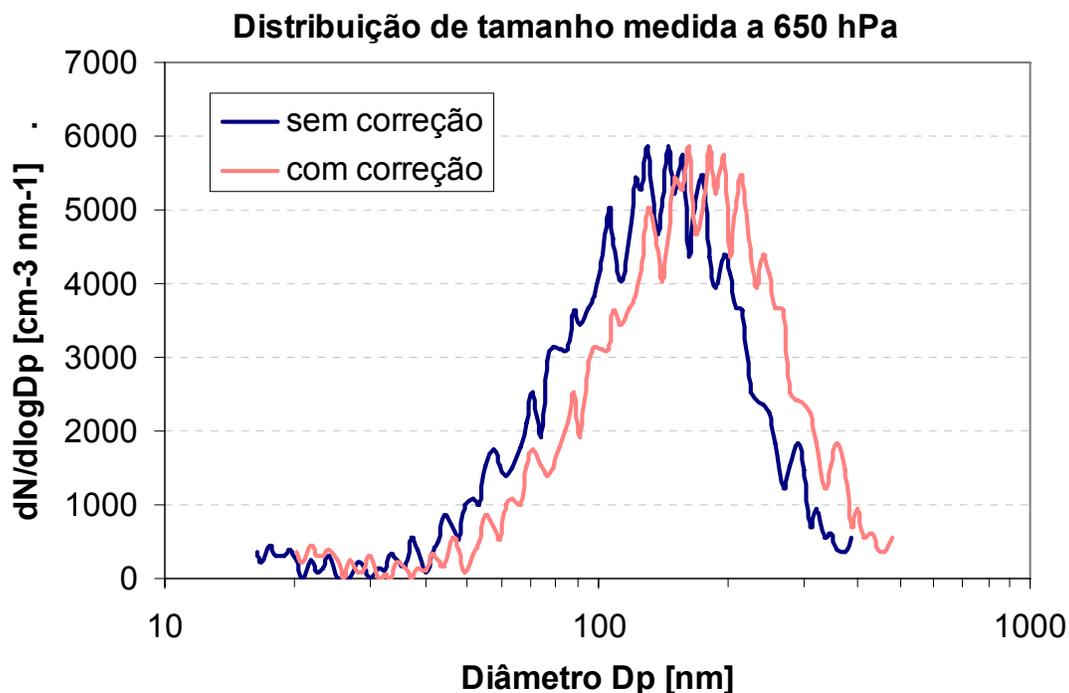


Figura 4.4.7: Exemplo de correção de distribuição de tamanho medida a 650 hPa. Nesse caso, o diâmetro inicial foi deslocado de 11,8 nm para 14,6 nm, uma diferença de 20%.

4.4.9 – Contador de NCN (núcleos de condensação de nuvens)

As medidas de concentração de NCN foram realizadas utilizando uma câmara do tipo “gradiente térmico estático”, desenvolvida no Instituto Max Planck (Alemanha). O aparelho baseia-se na técnica de difusão térmica por gradiente (*Lala e Jiusto, 1977*), consistindo de uma câmara formada por duas placas paralelas horizontais, umidificadas e mantidas em temperaturas diferentes. As partículas situadas no interior da câmara são expostas a uma supersaturação controlada pela temperatura das placas. Um fotodiodo laser é acoplado à câmara, e ilumina as partículas ativadas (NCN). O espalhamento de luz pelas gotículas é fotografado por uma câmera digital a cada segundo, ao longo de todo o ciclo de variação da supersaturação. A concentração de NCN em função da supersaturação é calculada por um *software* de imagens, que automaticamente determina o número de gotículas ativadas. Uma descrição completa do instrumento pode ser obtida em *Roberts e Nenes, 2005*.

4.4.10 – PTR-MS: medida de compostos orgânicos voláteis

O instrumento PTR-MS (*Proton-transfer-reaction mass spectrometry*) é um espectrômetro de massa especialmente desenvolvido para analisar a concentração de compostos orgânicos voláteis (COV) em alta resolução temporal. São utilizados íons H_3O^+ para ionizar várias espécies de COV, que em seguida são detectadas por um espectrômetro de massa. Essa técnica permite o monitoramento de espécies orgânicas em tempo real, com limites de detecção da ordem de partes por trilhão de volume (pptv).

A **Figura 4.4.8** mostra o esquema de funcionamento de um PTR-MS. Uma fonte externa produz o íon H_3O^+ a partir de vapor de água pura. Estes íons penetram em um tubo continuamente preenchido com amostras de ar, sofrendo colisões não reativas com os principais componentes do ar (N_2 , O_2 , Ar, CO_2 ...). Os íons H_3O^+ transferem a sua carga positiva sobressalente exclusivamente para moléculas de COV que possuem afinidades de prótons maiores do que a da água, produzindo íons COVH^+ com alta eficiência de colisão. Em seguida, estes íons são detectados por um espectrômetro de massa. Os íons COVH^+ penetram um quadrupolo (QMS), onde são submetidos a campos eletromagnéticos que dividem os íons em diferentes trajetórias, dependendo da razão entre massa e carga. Dessa maneira, as moléculas ionizadas podem ser separadas e identificadas. Uma descrição detalhada do instrumento pode ser encontrada em *Karl et al., 2001, 2004*.

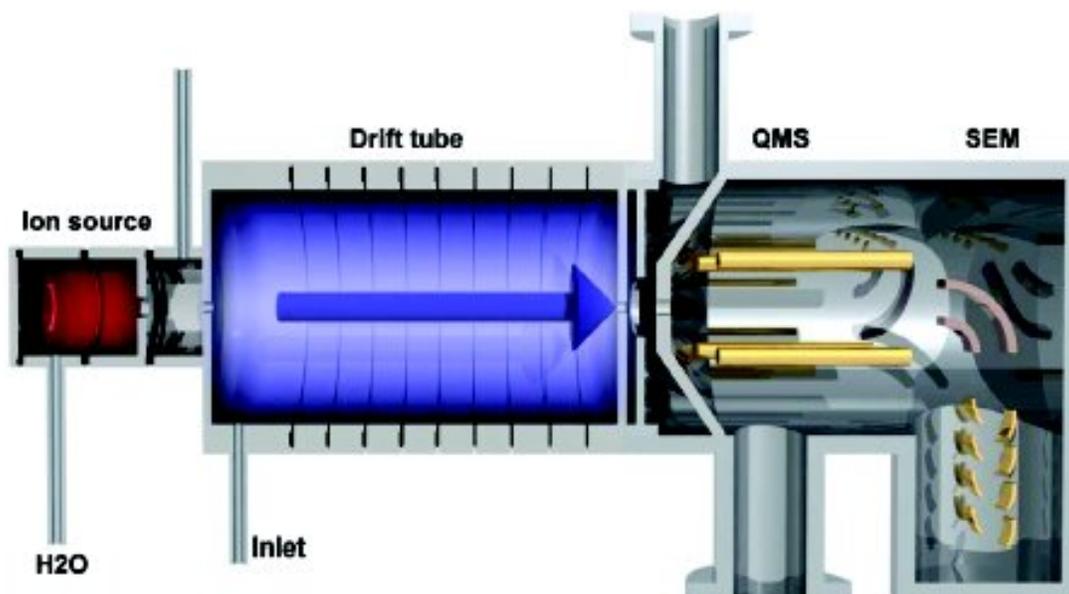


Figura 4.4.8: Descrição esquemática de um analisador de compostos orgânicos voláteis de alta resolução temporal (PTRMS).

4.4.11 – IRGA: Analisador de CO₂ e H₂O

O instrumento IRGA (Licor 6262) é um analisador de gás por infravermelho que mede a concentração de CO₂ e H₂O. A taxa de amostragem é de aproximadamente 10 Hz, tempo necessário para o analisador responder a 95 % das variações de concentração desses gases no ar. As medidas de concentração são baseadas na diferença de absorção de radiação infravermelha entre duas células de amostragem de gás. A célula de referência contém concentrações conhecidas de CO₂ e H₂O, enquanto a célula de amostragem contém um volume de gás cuja concentração deve ser determinada. Uma fonte de radiação infravermelha é focada sobre essas duas células, e a radiação transmitida é analisada por um sensor de CO₂ e por um sensor de H₂O. Filtros de passa banda são utilizados para excluir frequências de radiação infravermelha decorrentes da absorção de outros gases. As concentrações de CO₂ e H₂O são proporcionais à diferença de absorção entre as células de referência e de amostragem.

4.4.12 – Anemômetro sônico

As medidas micrometeorológicas realizadas na torre durante do experimento LBA/ZF2-2004 foram realizadas com o anemômetro sônico *RM Young 81000 – Campbell*. O instrumento é constituído por três pares de transdutores opostos entre si, medindo um volume de ar comum (**Figura 4.1.3a**). Os transdutores são posicionados com separação angular de 120° e distância de 15 cm entre cada par. Esses sensores podem registrar velocidades de vento de até 40 m/s.

A medida da velocidade do vento é baseada no tempo de trânsito de sinais ultrassônicos emitidos entre os transdutores. O fluxo de ar que passa através do sensor altera o tempo de trânsito, dependendo da sua orientação e magnitude. Medindo o tempo de trânsito em cada direção, pode-se calcular a velocidade do vento e a velocidade do som em três dimensões. A partir da velocidade do som medida, pode-se determinar a temperatura do ar. O instrumento provê informações de temperatura, velocidade e direção do vento com resolução temporal de 4 a 32 Hz, armazenando-as em blocos de 30 minutos.

5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os principais resultados obtidos a partir das observações experimentais de propriedades físicas de aerossóis e de sua distribuição vertical na atmosfera. Foram realizadas observações experimentais tanto no interior do dossel da floresta, quanto na atmosfera livre. A seção 5.1 mostra os resultados relacionados à medida de fluxos turbulentos de partículas sobre uma região de floresta preservada durante o experimento LBA/ZF2-2004. A seção 5.2 mostra os resultados relacionados às medidas em larga escala realizadas durante a componente aérea do experimento LBA/SMOCC-2002. Na seção 5.3 são comparadas medidas de propriedades físicas de aerossóis realizadas durante os dois experimentos acima citados, analisando a variabilidade espacial na região amazônica.

5.1 – Experimento LBA/ZF2-2004: Medida de fluxo de aerossóis e compostos orgânicos voláteis (COV) e caracterização físico-química de aerossóis em floresta primária

Entre 15 de agosto e 5 de outubro de 2004 foi realizado um experimento intensivo na torre da Bacia Modelo, situada na reserva biológica do rio Cuieiras (também chamada ZF2), cerca de 100 km ao norte de Manaus. O experimento teve como objetivos principais: 1) Realização de medidas diretas de fluxo de aerossóis pelo método de covariância dos vórtices turbulentos (*eddy covariance*); 2) Realização de medidas de fluxo de compostos orgânicos voláteis (COV); 3) Observação de possíveis eventos de nucleação e crescimento de partículas ultrafinas; 4) Caracterização físico-química de aerossóis em região de floresta primária. O experimento foi resultado da cooperação entre o Laboratório de Física Atmosférica (LFA-USP) e o NCAR (*National Center for Atmospheric Research* - EUA), com Alex Guenther, Jim Greenberg e Thomas Karl. O experimento teve apoio do INPA, através do suporte de Antonio Manzi e Júlio Tota. Foram realizadas medidas de propriedades de aerossóis em quatro níveis da torre (**Figura 4.1.2**), assim denominados: Solo (altura de 2 m da superfície); Dossel (28 m); Topo (40 m) e Anemômetro (54 m).

5.1.1 – Propriedades físicas de aerossóis em ambiente de floresta primária: concentração de massa e número, espalhamento e absorção de radiação

As séries temporais de concentração de partículas medidas durante o Experimento LBA/ZF2-2004 permitem identificar possíveis períodos com influência de emissões antropogênicas, assim como estimar concentrações de fundo locais. A **Figura 5.1.1** mostra a série temporal de concentração de material particulado (PM₁₀) medida ao longo de todo o experimento. A concentração de massa foi medida com resolução temporal de 30 minutos em dois níveis da torre: Solo e Topo. Apesar de o experimento ter sido realizado numa região de floresta preservada, as séries temporais de concentração de material particulado e de *black carbon* (BC) (**Figura 5.1.2**) mostram que o local sofreu influência ocasional de transporte de longa distância de aerossóis de queimada. Os picos de concentração de BC observados entre os dias 18 e 31 de agosto foram correlacionados com a ocorrência de focos de queimada no Estado do Amazonas, detectados pelo espectro-radiômetro MODIS (*Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer*) (fonte: CPTEC – www.cptec.inpe.br). Assim, pode-se dizer que o local sofreu influência de emissões de queimadas regionais neste período, sendo que as concentrações médias obtidas para o BC e para o material particulado (PM₁₀) foram, respectivamente, 1040 ng/m³ e 12 µg/m³.

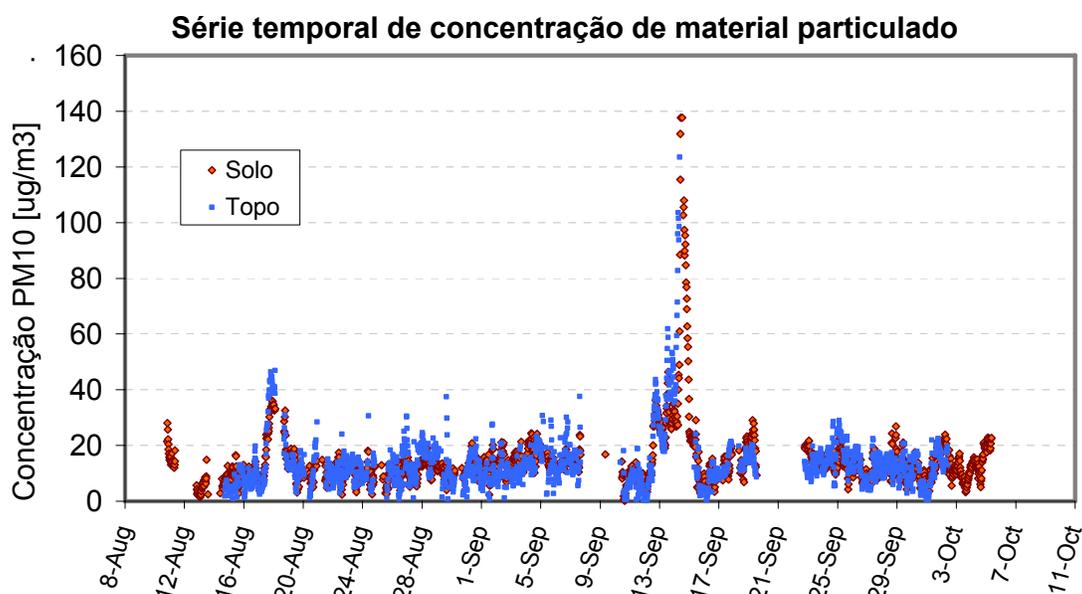


Figura 5.1.1: Concentração de material particulado (PM₁₀) medida ao longo do Experimento LBA/ZF2-2004 nos níveis Solo e Topo, com resolução temporal de 30 minutos.

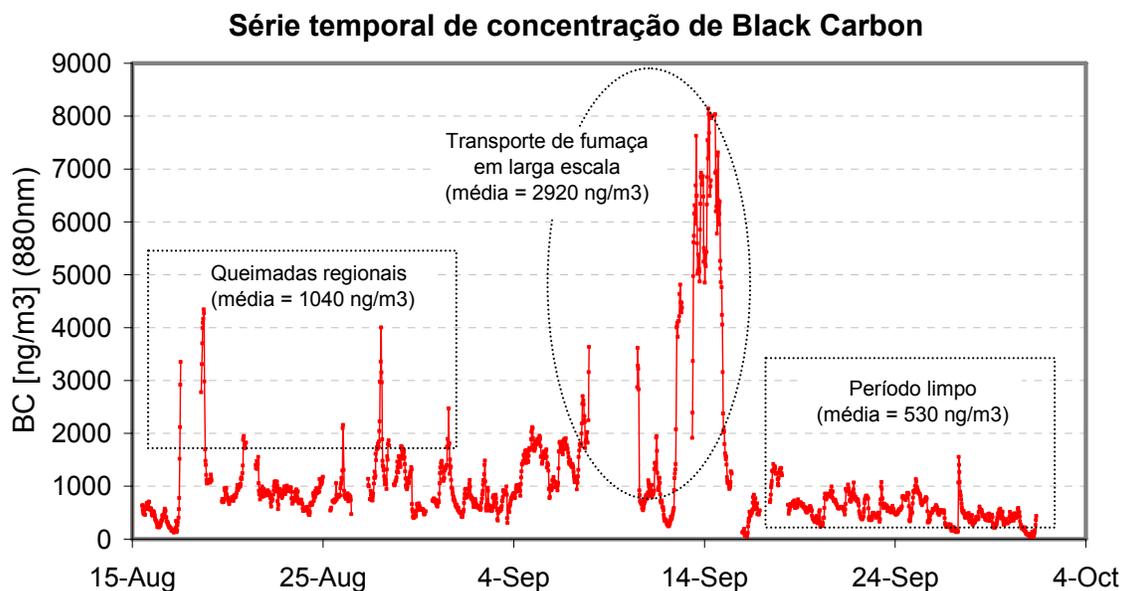


Figura 5.1.2: Concentração de *black carbon* (BC) medida ao longo do Experimento LBA/ZF2-2004 no nível Topo, com resolução temporal de 10 minutos. Entre 18 e 31 de agosto, houve influência de queimadas regionais na concentração do particulado. No período compreendido entre 9 e 15 de setembro a torre sofreu influência do transporte de fumaça em larga escala. As medidas de fluxo turbulento foram realizadas durante o período limpo compreendido entre 18 de setembro e 02 de outubro.

Entre os dias 12 e 15 de setembro, o local do experimento sofreu a influência de transporte de fumaça em larga escala. Diversos focos de queimada foram detectados pelo sensor MODIS no Pará, Mato Grosso e Tocantins neste período, e trajetórias de massa de ar indicam o transporte para a região da reserva ZF-2 (**Figura 5.1.3**). A concentração média de BC neste período atingiu 2920 ng/m³, enquanto que o valor médio de material particulado atingiu 22 µg/m³. Entretanto, estes valores são baixos se comparados a situações em que os aerossóis de queimadas dominam a composição atmosférica. A título de comparação, as concentrações médias de BC e PM₁₀ atingiram respectivamente 11900 ng/m³ e 200 µg/m³ na estação de queimadas em Rondônia durante o experimento LBA/SMOCC-2002. Por não serem consideradas representativas de uma atmosfera típica de floresta primária, as medidas atmosféricas realizadas entre 12 e 15 de setembro são excluídas das análises realizadas nesta seção.

As medidas de fluxo turbulento de partículas finas e COV foram realizadas no último período do experimento, entre os dias 18 de setembro e 2 de outubro de 2004. Este período foi caracterizado como representativo de emissões biogênicas naturais, sendo que

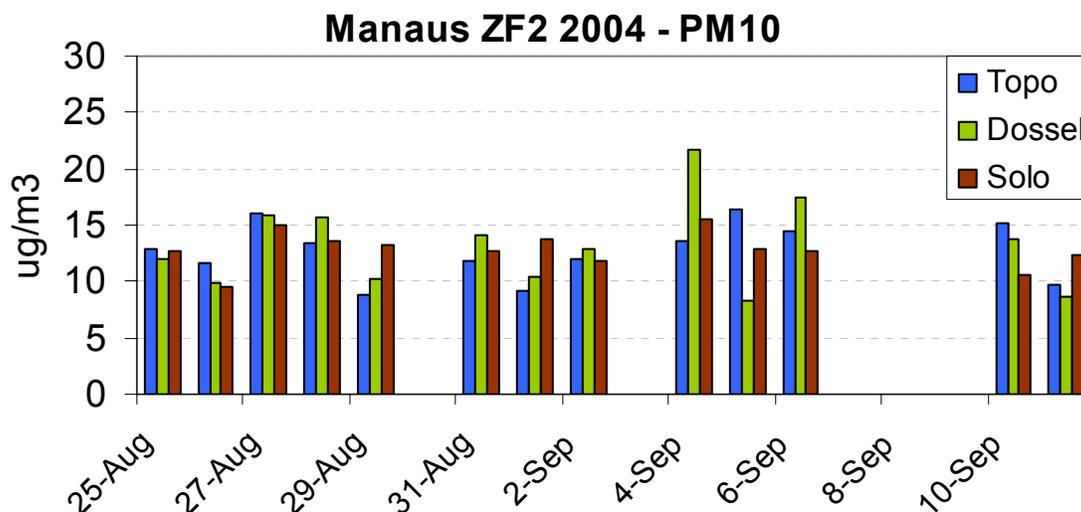


Figura 5.1.4: Série temporal de concentração de material particulado PM₁₀ (moda fina + moda grossa) obtida por análise gravimétrica de filtros amostrados nos níveis Solo, Dossel e Topo. Os resultados apresentados nesta figura referem-se ao período em que houve influência de queimadas regionais, sendo que os conjuntos de filtros foram expostos durante dois períodos não-consecutivos de 12 horas.

Se por um lado a concentração total de particulado (PM₁₀) foi similar nos três níveis da torre, por outro lado, analisando separadamente os resultados de gravimetria obtidos para as frações fina e grossa do aerossol, observou-se uma predominância de material particulado fino (MPF, diâmetro < 2,0 µm) nos valores médios calculados para os níveis Dossel e Topo, como mostra a **Figura 5.1.5**. A concentração média de partículas finas no nível Dossel foi 32% maior do que a medida no nível Solo, e foi semelhante à calculada para o nível Topo. A concentração de BC na moda fina acompanhou o comportamento do MPF, sendo que a concentração medida por refletância/gravimetria no nível Dossel foi 14% maior do que a medida no nível Solo. Este comportamento pode ser explicado pelo transporte e deposição de partículas provenientes de emissões de queimadas regionais, principalmente partículas finas.

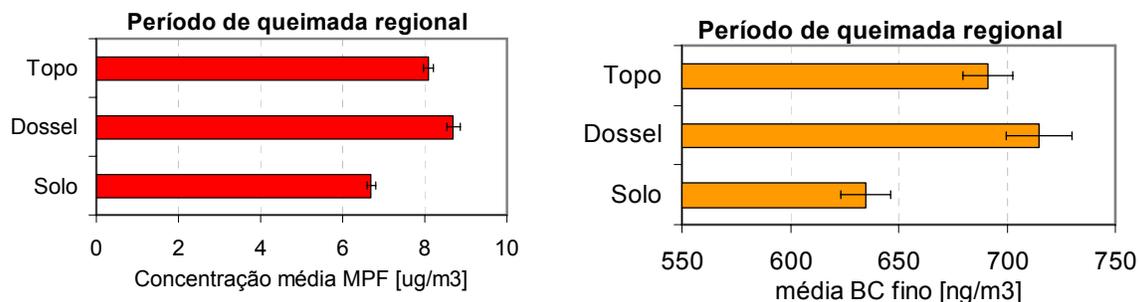


Figura 5.1.5: Valores médios de concentração de material particulado fino (a) e *black carbon* fino (b) obtidos a partir de análises gravimétricas de filtros amostrados simultaneamente nos níveis Solo (2 m), Dossel (28 m) e Topo (40 m). Neste gráfico estão incluídos somente filtros que foram amostrados durante o período de influência de queimadas regionais. As barras de erro representam o desvio-padrão da média.

Esta observação é coerente com as medidas de espalhamento realizadas nos três níveis da torre, apresentadas na **Figura 5.1.6**. O coeficiente de espalhamento mede a proporção de radiação que é espalhada por aerossóis, sendo que o máximo de eficiência corresponde ao espalhamento de partículas cujo diâmetro é da mesma ordem do comprimento de onda da radiação. Sendo assim, o coeficiente de espalhamento medido a 550 nm é um indicativo da concentração numérica de partículas da moda fina, em especial partículas de 0,55 μm de diâmetro. Considerando todo o período do experimento, o valor médio de espalhamento no Dossel foi cerca de 25% maior do que a média no nível Solo, confirmando as medidas de concentração de material particulado fino apresentadas anteriormente na **Figura 5.1.5a**. Entretanto, observou-se que durante o período de influência de queimadas regionais a média do espalhamento no nível Dossel é cerca de 25% maior do que a média no Topo. O ciclo diurno médio de espalhamento calculado para o mesmo período (**Figura 5.1.7**) mostrou que durante o dia os valores médios de espalhamento são semelhantes nos três níveis da torre, consequência da eficiente mistura turbulenta diurna. Com o pôr-do-sol, a média do espalhamento no Dossel aumenta gradativamente em relação aos demais níveis.

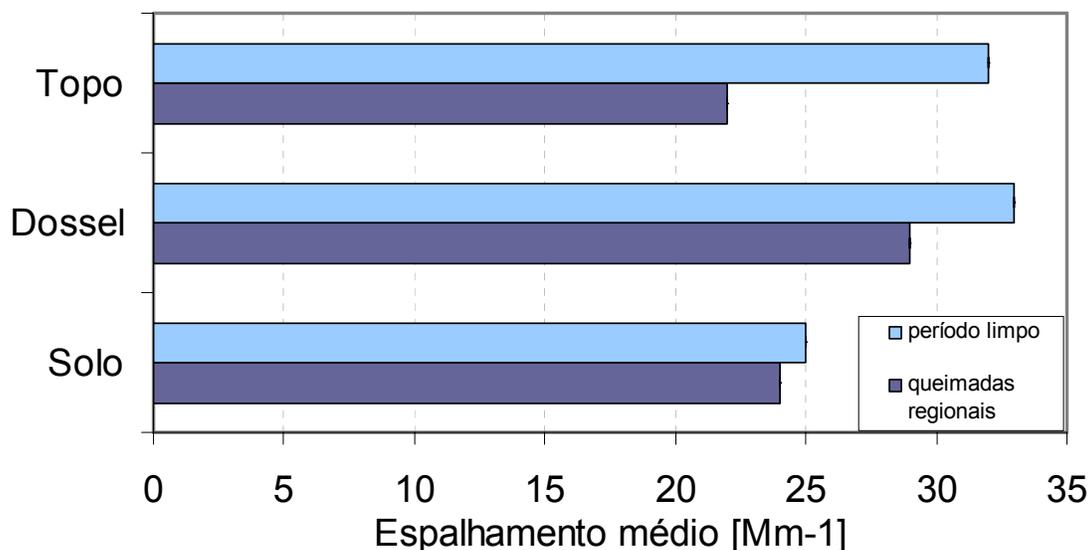


Figura 5.1.6: Média dos coeficientes de espalhamento medidos simultaneamente nos níveis Solo, Dossel e Topo.

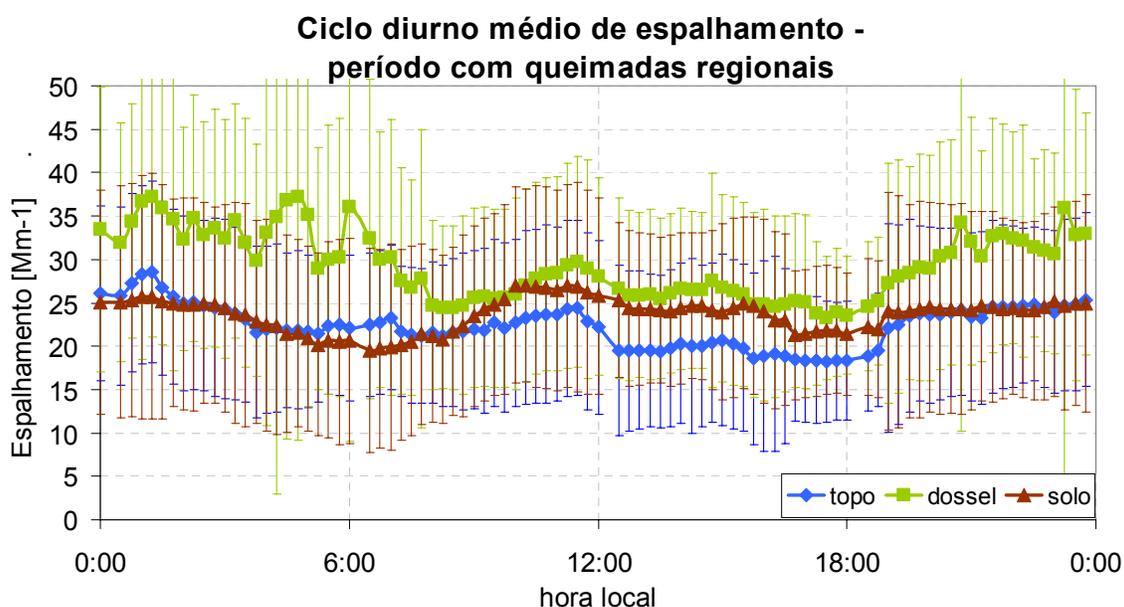


Figura 5.1.7: Ciclo diurno médio de espalhamento (550nm) medido nos níveis Solo, Dossel e Topo durante o período de influência de queimadas regionais. As barras de erro representam a variação estatística dos pontos. Nota-se que o espalhamento no Dossel é superior ao observado no Topo, especialmente durante a noite.

Uma explicação plausível para o aumento de espalhamento no nível Dossel está relacionada ao padrão de circulação na interface floresta-atmosfera e à emissão de gases e partículas biogênicas pela floresta. Durante a noite, a camada atmosférica acima da floresta sofre um rápido resfriamento. Em contrapartida, a energia armazenada em forma de calor latente no interior da floresta não permite que ocorra resfriamento, gerando um

gradiente de temperatura. Desse modo, as partículas que estiverem na camada atmosférica acima da floresta tendem a depositar no topo do dossel, provocando o aumento no coeficiente de espalhamento observado. A comparação da composição elementar observada nos níveis Topo e Dossel nos períodos diurno e noturno reforça a hipótese de deposição de partículas (**Figura 5.1.8**). Os elementos Si, Ca e Fe, relacionados a poeira de solo na fração fina do aerossol (*Artaxo et al., 1994*), sofreram, em média, decréscimos de até 40% do dia para a noite, tanto no nível Topo quanto no nível Dossel. Os elementos BC, S e K são associados a emissões de queimadas na fração fina do aerossol (*Artaxo et al., 1998*), e suas concentrações médias diminuíram durante a noite no nível Topo com taxas de cerca de 15%. O fósforo (P) foi o elemento que sofreu o maior decréscimo no nível Topo durante a noite, com taxa de 70%. Esse elemento na fração fina do aerossol está associado tanto a fontes biogênicas quanto a emissões de queimadas (*Mahowald et al., 2005*).

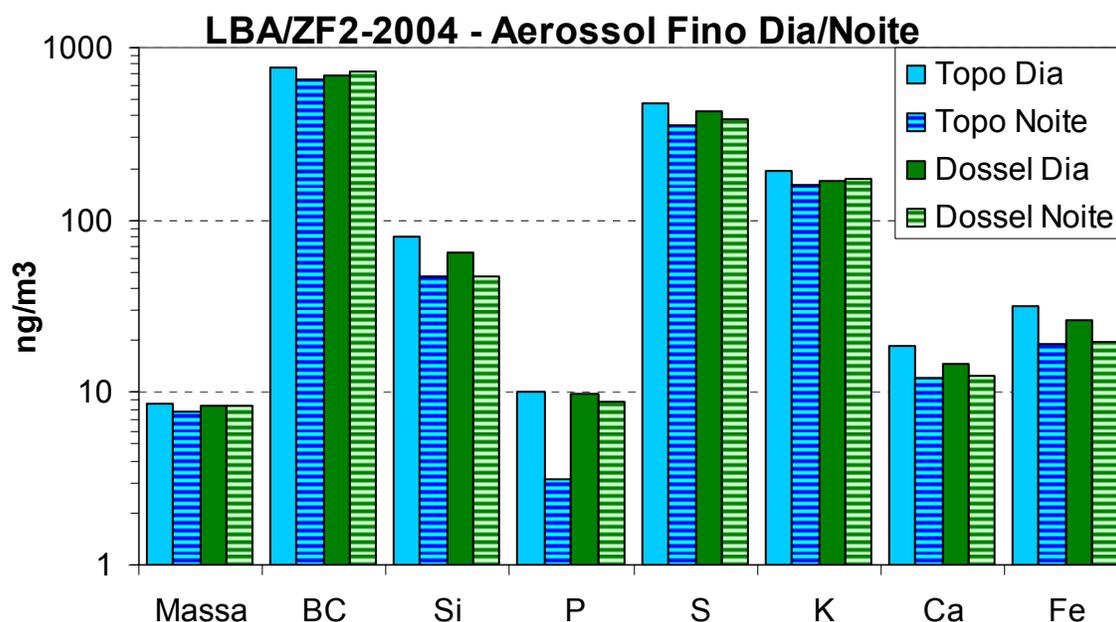


Figura 5.1.8: Comparação entre a média da composição elementar medida nos níveis Topo e Dossel nos períodos diurno e noturno. As médias foram calculadas a partir de análises realizadas sobre 12 filtros da fração fina de aerossóis, que foram amostrados por dois períodos não-consecutivos de 12 horas. Nesta figura estão representados somente os elementos que apresentaram significativa diferença de concentração entre os períodos diurno e noturno. Note que a escala de concentração é logarítmica.

Outra hipótese seria a emissão de partículas biogênicas primárias e/ou secundárias no interior do dossel durante a noite. Em concordância com esta última hipótese, medidas

de distribuição de tamanho no nível Topo apontam eventos de súbito aumento de concentração de partículas finas à noite, como mostra a seção 5.1.2. Sabe-se que os principais compostos orgânicos voláteis (COV) precursores de partículas secundárias são emitidos pela vegetação ao nível do dossel da floresta (Rinne *et al.*, 2002, Kesselmeier *et al.*, 2002). Tanto as emissões de COV quanto a conversão gás-partícula resultam principalmente de processos fotoquímicos, que obviamente não ocorrem durante a noite. Sendo assim, se a hipótese de emissão noturna de partículas biogênicas ao nível do dossel for verdadeira, é mais provável que essa emissão seja de partículas primárias, isto é, emitidas diretamente pelo metabolismo da floresta.

Por outro lado, durante o período limpo (18/set a 02/out), a diferença entre os coeficientes de espalhamento médios nos níveis Topo e Dossel diminui (**Figura 5.1.6**). O espalhamento medido no Solo é em média 23% menor em relação aos níveis superiores, refletindo a deposição de partículas no dossel da floresta e a emissão de gases precursores de aerossóis ao nível do dossel da floresta. Os ciclos diurnos médios calculados para o período limpo mostram um súbito crescimento no coeficiente de espalhamento no nível Solo com o nascer do Sol (**Figura 5.1.9**). O início da atividade turbulenta promove a mistura entre camadas atmosféricas acima e abaixo do topo do dossel, de modo que a diferença entre os coeficientes de espalhamento observados nos três níveis diminui no período diurno.

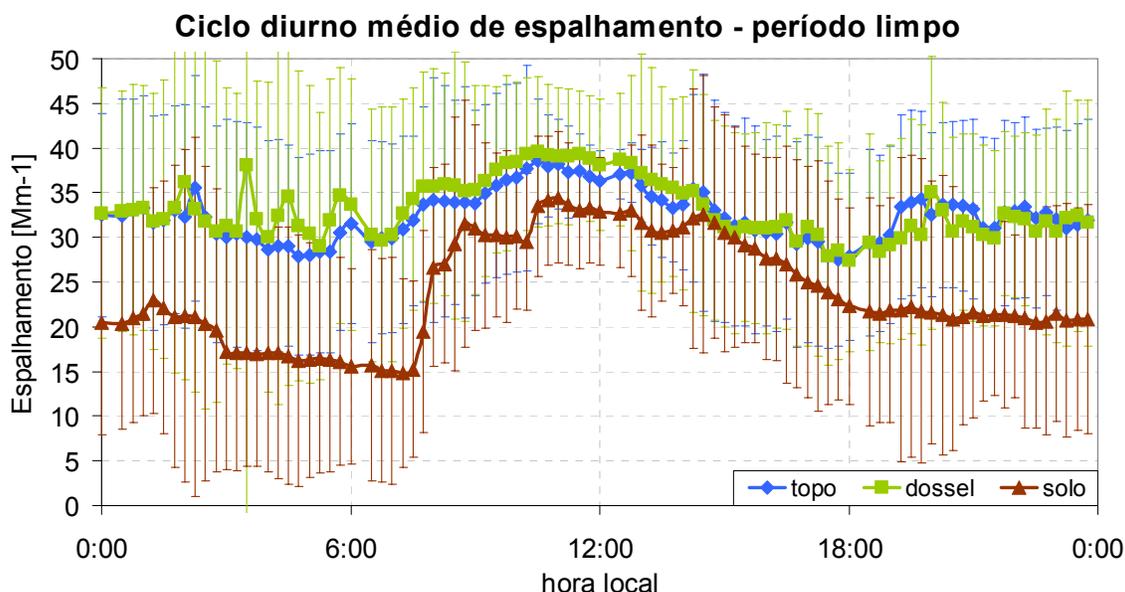


Figura 5.1.9: Ciclo diurno médio de espalhamento (550nm) medido nos níveis Solo, Dossel e Topo durante o período limpo. As barras de erro representam a variação estatística dos pontos.

Já o material particulado grosso (MPG, diâmetro $> 2,0 \mu\text{m}$) amostrado nos filtros apresenta um comportamento diferente: a concentração média no nível Solo foi cerca de 15% maior do que as medidas nos níveis Dossel e Topo. A concentração de BC na moda grossa, geralmente associada a fontes biogênicas em regiões de floresta primária (Guyon *et al.*, 2003), também apresenta um gradiente na direção de baixo para cima, sendo que a concentração medida no Solo é em torno de 17% maior do que a medida no Topo (Figura 5.1.10). O acúmulo de MPG no nível Solo pode ser explicado pela combinação de dois fatores: deposição seca e emissão biogênica no interior do dossel da floresta. Por apresentarem uma inércia maior, a concentração de partículas da moda grossa tende a ser maior próximo à superfície. Desse modo, as partículas grossas de origem biogênica emitidas ao nível do Solo permanecem no interior do dossel, com possíveis implicações para a ciclagem de nutrientes da floresta (Artaxo *et al.*, 2001).

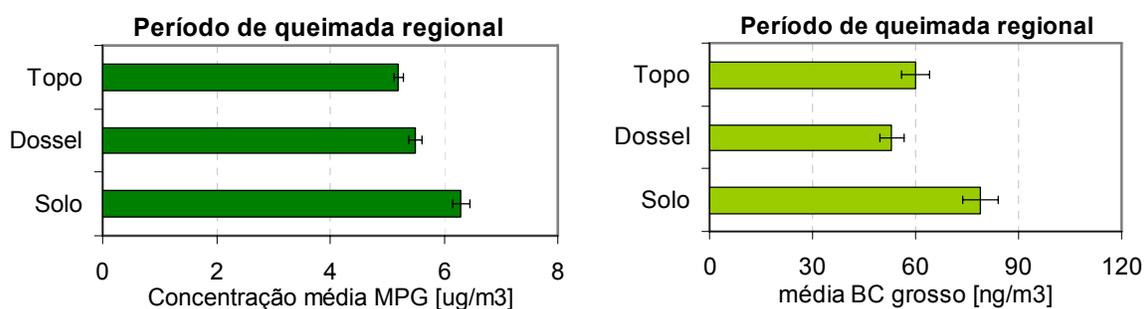


Figura 5.1.10: Valores médios de concentração de material particulado grosso (a) e *black carbon* grosso (b) obtidos a partir de análises gravimétricas de filtros amostrados simultaneamente nos níveis Solo (2 m), Dossel (28 m) e Topo (40 m). Os filtros foram amostrados durante o período de influência de queimadas regionais. As barras de erro representam o desvio-padrão da média.

A Figura 5.1.11 mostra o ciclo diurno médio de concentração numérica de partículas com diâmetro de $5 \mu\text{m}$ (parte da fração grossa), medido pelo OPC (*Optical Particle Counter*) simultaneamente nos níveis Solo e Topo com resolução temporal de 1 minuto. Note que a concentração medida no Topo é 10 vezes menor do que as medidas no Solo. A evolução diurna é claramente influenciada pelo desenvolvimento da camada limite planetária. Com o nascer do Sol, em torno das 6:00, inicia-se o processo de mistura turbulenta, transportando as partículas grossas que ficaram armazenadas durante a noite no nível Solo para o nível Topo. Este transporte é evidenciado pelo pico de concentração no nível Topo às 7:30. Com o desenvolvimento da camada de mistura durante o dia, ocorre uma diluição na concentração das partículas da moda grossa, atingindo valores

mínimos entre 10:00 e 13:00. No final da tarde, com a diminuição dos movimentos turbulentos, as partículas acumulam-se gradualmente, tanto no Solo quanto no Topo. Entretanto, a concentração de partículas grossas continua a crescer, mesmo após o estabelecimento da camada limite noturna. Este crescimento fato noturno já não pode ser explicado somente por fatores micrometeorológicos. O aumento de concentração entre 21:00 e 0:00 pode ser causado pela emissão de partículas biogênicas primárias da moda grossa. A análise da composição elementar dos aerossóis, discutida em detalhe na seção 5.1.3, também indica o acúmulo de partículas biogênicas durante a noite, com enriquecimento de fósforo e potássio. É interessante observar também que a proporção entre a massa da moda grossa e a massa total de partículas aumenta de 40% para 60% durante a noite no nível Solo (**Figura 5.1.12**), de acordo com as análises gravimétricas de filtros do amostrador AFG. Nos demais níveis esta proporção não se altera entre os períodos diurno e noturno.

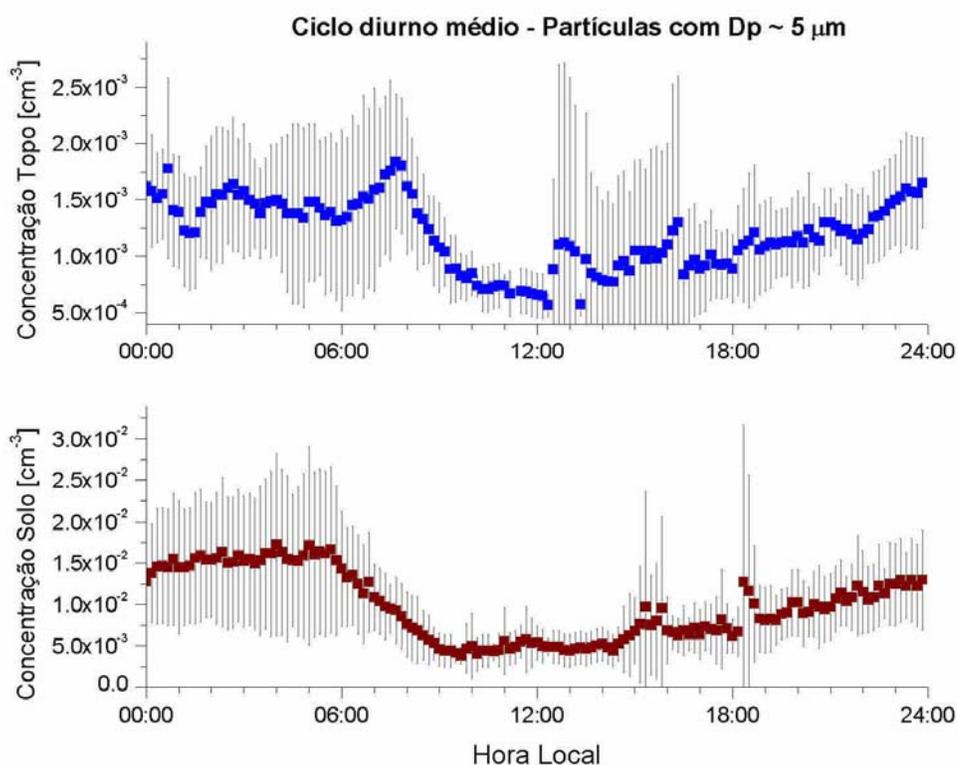


Figura 5.1.11: Ciclos diurnos médios de concentração de partículas com 5 µm de diâmetro, medidos pelo OPC simultaneamente nos níveis Solo e Topo. As barras de erro representam a variação estatística dos pontos. Note que a escala de concentração relativa ao nível Topo é 10 vezes menor.

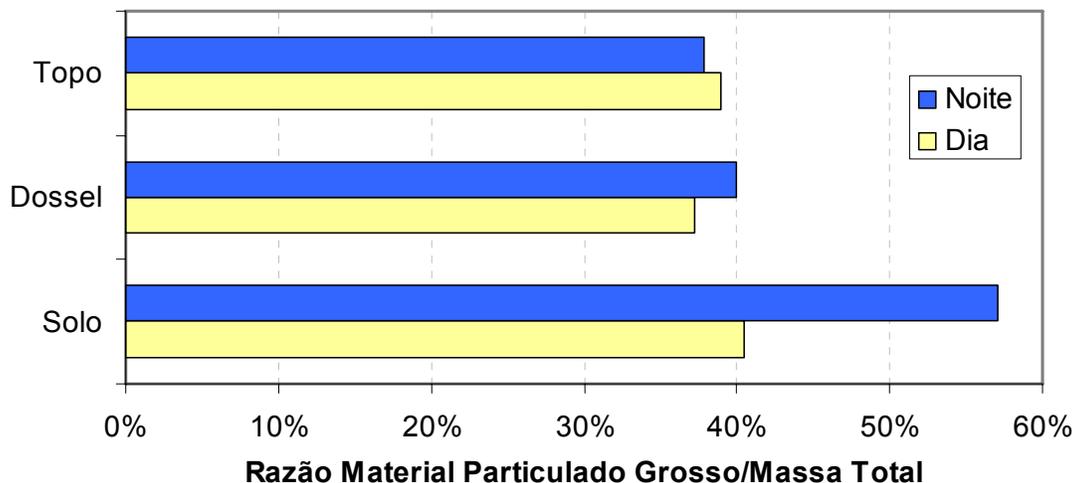


Figura 5.1.12: Fração entre a massa do material particulado grosso (MPG) e a massa total de partículas (PM₁₀) nos períodos diurno e noturno. Os valores foram calculados a partir da análise gravimétrica dos filtros de AFG amostrados nos níveis Solo, Dossel e Topo.

5.1.2 – Distribuição de tamanho de partículas submicrométricas

Com o auxílio de um espectrômetro de tamanho de partículas por mobilidade elétrica (*SMPS – Scanning Mobility Particle Sizer*), foram realizadas medidas de distribuição de tamanho de partículas com diâmetro entre 10 e 350nm, com resolução temporal de 1 minuto. A concentração integrada de partículas com diâmetro entre 30 e 350 nm (isto é, excluindo-se a moda ultrafina) manteve-se entre 300 e 10000 partículas por cm³, com média de 1150 ± 650 cm⁻³. Valores semelhantes foram medidos em Balbina (região de floresta primária situada 125 km a nordeste de Manaus) durante a transição entre as estações chuvosa e seca: concentração média de 1080 cm⁻³ (Experimento LBA/CLAIRE-2001, *Rissler et al., 2004*); e em Rondônia (Fazenda Nossa Senhora, região de pastagem) durante a estação chuvosa: concentração média de 1280 cm⁻³ (Experimento LBA/SMOCC-2002, *Rissler et al., 2006*). A concentração de partículas ultrafinas ($D_p < 30$ nm) equivale a aproximadamente 3% da concentração total de partículas medidas a partir das distribuições de tamanho. Porém, este valor está subestimado, já que o limite de detecção do instrumento utilizado coincide, de forma geral, com o diâmetro médio da moda de nucleação (10nm). Sendo assim, não foi possível medir por completo a concentração de partículas na moda de nucleação.

A **Figura 5.1.13** mostra exemplos das distribuições de tamanho medidas ao longo do experimento. As distribuições são bimodais em 87% dos casos, apresentando a moda de Aitken e a moda de acumulação. A moda ultrafina esteve presente em 13% dos casos, se adotarmos o critério estabelecido por *Rissler et al. 2004*: concentrações superiores a 60 cm^{-3} para partículas com diâmetros menores que 30 nm. Fração semelhante (18%) foi observada por *Zhou et al. 2001* em Balbina (AM) durante o experimento LBA/CLAIRE-1998. Em Rondônia, área afetada por queima de biomassa, essa porcentagem atinge até 93% na época seca, segundo *Rissler et al. 2006* (experimento LBA/SMOCC-2002).

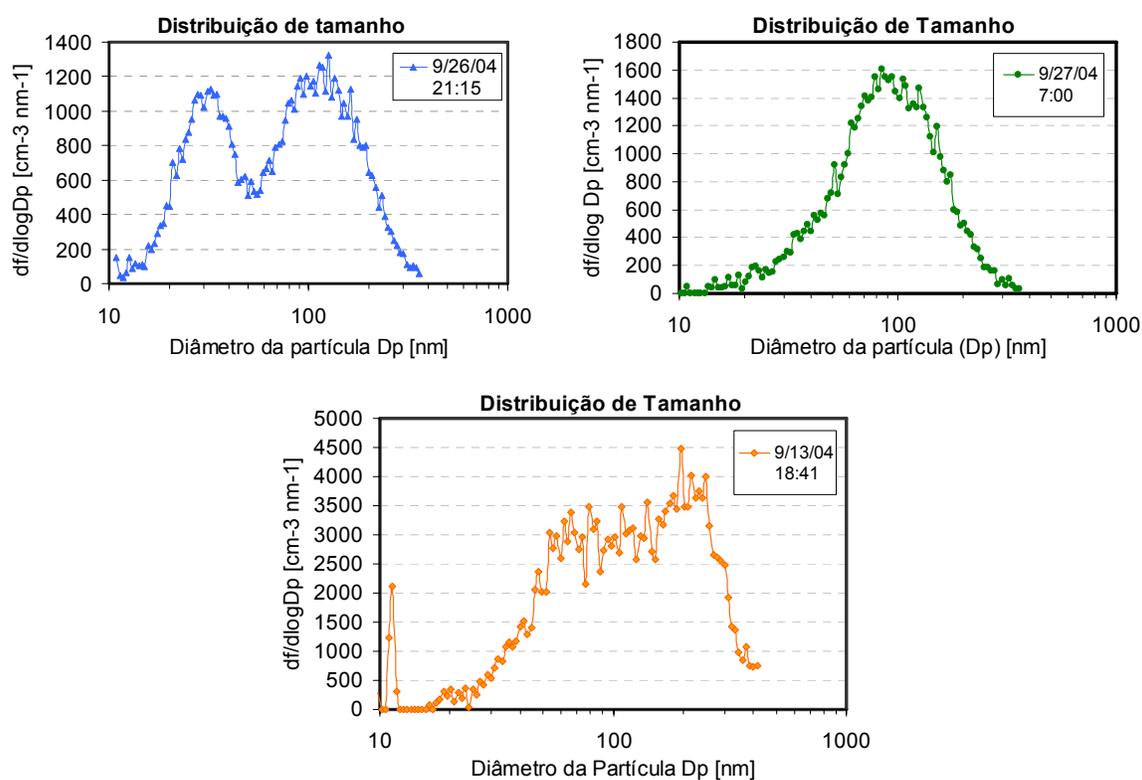


Figura 5.1.13: Exemplos de distribuição de tamanho de partículas durante o Experimento LBA/ZF2-2004. a) distribuição bimodal, com as modas de Aitken e de acumulação claramente separadas; b) distribuição com as modas de Aitken e de acumulação sobrepostas; c) distribuição com a moda de nucleação presente. Devido ao limite de detecção do instrumento utilizado (10 nm), não foi possível medir a moda de nucleação por completo.

As modas de Aitken e de acumulação foram parametrizadas por meio do ajuste de curvas lognormais à distribuição média referente a todo o período do experimento. Foram obtidos três parâmetros para cada moda: concentração integrada (N), diâmetro

geométrico médio (D_{pg}) e desvio-padrão geométrico (σ_g), apresentados na **Tabela 5.1.1**. Nota-se que durante o dia predominaram as partículas da moda de acumulação, sendo que a moda de Aitken apresentou um diâmetro geométrico médio 40% inferior àquele ajustado à moda de acumulação. Por outro lado, durante a noite as modas de Aitken e de acumulação tendem a sobrepor-se. A moda de nucleação não pôde ser parametrizada devido ao limite de detecção do instrumento utilizado (10 nm).

Moda	Média			Média Dia (6:00-18:00)			Média Noite (18:00-6:00)		
	N	D_{pg}	σ_g	N	D_{pg}	σ_g	N	D_{pg}	σ_g
Acumulação	500	126	1,82	850	121	2,62	540	127	1,73
Aitken	60	111	1,66	260	74	1,00	710	107	1,65
Nucleação (10<Dp<30nm)	35	-	-	30	-	-	40	-	-

Tabela 5.1.1: Estatística das distribuições de tamanho de partículas submicrométricas. Foram ajustadas duas curvas lognormais às distribuições médias, obtendo os seguintes parâmetros para as modas de acumulação e de Aitken: concentração integrada em cm^{-3} (N), diâmetro geométrico médio em nm (D_{pg}) e desvio-padrão geométrico (σ_g). A moda de nucleação não pode ser parametrizada devido ao limite de detecção do instrumento (10nm).

A **Figura 5.1.14** mostra o ciclo diurno médio da concentração integrada de partículas. A concentração de partículas com $30 < D_p < 350$ nm (excluindo a moda ultrafina) é, em média, 13% mais baixa durante o dia. Evolução semelhante foi observada por *Rissler et al. 2004* em Balbina durante o experimento LBA/CLAIRE-2001. O aumento na concentração de partículas finas durante a noite é coerente com as medidas de espalhamento discutidas na seção anterior. As partículas da moda ultrafina ($10 < D_p < 30$ nm) não apresentaram ciclo diurno definido. Dessa maneira, pode-se afirmar que os fatores micrometeorológicos e de emissão de gases biogênicos precursores de partículas, isto é, processos com ciclos diurnos claramente definidos, não afetaram a população de partículas da moda de nucleação. Entretanto, é importante salientar que a moda de nucleação não foi medida por completo, devido a limitações experimentais.

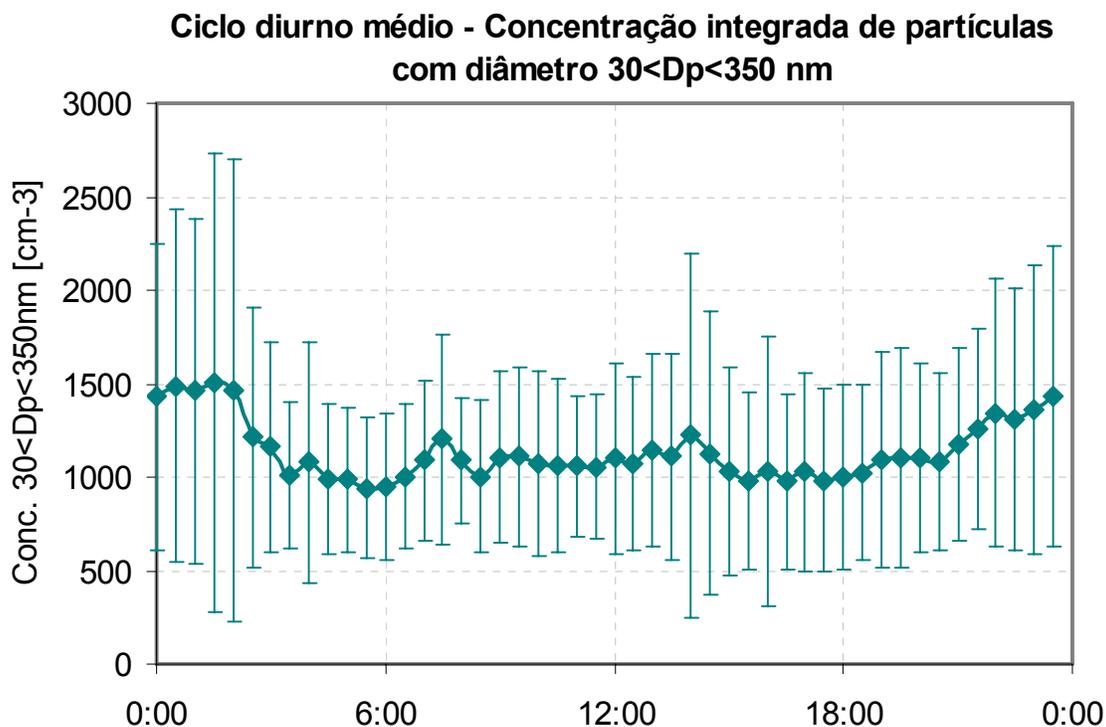


Figura 5.1.14: Ciclo diurno médio de concentração de partículas finas com diâmetro entre 30 e 350 nm (modas de Aitken e de acumulação) e com diâmetro entre 10 e 30 nm (parte da moda de nucleação). As concentrações foram calculadas a partir da integração de distribuições de tamanho medidas no nível Topo. As barras de erro representam a variação estatística dos pontos.

Dois fenômenos foram observados de forma recorrente nas distribuições de tamanho medidas: a) aumento súbito da concentração de partículas com diâmetro entre 60 e 150 nm no período noturno (observado em 15 dos 34 dias); b) eventos de curta duração (<1 hora) de acúmulo de partículas com diâmetro da ordem de 30 nm (moda de Aitken) (observados em 12 dos 34 dias). Como exemplo do primeiro fenômeno, a **Figura 5.1.15** mostra a evolução das distribuições de tamanho entre os dias 27 e 28 de agosto de 2004. Este evento particular teve aproximadamente 3 horas de duração, com início às 23:30. Nota-se que o diâmetro geométrico médio das distribuições manteve-se praticamente constante (95-104nm), afastando a hipótese de crescimento de partículas por condensação. Por outro lado, a concentração total integrada aumentou 60% (2500-4000 cm^{-3}) durante o período. Cálculos de trajetória de massas de ar foram analisados em conjunto com observações de focos de queimada na região para identificar possíveis influências de emissões de queimadas. Foi observado que o tipo de evento representado na **Figura 5.1.15** ocorreu tanto em condições de atmosfera limpa quanto em condições de

influência de emissões de queimadas regionais. Nos casos em que as trajetórias das massas de ar apontam influência de emissões antropogênicas, pode-se afirmar que o súbito aumento de concentração de partículas da moda de acumulação foi causado pelo transporte descendente de aerossóis de queimada da troposfera livre para o interior da camada noturna. Entretanto, ainda não são conhecidos os mecanismos que provocariam uma relativa quebra de estabilidade noturna, permitindo a entrada de poluentes na camada noturna estável.

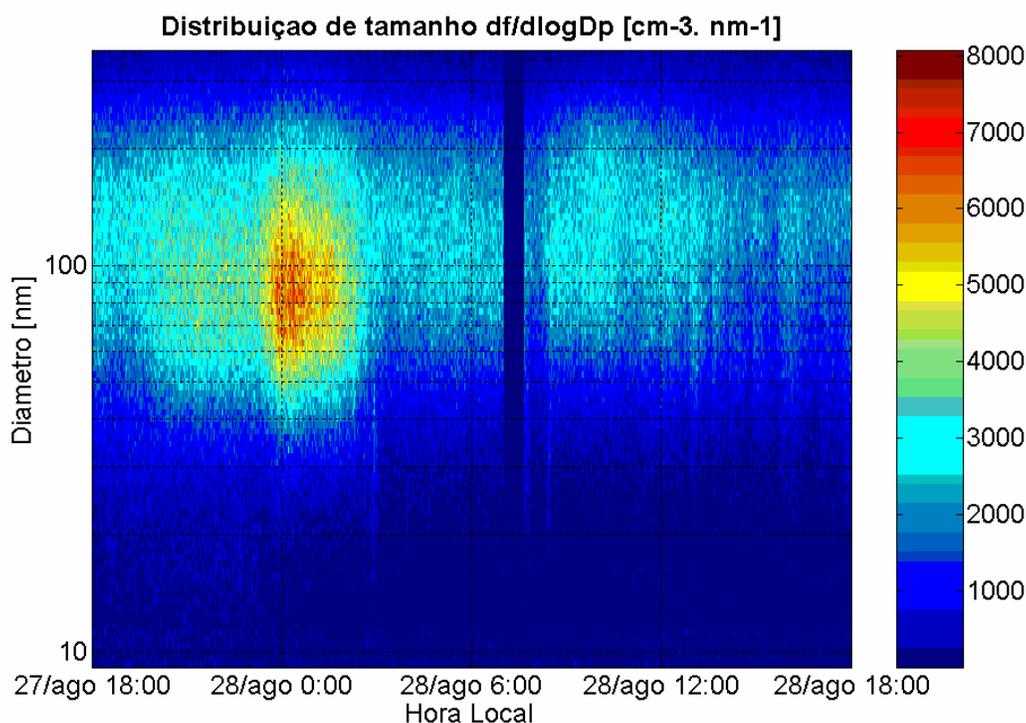


Figura 5.1.15: Evolução das distribuições de tamanho de partículas finas entre os dias 27 e 28 de agosto de 2004, no nível Topo. A escala de cores representa a concentração normalizada pelo intervalo de diâmetro ($df/d\log D_p$), em unidades de $\text{cm}^{-3} \cdot \text{nm}^{-1}$.

O segundo fenômeno está exemplificado na **Figura 5.1.16**, que mostra a evolução das distribuições de tamanho medidas no dia 26 de setembro de 2004. Este evento teve uma duração aproximada de 1 hora, com início em torno das 21:15, e esteve associado a concentrações de *black carbon* relativamente baixas ($<1000 \text{ ng/m}^3$). Enquanto a concentração da moda de acumulação manteve-se praticamente constante em cerca 600 cm^{-3} , a concentração da moda de Aitken sofreu um aumento súbito de 451 para 2090 cm^{-3} . Análises de trajetória de massas de ar indicam que não houve influência de emissões de

queimada durante esse tipo de evento, o que sugere que o aumento de concentração na moda de Aitken seja consequência de emissões naturais da floresta.

Estes dois tipos de fenômenos observados de forma recorrente são responsáveis pela diferença da concentração de partículas com $30 < D_p < 350$ nm entre o dia e noite. Não foi observada nenhuma relação sistemática entre o acúmulo noturno de partículas finas e os fluxos verticais de partículas, COV, CO₂ e fluxos de calor. Ainda não são conhecidos os mecanismos físicos que poderiam explicar as alterações nas distribuições de tamanho observadas durante a noite. Os processos de emissão de partículas primárias e secundárias pela floresta são complexos, e dependem de inúmeros fatores físicos, químicos e biológicos.

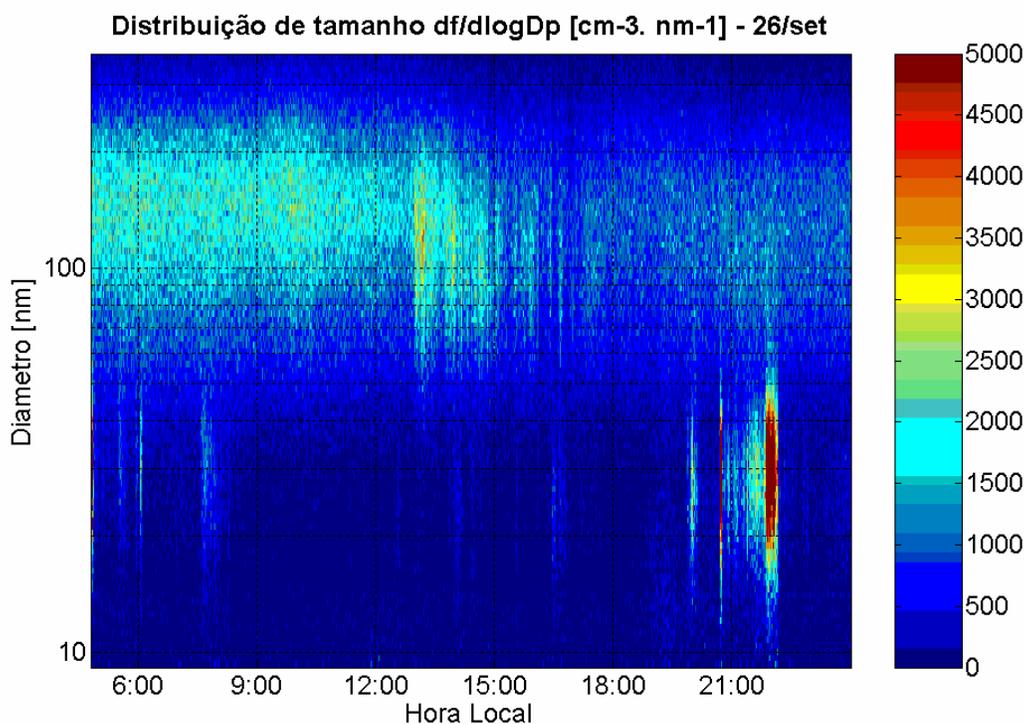


Figura 5.1.16: Evolução das distribuições de tamanho de partículas finas no dia 26 de setembro de 2004, no nível Topo. A escala de cores representa a concentração normalizada pelo intervalo de diâmetro ($df/d\log D_p$), em unidades de $\text{cm}^{-3} \cdot \text{nm}^{-1}$.

Não foram observados eventos claros de formação de novas partículas (nucleação) durante o período de amostragem, se for considerado o critério estabelecido por *Buzorius et al. 2001*: mais de 50% do número de partículas concentradas em diâmetros inferiores a 20 nm. Deve-se levar em conta que as partículas produzidas por meio da nucleação homogênea de gases precursores apresentam diâmetros da ordem de 1

a 3 nm (*Kulmala et al., 2001*), portanto abaixo do limite de detecção do instrumento utilizado. Porém, a ausência de eventos de nucleação é consistente com as observações realizadas em outro sítio remoto próximo a Manaus durante os experimentos LBA/CLAIRE-1998 e LBA/CLAIRE-2001.

5.1.3 – Caracterização química de aerossóis em ambiente de floresta primária: composição elementar

Aerossóis da moda fina (MPF, $D_p < 2,0 \mu\text{m}$) e da moda grossa (MPG, $2,0 < D_p < 10 \mu\text{m}$) foram coletados em filtros *Nuclepore* nos níveis Solo, Dossel e Topo simultaneamente, entre os dias 25 de agosto e 8 de setembro (período de influência de queimadas regionais). Para avaliar a influência do ciclo diurno na composição dos aerossóis, foram realizadas medidas distintas para períodos diurnos (7:00 às 17:00) e noturnos (17:00 às 7:00), de modo que cada conjunto de filtros ficou exposto por dois períodos de 10 a 14 horas. A análise gravimétrica dos filtros forneceu a massa de MPF e MPG. A concentração de BC nas modas fina e grossa foi obtida através do método da refletância (*Castanho, 1999*), que considera a quantidade de luz absorvida pela amostra de partículas. A análise PIXE possibilitou a caracterização química dos aerossóis, identificando 22 elementos de Mg a Pb. A **Figura 5.1.17** mostra a composição elementar média nos três níveis da torre. Observa-se que os elementos S, K, Zn, Br, Rb e BC apresentam-se majoritariamente na fração fina dos aerossóis, enquanto que Fe, Al, Si, P, Cl, Ca, Ti, Ni, e Pb apresentam maiores concentrações na fração grossa do aerossol. Os elementos P, Cl, Ca, S, K, e Zn estão associados à componente biogênica, enquanto o Al, Si, Ti, Fe, estão associados a partículas do solo (*Artaxo et al., 1994, 1998*).

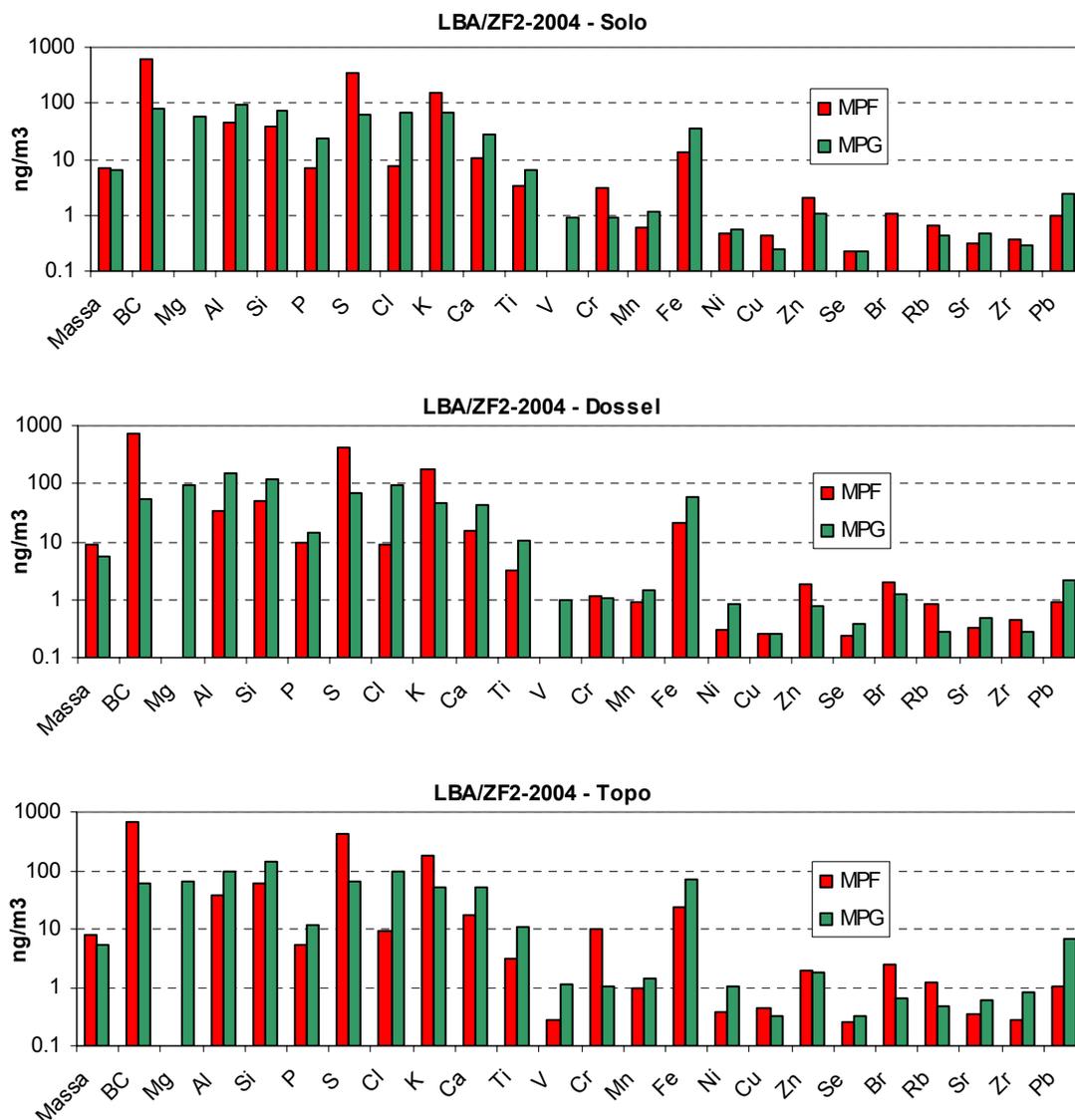


Figura 5.17: Composição elemental média de material particulado fino (MPF) e de material particulado grosso (MPG), medida nos níveis Solo, Dossel e Topo. Todas as concentrações estão representadas em ng/m^3 , com exceção dos valores de massa total da moda fina e da moda grossa, representados em $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

A composição química do material particulado pode ser caracterizada por compostos orgânicos, inorgânicos, *black carbon* e água, entre outros. O material inorgânico pode ser estimado a partir de elementos traçadores deste tipo de partícula. As partículas de solo podem ser caracterizadas pela presença dos compostos: Al_2O_3 , SiO_2 , K_2O , CaCO_3 , TiO , Fe_2O_3 e VO (Castanho, 1999, Maenhaut et al., 2002). O sulfato (SO_4^{2-}) está em geral neutralizado pela amônia (NH_4^+) (Seinfeld e Pandis, 1998, Andrade, 1993), sendo que sulfato de amônia é um composto que aparece em grandes quantidades

no aerossol. A partir da massa molar dos compostos, e das concentrações elementares medidas, foram determinadas as porcentagens relativas das partículas de solo e de sulfato. Dessa maneira, a soma das concentrações de partículas de solo, sulfato e *black carbon* explicaram cerca de 30% da massa da fração fina do aerossol, e cerca de 15% da fração grossa. O restante da massa é atribuído principalmente a compostos orgânicos solúveis e insolúveis e a água. Diversos estudos realizados na Amazônia não-perturbada por emissões antropogênicas reportam que as partículas orgânicas solúveis e insolúveis correspondem a cerca de 60-70% da massa da fração fina, e cerca de 70-85% da massa da fração grossa do aerossol (Artaxo et al., 1994, 2002, Decesari et al., 2005, Fuzzi et al., 2006).

A **Figura 5.1.18** mostra as porcentagens relativas de *black carbon*, poeira de solo e sulfato, calculadas para os aerossóis da fração fina e da fração grossa amostrados no nível Solo. A massa de BC representa 10% da massa da moda fina, e apenas 1% da massa da moda grossa. Os compostos relacionados a poeira de solo representam 6% da moda fina e 9% da moda grossa. O sulfato na moda fina está associado a aerossóis biogênicos (Artaxo et al., 1994, 2005, Artaxo et al., 1994), e representa uma fração significativa de 16% da massa do MPF. O fósforo e o potássio na moda grossa, importantes nutrientes para o ecossistema (Mahowald et al., 2005), representam 1,4% da massa do MPG. Em relação às fontes de partículas, não foram observadas diferenças significativas entre os níveis Solo, Dossel e Topo.

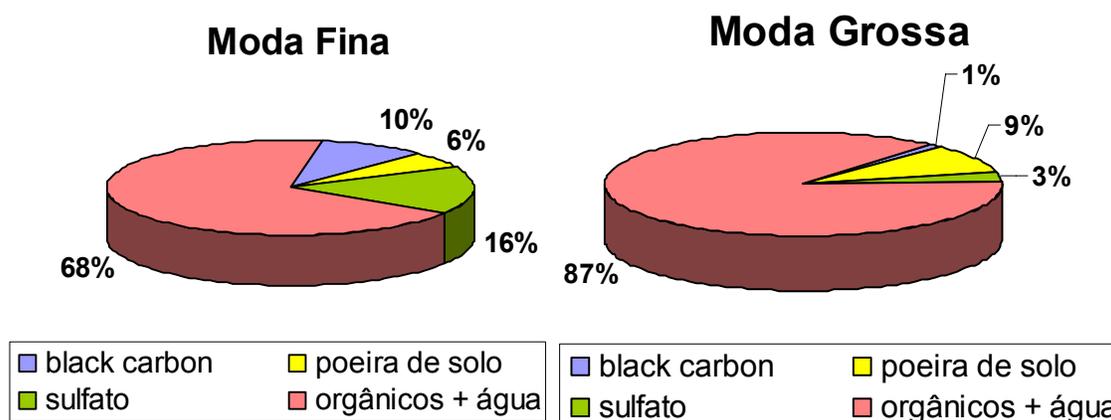


Figura 5.1.18: Composição química média dos aerossóis da moda fina (a) e da moda grossa (b), medida no nível Solo.

Não foram observadas diferenças significativas entre os níveis Solo, Dossel e Topo no que se refere à composição elementar média de partículas da moda. Na moda grossa, porém, observou-se que a soma da concentração média dos elementos Al, Si, Ca, Ti e Fe, geralmente associados a poeira de solo, é 62% maior nos níveis Topo e Dossel em relação ao nível Solo (**Figura 5.1.19**). Isto ocorre porque a velocidade do vento dentro do dossel da floresta é muito baixa (*Kaimal e Finnigan, 1994*), além do fato de que o solo da floresta é coberto por folhas, de modo que há pouca suspensão de partículas de solo ao nível da superfície. Sendo assim, as partículas de poeira de solo provêm majoritariamente de transporte regional, sendo transportadas verticalmente por deposição desde os níveis Dossel e Topo até a superfície.

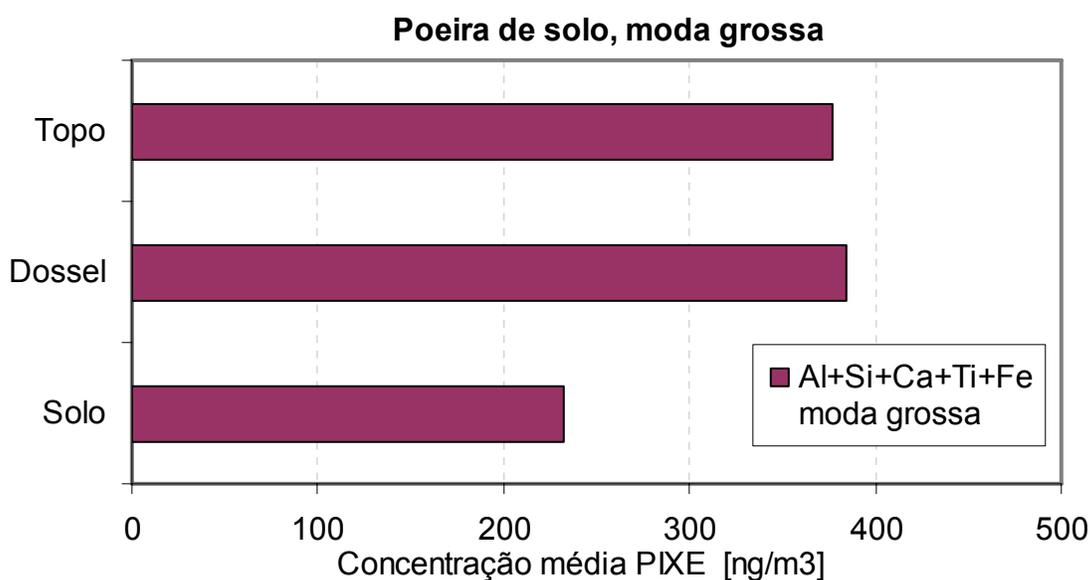


Figura 5.1.19: Soma da concentração média dos elementos Al, Si, Ca, Ti e Fe, geralmente associados à poeira de solo, nos níveis Solo, Dossel e Topo.

Observou-se também um gradiente vertical de concentração de fósforo e potássio da moda grossa. O fósforo é o nutriente mais crítico para o desenvolvimento da vegetação na Amazônia, podendo constituir um fator limitante para a produtividade primária da floresta (*Mahowald et al., 2005*). A concentração de fósforo na água de chuva amazônica é baixa (< 2 ppb) (*Lacaux e Artaxo, 2003*). Na fase de aerossol, o fósforo concentra-se majoritariamente na moda grossa, sendo emitido principalmente por processos biogênicos. As **Figuras 5.1.20a e 5.1.20b** mostram, respectivamente, as concentrações médias de fósforo e potássio da moda grossa nos períodos diurno e

noturno, medidas nos níveis Solo (2 m), Dossel (28 m) e Topo (40 m) da torre da ZF2. Observa-se que as concentrações noturnas superam as diurnas, especialmente no nível Solo. No período noturno nota-se um forte gradiente vertical, sendo que as concentrações médias de fósforo e potássio obtidas no nível Solo são, respectivamente, 137% e 67% superiores às obtidas no nível Topo. A **Figura 5.1.21** mostra resultados de medidas realizadas entre abril e maio de 1999 na torre da Reserva Biológica do Jaru (Rondônia). Neste sítio foram observadas concentrações mais elevadas para o fósforo e o potássio na fração grossa do aerossol, também com um forte gradiente vertical ascendente no período noturno (*Artaxo et al., 2002*). Estas observações sugerem que este é um fenômeno recorrente em áreas de floresta primária na Amazônia.

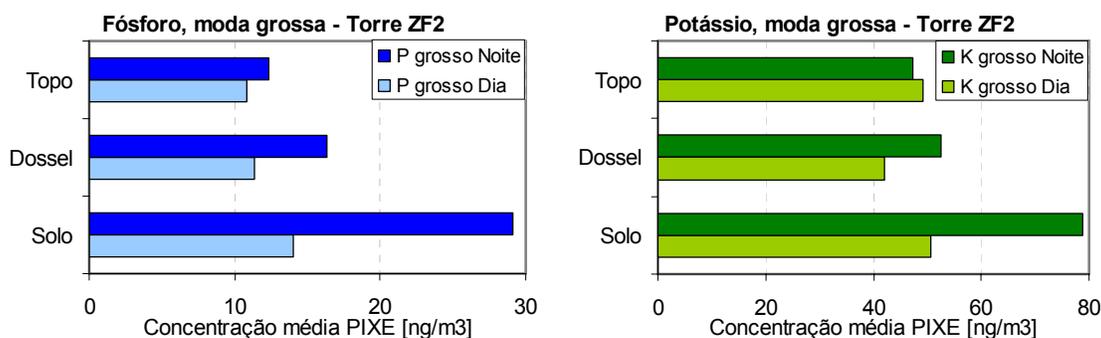


Figura 5.1.20: Concentrações médias de fósforo (a) e potássio (b) da moda grossa nos períodos diurno e noturno, medidas nos níveis Solo (2 m), Dossel (28 m) e Topo (40 m) na Torre da ZF2 (AM).

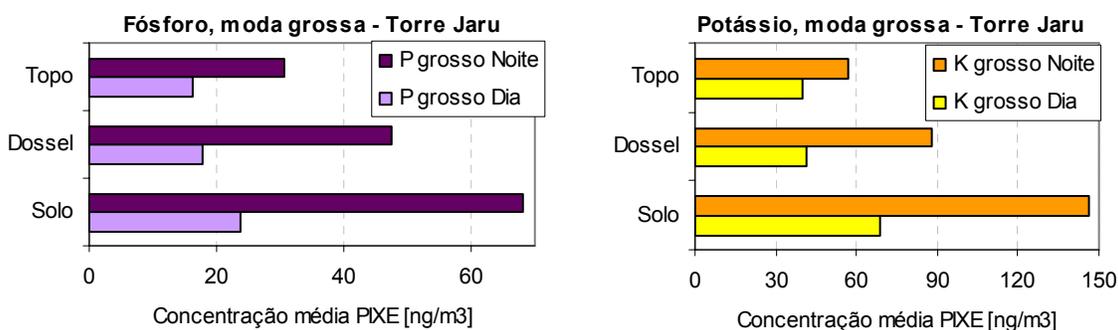


Figura 5.1.21: Concentrações médias de fósforo (a) e potássio (b) da moda grossa nos períodos diurno e noturno, medidas nos níveis Solo (2 m), Dossel (28 m) e Topo (52 m) na Torre da Rebio Jaru (RO) em abril e maio de 1999 (*Artaxo et al., 2002*).

O gradiente de concentração observado sugere que partículas biogênicas contendo fósforo e potássio são emitidas ao nível do solo, sendo então transportadas para os níveis superiores de maneira pouco eficiente, já que as partículas da moda grossa apresentam

maior inércia e a atividade turbulenta durante a noite é baixa. Este comportamento faz com que esses nutrientes sejam reciclados apenas localmente, minimizando a possibilidade de perda (*Artaxo et al., 2001*). O ciclo do fósforo influencia diversos processos do ecossistema, tais como produtividade primária, fertilidade do solo e decomposição. Sendo assim, a disponibilidade de fósforo pode influenciar as trocas de carbono entre a floresta e a atmosfera (*Mahowald et al., 2005*).

5.1.4 – Concentração e fluxo de compostos orgânicos voláteis (COV)

A importância da quantificação e especiação de compostos orgânicos voláteis, emitidos em decorrência do metabolismo da floresta, reside na sua influência sobre as concentrações de oxidantes importantes tais como o ozônio (O_3) e o radical hidroxila (OH), e sobre a formação de aerossóis secundários. Foram medidas concentrações de isopreno (C_5H_8), monoterpenos ($C_{10}H_x$), acetona (CH_3COCH_3), acetaldeído (CH_3CHO), metanol (CH_3OH) e acetonitrilo (CH_3CN). Os dois primeiros compostos são emitidos diretamente pela vegetação. Os compostos oxigenados acetona, acetaldeído e metanol são produtos da oxidação de outros COV, e também podem ser decorrentes de emissões antropogênicas (*Salisbury et al., 2003*). Já o acetonitrilo é emitido por fontes antrópicas, sendo um importante traçador de queima de biomassa (*Holzinger et al., 1999*).

As espécies mais abundantes emitidas pela vegetação no ecossistema amazônico são o isopreno e os monoterpenos (*Kesselmeier et al., 2002*). Os processos bioquímicos e biofísicos que governam a emissão desses compostos ainda são compreendidos de forma incompleta, já que variam com a espécie vegetal. As emissões de isopreno e de monoterpenos são conseqüências de processos fotossintéticos e, portanto, dependem da temperatura e da radiação solar (*Fan e Zhang, 2004, Rinne et al., 2002*). A emissão de monoterpenos também depende de processos biofísicos associados com a quantidade de terpenóides presente nas resinas das folhas, e com a pressão de vapor dos compostos terpenóides.

A **Figura 5.1.22** mostra os ciclos diurnos médios de concentração de COV. Tanto o isopreno quanto os monoterpenos apresentam um pico de concentração no início da tarde, atingindo respectivamente 7,8 e 0,29 ppb. Durante a noite cessa a emissão desses compostos pela vegetação, de modo que são observadas concentrações de fundo de 2 ppb

de isopreno e 0,1 ppb de monoterpenos. As concentrações de acetaldeído mantiveram-se abaixo de 1,5 ppb, e não apresentaram um ciclo diurno claramente definido. A concentração de metanol variou entre 1 e 7 ppb. Níveis semelhantes de acetaldeído e metanol foram medidos por *Kesselmeier et al. 2002* na reserva biológica Rebio Jaru (Rondônia) em maio de 1999 (estação chuvosa). A concentração de acetona variou entre 0,6 e 3 ppb, não apresentando um ciclo diurno definido. Níveis semelhantes de acetona foram medidos na estação biológica *La Selva*, na Costa Rica (*Karl et al., 2004*).

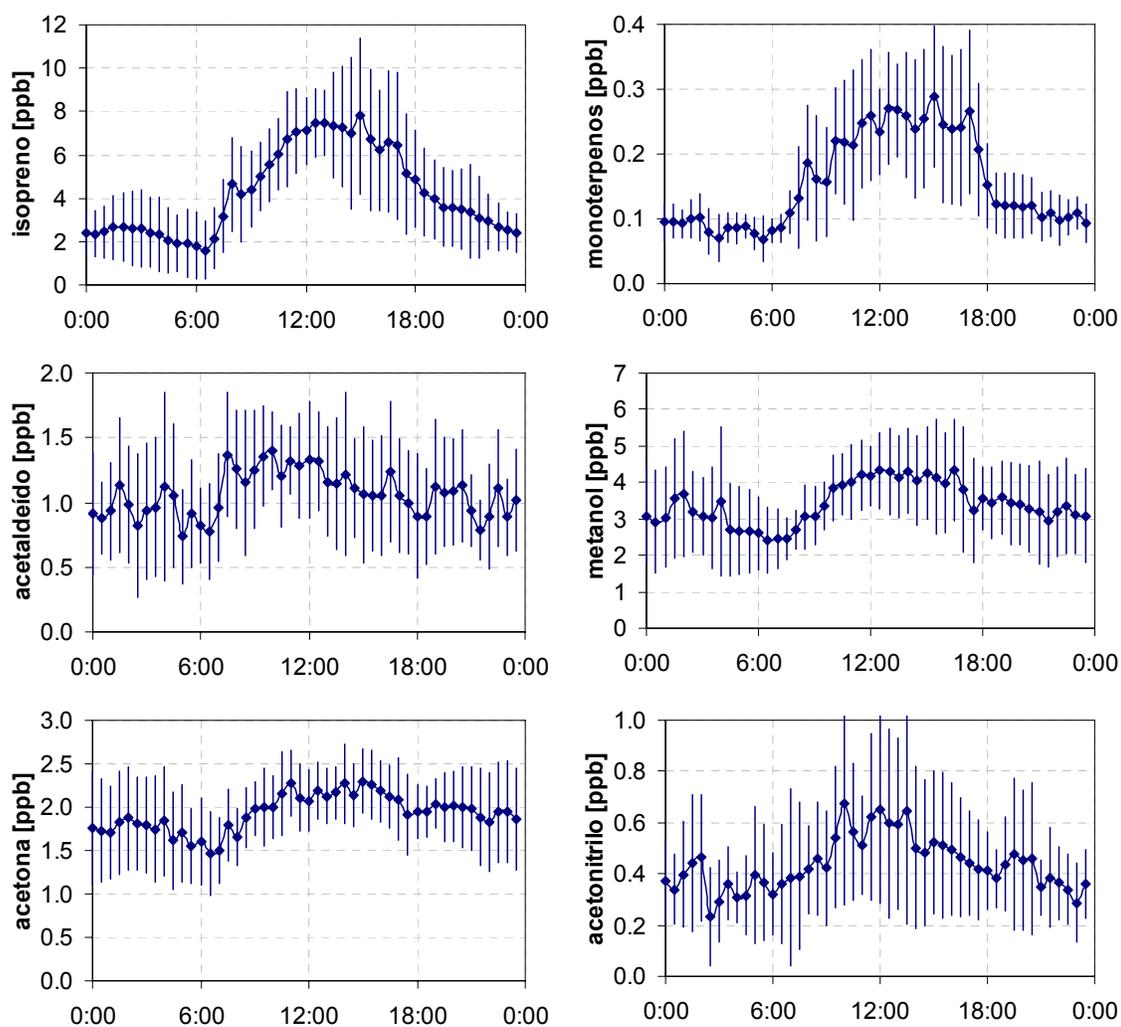


Figura 5.1.22: Ciclo diurno médio de concentração de isopreno, monoterpenos, acetaldeído, acetona, metanol e acetonitrilo. As concentrações foram medidas no nível Topo entre os dias 20 e 27 de setembro de 2004, com exceção do acetonitrilo, medido entre 23 e 27 de setembro. As barras de erro representam a variação estatística dos pontos.

A **Tabela 5.1.2** mostra uma compilação dos valores de máxima concentração diurna de isopreno e monoterpenos medidos em diversos sítios florestais na Amazônia.

De maneira geral, a máxima concentração diurna de monoterpenos corresponde a cerca de 10% do valor observado para o isopreno. Os valores médios observados durante a estação chuvosa são similares nos sítios estudados, com exceção das medidas realizadas em Tapajós (PA), onde foram observadas concentrações mais baixas. Este fato pode ser atribuído à grande heterogeneidade da Amazônia e à diversidade de espécies vegetais. As medidas realizadas durante a estação seca em Jaru (RO) apresentaram um significativo aumento na concentração de isopreno e monoterpenos, em parte devido às emissões desses compostos pela queima de biomassa (Kesselmeier et al., 2002).

	Máxima concentração diurna de isopreno [ppb]	Máxima concentração diurna de monoterpenos [ppb]
Balbina (AM), abril 1998, estação chuvosa ¹	8,0	0,85
Rebio Jaru (RO), fevereiro 1999, estação chuvosa ²	6,9	1,1
Rebio Jaru (RO), maio 1999, transição chuvosa-seca ³	8,7	0,95
Rebio Jaru (RO), outubro 1999, estação seca ³	29	2,4
FLONA Tapajós (PA), fevereiro 2000, estação chuvosa ²	0,74	0,12
FLONA Tapajós (PA), julho 2000, transição chuvosa-seca ⁴	4,0	0,24
Torre ZF2 (AM), setembro 2004, transição seca-chuvosa	7,8	0,29

Tabela 5.1.2: Compilação dos valores de concentração diurna máxima de isopreno e monoterpenos em diversos sítios florestais na Amazônia. (¹Kesselmeier et al., 2000; ²Greenberg et al., 2004; ³Kesselmeier et al., 2002; ⁴Rinne et al., 2002).

A concentração de acetonitrilo (CH₃CN), traçador de queima de biomassa, foi medida entre os dias 23 e 27 de setembro de 2004, variando entre 0,08 e 1,6 ppb (**Figura 5.1.23a**). A concentração de fundo medida sobre o oceano é de 0,15 ppb (Scheeren et al., 2003). Apesar de apresentar concentrações relativamente altas entre os dias 23 e 25 de setembro, observou-se que nestes dias a série temporal de concentração de acetonitrilo é fracamente correlacionada com a série temporal de *black carbon*, traçador de aerossóis de queimada (**Figura 5.1.23b**). O coeficiente de correlação normalizado supera a taxa de 0,5 (p=0,01) somente durante os dias 26 e 27 de setembro. No dia 26, tanto a concentração de acetonitrilo quanto a de *black carbon* manteve-se próxima aos valores de fundo. Já no dia 27, ocorreu um pico em torno das 8:00, indicando que houve influência de queimadas regionais neste horário.

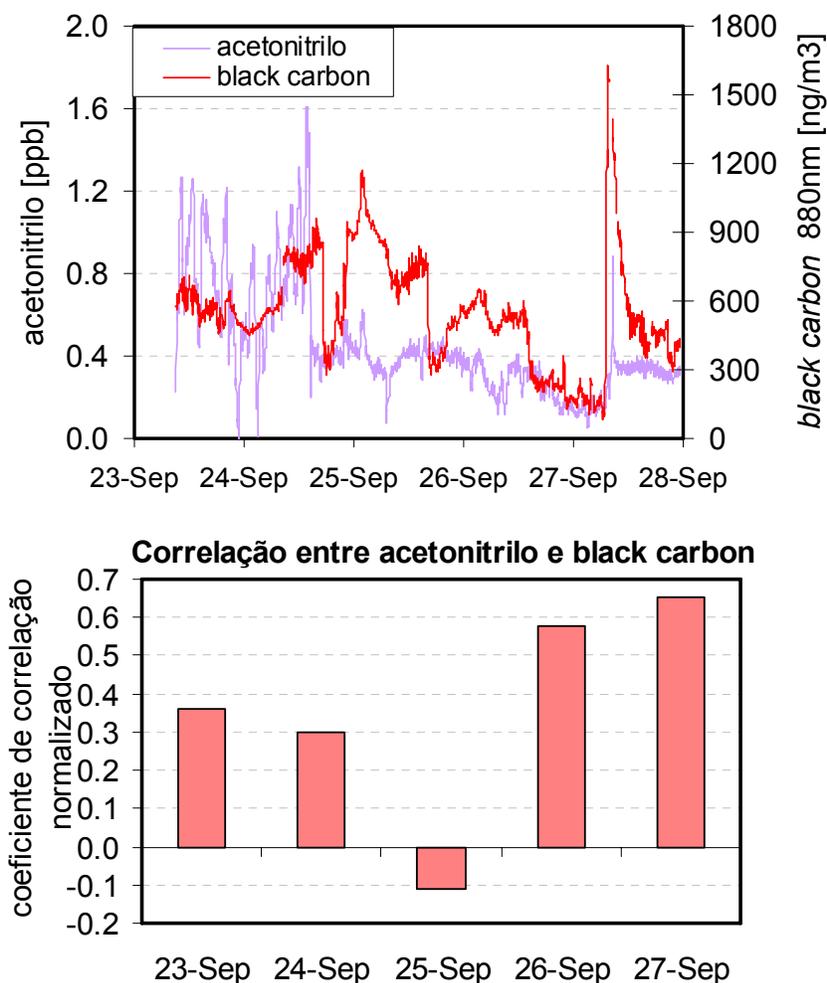


Figura 5.1.23: a) Séries temporais de concentração de dois traçadores de queimada: o acetonitrilo (fase gasosa) e o *black carbon* (fase de aerossol); b) Coeficientes de correlação entre as concentrações dos traçadores de queimada. As correlações são significativas em $p=0,01$.

Uma característica importante de alguns COV é a capacidade de atuar como precursores gasosos no processo de formação de material particulado orgânico. Sabe-se que entre os hidrocarbonetos biogênicos tanto o isopreno quanto os monoterpenos são efetivas fontes de aerossóis secundários (Claeys *et al.*, 2004, Griffin *et al.*, 2003). Entretanto, durante o experimento LBA/ZF2-2004 não foi observado nenhum evento claro de formação de partículas secundárias (nucleação), conforme discutido na seção 5.1.2. Tampouco foram observadas correlações significativas entre a concentração de COV e a concentração de aerossóis da moda fina. Deve-se levar em conta que as novas partículas eventualmente produzidas pela condensação de precursores orgânicos voláteis apresentam um diâmetro da ordem de 1 nm. Essas novas partículas levam de 1 a 5 horas

para atingir o diâmetro de 10 nm (*Kulmala et al., 2001*), limite de detecção dos contadores óticos utilizados.

Para avaliar a importância do tempo de atraso entre a nucleação de uma partícula e sua posterior detecção pelos contadores óticos, foram calculadas funções de correlação entre as séries temporais (com 1134 pontos cada) de concentração de isopreno, monoterpenos, partículas ultrafinas ($10 < D_p < 30 \text{ nm}$) e partículas finas ($30 < D_p < 350 \text{ nm}$). A correlação entre a concentração de COV e a concentração de partículas ultrafinas é fraca, com baixa significância estatística. É importante salientar que apenas parte da moda de nucleação pôde ser medida, conforme discutido na seção 5.1.2. As funções de correlação entre a concentração de partículas finas e a concentração de COV são apresentadas na **Figura 5.1.24**. As correlações são medianas, atingindo coeficientes de 0,40 ($p=0,05$). Interpretando a função de correlação exibida na **Figura 5.1.24a**, pode-se dizer que as partículas eventualmente produzidas pela condensação de isopreno levariam aproximadamente 8 horas para atingir a faixa de tamanho de $30 < D_p < 350 \text{ nm}$. Já a função de correlação entre a concentração de partículas finas e de monoterpenos (**Figura 5.1.24b**) apresenta um máximo correspondente a um tempo de atraso nulo, sugerindo que variações na concentração de monoterpenos refletir-se-iam imediatamente na concentração de partículas finas. Porém, os baixos coeficientes de correlação obtidos indicam que a relação entre as séries temporais de concentração de COV e de partículas não é linear.

De fato, tanto o processo de formação de aerossóis secundários a partir de precursores gasosos quanto o subsequente processo de crescimento de partículas até atingirem diâmetros detectáveis não são lineares, e dependem de inúmeros parâmetros físicos, químicos, biológicos e climáticos. Os padrões de emissão de COV pela vegetação variam conforme a espécie, e, como se sabe, a floresta Amazônica apresenta grande biodiversidade (*Harley et al., 2004*). Além disso, fatores como: temperatura, umidade, disponibilidade de água no solo, disponibilidade de radiação solar, estágio de desenvolvimento e *stress* causado por poluição, por lesões ou por parasitas também afetam as emissões naturais de COV (*Kesselmeier e Staudt, 1999; Carvalho et al., 2005*). Uma vez formada a nova partícula (com diâmetro entre 1 e 3 nm), o seu crescimento, e,

portanto a sua estabilização na fase de partícula, depende da concentração de vapores condensáveis e de partículas pré-existent, entre outros fatores (Kulmala *et al.*, 2001).

A fraca correlação linear entre a concentração de COV precursores de partículas e os eventos de nucleação também foi observada por Buzorius *et al.* 2001 em área de floresta boreal. Até o momento não foi esclarecido o papel dos precursores orgânicos na produção de novas partículas em regiões remotas. Há evidências de que a nucleação ternária de H_2O , NH_3 e H_2SO_4 seja um processo importante em regiões remotas (Korhonen *et al.*, 1999; Kulmala *et al.*, 2000). Na Amazônia, porém, as baixas concentrações de enxofre na atmosfera possivelmente restringem a ocorrência de nucleação ternária.

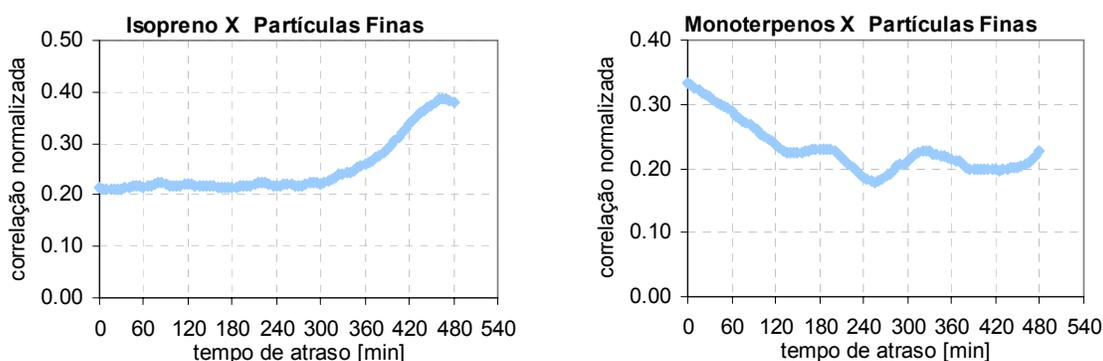


Figura 5.1.24: Funções de correlação entre as séries temporais de concentração de isopreno, monoterpenos, e partículas finas ($30 < D_p < 350 \text{ nm}$). Os valores de correlação são significativos em $p=0,05$.

Foram calculados fluxos de isopreno e monoterpenos pelo método de covariância dos vórtices turbulentos (*eddy-covariance*). Os fluxos noturnos (0:00-6:00 e 18:00-0:00) são nulos para ambos os compostos. Após o nascer do Sol e início da atividade biogênica associadas com a emissão destes compostos, inicia-se a produção, de modo que os fluxos sofrem um aumento imediato a partir das 7:00, atingindo valores máximos em torno do meio-dia: em média $7,4 \text{ mgC/m}^2/\text{h}$ para o isopreno e $0,82 \text{ mgC/m}^2/\text{h}$ para os monoterpenos (**Figura 5.1.25**). A título de comparação, a **Tabela 5.1.3** mostra valores médios para a máxima emissão diurna de COV em diversos sítios florestais na Amazônia. As taxas de emissão de isopreno variam de $2,2 \text{ mgC/m}^2/\text{h}$ em Tapajós (PA) até $9,8 \text{ mgC/m}^2/\text{h}$ em Jaru (RO). As taxas de emissão de monoterpenos correspondem tipicamente a 10% das emissões de isopreno.

	Máxima emissão diurna de isopreno [mgC/m ² /h]	Máxima emissão diurna de monoterpenos [mgC/m ² /h]
Balbina (AM), abril 1998, estação chuvosa ¹	5,3	0,35
Rebio Jaru (RO), fevereiro 1999, estação chuvosa ¹	9,8	0,79
FLONA Tapajós (PA), fevereiro 2000, estação chuvosa ¹	2,2	0,27
FLONA Tapajós (PA), julho 2000, transição chuvosa-seca ²	2,4	0,26
Torre ZF2 (AM), setembro 2004, transição seca-chuvosa	7,4	0,82

Tabela 5.1.3: Compilação dos valores de máximos de emissão de isopreno e monoterpenos em diversos sítios florestais na Amazônia (¹Greenberg et al., 2004; ²Rinne et al., 2002).

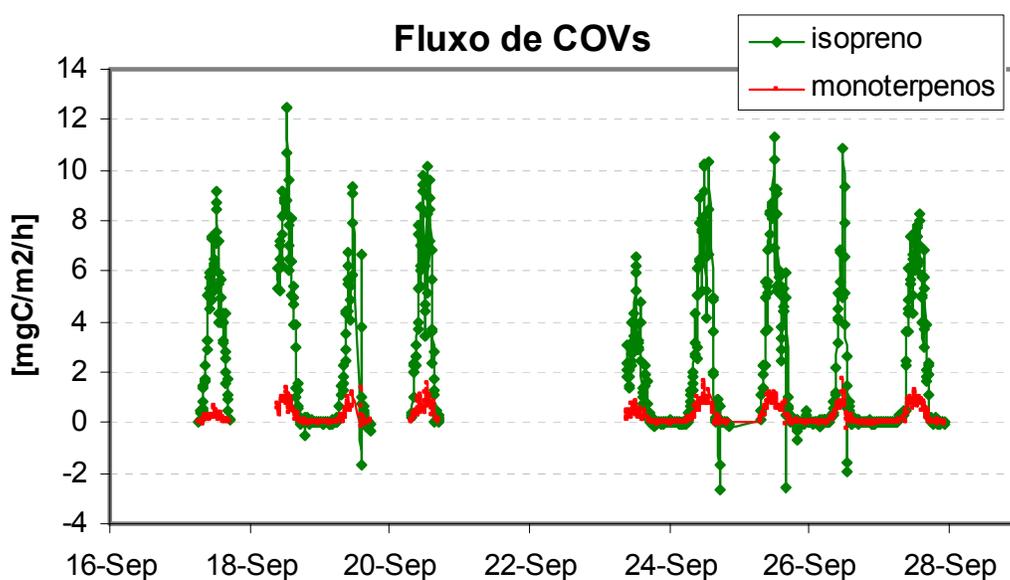


Figura 5.1.25: Séries temporais de fluxo de isopreno e monoterpenos durante o experimento LBA/ZF2-2004.

Não foram observadas correlações significativas entre os fluxos de isopreno e monoterpenos e a concentração de partículas da moda ultrafina ($10 < D_p < 30$ nm) e da moda fina ($30 < D_p < 350$ nm). Os coeficientes de correlação normalizados mantiveram-se abaixo de 0,5.

5.1.5 – Fluxo de aerossóis

Nesta seção são apresentadas as medidas de fluxos de partículas com diâmetro entre 10 e 1000 nm calculados para o período entre 19 de setembro e 2 de outubro de 2004. Foram utilizados os seguintes parâmetros e procedimentos, descritos com maior detalhe no capítulo 3.6: tempo de integração de 30 minutos, aplicação de filtro digital recursivo com constante de tempo de 50 segundos, e rotação das coordenadas de referência da direção do vento. Por convenção, fluxos direcionados para cima, caracterizando emissão da floresta para a atmosfera, são definidos como positivos. A velocidade de deposição de aerossóis é definida positiva quando há movimento vertical descendente.

O fluxo médio de número de partículas durante o experimento foi de $0,05 \cdot 10^6 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Este valor foi calculado considerando somente períodos ótimos, caracterizados por: 1) condições instáveis de estratificação (parâmetro de estabilidade $Z/L < 0$); velocidade de atrito (u^*) superior a 0,2 m/s; e direção do vento não-coincidente com aquela que traz a pluma da região urbana de Manaus ($135^\circ - 195^\circ$). É importante salientar que esse valor médio não inclui medidas realizadas durante a noite, já que estas não satisfizeram os critérios de estabilidade requeridos. De acordo com o critério escolhido, 193 pontos foram utilizados para o cálculo da média. A **Figura 5.1.26** mostra o histograma das 193 observações de fluxo de partículas, assim como sua função cumulativa. Os fluxos de menor magnitude foram observados com maior frequência, sendo que 69% dos fluxos foram negativos, caracterizando deposição de partículas finas. Em 5% dos casos os fluxos de emissão (positivos) foram maiores que $1,15 \cdot 10^6 \cdot \text{m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, e em 5% dos casos os fluxos de deposição (negativos) apresentaram magnitudes maiores que $1,50 \cdot 10^6 \cdot \text{m}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

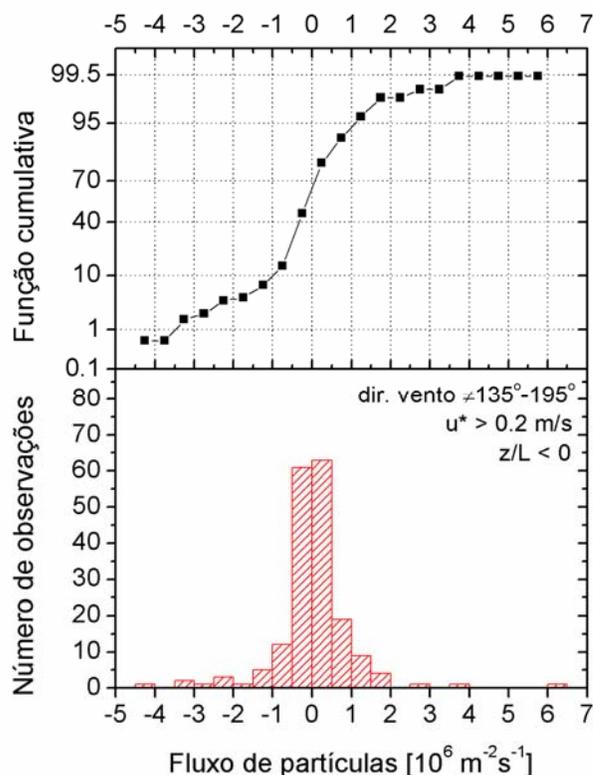


Figura 5.1.26: Função cumulativa (a) e histograma (b) de fluxos de partículas medidos durante o experimento LBA/ZF2-2004. Foram selecionadas 193 observações de fluxo realizadas em condições ótimas, caracterizadas por: 1) condições instáveis de estratificação (parâmetro de estabilidade $Z/L < 0$); velocidade de atrito (u^*) superior a 0,2 m/s; e direção do vento não-coincidente com aquela que traz a pluma da região urbana de Manaus ($135^\circ - 195^\circ$).

Apesar de terem sido observados fluxos positivos e negativos com grande variabilidade, a média aritmética encontra-se próxima de zero, indicando a ausência de fluxo líquido de partículas finas entre a floresta e a atmosfera. A interpretação deste resultado deve levar em conta o fato de que os fluxos foram medidos a partir da concentração integral de partículas com diâmetro entre 10 e 1000 nm. Desse modo, estão excluídas parte das partículas ultrafinas ($3 < D_p < 20$ nm) e também as partículas da moda grossa ($D_p > 2,0$ μm). Além disso, podem ocorrer variações de concentração na moda de Aitken e na moda de acumulação que se compensam entre si, mantendo inalterada a concentração integral e, conseqüentemente, o fluxo. Este trabalho é pioneiro no que se refere à quantificação de fluxos de partículas sobre a floresta Amazônica. Assim como quando foram realizadas as primeiras medidas de fluxo de CO_2 por *eddy covariance*, que atualmente possuem procedimentos bem estabelecidos, ainda não foi possível identificar os mecanismos biofísicos que governam a emissão e a deposição de partículas pela floresta. Para melhorar a compreensão acerca desses mecanismos, seria necessária a realização de medidas intensivas de fluxos de partículas na Amazônia.

A título de comparação, o valor médio do fluxo de partículas com $7 < D_p < 1000$ nm, calculado sob considerações semelhantes em área de floresta boreal, foi de $-1,05$, com desvio padrão de $13,88 \cdot 10^6 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ (Buzorius et al., 2001). Esta magnitude de fluxo mais elevada pode ser atribuída aos freqüentes eventos de nucleação de partículas naquele local, decorrentes da grande emissão de terpenos pelas florestas de coníferas e das altas concentrações de enxofre na atmosfera (Kulmala et al, 2001, Buzorius et al. 1998). Em florestas tropicais como a Amazônia, o COV mais emitido pela vegetação é o isopreno, que possui uma baixa eficiência de conversão gás-partícula se comparado aos terpenos. Além disso, as concentrações de enxofre são baixas (cerca de 300 ng/m^3). A combinação desses fatores possivelmente limita os eventos de nucleação na Amazônia, com implicações para o fluxo de partículas.

A **Figura 5.1.27** mostra a série temporal de velocidade de atrito (u^*) e de velocidade de deposição de partículas. A velocidade de atrito, indicativo da atividade turbulenta da atmosfera, atingiu $0,4 \text{ m/s}$ em média no início da tarde. A velocidade de deposição variou entre $-3,0 \text{ mm/s}$ (movimento ascendente) e $4,4 \text{ mm/s}$ (movimento descendente), com média de $-0,03 \pm 0,65 \text{ mm/s}$, aplicando os mesmos critérios utilizados para o cálculo do fluxo médio de partículas.

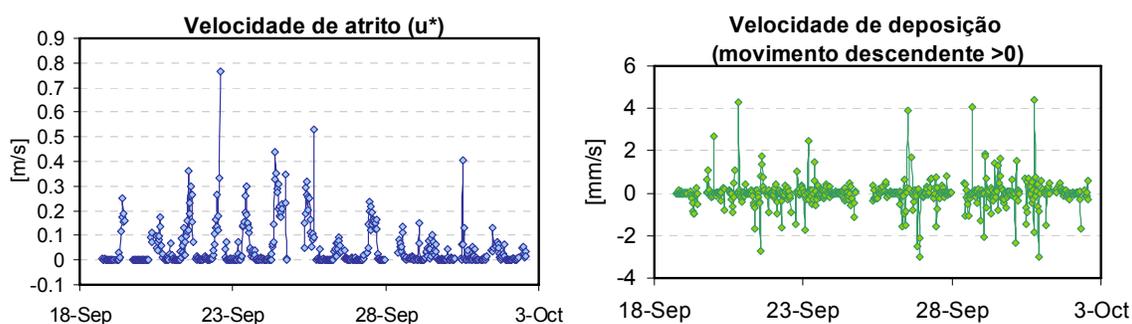


Figura 5.1.27: Séries temporais de: a) velocidade de atrito (u^*) e b) velocidade de deposição de partículas com diâmetro entre 10 e 1000 nm.

A **Figura 5.1.28** mostra a série temporal de concentração e de fluxo de aerossóis durante o experimento LBA/ZF2-2004. Não há um ciclo diurno definido para o fluxo e a velocidade de deposição de partículas, ao contrário do que ocorre com os fluxos de isopreno e monoterpenos (**Figura 5.1.25**), cuja emissão está diretamente relacionada à radiação solar. Entretanto, predominaram os fluxos positivos (movimento ascendente) durante o dia, e os negativos (movimento descendente) durante a noite.

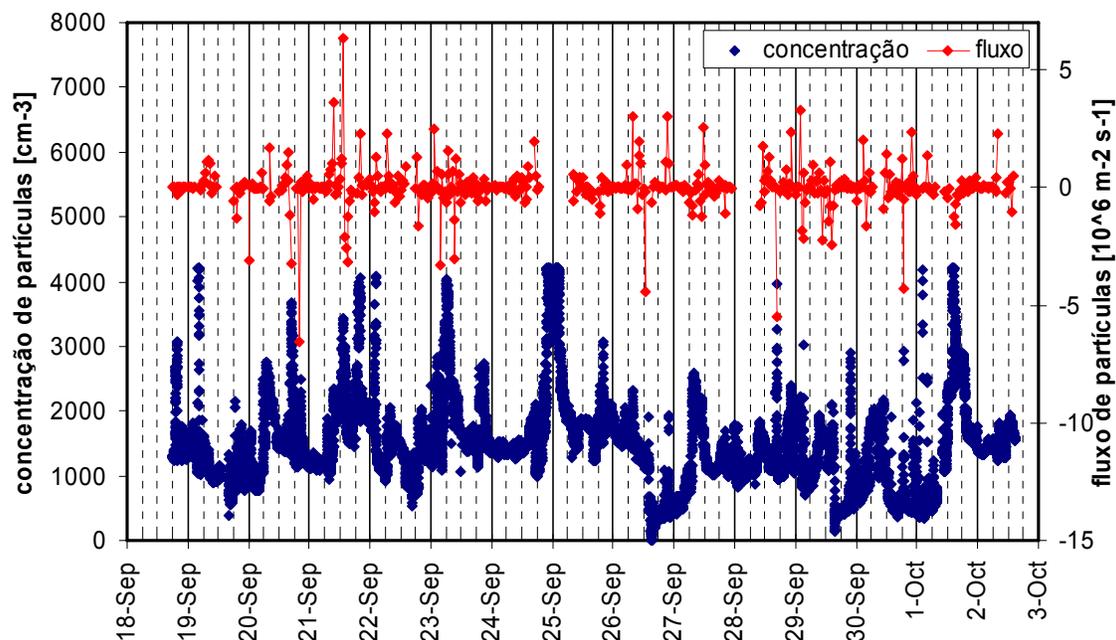


Figura 5.1.28: Série temporal de concentração e fluxo de partículas com diâmetro entre 10 e 1000 nm. Os fluxos foram calculados utilizando o modelo descrito no capítulo 3.6.

A série de observações experimentais de fluxo é pouco extensa (14 dias), o que dificulta a determinação de comportamentos médios. Dessa maneira, a análise e discussão dessas medidas são realizadas na forma de estudos de caso, ou de comportamentos recorrentes. Serão analisados os seguintes casos: a) aumento de concentração de partículas no início da manhã acompanhado por um fluxo positivo de aerossóis; b) acúmulo de partículas nos níveis Topo e Dossel durante a noite, acompanhado por um fluxo negativo de aerossóis; c) transporte descendente de aerossóis de plumas regionais para a camada de mistura no início da manhã.

5.1.5a) Aumento de concentração de partículas no início da manhã acompanhado por um fluxo positivo de aerossóis

Um fenômeno observado de forma recorrente (11 dos 14 dias) foi o aumento da concentração de partículas no início da manhã (em torno das 7:00, hora local), acompanhado por um fluxo positivo de aerossóis. O pico de concentração de aerossóis neste horário pode ser explicado em parte pelo desenvolvimento da camada de mistura. O início da atividade turbulenta com o nascer do sol causa o rompimento da camada limite

noturna, promovendo a mistura gradual desta camada com a camada residual, remanescente da camada de mistura do dia anterior. Na ausência de transporte de plumas regionais, a camada residual apresenta concentrações de partículas muito mais baixas do que a camada noturna. Medidas realizadas por Nilsson *et al.* 2001b numa floresta de coníferas indicam que a concentração de partículas na camada noturna é de 3 a 5 vezes maior do que a concentração na camada residual. Sendo assim, a mistura dessas duas camadas promove uma diluição, fazendo com que a concentração de partículas diminua após as 8:00. A entrada de ar limpo da camada residual gera um gradiente de concentração de aerossóis, e pode ocorrer de maneira suficientemente rápida para que sejam observados fluxos positivos de partículas no início da manhã.

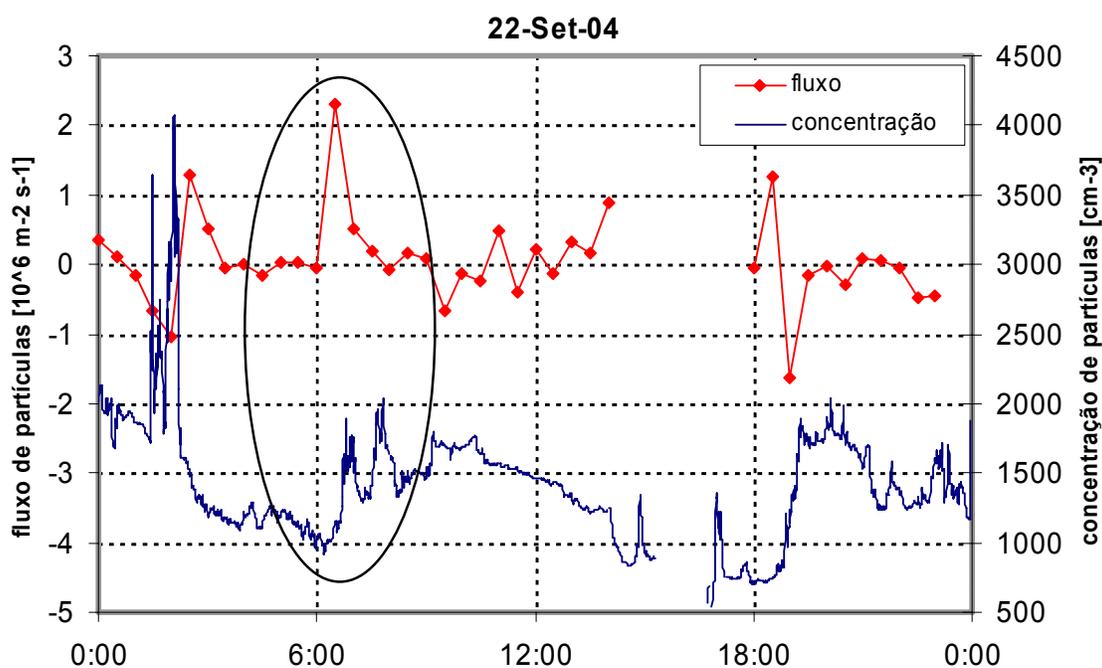


Figura 5.1.29: Concentração e fluxo de partículas com diâmetro entre 10 e 1000 nm, observados no nível Anemômetro (54 m) no dia 22 de setembro de 2004 (hora local).

Outra explicação possível é a existência de uma fonte de partículas durante a noite. Como a camada noturna é bastante estratificada, não há mistura, e pode ocorrer o acúmulo de partículas próximo ao local de emissão. Com o início da atividade turbulenta na atmosfera nas primeiras horas da manhã, ocorre a movimentação de partículas anteriormente em repouso no interior do dossel. Dessa maneira, as partículas atingem os sensores de medida, provocando o aumento nas concentrações observadas. Para verificar

esta hipótese, seria interessante a realização de medidas de perfil vertical de concentração de partículas em 5 ou 6 níveis da torre. Dessa maneira, poderia ser avaliado em qual nível da floresta ocorrem as emissões de partículas durante a noite.

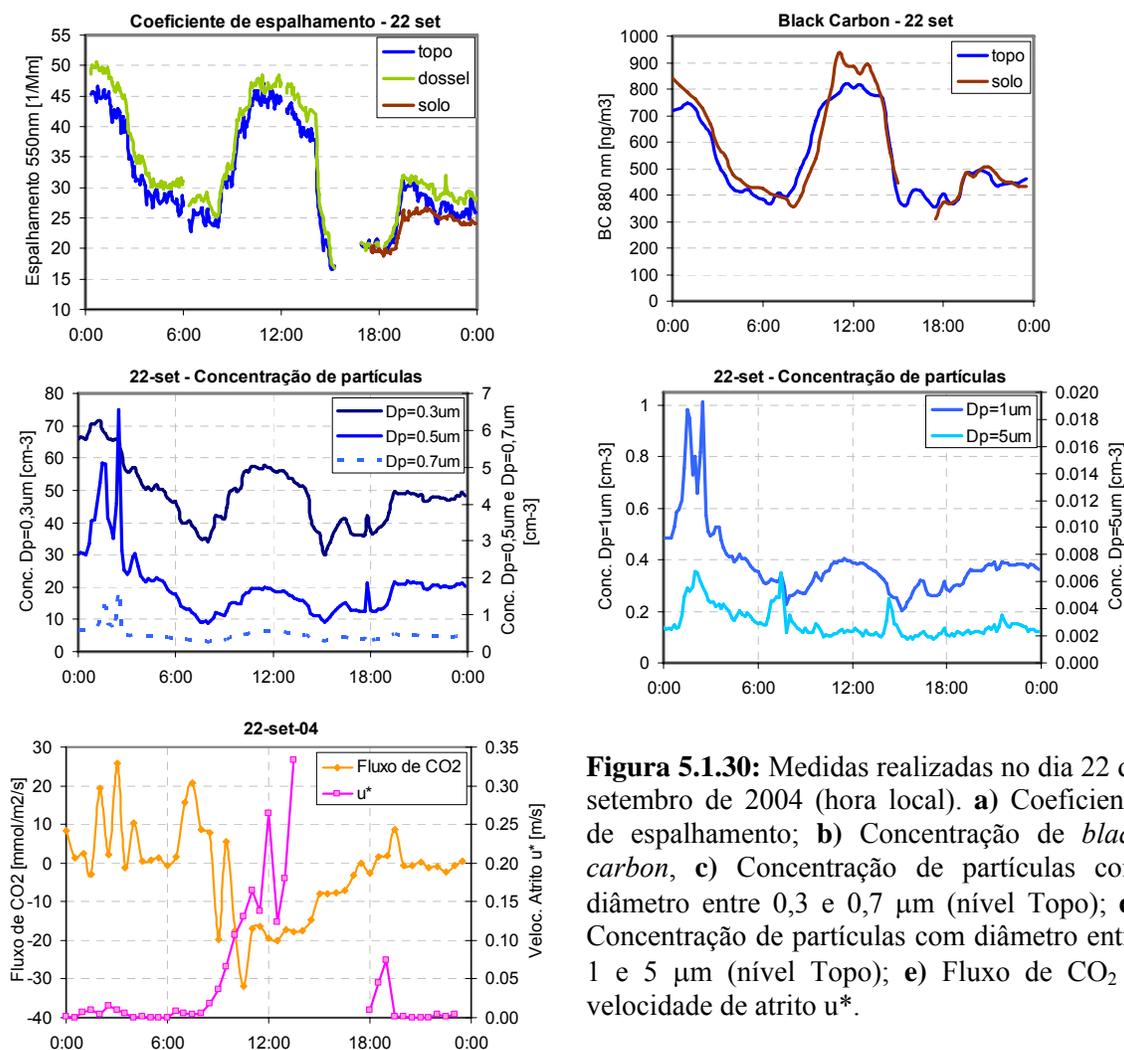


Figura 5.1.30: Medidas realizadas no dia 22 de setembro de 2004 (hora local). **a)** Coeficiente de espalhamento; **b)** Concentração de *black carbon*, **c)** Concentração de partículas com diâmetro entre 0,3 e 0,7 μm (nível Topo); **d)** Concentração de partículas com diâmetro entre 1 e 5 μm (nível Topo); **e)** Fluxo de CO_2 e velocidade de atrito u^* .

As observações realizadas no dia 22 de setembro de 2004 constituem um exemplo da dinâmica de concentração e fluxo de aerossóis no início da manhã. A **Figura 5.1.29** mostra o aumento de concentração de partículas no início da manhã, acompanhado por um pico de fluxo positivo. Neste dia, os instrumentos localizados no nível Topo apontaram um máximo relativo de concentração de partículas em torno das 7:00, e subsequente decréscimo por diluição após as 15:00 (**Figuras 5.1.30a-b**). Observações de fluxo de CO_2 realizadas pela equipe do Dr. Manzi (INPA – Instituto Nacional de

Pesquisas da Amazônia) indicam um pico de fluxo positivo às 7:00 (**Figura 5.1.30e**). Analogamente ao fluxo de partículas, este não é um indicativo de emissão de CO₂ pela floresta neste horário. Este resultado sugere a existência de uma fonte durante a noite, que provoca um acúmulo de CO₂, que é verticalmente distribuído no início da manhã como consequência do desenvolvimento da camada de mistura turbulenta.

O pico de concentração observado às 2:00 na **Figura 5.1.29** está relacionado a outro tipo de fenômeno, sendo acompanhado por um fluxo negativo e um súbito aumento na concentração de partículas com diâmetro superior a 0,5 µm (**Figura 5.1.30c-d**). Este tipo de evento será discutido na subseção a seguir.

5.1.5b) Aumento da concentração de partículas nos níveis Topo e Dossel durante a noite, acompanhado por um fluxo negativo de aerossóis

Outro fenômeno recorrente no conjunto de observações do experimento LBA/ZF2-2004 foi o súbito aumento de concentração de partículas com diâmetro superior a 0,5 µm nos níveis Topo e Dossel durante a noite, associado a fluxos negativos de partículas finas (observado em 8 dos 14 dias). A **Figura 5.1.31** ilustra um evento desse tipo, mostrando a concentração de partículas medida no dia 23 de setembro nos níveis Dossel e Topo. O contador óptico utilizado (OPC - *Optical Particle Counter*) mede em cinco canais de diâmetro, desde a moda fina até a moda grossa (0,3 – 0,5 – 0,7 – 1,0 – 5,0 µm). Observou-se um pico de concentração de material particulado em torno das 4:00, somente nas faixas de tamanho com diâmetro maior que 0,5 µm. Neste evento em particular, a concentração de partículas com diâmetro da ordem de 0,3 µm sofreu um súbito decréscimo. Nos demais eventos observados a concentração de partículas com Dp ~ 0,3 µm manteve-se constante.

23-set-04 - Concentração de partículas em cm^{-3}

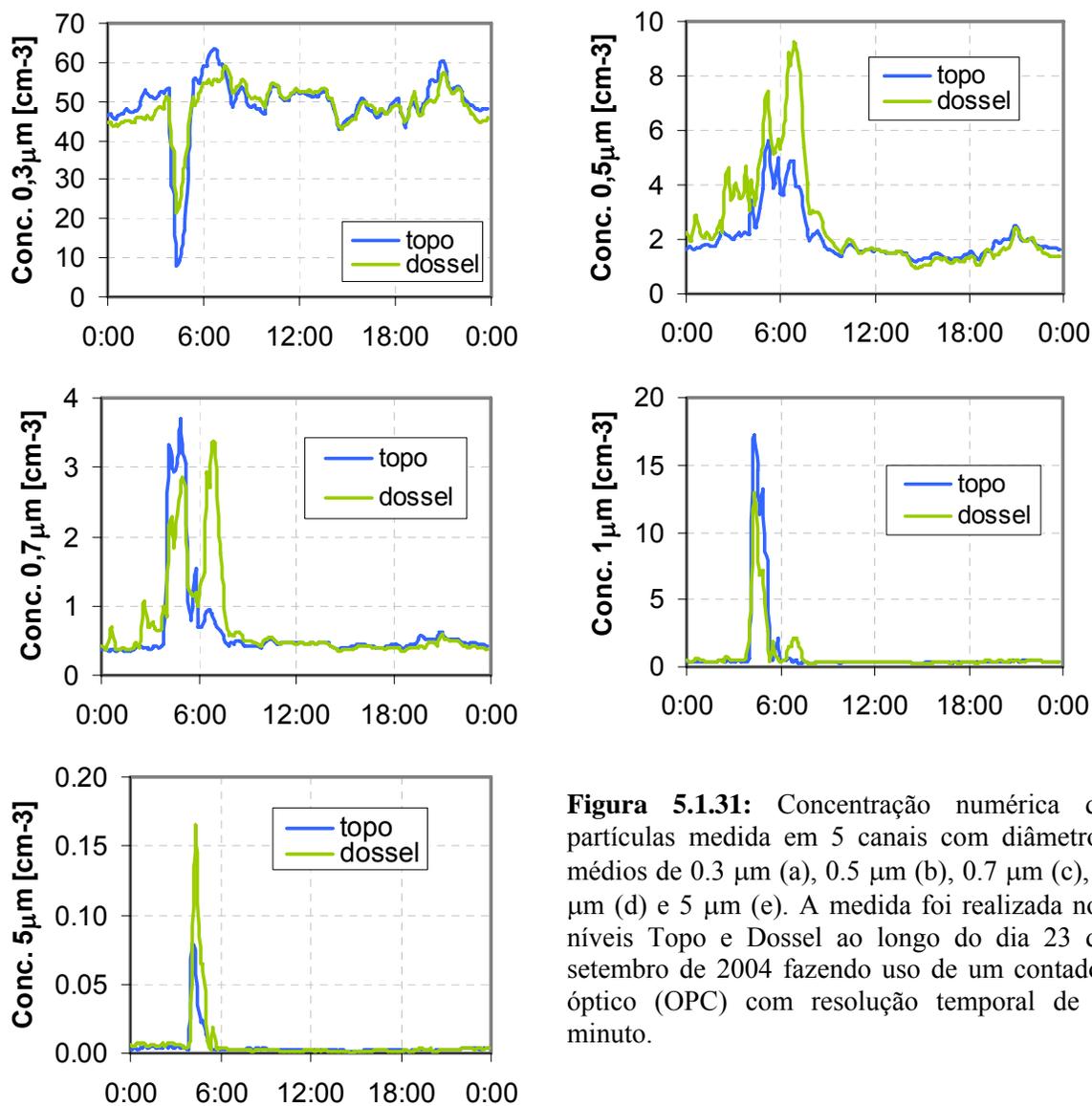


Figura 5.1.31: Concentração numérica de partículas medida em 5 canais com diâmetros médios de 0.3 μm (a), 0.5 μm (b), 0.7 μm (c), 1 μm (d) e 5 μm (e). A medida foi realizada nos níveis Topo e Dossel ao longo do dia 23 de setembro de 2004 fazendo uso de um contador óptico (OPC) com resolução temporal de 1 minuto.

Esse tipo de evento foi acompanhado por fluxos negativos de partículas com diâmetro entre 10 e 1000nm, como mostra a **Figura 5.1.32**. Outro traço característico é a baixa concentração de *black carbon* (abaixo de 600 ng/m^3) (**Figura 5.1.33b**), afastando a possibilidade de contaminação por plumas regionais.

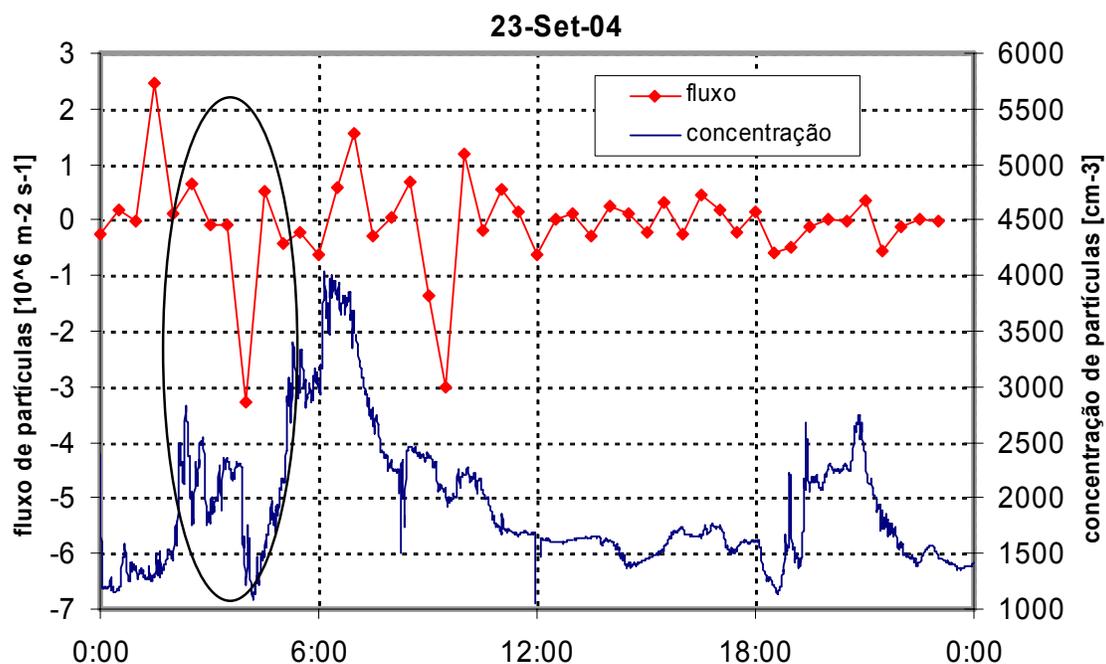


Figura 5.1.32: Concentração e fluxo de partículas com diâmetro entre 10 e 1000 nm, observados no nível Anemômetro (54 m) no dia 23 de setembro de 2004.

Outros instrumentos de medida registraram alterações significativas na madrugada do dia 23 de setembro nos níveis Topo e Dossel. O coeficiente de espalhamento no nível Dossel, indicativo da concentração de aerossóis com diâmetro em torno de $0,5 \mu\text{m}$, sofre um aumento de fator 3 às 4:00 (**Figura 5.1.33a**), coerente com o pico de concentração registrado pelo OPC no mesmo horário (**Figura 5.1.31b**). O aumento no coeficiente de espalhamento observado no nível Topo é de 30%. No nível Solo as propriedades de aerossóis medidas mantiveram-se constantes em torno das 4:00, o que exclui a existência de uma fonte de partículas próxima à superfície. Um instrumento que mede massa de partículas com diâmetro da ordem de $0,2 \mu\text{m}$ registrou um súbito decréscimo de concentração às 4:00 (**Figura 5.1.33d**), coerente com o observado na **Figura 5.1.31a**. Devido a problemas técnicos, não há medidas de distribuição de tamanho de partículas durante esse evento.

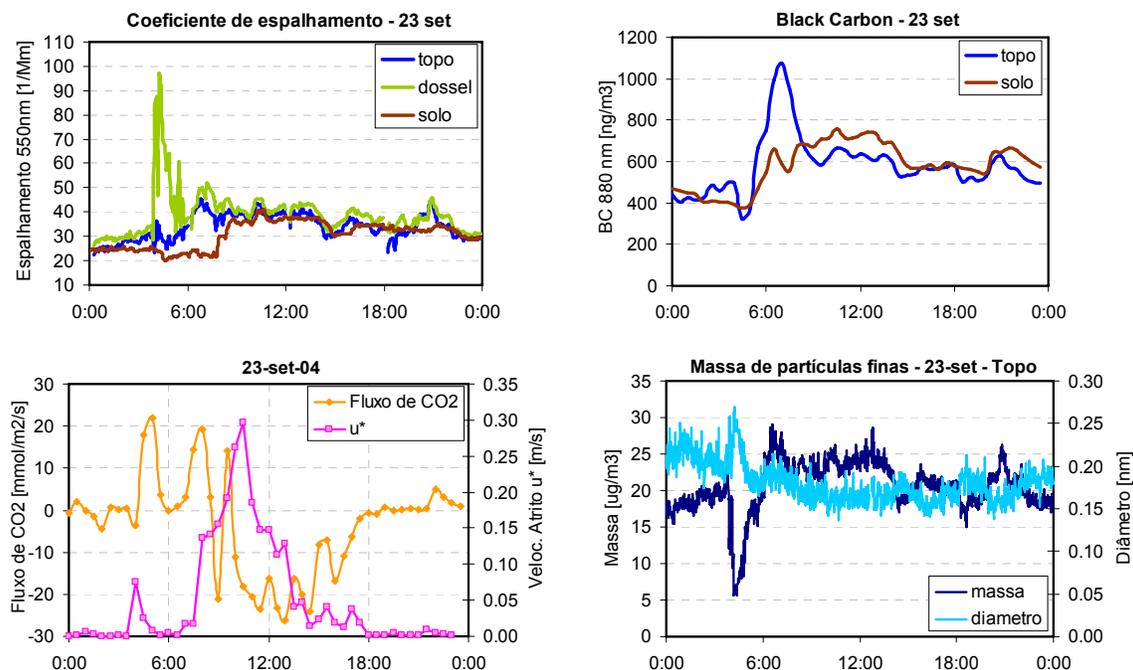


Figura 5.1.33: Medidas realizadas no dia 23 de setembro de 2004: **a)** Coeficiente de espalhamento; **b)** Concentração de *black carbon*; **c)** Fluxo de CO₂ e velocidade de atrito u^* ; **d)** Massa de partículas da moda fina (DATARAM).

Analisando cuidadosamente a **Figura 5.1.31**, nota-se que as concentrações medidas às 4:00 nos níveis Dossel e Topo, separadas por uma distância vertical de 12 m, apresentam diferenças de até 60%. As partículas com diâmetros de 0,7 e 1,0 μm são mais abundantes no Topo, o que sugere a existência de uma fonte acima da copa das árvores. Este resultado é confirmado pelo fluxo negativo medido às 4:00 (**Figura 5.1.32**). É importante salientar que este valor corresponde ao fluxo líquido de partículas com diâmetro entre 10 e 1000 nm, desconsiderando, portanto, o fluxo de partículas da moda grossa e as eventuais compensações entre faixas de tamanho.

Por outro lado, as partículas com diâmetros de 0,5 e 5,0 μm são mais abundantes no nível Dossel em torno das 4:00 (**Figura 5.1.31b** e **5.1.31e**). Este pode ser um indício da produção noturna de partículas biogênicas da moda grossa no interior do dossel. Existem evidências de atividade biológica da floresta neste horário: fluxo positivo de CO₂, indicando emissão pela floresta, e pico na velocidade de atrito u^* , indicando um súbito aumento na atividade turbulenta (**Figura 5.1.33c**).

Duas hipóteses são propostas para explicar esse tipo de evento, observado de forma recorrente em 8 dos 14 dias analisados: 1) Emissão noturna de partículas

biogênicas da moda grossa: a atividade biológica da floresta (evidenciada pelo pico de emissão de CO₂ na **Figura 5.1.33c**) seria responsável pelo estabelecimento de turbulência na atmosfera no período noturno e pelo aumento de concentração de partículas da moda grossa no interior do dossel, com possíveis implicações para a ciclagem de nutrientes no ecossistema; 2) Ativação de núcleos de condensação de nuvens dentro do dossel da floresta: durante a noite, a umidade relativa do ar no interior do dossel atingiria valores próximos ou superiores a 100%, possibilitando a ativação de partículas por condensação, e provocando o pico de concentração observado na moda grossa.

5.1.5c) Transporte descendente de partículas de plumas regionais para a camada de mistura no início da manhã

No dia 27 de setembro foi observado um aumento de fator 2,3 na concentração de partículas da moda fina entre 7:00 e 7:40 da manhã (**Figura 5.1.34**), típico horário de rompimento da camada noturna. Porém, ao contrário do evento discutido na seção 5.1.5a, o fluxo de partículas observado é negativo, indicando o transporte descendente de partículas para a camada de mistura. Cálculos de trajetória mostram que massas de ar influenciadas por queimadas no Estado do Maranhão foram transportadas na altitude de 3000 m (atmosfera livre), atingindo a região da torre da ZF-2 na noite anterior (**Figura 5.1.35**). Ao nascer do Sol, o início da atividade turbulenta promove a mistura entre a camada convectiva em formação e a atmosfera livre, permitindo o transporte descendente de partículas e gases de queimada. De fato, a concentração de *black carbon* subiu rapidamente de 176 para 1626 ng/m³ (**Figura 5.1.36c**), ao mesmo tempo em que a concentração de acetonitrilo, COV traçador de queimadas, aumentou de 200 para 880 ppt (**Figura 5.1.23**). Também foram registrados o aumento de massa de partículas PM₁₀ e o aumento do coeficiente de espalhamento, tanto no nível Topo quanto no nível Solo (**Figuras 5.1.36a-b**). As distribuições de tamanho medidas durante o período (**Figura 5.1.36d**) mostram o acúmulo de partículas com diâmetro médio de 80 nm. Nota-se que as modas de Aitken e de acumulação permanecem sobrepostas.

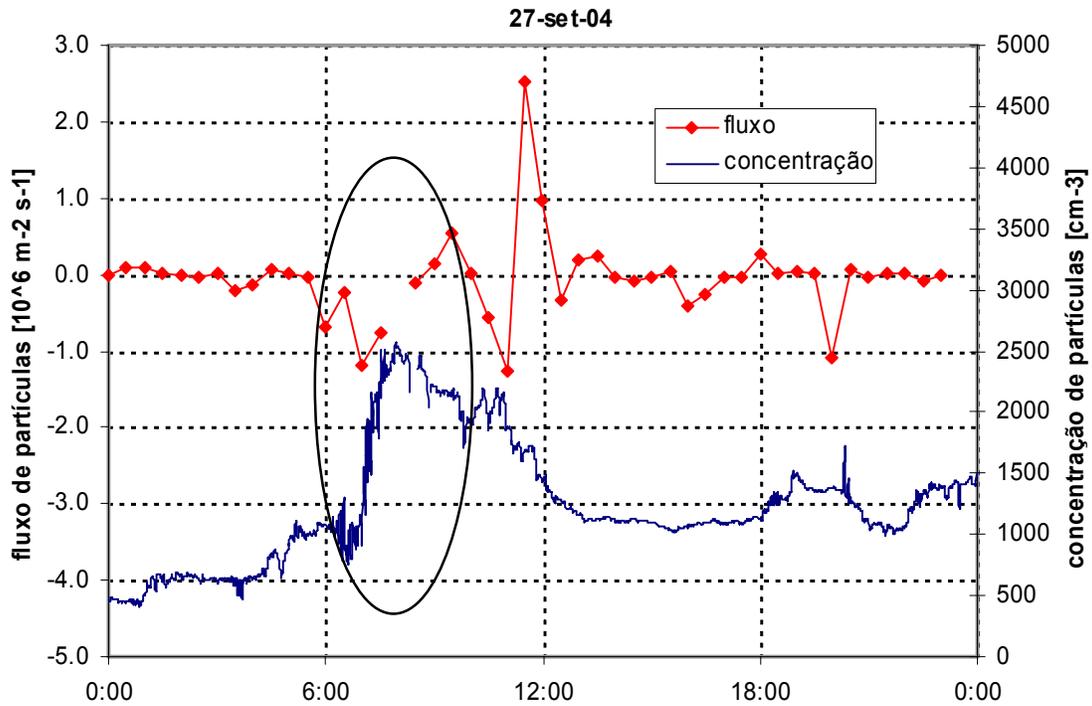


Figura 5.1.34: Concentração e fluxo de partículas com diâmetro entre 10 e 1000 nm, observados no nível Anemômetro (54 m) no dia 27 de setembro de 2004.

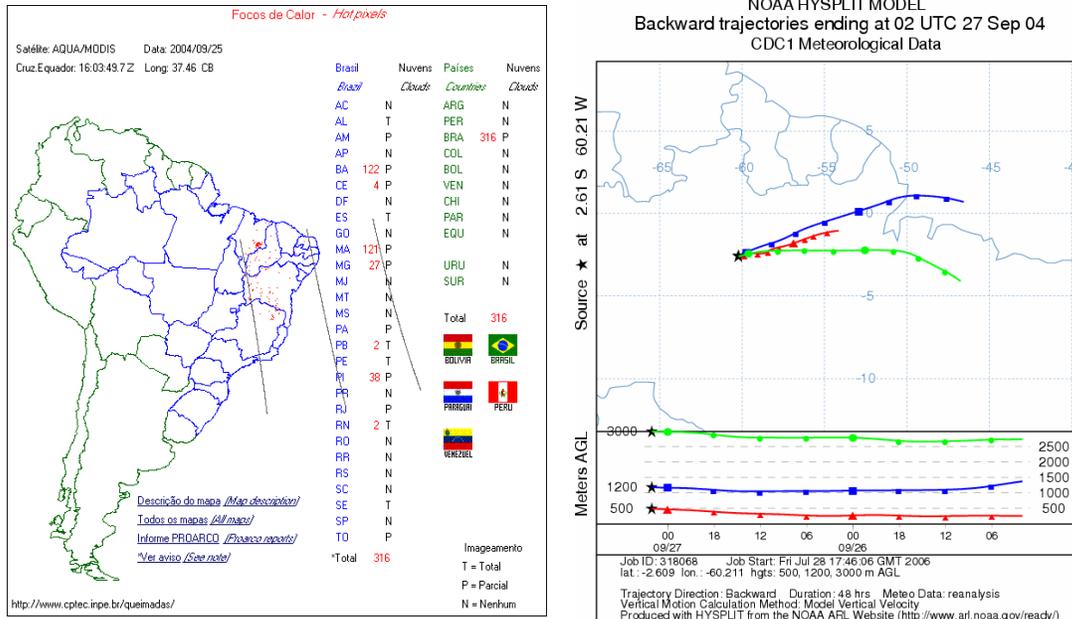


Figura 5.1.35: Focos de queimada detectados pelo sensor MODIS a bordo dos satélites AQUA e TERRA nos dias 25 (a) e 26 (b) de setembro de 2004 (CPTEC – www.cptec.inpe.br); c) Trajetórias de 48 horas calculadas pelo modelo *Hysplit* (NOAA – www.arl.noaa.gov) para o dia 26 de setembro às 22:00 (2:00 UTC);

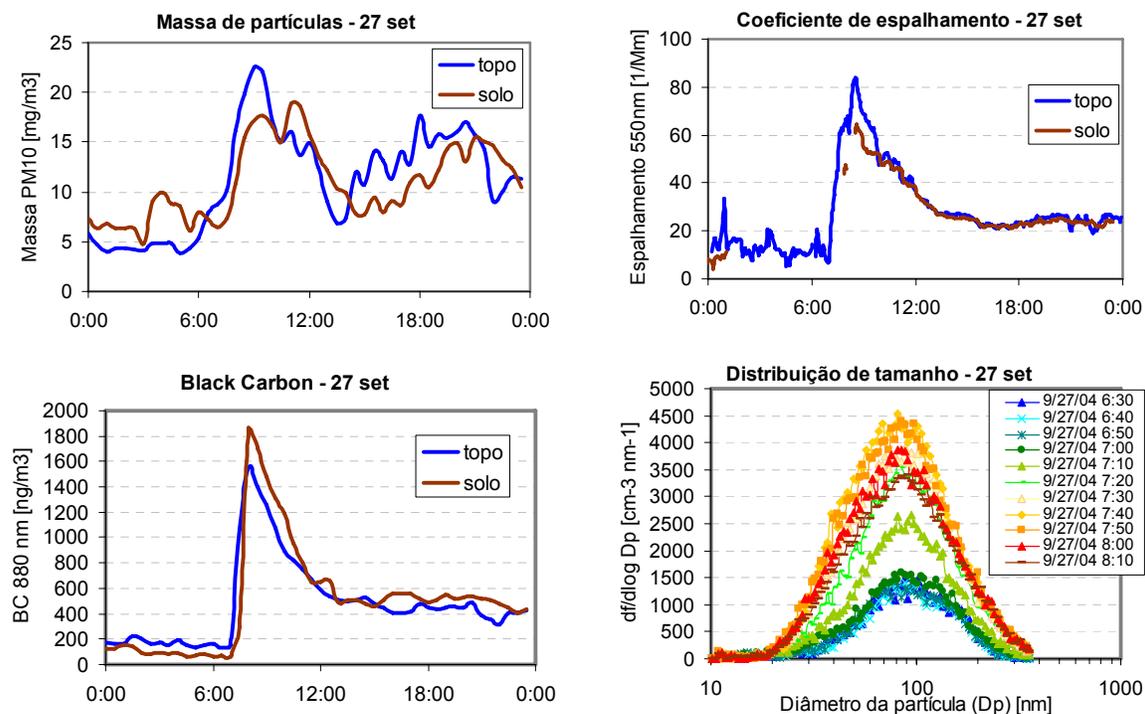


Figura 5.1.36: Medidas realizadas no nível Solo e no nível Topo (40 m) no dia 27 de setembro de 2004. **a)** Concentração de massa de partículas PM_{10} , **b)** Coeficiente de espalhamento, **c)** Concentração de *black carbon*, **d)** Distribuição de tamanho de aerossóis submicrométricos entre 6:30 e 8:00 (hora local).

5.2 – Caracterização de aerossóis da baixa troposfera durante a componente aérea do experimento LBA/SMOCC-2002.

A componente aérea do experimento LBA/SMOCC (Large Scale Biosphere-Atmosphere Experiment in Amazonia - SMOke, aerosols, Clouds, rainfall and Climate) foi realizada entre 25 de setembro e 19 de outubro de 2002, cobrindo parte da estação seca e totalizando 31 vôos. Foram realizadas medidas de concentração numérica de aerossóis, distribuição de tamanho, coeficientes de espalhamento, e concentração de núcleos de condensação de nuvens (*NCN*). Os vôos foram realizados a bordo do avião Bandeirante do INPE, atingindo uma altitude máxima de aproximadamente 4000 m, cobrindo parte da camada de mistura e parte da baixa troposfera. Por vezes, a camada convectiva de nuvens esteve presente. Foram sobrevoadas áreas fortemente impactadas por emissões de queimadas no estado de Rondônia, e também áreas relativamente limpas na Amazônia Ocidental. Todas as observações experimentais apresentadas neste trabalho foram normalizadas para condições de referência de pressão (1013,25 hPa) e temperatura

(293,15 K). As medidas de distribuição de tamanho foram corrigidas de acordo com o procedimento descrito na seção 4.4.8.

5.2.1 – Perfis verticais sobre a Fazenda Nossa Senhora, em Rondônia

Os vôos realizados incluem 20 perfis verticais diurnos (entre 9:00 e 18:00 hora local) sobre a Fazenda Nossa Senhora (FNS, 10°45'S, 62°22'W), sítio de medida em solo do experimento LBA/SMOCC. Foram contabilizados os vôos de trajetória vertical espiral cuja distância média às coordenadas da Fazenda é inferior a 100 km. A comparação entre as medidas realizadas durante vôos de baixa altitude e as medidas realizadas em solo apresentou boa concordância, dentro de 15%.

Na análise dos perfis verticais, foram separadas as observações realizadas no interior da camada de mistura e acima dela. Por vezes a camada convectiva de nuvens esteve presente, mas, por simplicidade, denominaremos “troposfera livre” a camada atmosférica situada acima da camada de mistura. Como referência para a altura média do topo da camada de mistura, foram utilizadas medidas de radio sondagem realizadas na Fazenda pelo grupo do Dr. Gilberto Fisch (IAG/USP). A altura do topo da camada de mistura diurna foi estimada como sendo a altitude em que o aumento da temperatura potencial apresenta um gradiente maior que 2 K/km (*Fisch et al., 2004*). A **Figura 5.2.1** mostra as altitudes médias da camada limite sobre a FNS durante o período de intensa queima de biomassa (18 a 30 de setembro de 2002) e durante o período de transição com menos queima de biomassa (15 a 29 de outubro de 2002). O pico de emissões de queimadas ocorreu geralmente à tarde. Sendo assim, pode-se dizer que os vôos realizados no período da tarde registram, em geral, observações de aerossóis recém-emitados por queimadas.

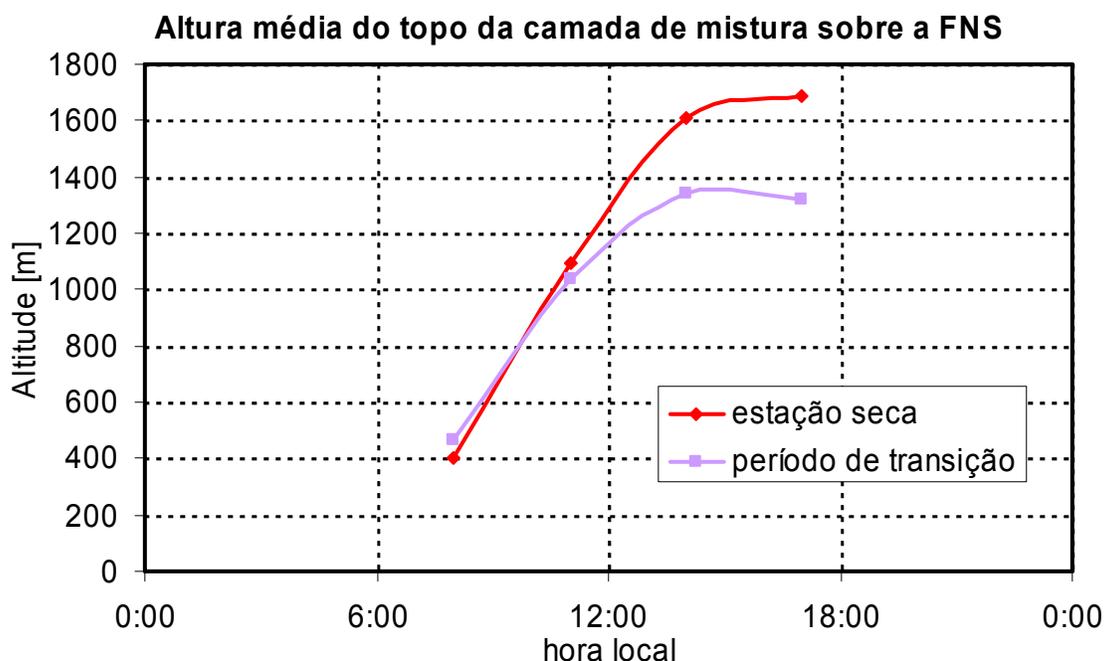


Figura 5.2.1: Altitude média do topo da camada de mistura sobre a Fazenda Nossa Senhora durante dois períodos do Experimento LBA/SMOCC-2002: estação seca, com intensa atividade de queima de biomassa (18-30 de setembro) e período de transição, com redução das queimadas (15-29 de outubro) (Fisch, comunicação pessoal).

As medidas de coeficiente de espalhamento (σ), concentração numérica de aerossóis com diâmetro entre 10 e 1000 nm (N) e concentração de *black carbon* (BC), registradas durante os perfis verticais sobre a Fazenda, foram compiladas em conjunto, fornecendo uma visão geral da distribuição vertical média de aerossóis sobre uma área fortemente influenciada por queimadas na Amazônia. Mais de 20.000 observações foram distribuídas em intervalos de pressão de 10 hPa, produzindo os perfis verticais médios apresentados nas **Figuras 5.2.2, 5.2.3 e 5.2.4**. Como os perfis foram realizados sob diferentes condições meteorológicas e graus de concentração de partículas, foi observada uma grande variabilidade nas quantidades medidas: as concentrações numéricas variaram entre 450 e 9000 cm^{-3} ; os coeficientes de espalhamento variaram entre 1 e 1300 Mm^{-1} ; a concentração de *black carbon* variou entre 50 e 6350 ng/m^3 .

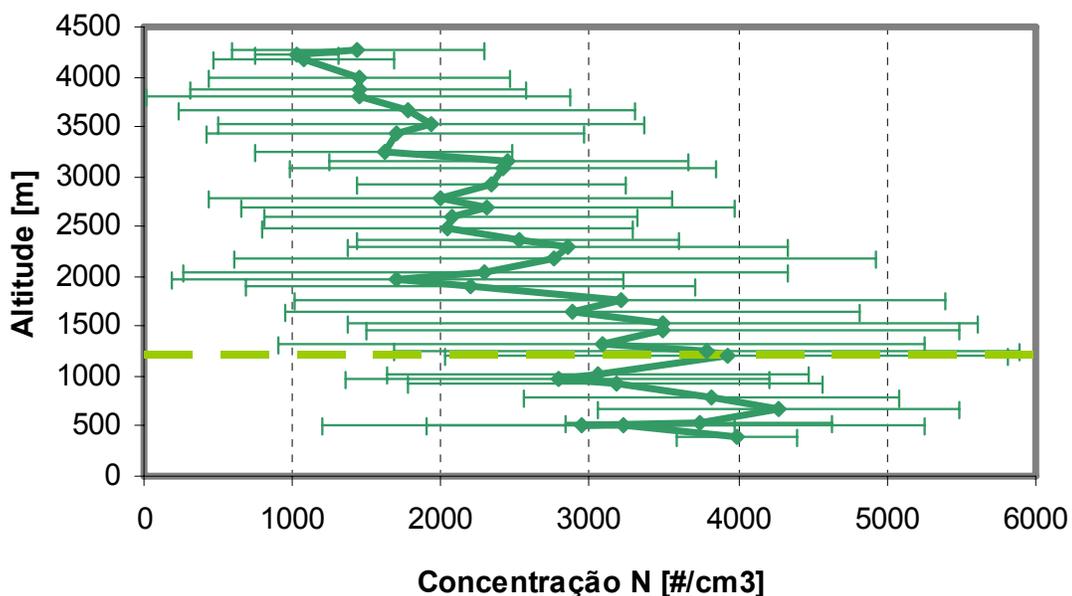


Figura 5.2.2: Perfil vertical médio da concentração numérica de partículas com diâmetro entre 10 e 1000 nm (N), contabilizando 22137 observações ao longo de 20 voos realizados sobre a Fazenda Nossa Senhora, em Rondônia. A linha tracejada corresponde à altura média do topo da camada de mistura.

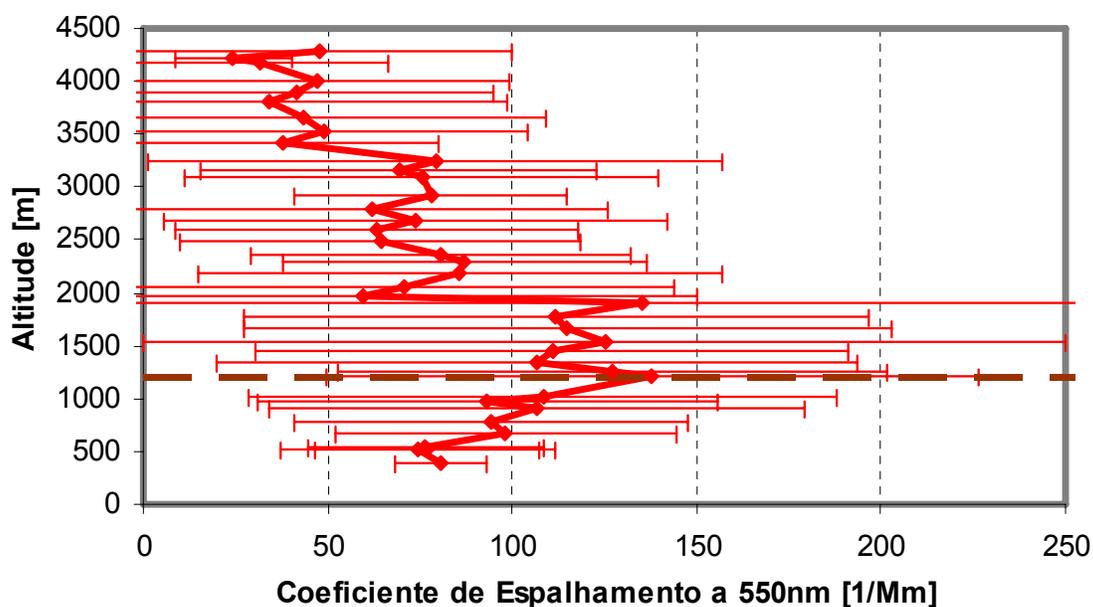


Figura 5.2.3: Perfil vertical médio do coeficiente de espalhamento (σ) a 550 nm, contabilizando 21593 observações ao longo de 20 voos realizados sobre a Fazenda Nossa Senhora, em Rondônia. A linha tracejada corresponde à altura média do topo da camada de mistura.

Em termos médios, a concentração numérica de aerossóis (N) oscila em torno de um valor constante de 3500 cm^{-3} no interior da camada de mistura (desde a superfície até aproximadamente a altitude de 1200 m). Acima disso, pode-se dizer que N decai linearmente com a altitude na taxa aproximada de 400 partículas por cm^3 a cada 500 m, apesar da grande variação estatística (**Figura 5.2.2**). Por outro lado, o coeficiente de espalhamento (σ) apresenta um comportamento diferente: foi observado um aumento de fator 1,4 desde a superfície até aproximadamente a altura do topo da camada de mistura, seguido por um decréscimo acima do nível de pressão de 2000 m (troposfera livre) (**Figura 5.2.3**).

O perfil vertical médio observado para a concentração de *black carbon* (**Figura 5.2.4**) mostra que os aerossóis de queimada tendem a acumular-se no topo da camada de mistura, com importantes implicações climáticas e ópticas. Essas partículas interagem com a radiação solar, podendo causar a redução da quantidade de luz que atinge a superfície (Martins *et al.*, 1998) e o aumento da radiação difusa causado pelo espalhamento de luz (Procópio *et al.*, 2004). Essas alterações podem afetar os fluxos turbulentos de calor sensível, calor latente, e emissão de CO_2 pela vegetação. Yamasoe *et al.* 2005 reportaram uma redução de até 50% na irradiância média de PAR (radiação fotossinteticamente ativa) no topo do dossel devido à presença de aerossóis de queimada na ReBio Jaru durante o Experimento LBA/SMOCC-2002. O trabalho de Oliveira *et al.* (2006) mostra um aumento de cerca de 20% na assimilação de carbono devido ao aumento da radiação difusa pela presença de aerossóis de queimadas.

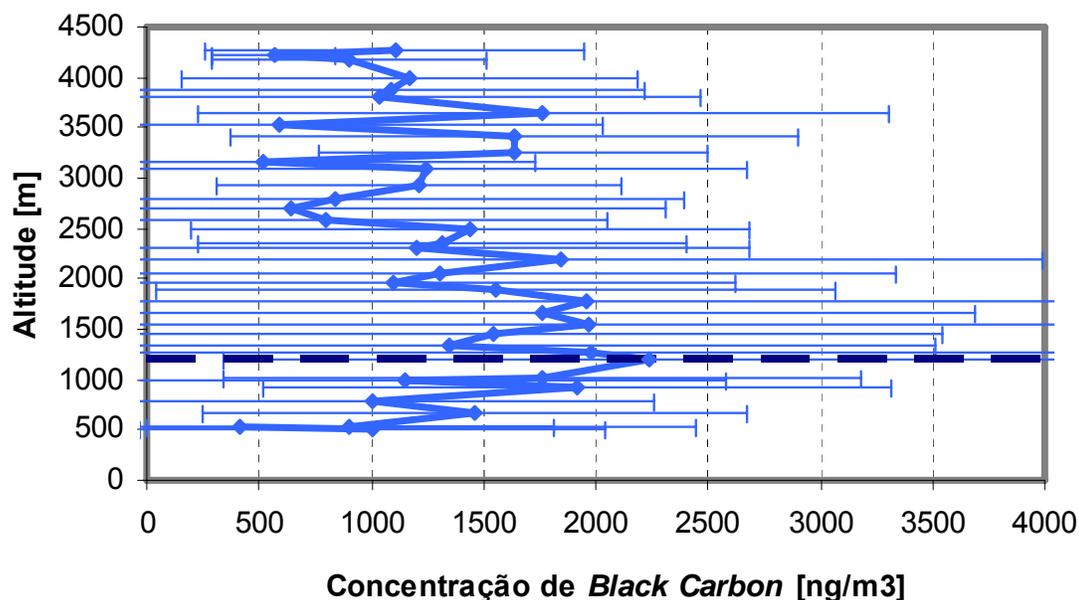


Figura 5.2.4: Perfil vertical médio e concentração de *black carbon* (BC), contabilizando 321 observações ao longo de 20 vôos realizados sobre a Fazenda Nossa Senhora, em Rondônia. A linha tracejada corresponde à altura média do topo da camada de mistura.

A estrutura vertical e a variabilidade das propriedades físicas dos aerossóis de queimada podem ser analisadas através do cálculo de correlações entre a concentração (N) e o coeficiente de espalhamento de partículas (σ) em diferentes altitudes. Para cada um dos vôos realizados, foram calculados ajustes lineares para os conjuntos de medidas de N e σ registrados no interior da camada de mistura, na troposfera livre, e no solo (sítio da Fazenda Nossa Senhora), como mostra o exemplo da **Figura 5.2.5**. A inclinação dos ajustes lineares ($d\sigma/dN$) é um indicativo da eficiência de espalhamento dos aerossóis amostrados (*Chand et al., 2005*).

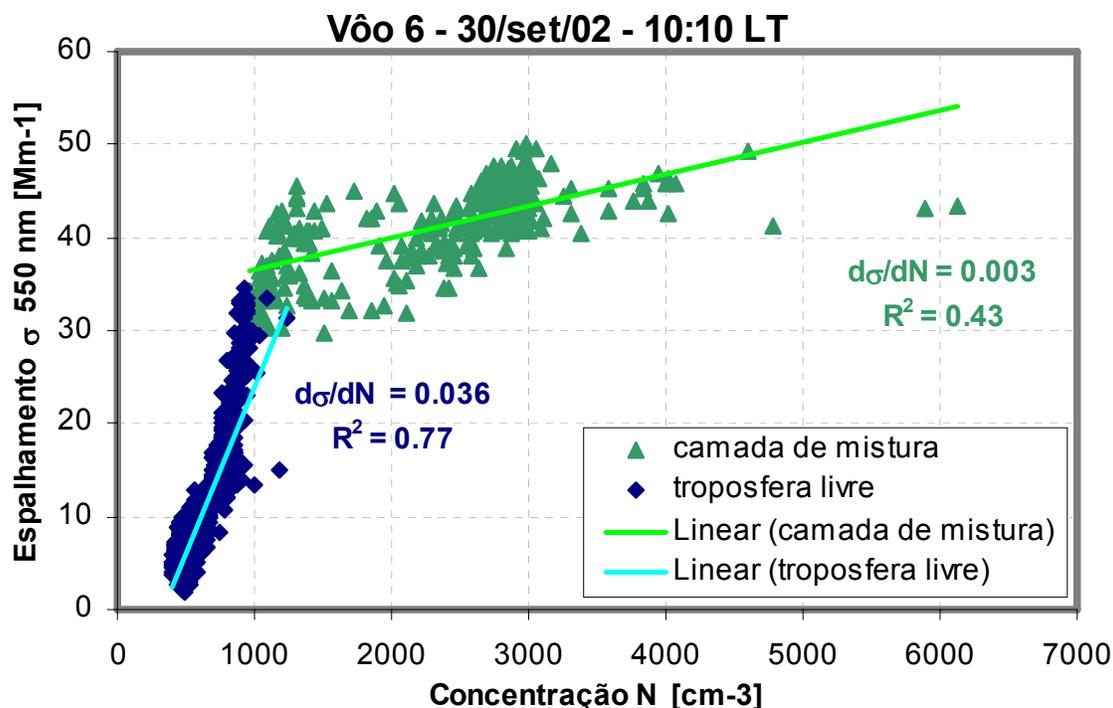


Figura 5.2.5: Correlação entre o coeficiente de espalhamento a 550 nm (σ) e a concentração numérica de partículas (N) observada no interior da camada de mistura e na troposfera livre. A inclinação do ajuste linear ($d\sigma/dN$) é um indicativo da eficiência de espalhamento. Os valores de R^2 são significativos em $p = 0,01$. As medidas foram realizadas sobre a Fazenda Nossa Senhora durante o vôo 6, na manhã do dia 30 de setembro de 2002.

A **Tabela 5.2.1** mostra os coeficientes de correlação (R^2) e as eficiências de espalhamento ($d\sigma/dN$) calculadas para cada perfil vertical realizado sobre a FNS. Todos os coeficientes de correlação calculados foram estatisticamente significativos para $p=0,01$. Analisando a tabela, nota-se que as eficiências de espalhamento calculadas no interior da camada limite (variando entre 0,002 e 0,030 $\text{Mm}^{-1}\text{cm}^{-3}$) são sistematicamente mais baixas do que as calculadas na troposfera livre (variando entre 0,008 e 0,096 $\text{Mm}^{-1}\text{cm}^{-3}$). Esta eficiência de espalhamento relativamente baixa na camada de mistura pode ser explicada pela grande variabilidade na concentração de partículas ultrafinas ($D_p < 30$ nm) nesta camada, cuja contribuição para o espalhamento de luz é desprezível, mas que constituem uma fração considerável do número total de partículas. Durante o transporte da camada de mistura para a troposfera livre, a população de aerossóis possivelmente sofre alterações nas suas propriedades físicas, como por exemplo, o aumento do diâmetro médio das partículas, que será discutido a seguir. O aumento de tamanho faz com que as

partículas se tornem mais opticamente ativas, o que explicaria o aumento da eficiência de espalhamento na troposfera livre em relação à camada de mistura.

Por definição, o coeficiente de correlação linear (R^2) varia entre 0 e 1, e indica o grau de linearidade entre duas variáveis. A **Tabela 5.2.1** mostra que os coeficientes de correlação linear entre N e σ , estatisticamente significativos com $p=0,01$, foram quase sempre maiores na troposfera livre, se comparados aos valores de R^2 calculados na camada de mistura. Assim, na troposfera livre, a relação entre as duas variáveis é mais linear, isto é, uma variação na concentração N reflete-se proporcionalmente no coeficiente de espalhamento medido. Em outras palavras, pode-se dizer que as partículas com diâmetro entre 10 e 1000 nm observadas na troposfera livre foram, em geral, opticamente mais ativas do que as observadas na camada de mistura.

	Data (hora local)	Troposfera livre		Camada de mistura	
		$d\sigma/dN$ [$Mm^{-1}cm^{-3}$]	R^2	$d\sigma/dN$ [$Mm^{-1}cm^{-3}$]	R^2
Vôo 5	29/09/02 17:00	0.096	0.94	-	-
Vôo 5	29/09/02 17:10	0.028	0.97	-0.012	0.32
Vôo 6	30/09/02 10:10	0.036	0.77	0.003	0.43
Vôo 7	30/09/02 16:30	0.027	0.95	0.017	0.80
Vôo 8	01/10/02 10:00	0.040	0.92	0.003	0.23
Vôo 10	03/10/02 17:20	0.018	0.19	-	-
Vôo 10	03/10/02 17:43	0.044	0.96	-	-
Vôo 11	04/10/02 10:50	0.034	0.21	-	-
Vôo 16	06/10/02 17:00	0.008	0.69	-	-
Vôo 17	07/10/02 14:50	0.013	0.82	0.006	0.06
Vôo 20	11/10/02 10:12	0.034	0.92	0.002	0.20
Vôo 21	13/10/02 10:00	0.045	0.94	0.006	0.53
Vôo 21	13/10/02 10:35	0.094	0.96	0.022	0.67
Vôo 22	13/10/02 16:50	0.038	0.93	0.027	0.80
Vôo 24	15/10/02 14:50	0.049	0.86	0.014	0.76
Vôo 25	16/10/02 12:14	0.050	0.91	0.010	0.60
Vôo 26	16/10/02 17:12	0.022	0.95	0.007	0.63
Vôo 26	16/10/02 17:28	0.038	0.67	0.008	0.83
Vôo 27	17/10/02 17:00	0.030	0.83	0.016	0.92
Vôo 29	18/10/02 14:00	0.036	0.98	0.020	0.92
Vôo 30	19/10/02 11:35	0.028	0.96	-	-
Solo (FNS)	17/09 a 10/10/02	-	-	0.030	0.30

Tabela 5.2.1: Correlação entre o coeficiente de espalhamento (σ) e a concentração numérica de partículas (N) observados no solo, na camada de mistura e na troposfera livre sobre a Fazenda Nossa Senhora. A inclinação dos ajustes lineares ($d\sigma/dN$) representa a eficiência de espalhamento dos aerossóis amostrados. Os valores de R^2 são significativos para $p = 0.01$.

Os principais processos que alteram as propriedades físicas dos aerossóis no interior de uma nuvem são: coagulação e crescimento higroscópico. Coagulação é o processo pelo qual duas ou mais partículas unem-se para formar uma partícula de diâmetro maior. Esse processo gera um contínuo decréscimo na concentração numérica

de partículas associado a um aumento no diâmetro médio das distribuições. Por outro lado, o crescimento higroscópico, que depende da disponibilidade de vapor de água e da higroscopicidade das partículas, provoca um aumento no tamanho das partículas, mas, em princípio, não altera a concentração numérica. As distribuições de tamanho de aerossóis submicrométricos medidas durante o voo 6 sobre a FNS reforçam a hipótese de coagulação e/ou crescimento ao longo do transporte da camada de mistura para a troposfera livre. A trajetória desse voo foi realizada de forma que o avião permanecesse por aproximadamente 10 minutos em níveis constantes de pressão a 920 hPa (~ 450 m, no interior da camada de mistura) e a 830 hPa (~ 2000 m, na troposfera livre). Assim, foi possível calcular médias das distribuições de tamanho amostradas a cada 2 minutos nas duas altitudes. Observou-se que os aerossóis na troposfera livre são menos abundantes e apresentam maiores diâmetros geométricos médios (D_{pg}), quando comparados aos aerossóis da camada de mistura (**Figura 5.2.6**). Como houve uma redução importante (fator 3,6) na concentração numérica de aerossóis na troposfera livre, pode-se dizer que o processo dominante neste caso foi a coagulação. A umidade relativa manteve-se baixa (< 60%) em quase todos os voos, sinalizando uma baixa disponibilidade de vapor de água para o crescimento de partículas por condensação. Medidas realizadas em solo durante o período de queimadas intensivas (11/set a 8/out/02) mostram que a população de aerossóis é majoritariamente formada por partículas quase hidrofóbicas, com fator de crescimento entre 1,060 e 1,102 (*Rissler et al., 2006*). Esses fatores podem explicar a predominância da coagulação sobre o crescimento higroscópico no processamento de aerossóis transportados da camada limite para a troposfera livre.

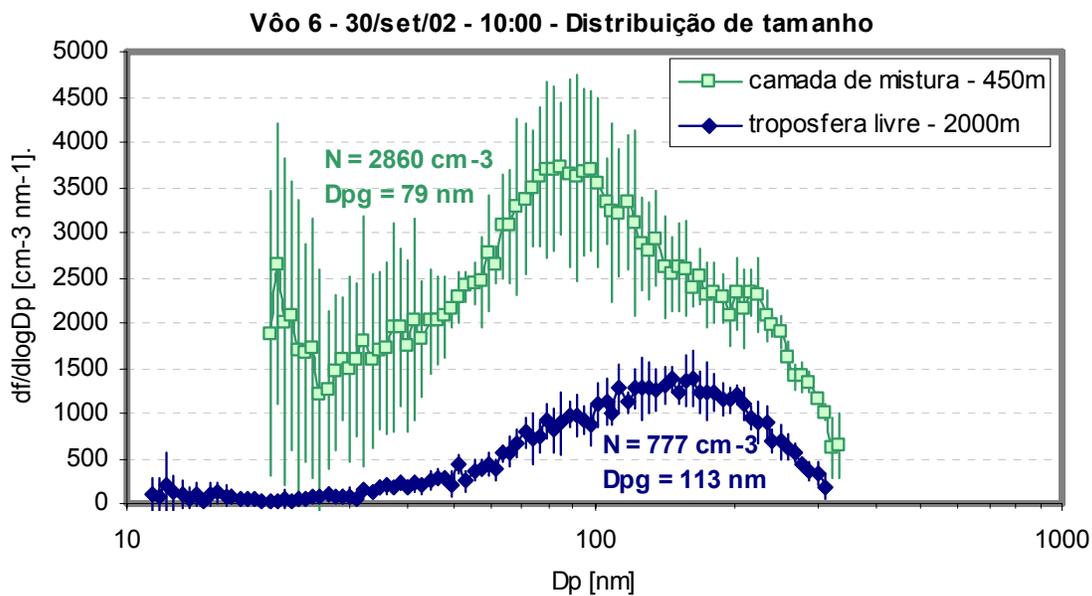


Figura 5.2.6: Distribuições médias de tamanho de partículas submicrométricas amostradas na camada de mistura e na troposfera livre sobre a Fazenda Nossa Senhora durante o voo 6. Os aerossóis na camada de mistura são menores e mais abundantes em comparação aos aerossóis da troposfera livre.

A **Figura 5.2.7** mostra a curva de eficiência de ativação de núcleos de condensação de nuvens (*NCN*) registrada durante o voo 6. O eixo *y* representa a porcentagem de partículas ativadas (*NCN*) em relação ao número total de partículas (*N*); o eixo *x* corresponde à saturação de vapor de água no ambiente com umidade relativa acima de 100%. Este tipo de medida apresenta baixa resolução temporal: o instrumento leva cerca de 7 minutos para fazer a varredura completa de supersaturação, desde 0,1% até 1,73%. Além disso, a cada nível de supersaturação uma nova amostra de aerossóis foi coletada, de modo que cada curva de eficiência de ativação de *NCN* não corresponde a uma única população de aerossóis. Apesar dessas ressalvas, as medidas de concentração de *NCN* realizadas durante o voo 6 indicam que as partículas da troposfera livre apresentam maior eficiência de ativação em comparação às partículas da camada de mistura. À supersaturação de 0,1%, taxa de umidade relativa comumente observada na atmosfera em condições naturais, 14% das partículas da troposfera livre foi ativada. Já na camada de mistura, apenas cerca de 5% das partículas foram ativadas à mesma supersaturação. Pode-se dizer que a ativação de *NCN* foi favorecida pela presença de partículas maiores na troposfera livre. Estudos recentes indicam que a habilidade de uma partícula atuar como *NCN* é determinada mais pelo seu tamanho do que pela sua

composição química, sendo que variações na distribuição de tamanho explicam de 84 a 96% das variações na concentração de *NCN* (Pauliquevis, 2005; Dusek et al., 2006).

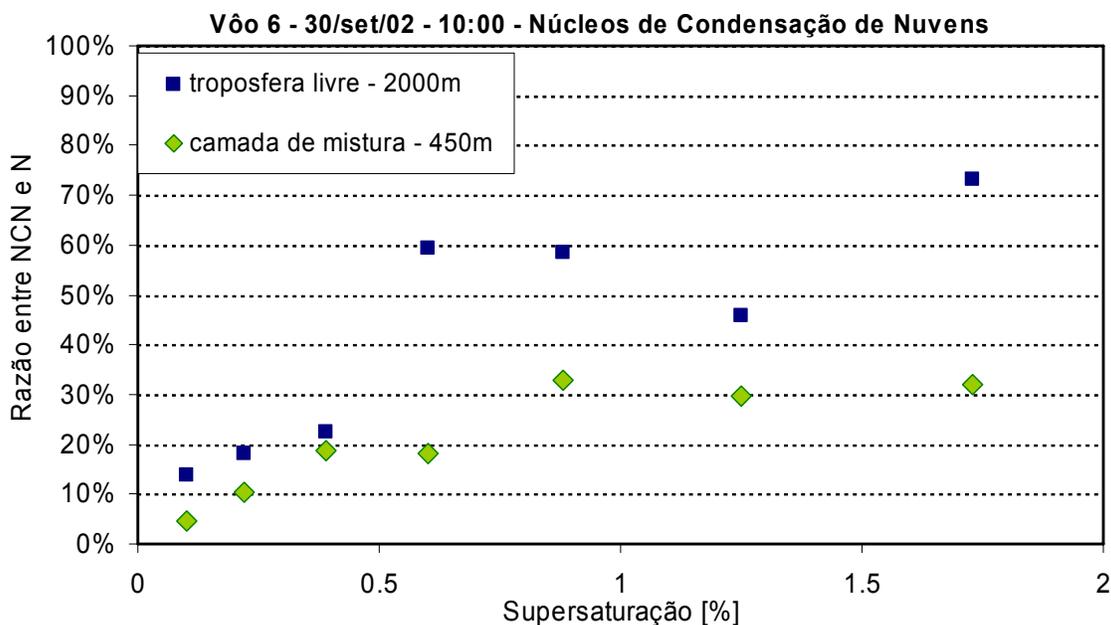


Figura 5.2.7: Medidas de eficiência de ativação de núcleos de condensação de nuvens (*NCN*) observadas na camada de mistura e na troposfera livre sobre a Fazenda Nossa Senhora durante o vôo 6. O eixo y indica a razão entre a concentração de *NCN* e a concentração total de partículas (*N*); o eixo x corresponde à saturação de vapor de água acima da umidade relativa de 100%.

De maneira geral, pode-se dizer que o processo de envelhecimento de partículas de queimada desempenha um papel fundamental na definição das propriedades físicas de uma população de aerossóis. O aumento da eficiência de espalhamento e de ativação de *NCN* decorrente do processamento por coagulação e/ou condensação influencia o balanço radiativo e os mecanismos de formação de nuvens, afetando o clima através dos efeitos direto e indireto dos aerossóis.

5.3 – Variabilidade de propriedades físicas de aerossóis na Amazônia

Nesta seção será analisada a variabilidade espacial das seguintes propriedades físicas de aerossóis: coeficiente de espalhamento a 550 nm (σ); concentração numérica de partículas com diâmetro entre 10 e 1000 nm ($N_{10-1000}$); distribuição de tamanho de

partículas com diâmetro entre 10 e 350 nm (N_{10-350} e D_{pg}); e, quando disponível, concentração de núcleos de condensação de nuvens (NCN). Para isso, serão utilizadas observações coletadas em solo durante o experimento LBA/ZF2-2004 (Reserva Biológica do Cuieiras – ZF2); observações coletadas durante um perfil vertical realizado sobre a torre da ZF2 durante o Experimento CAPOS-2004; e observações coletadas durante a componente aérea do experimento LBA/SMOCC-2002 (sobre regiões de pastagem e de floresta em Rondônia, Amazonas e Mato Grosso) (**Figura 5.3.1**). A **Tabela 5.3.1** mostra a relação das localidades analisadas e respectivas condições de amostragem.

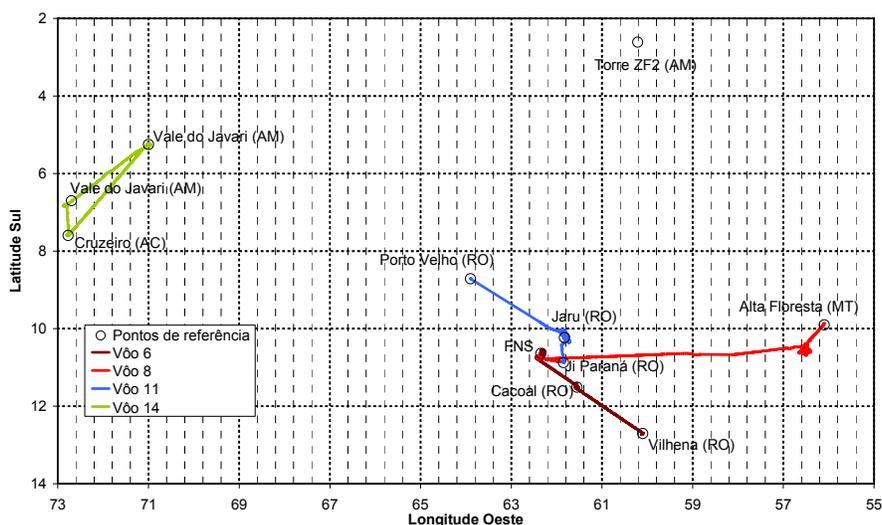


Figura 5.3.1: Localização dos sítios de amostragem analisados na Amazônia.

Local	Período	Superfície	Condições de amostragem
Reserva do Cuieiras - Torre ZF2 (AM)	27-ago-04 a 01-out-04	Floresta pouco impactada	Torre, nível Topo (40m); Perfil vertical com níveis de altitude constante a 300, 500, 1000, 1200 e 2000m.
Reserva Biológica do Jarú (RO)	04-out-02, das 10:27 às 11:08 hora local.	Floresta impactada	Voo 11, perfil vertical com níveis de altitude constante a 400m, 1380m e 3020m.
Área Indígena do Vale do Javari (AM)	05-out-02, das 16:00 às 16:20 hora local.	Floresta pouco impactada	Voo 14, perfil vertical ascendente desde 470 até 4000m.
SO de Alta Floresta (MT)	01-out-02, das 12:20 às 12:40 hora local.	Pastagem impactada (queimada recente)	Voo 8, perfil vertical ascendente e descendente desde 640 até 3020m.
Cacoal (RO)	30-set-02, das 11:05 às 11:30 hora local.	Pastagem impactada	Voo 6, perfil vertical descendente desde 500 até 4200m.

Tabela 5.3.1: Relação das localidades analisadas na Amazônia e condições de amostragem de propriedades físicas de aerossóis.

Local	Condição de amostragem	σ [1/Mm]	N_{10-350} [cm ⁻³]	D_{pg} [nm]	$d\sigma/dN$ [Mm ⁻¹ cm ³]	R^2
Reserva do Cuieiras – Torre ZF2	Camada limite – Período limpo	29	1180	106	0,013	0,45
	Camada limite - Transporte de fumaça em larga escala	115	2460	113	0,069	0,93
Vale do Javari	Camada limite	26	1460	142	0,007	0,22
	Troposfera livre	17	1400	98	0,120	0,55
ReBio Jarú	Camada limite	51	4700	126	-	-
	Troposfera livre	50	3380	146	0,052	0,50
Alta Floresta	Camada limite	120	31100	109	0,017	0,62
	Troposfera livre	13	3680	107	0,016	0,72
Cacoal	Camada limite	67	2030	74	0,006	0,65
	Troposfera livre	17	560	111	0,037	0,75

Tabela 5.3.2: Valores médios de propriedades físicas de aerossóis amostradas em cinco sítios na Amazônia: coeficiente de espalhamento a 550 nm (σ); concentração numérica de partículas com diâmetro entre 10 e 350 nm (N_{10-350}) a partir da integração de distribuições de tamanho; diâmetro geométrico médio da distribuição de tamanho (D_{pg}); eficiência de espalhamento por número de partículas ($d\sigma/dN$); índice de qualidade do ajuste linear entre $N_{10-1000}$ e σ (R^2), significativo em $p=0,01$.

Foram calculados valores médios de propriedades de aerossóis em todas as localidades, separando, no caso de medidas aéreas, observações realizadas no interior da camada limite e na troposfera livre. A concentração numérica de partículas variou desde valores de fundo (500 – 1500 cm⁻³) até valores característicos de poluição intensa (~35000 cm⁻³), como mostra a **Tabela 5.3.2**. Os valores médios dos coeficientes de espalhamento variaram entre 13 e 120 Mm⁻¹. Nos sítios impactados por queimadas, observou-se um forte gradiente no número de partículas e no coeficiente de espalhamento na camada limite em relação à troposfera livre. Na região de Alta Floresta, onde foram amostrados aerossóis recém-emitidos por queimadas locais, a média da concentração de partículas observada na camada limite foi 9 vezes maior do que a observada na troposfera livre. Por outro lado, o perfil realizado sobre o Vale do Javari (região de floresta pouco impactada por queimadas) mostra que houve pouca diferença entre as concentrações e os coeficientes de espalhamento medidos na camada limite e na troposfera livre. Num ambiente natural livre de emissões antropogênicas, é de se esperar que as emissões naturais de partículas pela biosfera ocorram de maneira equilibrada e gradual, sem a presença de fortes gradientes de concentração. Assim, em regiões preservadas, as emissões naturais de partículas biogênicas não provocam alterações profundas na composição da atmosfera em um curto período de tempo, ao contrário do que ocorre em

regiões impactadas por emissões de queimadas. As observações experimentais coletadas nas cinco localidades estudadas serão apresentadas detalhadamente a seguir.

Em ordem de importância, as características da população de aerossóis que influenciam diretamente a medida do coeficiente de espalhamento são: concentração, tamanho, composição química e estado de mistura (interno ou externo) das partículas (Liou, 2002). A concentração de partículas é positivamente correlacionada com o coeficiente de espalhamento, isto é, quanto mais partículas, maior a quantidade de luz espalhada. O espalhamento de radiação por aerossóis é mais eficiente quando o tamanho da partícula e o comprimento de onda incidente são da mesma ordem. As propriedades de espalhamento das partículas também dependem da sua composição química, isto é, da concentração de materiais não absorventes de luz, e do seu estado de mistura. Os aerossóis da queima de biomassa possuem altas concentrações de *black carbon*, material absorvedor de luz. Apesar disso, o espalhamento da radiação solar é predominante nestas partículas, como mostrou o trabalho de Procópio (2004).

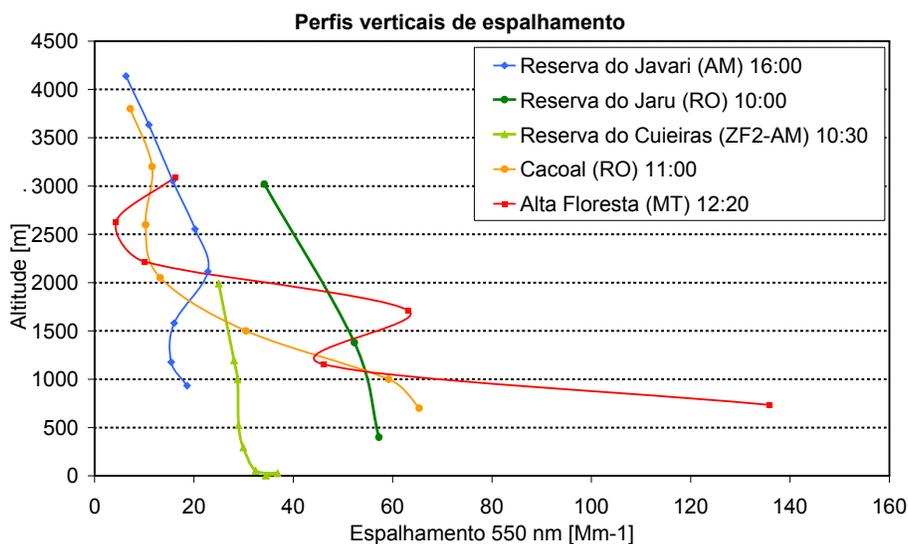


Figura 5.3.2: Perfis verticais de coeficiente de espalhamento óptico observados em diversas localidades na Amazônia.

A **Figura 5.3.2** mostra os perfis verticais de espalhamento medidos nas cinco localidades estudadas. Os maiores coeficientes de espalhamento foram observados durante o vôo realizado sobre um sítio de pastagem próximo a Alta Floresta, onde foram coletados aerossóis de queimada recém emitidos. Neste local, a concentração média de partículas atingiu 31.100 cm^{-3} na camada de mistura, caindo exponencialmente na

troposfera livre para o valor médio de 3.680 cm^{-3} . Conforme o esperado, o coeficiente de espalhamento médio também diminuiu drasticamente na troposfera livre, de 120 para 13 Mm^{-1} . A **Figura 5.3.3** mostra os ajustes lineares calculados para os conjuntos de medidas de N e σ sobre a região de Alta Floresta, assim como a eficiência de espalhamento $d\sigma/dN$. Apesar de que os coeficientes de espalhamento medidos na camada limite superaram em até 9 vezes os observados na troposfera livre, observou-se que a eficiência de espalhamento permaneceu constante nas duas camadas: $0,016 \text{ cm}^3 \text{ Mm}^{-1}$ na troposfera livre e $0,017 \text{ cm}^3 \text{ Mm}^{-1}$ na camada de mistura. Medidas de distribuição de tamanho (**Figura 5.3.4**) mostraram que também não houve variação no diâmetro geométrico médio das partículas (D_{pg}). Entretanto, houve uma forte diminuição na concentração de partículas na troposfera livre, sem que a forma da distribuição fosse significativamente alterada. A constância dessas duas importantes propriedades físicas de uma população de aerossóis (eficiência de espalhamento e diâmetro geométrico médio) entre as duas camadas atmosféricas pode ser explicada pelo fato de que as partículas amostradas durante o vôo sobre Alta Floresta haviam sido recém emitidas por queimadas. Sendo assim, não houve tempo hábil para o processamento dessas partículas durante o transporte da camada limite para a troposfera livre, ficando, assim, inalteradas algumas de suas propriedades físicas.

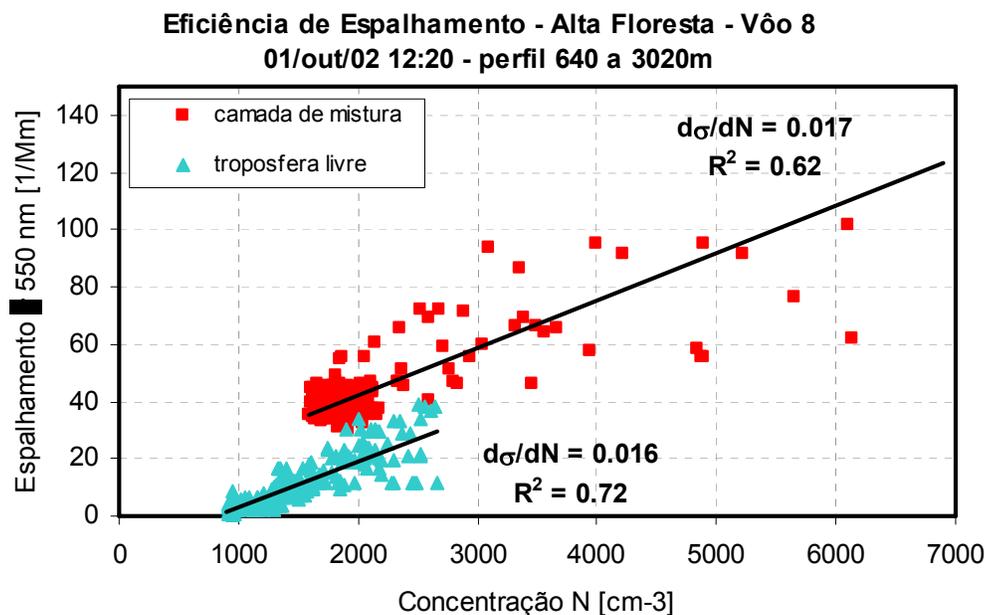


Figura 5.3.3: Correlação entre as séries temporais de espalhamento a 550 nm (σ) e concentração de partículas (N) registradas na camada limite e na troposfera livre sobre a região de Alta Floresta. Os valores de R^2 são significativos em $p = 0,01$.

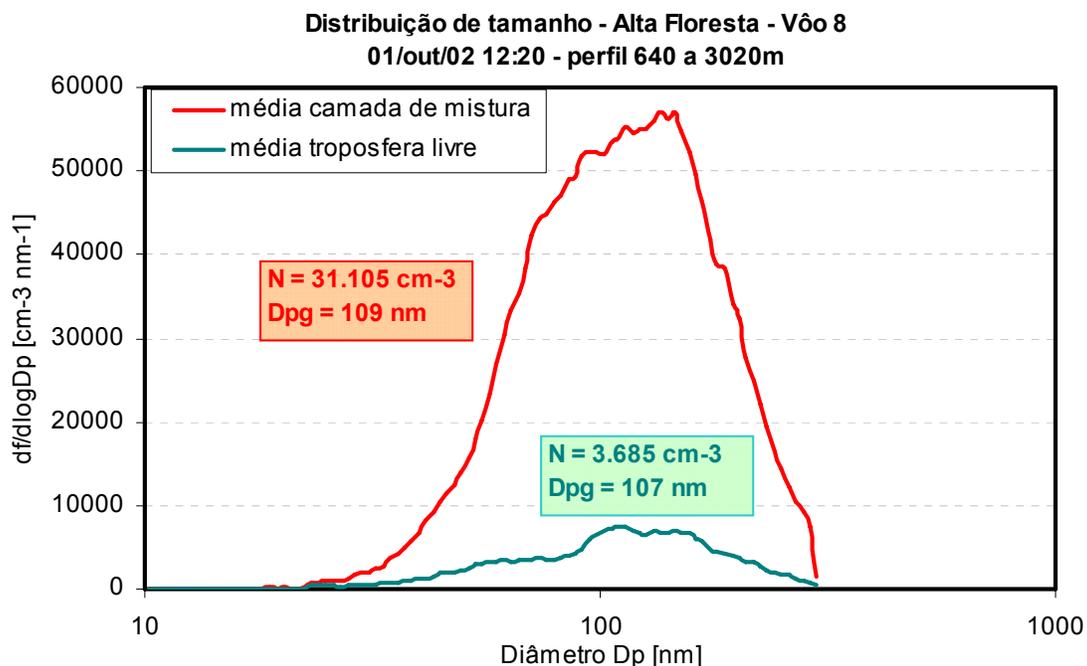


Figura 5.3.4: Média das distribuições de tamanho observadas em área de pastagem próxima a Alta Floresta (MT), no interior da camada limite e na troposfera livre.

A região de Cacoal (RO) é dominada por pastagens, sendo influenciada por emissões de queimadas locais e regionais. Durante o perfil vertical realizado sobre a região não houve ocorrência de queimadas locais. Dessa maneira, pode-se dizer que os aerossóis amostrados nesse vôo são em parte constituídos por partículas de fumaça “envelhecidas”. Em Cacoal também foi observado um gradiente vertical de concentração e de espalhamento entre a camada de mistura e a troposfera livre (**Figura 5.3.2 e Tabela 5.3.2**), porém de menor intensidade, se comparado ao gradiente observado em Alta Floresta. Este fato pode ser explicado pela ausência de fontes emissoras de partículas de queimadas no horário em que foi realizado o vôo. A **Figura 5.3.5** mostra as eficiências de espalhamento ($d\sigma/dN$) calculadas para as observações realizadas sobre Cacoal. Nota-se que houve um aumento de fator 6 na eficiência de espalhamento das partículas da troposfera livre em comparação com as partículas da camada de mistura. A eficiência $d\sigma/dN$ é função do tamanho e da concentração de materiais não-absorventes da partícula. Sendo assim, o aumento da eficiência de espalhamento na troposfera livre pode ter sido causado pelo processamento dos aerossóis durante o transporte vertical desde a superfície.

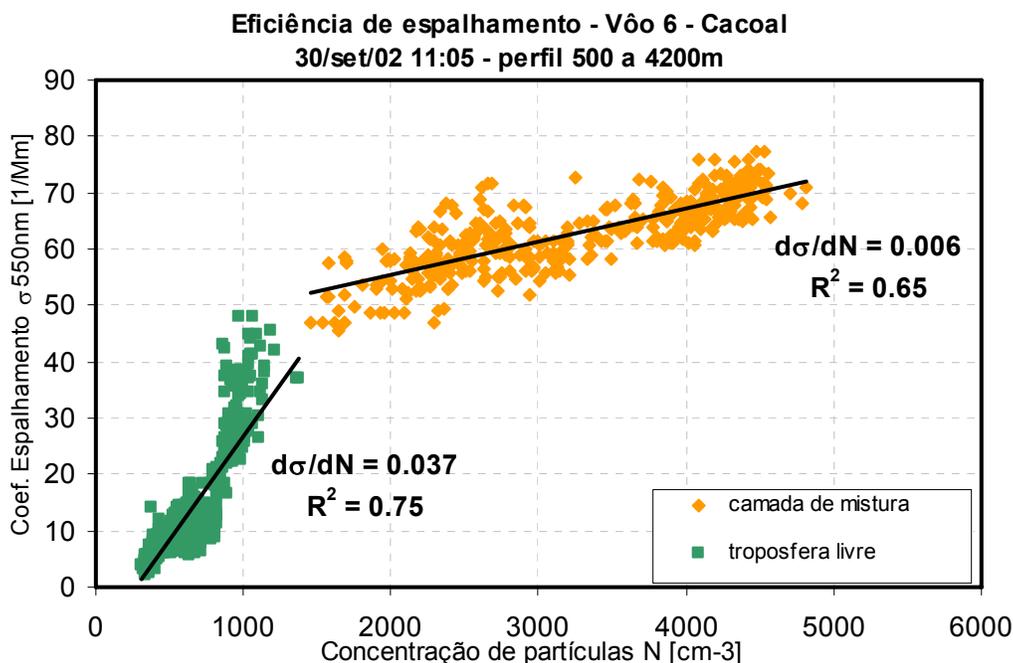


Figura 5.3.5: Correlação entre as séries temporais de espalhamento (σ) e concentração de partículas (N) registradas na camada de mistura e na troposfera livre sobre Cacoal (RO). Os valores de R^2 são significativos em $p = 0,01$.

Analisando as medidas de distribuição de tamanho de partículas amostradas sobre a região de Cacoal (**Figura 5.3.6**), nota-se a concentração de partículas diminuiu de um fator 4 da camada de mistura para a troposfera livre. Além disso, houve alteração na forma da distribuição de tamanho, sendo que o diâmetro geométrico médio (D_{pg}) deslocou-se de 74 nm para 111 nm na troposfera livre, representando um aumento de 33%. O crescimento no diâmetro das partículas pode ter sido causado por absorção de vapor de água ou por coagulação, processos comumente observados no interior de nuvens. O aumento do tamanho das partículas refletiu-se no aumento da eficiência de espalhamento observado na figura anterior, isto é, tornou-as mais opticamente ativas. Além disso, medidas de concentração de NCN mostraram que o aumento no tamanho das partículas também favoreceu a ativação de gotículas de nuvens. A eficiência de ativação de NCN é determinada principalmente pelo tamanho da partícula (*Dusek et al., 2006*). Como mostra a **Figura 5.3.7**, no nível de supersaturação de 0,6%, 25% das partículas da troposfera livre foram ativadas, enquanto que na camada de mistura essa razão caiu para 3%. Dessa maneira, pode-se dizer que o processo de envelhecimento de aerossóis de queimadas, possivelmente ocorrido no interior de nuvens, provocou um aumento no

tamanho das partículas, influenciando eficiências de espalhamento de radiação de ativação de gotículas de nuvens.

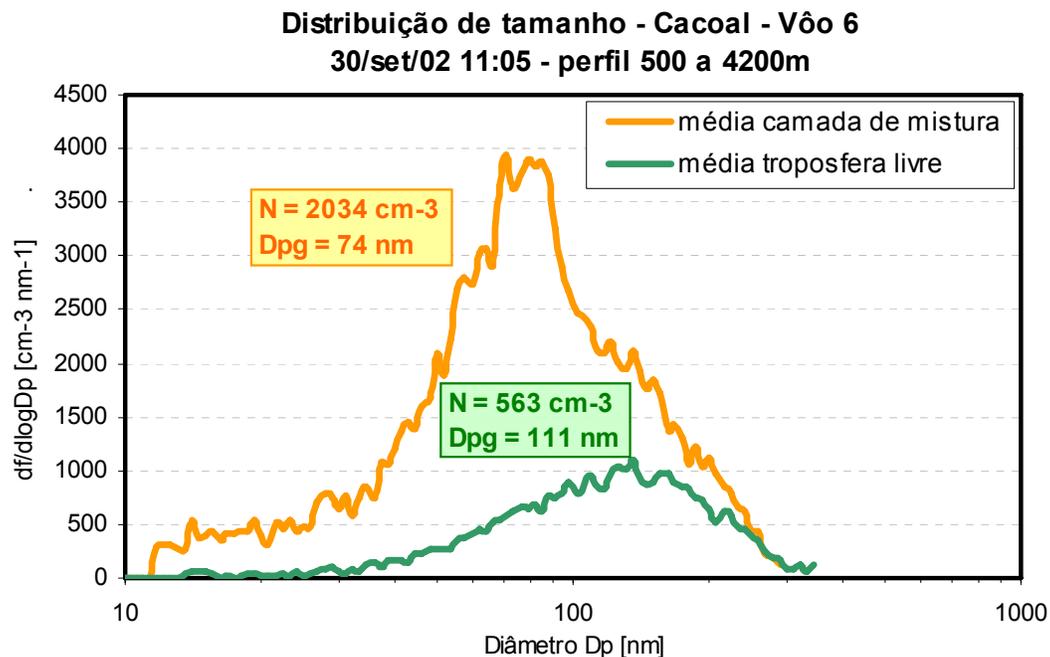


Figura 5.3.6: Média das distribuições de tamanho observadas em área de pastagem em Cacoal (RO) no interior da camada limite e na troposfera livre.

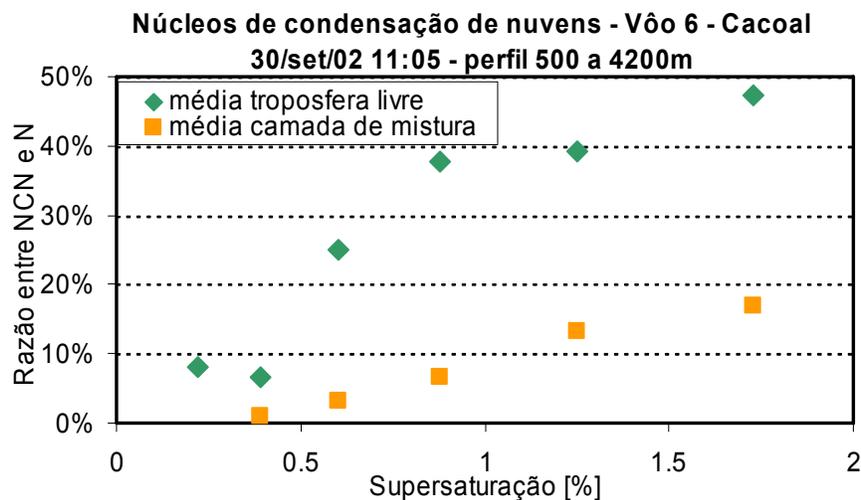


Figura 5.3.7: Medidas de eficiência de ativação de núcleos de condensação de nuvens (NCN) em função da supersaturação na camada de mistura e na troposfera livre sobre Cacoal (RO).

Os perfis verticais realizados sobre sítios de floresta apresentaram valores de espalhamento mais baixos em comparação aos sítios de pastagem. Entretanto, na **Figura 5.3.2** pode-se observar que o sítio de Jaru apresentou um comportamento diferente em relação aos outros sítios florestais. Apesar de ser um sítio de floresta, a ReBio Jaru situa-

se numa região dominada em seu entorno por pastagens, sofrendo forte influência de queimadas regionais durante a estação seca. Por esse motivo, a concentração média observada na camada de mistura atingiu valores relativamente altos, cerca de 4700 cm^{-3} . O coeficiente de espalhamento assumiu valores medianos (51 Mm^{-1}), se comparados aos valores observados durante um evento de queimada próximo a Alta Floresta (120 Mm^{-1}). Por um lado, o sítio de Jaru assemelha-se aos sítios de pastagem no que diz respeito à concentração e ao espalhamento de partículas. Por outro lado, o perfil vertical de espalhamento medido sobre Jaru (**Figura 5.3.2**) mostra que o gradiente entre a camada de mistura e a troposfera livre não é tão intenso quanto o gradiente observado nos sítios de pastagem. Sendo assim, o sítio de Jaru pode ser considerado uma espécie de transição entre os sítios de pastagem e os sítios de floresta preservada.

Medidas de distribuição de tamanho sobre Jaru mostraram que os aerossóis da troposfera livre são, em média, 28% menos abundantes e 14% maiores em diâmetro do que os observados na camada limite (**Figura 5.3.8**). Entretanto, o aumento do diâmetro geométrico médio, de 126 nm na camada de mistura para 146 nm na troposfera livre, não se refletiu nas medidas de concentração de *NCN*. A **Figura 5.3.9** mostra que não houve alteração significativa na eficiência de ativação de *NCN* observada na camada de mistura e na troposfera livre. Como já foi discutido anteriormente, o processo de ativação de gotículas de nuvens depende principalmente do diâmetro da partícula seca, mas depende também da sua composição química. Como não houve aumento na eficiência de ativação de *NCN* apesar do aumento do diâmetro das partículas, é provável que os aerossóis amostrados na troposfera livre sobre Jaru apresentem uma composição química diferente daqueles amostrados na camada de mistura. No atual estado-da-arte, ainda não existem técnicas de medida que permitam determinar a composição química de aerossóis com a alta resolução temporal requerida por experimentos a bordo de aeronaves. Essa hipótese sugere que os aerossóis amostrados na troposfera livre sobre Jaru não resultaram do transporte vertical desde a superfície. Essa hipótese pode ser reforçada pelo fato de que perfil vertical sobre Jaru foi realizado no período na manhã (10:30 hora local), quando a atividade turbulenta da atmosfera ainda não estava totalmente estabelecida, diminuindo possivelmente o transporte de massas de ar entre a camada de mistura e a troposfera livre.

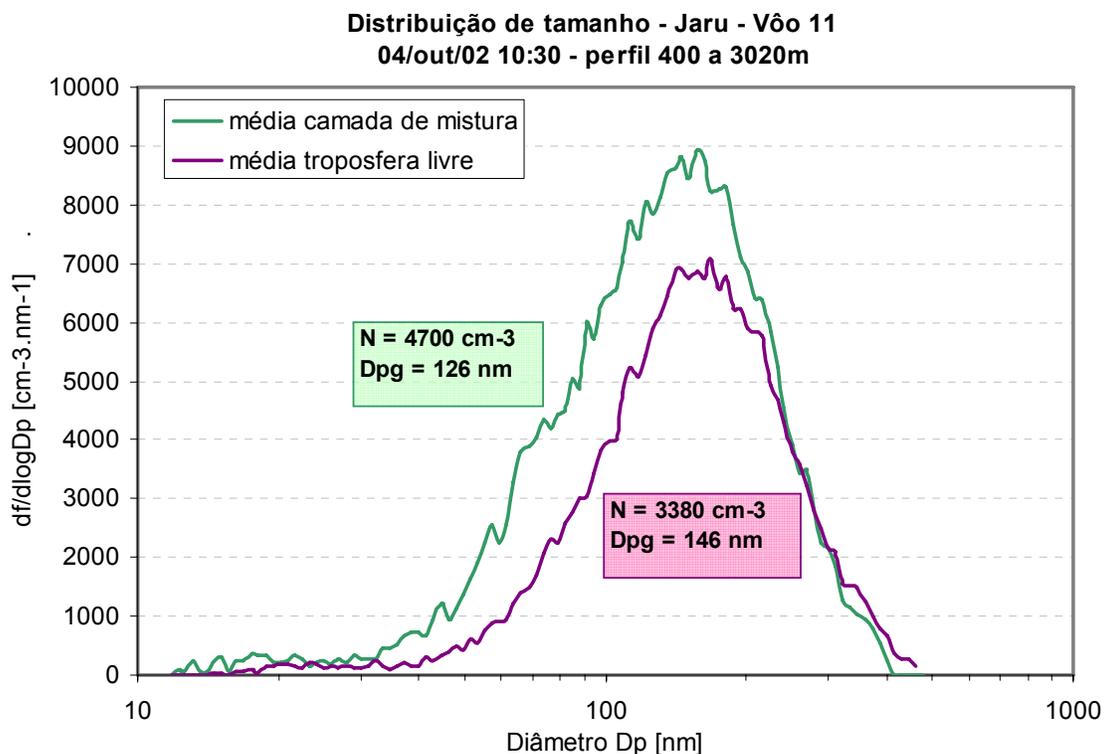


Figura 5.3.8: Média das distribuições de tamanho observadas sobre a Reserva Biológica do Jarú (RO) no interior da camada limite e na troposfera livre.

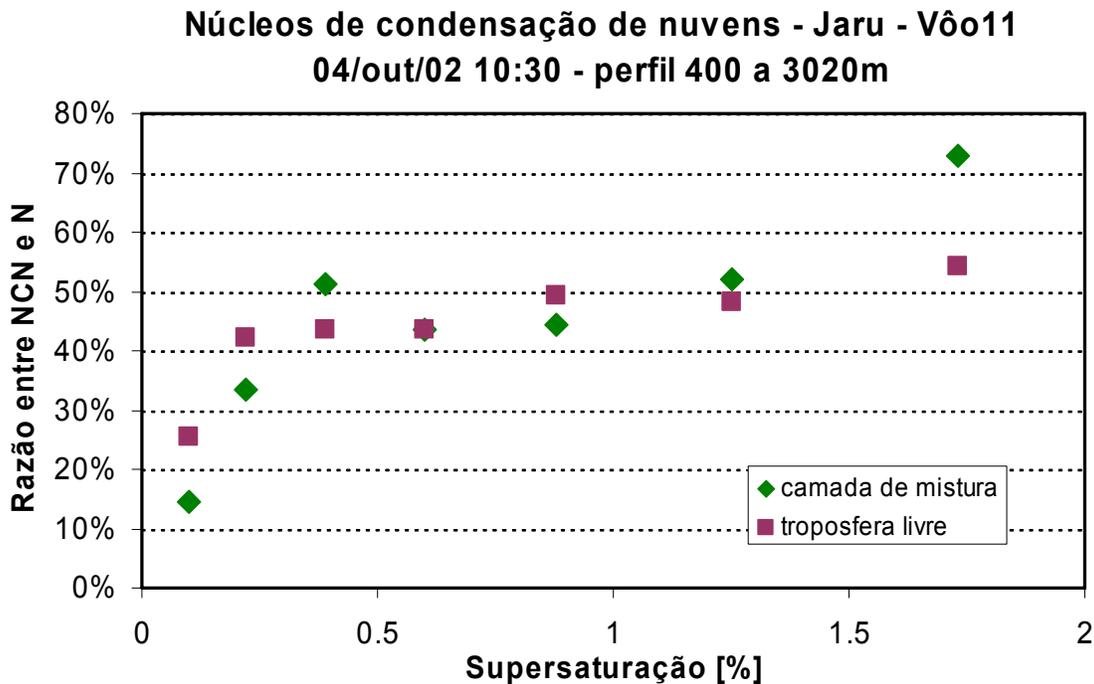


Figura 5.3.9: Medidas de eficiência de ativação de NCN em função da supersaturação observadas na camada de mistura e na troposfera livre sobre a Reserva Biológica do Jarú (RO).

Nos dois outros sítios de floresta, Vale do Javari e Reserva do Cuieiras (ZF2), foram observados valores médios compatíveis de concentração e de espalhamento de partículas, como mostrou a **Tabela 5.3.2**. A concentração média na camada de mistura sobre Javari foi de 1460 cm^{-3} , enquanto que na torre da ZF2 a concentração média no período entre 27/08/2004 e 01/10/2004 foi de 1180 cm^{-3} . Como ambos são sítios de floresta primária com pouca influência de queimadas regionais, pode-se dizer que estes são valores de fundo de concentração de partículas. A **Figura 5.3.10** mostra as médias das distribuições de tamanho observadas sobre o Vale do Javari. Nota-se que não houve variação significativa da concentração de partículas com diâmetro entre 10 e 350 nm (N_{10-350}) entre a camada de mistura e a troposfera livre, ao contrário do que foi observado sobre sítios com influências de queimadas. Isto ocorre porque, no caso do voo sobre o Vale do Javari, não há fontes na superfície intensas o suficiente para que fossem observados fortes gradientes verticais de concentração de partículas. O diâmetro geométrico médio (D_{pg}) das distribuições de tamanho medidas na troposfera livre é cerca de 30% menor do que o observado na camada de mistura, ao contrário do que foi observado nos demais sítios estudados. Esta é uma evidência de que os aerossóis amostrados nas duas camadas correspondem a populações de aerossóis diferentes, com distintas propriedades físicas. Em outras palavras, pode-se dizer que durante o voo sobre Javari houve pouca mistura entre as massas de ar da camada limite e da troposfera livre. Devido a problemas técnicos com o instrumento, não houve medida de concentração de *NCN* durante o voo sobre Javari, de modo que não pode ser avaliada a influência da variação do tamanho das partículas sobre a eficiência de ativação de gotículas de nuvens.

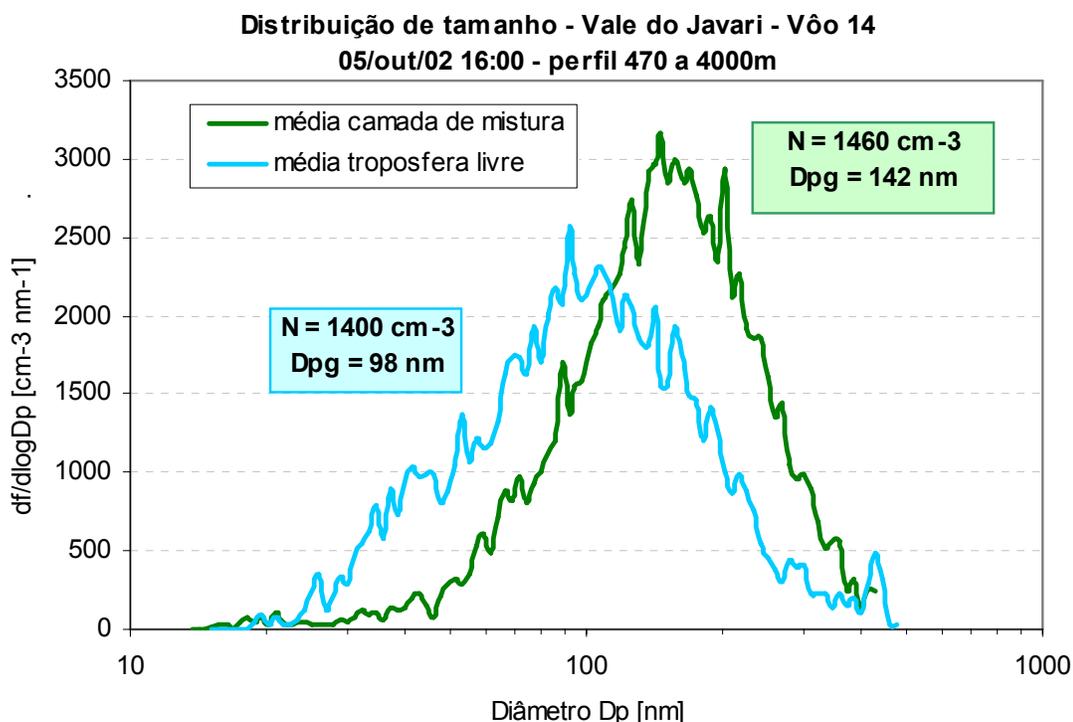


Figura 5.3.10: Média das distribuições de tamanho observadas sobre a área indígena do Vale do Javari, no interior da camada limite e na troposfera livre.

Apesar de ser um sítio de floresta pouco impactado por emissões antropogênicas, entre os dias 12 e 15 de setembro de 2004 a Reserva do Cuieiras sofreu forte influência de aerossóis de queimada transportados em larga escala. Conforme discutido na seção 5.1, os focos de queimada detectados nesse período localizam-se a leste da torre da ZF2, principalmente nos Estados do Pará, Mato Grosso e Tocantins (**Figura 5.1.3**). A média da concentração de partículas na superfície subiu de 1180 cm^{-3} no período limpo para 2460 cm^{-3} , correspondendo a um aumento de fator 2. O coeficiente de espalhamento subiu de 29 para 115 Mm^{-1} (**Tabela 5.3.2**). Os valores de concentração observados na torre da ZF2 durante o período em que ocorreu transporte de fumaça em larga escala foram comparáveis aos observados na camada de mistura sobre Cacoal. A **Figura 5.3.11** mostra as médias das distribuições de tamanho observadas durante o período limpo e durante o período de transporte de fumaça em larga escala na torre da ZF2. Nota-se que a distribuição de tamanho da população de aerossóis influenciada por emissões de queimadas é bimodal, isto é, apresenta as modas de Aitken e de acumulação separadas. Entretanto, isto não causou uma alteração significativa no diâmetro geométrico médio das distribuições.

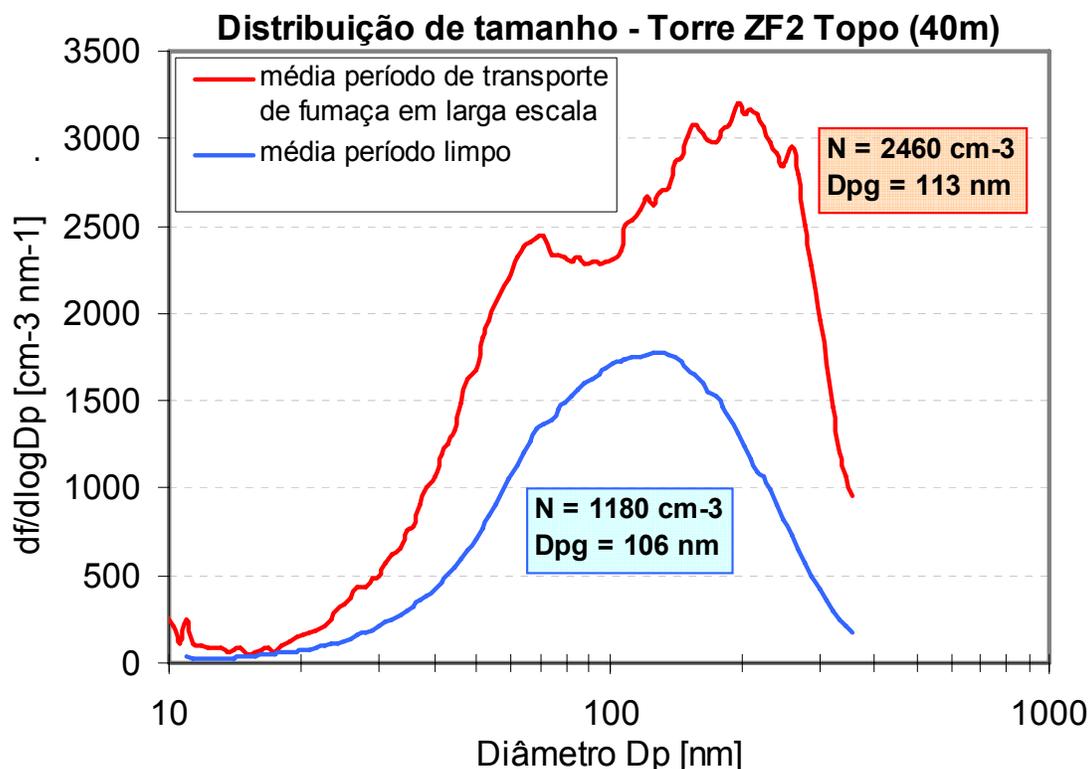


Figura 5.3.11: Média das distribuições de tamanho observadas na Torre da ZF2, nível Topo (40m). O período limpo compreende as observações realizadas entre 18 de setembro e 02 de outubro de 2004. O período de transporte de fumaça em larga escala ocorreu entre os dias 12 e 15 de setembro de 2004.

Apesar de não haver alterações significativas no tamanho das partículas, foi observado um aumento de fator 5 na eficiência de espalhamento durante o período de transporte de fumaça em larga escala na torre da ZF2 (**Figura 5.3.12**). Os aerossóis amostrados durante esse período correspondem a partículas de fumaça processadas (ou “envelhecidas”), já que estas levaram dias para atingir os sensores de medida da torre. Ao longo deste transporte, as partículas de fumaça emitidas a centenas de quilômetros de distância foram possivelmente processadas por condensação e coagulação, de modo que a composição química e o estado de mistura iniciais foram alterados. Essas alterações nas propriedades físicas dos aerossóis de fumaça podem ter sido responsáveis pelo favorecimento do espalhamento de radiação observado.

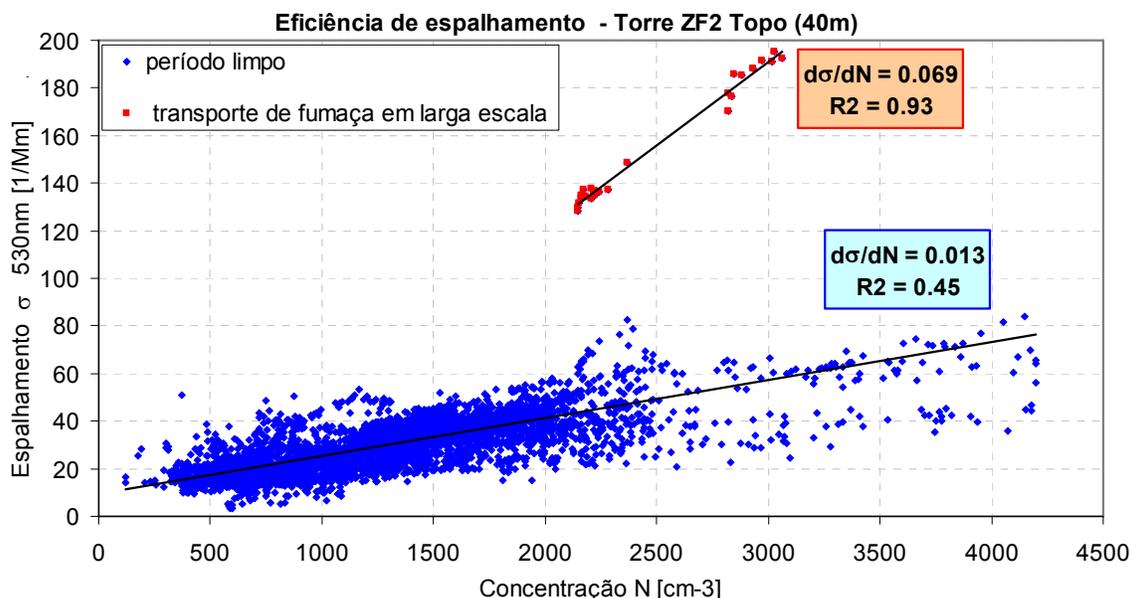


Figura 5.3.12: Eficiência de espalhamento por número de partícula ($d\sigma/dN$) observada na Torre da ZF2, nível Topo (40m). O período limpo corresponde aos dias compreendidos entre 18 de setembro e 01 de outubro de 2004, quando não houve influência de emissões de queimadas regionais. O período de transporte de fumaça em larga escala ocorreu entre 12 e 15 de setembro de 2004. Os valores calculados para R^2 são significativos em $p = 0,01$.

Os resultados apresentados neste trabalho mostraram que as partículas de aerossol sofrem importantes transformações nas suas características físicas desde a sua emissão na superfície, por fontes naturais ou antropogênicas, até atingirem a troposfera livre. Os principais processos de transformação que ocorrem na atmosfera e no interior de nuvens são: a condensação (ou crescimento higroscópico) e a coagulação. Os resultados apresentados mostraram que esses processos atmosféricos podem alterar o diâmetro geométrico médio, a eficiência de espalhamento e a eficiência de ativação de gotículas de nuvens. Por sua vez, essas alterações podem influenciar as propriedades radiativas da atmosfera.

Este trabalho mostrou que as partículas de queimada “envelhecidas” apresentam uma eficiência de espalhamento relativamente alta, quando comparadas às partículas recém-emitidas. Em alguns casos, estas partículas de fumaça processadas foram mais eficientes no espalhamento de luz do que as partículas finas naturais da floresta. Os resultados mostraram que o processamento das partículas de fumaça também favorece a ativação de núcleos de condensação de nuvens, que depende fortemente do tamanho das partículas. Quanto às fontes naturais de partículas, ainda não foi possível compreender os

mecanismos físicos químicos e biológicos que governam a emissão e deposição de partículas. Foram medidos fluxos intensos tanto de emissão quanto de deposição de partículas, sendo que a troca líquida de partículas entre a floresta e a atmosfera em condições ótimas de estabilidade atmosférica foi próxima de zero. Os eventos de emissão noturna de partículas foram associados a outras observações de propriedades físicas de partículas que poderiam caracterizar emissão biogênica pela floresta. Entretanto, mais estudos experimentais são necessários para identificar os principais processos envolvidos.

6 - CONCLUSÕES

Neste trabalho foram estudados o transporte turbulento e a distribuição vertical de partículas de aerossóis desde a superfície até a baixa troposfera, tanto em regiões de floresta preservada quanto em regiões sujeitas a emissão de queimadas na Amazônia. Pela primeira vez numa região de floresta tropical, foram realizadas medidas de fluxo de partículas paralelamente a medidas de fluxo de compostos orgânicos voláteis (COV). As medidas diretas de fluxo entre o dossel da floresta e a camada limite foram realizadas através do método da covariância dos vórtices turbulentos (*eddy covariance*), sendo desenvolvido um modelo numérico específico para o cálculo de fluxo de partículas finas na Amazônia, contendo as adaptações e correções necessárias. Medidas de propriedades físicas de partículas a bordo de uma aeronave permitiram analisar a distribuição vertical dos aerossóis na baixa troposfera sobre regiões de floresta e de pastagem.

Os fluxos de partículas observados apresentaram grande variabilidade, com valores desde -6,5 (deposição) até +6,3 (emissão) 10^6 partículas $m^{-2} s^{-1}$. Apesar de não apresentarem um ciclo diurno bem definido, predominaram os fluxos positivos durante o dia e os negativos durante a noite. Fatores micrometeorológicos e biológicos foram associados aos padrões de variação de fluxo de partículas observados, mas os mecanismos que controlam esta variação permanecem desconhecidos. O fluxo médio, considerando apenas as observações realizadas em condições ótimas de estabilidade atmosférica, foi próximo de zero, indicando a ausência de fluxo líquido de partículas finas entre a floresta e a atmosfera.

Os mecanismos biofísicos que governam a emissão e a deposição de partículas pelo dossel da floresta ainda não são compreendidos. Entretanto, foram observados alguns eventos que devem ser estudados com maior detalhe em experimentos futuros. Um desses eventos consiste no forte gradiente de fósforo e potássio na fração grossa do aerossol observado durante a noite, com concentrações decrescentes desde o solo até o topo do dossel. O ciclo do fósforo influencia diversos processos do ecossistema, tais como produtividade primária, fertilidade do solo, decomposição e trocas de carbono entre a floresta e a atmosfera (*Mahowald et al., 2005*). Foram observados também eventos de súbito aumento de concentração de partículas com diâmetro entre 60 e 150 nm durante a

noite, associados a fluxos negativos de partículas e baixas concentrações de *black carbon*. Esses eventos podem estar relacionados a emissões noturnas de partículas biogênicas.

Os fluxos dos COV isopreno e monoterpenos apresentaram máximos diurnos de emissão em torno do meio-dia, respectivamente 7,4 e 0,82 mgC/m²/h, valores compatíveis com outras observações realizadas em regiões de floresta preservada na Amazônia. Sabe-se que estes compostos podem atuar como precursores gasosos no processo de formação de novas partículas (nucleação) (Claeys *et al.*, 2004, Griffin *et al.*, 2003). Entretanto, não foram observadas correlações lineares significativas entre as séries temporais de concentração de partículas e de precursores orgânicos na fase gasosa (COV). O processo de formação de aerossóis secundários a partir de COV depende de inúmeros parâmetros físicos, químicos, biológicos e climáticos, dificultando a observação de uma relação direta entre a concentração de partículas e de COV. Apesar das taxas de emissão de COV em florestas serem relativamente altas, até o momento não foi esclarecido o papel dos precursores orgânicos na produção de novas partículas, nem em regiões de floresta boreal (Buzorius *et al.*, 2001), nem na região de floresta tropical estudada neste trabalho. Outro processo de nucleação importante em regiões remotas seria a nucleação ternária de H₂O, NH₃ e H₂SO₄. Entretanto, as baixas concentrações de enxofre na atmosfera da Amazônia possivelmente restringem a ocorrência de nucleação ternária na região.

Medidas de distribuição de tamanho de aerossóis também não apontaram evidências claras de nucleação de novas partículas. A ausência de eventos de nucleação é consistente com as observações realizadas em outro sítio remoto próximo a Manaus durante os experimentos LBA/CLAIRE-1998 e 2001. Estes resultados sugerem que a formação de novas partículas a partir de precursores gasosos não é um processo comum na região de floresta tropical estudada, ao contrário do que ocorre em regiões de floresta boreal (Kulmala *et al.*, 2000). Esses dois tipos de floresta, tropical e boreal, apresentam características fisiológicas e climáticas totalmente distintas, sendo que em florestas boreais são observadas concentrações de monoterpenos e de enxofre cerca de dez vezes maiores do que as observadas na Amazônia. Estas diferenças podem explicar a menor ocorrência de eventos de nucleação na Amazônia. Sendo assim, permanecem desconhecidas as fontes de partículas que poderiam atuar como núcleos de condensação

de nuvens (*NCN*) na Amazônia, além das partículas primárias da moda grossa. Esperava-se que as novas partículas formadas por nucleação pudessem crescer e atuar como *NCN*, fato que não se confirmou.

Análises de perfis verticais na baixa troposfera mostraram que os aerossóis provenientes de emissões de queimadas acumularam-se no topo da camada limite. Essas partículas absorvem radiação solar, podendo causar a redução da quantidade de luz que atinge a superfície (*Martins et al., 1998*) e o aumento da radiação difusa causado pelo espalhamento de luz (*Procópio et al., 2004*), com possíveis implicações para os fluxos turbulentos de calor e de CO_2 (*Yamasoe et al. 2005*). Sobre regiões afetadas pela queima de biomassa, observou-se que a eficiência de espalhamento de luz na troposfera livre é até 10 vezes maior do que a eficiência observada no interior da camada de mistura. Também foi observado que o diâmetro geométrico médio das distribuições de tamanho de partículas é maior na troposfera livre. O aumento no tamanho das partículas pode ser explicado pelo processamento dos aerossóis de queimada durante o transporte da superfície para a troposfera livre. Os processos de coagulação e condensação podem causar um aumento no diâmetro das partículas, e são comumente observados no interior de nuvens. Sendo assim, pode-se dizer que o aumento no tamanho das partículas, decorrente do processamento dos aerossóis de queimada no interior de nuvens, tornou-as mais opticamente ativas, causando um aumento na eficiência de espalhamento na troposfera livre. Além disso, medidas de concentração de núcleos de condensação de nuvens (*NCN*) mostraram que o aumento no tamanho das partículas também favoreceu a ativação de gotículas de nuvens. Estes resultados indicam que o processo de envelhecimento de partículas de queimada influencia significativamente as propriedades físicas de uma população de aerossóis. O aumento da eficiência de espalhamento e da ativação de *NCN* decorrente deste processo pode influenciar o balanço radiativo e os mecanismos de formação de nuvens.

Os perfis verticais obtidos sobre regiões de floresta preservada não apontaram diferenças significativas entre as propriedades de partículas observadas na camada limite e na troposfera livre. Este resultado pode ser um indício de um processo de mistura eficiente, possivelmente envolvendo movimentos convectivos. Além disso, num ambiente livre de emissões antropogênicas, espera-se que as emissões naturais de

partículas pela floresta ocorram de maneira equilibrada e gradual. Isto explicaria a ausência de fortes gradientes verticais de concentração de partículas sobre regiões de floresta preservada.

Os objetivos propostos inicialmente foram atingidos de forma satisfatória. Foram caracterizados os dois tipos de partículas presentes na região amazônica: as partículas de queimada e as partículas naturais biogênicas. Também foram estudados os efeitos de alguns processos atmosféricos que influenciam significativamente propriedades físicas de aerossóis, tais como: concentração, tamanho, eficiência de espalhamento e eficiência de ativação de *NCN*. Pela primeira vez numa região de floresta tropical, foram quantificados os fluxos de partículas entre a biosfera e atmosfera, em paralelo com fluxos de COV. Entretanto, é importante salientar que alguns dos resultados obtidos não podem ser extrapolados para outras localidades da Amazônia, já que a floresta é bastante heterogênea no que se refere à distribuição de espécies vegetais. Sendo assim, os processos biofísicos que governam a emissão e deposição de partículas e de COV, assim como os processos de conversão gás-partícula podem variar significativamente de uma região para outra. São necessárias medidas de fluxo em diferentes regiões da Amazônia, assim como em outras florestas tropicais, para que se possa avaliar a consistência de alguns dos resultados obtidos neste trabalho. As técnicas de medida de fluxo de partículas devem ser aprimoradas para permitir a realização de medidas a longo prazo, essenciais para a observação de comportamentos sazonais. Além disso, fluxos com especificação química (utilizando espectrometria de massa) e por faixa de diâmetro (utilizando diferenciação por tamanho) podem ser realizados para uma melhor compreensão dos processos físico-químicos associados à emissão e à deposição de partículas naturais pela floresta.

7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Alheit, R.R., Flossmann, A.I., Pruppacher, H.R., A Theoretical Study of the Wet Removal of Atmospheric Pollutants. Part IV: The Uptake and Redistribution of Aerosol Particles through Nucleation and Impaction Scavenging by Growing Cloud Drops and Ice Particles, *Journal of Atmospheric Sciences*, **47**(7), 870-887, 1990.

Alves, D.S., O processo de desmatamento na Amazônia, *Revista Parcerias Estratégicas*, **12**, publicação do Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (CGEE), Ministério da Ciência e Tecnologia, 2001.

Andrade, M.F., Identificação de Fontes de Matéria particulada do aerossol atmosférico de São Paulo, *Dissertação de Doutorado pelo Instituto de Física da Universidade de São Paulo*, 1993.

Andreae, M. O., and P. J. Crutzen, Atmospheric aerosols: biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry, *Science*, **276**, 1052-1058, 1997.

Andreae, M.O., Artaxo, P., Fischer, H., Freitas, S.R., Gregoire, J.M., Hansel, A., Hoor, P., Kormann, R., Krejci, R., Lange, L., Lelieveld, J., Lindinger, W., Longo, K., Peters, W., de Reus, M., Scheeren, B., Dias, M.A.F.S., Strom, J., van Velthoven, P.F.J., Williams, J., Transport of biomass burning smoke to the upper troposphere by deep convection in the equatorial region, *Geophysical Research Letter*, **28**(6), 951-954, 2001.

Andreae, M.O., Artaxo, P., Brandao, C., Carswell, F.E., Ciccioli, P., da Costa, A.L., Culf, A.D., Esteves, J.L., Gash, J.H.C., Grace, J., Kabat, P., Lelieveld, J., Malhi, Y., Manzi, A.O., Meixner, F.X., Nobre, A.D., Nobre, C., Ruivo, M.D.L.P., Silva-Dias, M.A., Stefani, P., Valentini, R., von Jouanne, J., Waterloo, M.J.: Biogeochemical cycling of carbon, water, energy, trace gases, and aerosols in Amazonia: The LBA-EUSTACH experiments, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, **107**(D20), 8066, 2002.

Andreae, M. O., Rosenfeld, D., Artaxo, P., Costa, A. A., Frank, G. P., Longo, K. M., and Silva-Dias, M. A. F.: Smoking rain clouds over the Amazon, *Science*, **303**, 1337–1342, 2004.

Artaxo, P., Orsini C. PIXE and receptor models applied to remote aerosol source apportionment in Brazil, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **22**, 259-263, 1987.

Artaxo, P., F. Gerab, M. A. Yamasoe, J. V. Martins, Fine Mode Aerosol Composition in Three Long Term Atmospheric Monitoring Sampling Stations in the Amazon Basin. *Journal of Geophysical Research*, **99**(D11), 22857-22868, 1994.

Artaxo, P., E. T. Fernandes, J. V. Martins, M. A. Yamasoe, P. V. Hobbs, W. Maenhaut, K. M. Longo, A. Castanho. Large Scale Aerosol Source Apportionment in Amazonia. *Journal of Geophysical Research*, **103**(D24), 31837-31848, 1998.

Artaxo, P., Andreae, M.O., Guenther, A., Rosenfeld, D., LBA Atmospheric Chemistry: Unveiling the lively atmosphere-biosphere interactions in the Amazon, *IGBP Global Change Newsletter*, LBA Special Issue, **45**, 12-15, 2001.

Artaxo, P., Martins, J.V., Yamasoe, M.A., Procópio, A.S., Pauliquevis, T.M., Andreae, M.O., Guyon, P., Gatti, L.V. e Leal, A.M.C.: Physical and chemical properties of aerosols in the wet and dry seasons in Rondônia, Amazonia, *Journal of Geophysical Research*, **107**(D20), 8081, doi:10.1029/2001JD000666, 2002.

Artaxo, P., Aerosol sampling and analysis, in: *Environmental Monitoring Handbook*, Edited by Alex Guenther, McGraw-Hill, New York, USA, ISBN: 0-07-135176-0, 2002.

Artaxo, A., Gatti, L.V., Cordova, A.M.L., Longo, K.M., Freitas, S.R., Lara, L.L., Pauliquevis, T.M., Procopio, A.S., Rizzo, L.V., Química atmosférica na Amazônia: A floresta e as emissões de queimadas controlando a composição da atmosfera amazônica, *Acta Amazônica*, Edição especial projeto LBA, **35**(2), 185-196, 2005.

Artaxo, P., Oliveira, P.H., Lara, L.L., Pauliquevis, T.M., Rizzo, L.V., Pires, C., Paixão, M.A., Longo, K.M., Freitas, S., Correia, A.L., Efeitos climáticos de partículas de aerossóis biogênicos e emitidos em queimadas na Amazônia, *Revista Brasileira de Meteorologia*, em impressão, 2006.

Atkinson, R., Atmospheric Chemistry of VOCs and NO_x, *Atmospheric Environment*, **34**, 2063-2101, 2000.

Becker, B.K., Síntese do Processo de Ocupação da Amazônia – Lições do passado e desafios do presente. Em: *Causas e Dinâmica do Desmatamento na Amazônia*, 5-28, Ministério do Meio Ambiente, Brasília, 2001.

Betts, A. K., L. V. Gatti, A. M. Cordova, M. A. F. Silva Dias, and J. D. Fuentes, Transport of ozone to the surface by convective downdrafts at night, *Journal of Geophysical Research*, **107**(D20), 8046, doi:10.1029/2000JD000158, 2002.

Blackman, R.B. e Tukey, J.W., *The measurement of power spectra*, Dover Publications Inc., New York, 1958.

Boy, M., T. Petäjä, M. Dal Maso, Ü. Rannik, J. Rinne, P. Aalto, A. Laaksonen, P. Vaattovaara, J. Joutsensaari, T. Hoffmann, J. Warnke, M. Apostolaki, E. G. Stephanou, M. Tsapakis, A. Kouvarakis, C. Pio, A. Carvalho, A. Römpf, G. Moortgat, C. Spirig, A. Guenther, J. Greenberg, P. Ciccioli, M. Kulmala, Overview of the field measurement campaign in Hyytiälä, August 2001 in the framework of the EU project OSOA, *Atmospheric Chemistry and Physics*, **4**, 657–678, 2004.

Brasseur, G.P., Prinn, R.G., Pszenny A.A.P. (Eds.), *Atmospheric Chemistry in a Changing World*, Springer Verlag, Heidelberg, Alemanha, 2003.

- Butkov, E., *Física Matemática*, Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1978.
- Buzorius, G., Rannik, U., Makela, J.M., Vesala, T., Kulmala, M., Vertical aerosol particle fluxes measured by eddy covariance technique using condensational particle counter, *Journal of Aerosol Science*, **29**(1), 157-171, 1998.
- Buzorius, G., Rannik, Ü, Nilsson, D., Kulmala, M., Vertical fluxes and micrometeorology during aerosol particle formation events, *Tellus*, **53B**, 934-405, 2001.
- Carvalho, L.R.F., Vasconcellos, P.C., Mantovani, W.Q., Poola, C.S., Pisania, S.O., Measurements of biogenic hydrocarbons and carbonyl compounds emitted by trees from temperate warm Atlantic rainforest, Brazil, *J. Environ. Monit.*, **7**, 1-8, 2005.
- Castanho, A.D.A., A determinação quantitativa de fontes de material particulado na atmosfera da cidade de São Paulo, *Dissertação de Mestrado pelo Instituto de Física da Universidade de São Paulo*, 1999.
- Chand, D., P. Guyon, P. Artaxo, O. Schmid, G. P. Frank, L.V. Rizzo, O.L. Mayol-Bracero, L.V. Gatti, M.O. Andreae, Optical and physical properties of aerosols in the boundary layer and free troposphere over the Amazon Basin during the biomass burning season, publicado em *Atmospheric Chemistry and Physics Discussion*, **5**, 4373-4406, 2005. www.atmos-chem-phys.org/acpd/5/4373/
- Clays, M., Graham, B., Vas, G., Wang, W., Vermeylen, R., Pashynska, V., Cafmeyer, J., Guyon, P., Andreae, M.O., Artaxo, P., Maenhaut, W., Formation of Secondary Organic Aerosols Through Photooxidation of Isoprene, *Science reports*, **303**, 1173-1176, 2004.
- Climanálise, *Boletim de Monitoramento e Análise Climática*, **17**, 07-11, 2002.
- Cordova, A.M., Gatti, L.V., Longo, K., Freitas, S., Artaxo, P., Procópio, A.S., Silva Dias, M.A.F., Freitas, E.D., Nitrogen oxide measurements in an Amazon site and enhancements associated with a cold front, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussion*, **4**, 2301-2331, 2004.
- Decesari, S., Facchini, M.C., Fuzzi, S., Tagliavini, E., Characterization of water-soluble organic compounds in atmospheric aerosol: A new approach, *Journal of Geophysical Research*, **105**(D1), 1481-1490, 2000.
- Decesari, S., Fuzzi, S., Facchini, M. C., Mircea1, M., Emblico, L., Cavalli, F., W. Maenhaut, X. Chi, G. Schkolnik, A. Falkovich, Y. Rudich, M. Claeys, V. Pashynska, G. Vas, I. Kourtchev, R. Vermeylen, A. Hoffer, Andreae, M. O., E. Tagliavini, F. Moretti, and Artaxo, P., Characterization of the organic composition of aerosols from Rondônia, Brazil, during the LBA-SMOCC 2002 experiment and its representation through model compounds, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussion*, **5**, 5687-5749, 2005.

Dusek U., Frank G.P., Hildebrandt L., Curtius J., Schneider J., Walter S., Chand D., Drewnick F., Hings S., Jung D., Borrmann S., Andreae M.O., Size matters more than chemistry for cloud-nucleating ability of aerosol particles, *Science*, **312**(5778), 1323-4, 2006.

Eck, T., B. N. Holben, I. Slutsker, A. Setzer, Measurements of irradiance attenuation and estimation of aerosol single scattering albedo for biomass burning aerosols in Amazônia, *Journal of Geophysical Research*, **103**, 31865, 1998.

Edwards, D.P., Emmons, L. K., Hauglustaine, D.A., Chu, D.A., Gille, J.C., Kaufman, Y.J., Pétron, G., Yurganov, L.N., Giglio, L., Deeter, M. N., Yudin, V., Ziskin, D. C., Warner, J., Lamarque, J.-F. , Francis, G. L., Ho, S. P., Mao, D., Chen, J., Grechko, E. I. e Drummond, J. R., Observations of carbon monoxide and aerosols from the Terra satellite: Northern Hemisphere variability, *Journal of Geophysical Research*, **109**(D24202), doi:10.1029/2004JD004727, 2004.

Fan, J. Zhang, R., Atmospheric Oxidation Mechanism of Isoprene, *Environment Chemistry*, **1**, 140-149, 2004.

Feingold, G., Remer, L.A., Ramaprasad, J., Kaufman, Y.J., Analysis of smoke impact on clouds in Brazilian biomass burning regions: an extension of Twomey's approach, *Journal of Geophysical Research*, **106**(D19), 22907-22922, 2001.

Fearnside, P.M.; Leal, N.; Fernandes, F.M., Rainforest burning and the global carbon budget: Biomass, combustion efficiency, and charcoal formation in the Brazilian Amazon, *Journal of Geophysical Research*, **98**(D9), 16733-16744, 1993.

Finnigan, J.J., Clement, R., Malhi, Y., Leuning, R., Cleugh, H.A., A re-evaluation of long-term flux measurement techniques. Part I: averaging and coordinate rotation, *Boundary-Layer Meteorology*, **107**, 1-48, 2003.

Fisch, G., Marengo, J. A. e Nobre, C.A.: Clima da Amazônia. Climanálise, edição comemorativa de 10 anos, seção 3, 1996.

Fisch, G., Tota, J., Machado, L. A. T., Dias, M. A. F. S., Lyra, R. F. D., Nobre, C. A., Dolman, A. J., and Gash, J. H. C.: The convective boundary layer over pasture and forest in Amazonia, *Theoretical and Applied Climatology*, **78**, 1-3, 47-59, 2004.

Flossmann, A.I., Hall. W.D., Pruppacher, H.R., A theoretical study of the wet removal of atmospheric pollutants. Part I: The redistribution of aerosol particles captured through nucleation and impaction scavenging by growing cloud drops, *Journal of the Atmospheric Sciences*, **42**(6), 583, 1985.

Freitas, S.R., Dias, M.A.F., Silva Dias, P.L., Modeling the convective transport of trace gases by deep and moist convection, *Hybrid Methods in Engineering*, **3**, 317-330, 2000.

Freitas, S.R., Longo, K.M., Silva Dias, M.A.F., Silva Dias, P.L., Chatfield, R., Prins, E., Artaxo, P., Recuero, F., Monitoring the transport of biomass burning emissions in South America, *Environmental Fluid Mechanics*, **5**(1), 135-167, 2005.

Fuzzi, S., Decesari, S., Facchini, M. C., Cavalli, F., Emblico, L., Mircea, M., Andreae, M. O., Trebs, I., Hoffer, A., Guyon, P., Artaxo, P., Rizzo, L.V., Lara, L. L., Pauliquevis, T., Maenhaut, W., Raes, N., Chi, X., Mayol-Bracero, O. L., Soto, L., Claeys, M., Kourtev, I., Rissler, J., Swietlicki, E., Tagliavini, E., Schkolnik, G., Falkovich, A. H., Rudich, Y., Fisch, G., and Gatti, L. V.: Overview of the inorganic and organic composition of size-segregated aerosol in Rondônia, Brazil, from the biomass burning period to the onset of the wet season, Aceito para publicação em *Journal of Geophysical Research*, 2006.

Gallagher, M.W., Nemitz, E., Dorsey, J. R., Fowler, D., Sutton, M. A., Flynn, M., Duyzer, J., Measurements and parameterizations of small aerosol deposition velocities to grassland, arable crops, and forest: Influence of surface roughness length on deposition, *Journal of Geophysical Research*, **107**(D12), 2002.

Ganzeveld, L., Lelieveld, J., Dentener, F., Krol, M., Bouwman, L., Roelofs, G.-J., Global soil-biogenic NO_x emissions and the role of canopy processes, *Journal of Geophysical Research*, **107**(D16), 10.1029/2001JD001289, 2002.

Grace, J., J. Lloyd, J. McIntyre, A. Miranda, P. Meir, H. Miranda, J. Moncrieff, J. Massheder, I. Wright, and J. Gash, Fluxes of carbon dioxide and water vapor over an undisturbed tropical forest in south-west Amazonia, *Global Change Biology*, **1**, 1–12, 1995.

Greenberg, J.P., A.B. Guenther, S. Madronich, W. Baugh, P. Ginoux, Druilhet, A., Delmas, R. e Delon, C., Biogenic volatile organic compounds for the Regional Sources and Sinks of Oxidants (EXPRESSO) biomass burnig season, *Journal of Geophysical Research*, **104**(D23), 30659-30671, 1999.

Greenberg, J.P., Guenther, A.B., Pétron, G., Wiedinmyer, C., Vega, O., Gatti, L.V., Tota, J., Fisch, G., Biogenic VOC emissions from forested Amazonian landscapes, *Global Change Biology*, **10**, 651–662, 2004.

Griffin, R.J., Cocker III, D.R., Flagan, R.C. e Seinfeld, J.H., Organic aerosol formation from the oxidation of biogenic hydrocarbons, *Journal of Geophysical Research*, **104**(D3), 3555-3567, 1999.

Griffin, R.J., Nguyen, K., Daddub, D., Seinfeld, J.H., A coupled hydrophobic – hydrophilic model for predicting secondary organic aerosol formation, *Journal of Atmospheric Chemistry* **44**: 171–190, 2003.

Guenther, A.; Hewitt, C.N., Erickson, D., Fall, R., Geron, C., Graedel, T., Harley, P., Klinger, L., Lerdau, M., McKay, W.A., Pierce, T., Scholes, B., Steinbrecher, R.,

Tallamraju, R., Taylor, J. E Zimmerman, P., A global model of natural volatile organic compound emissions, *Journal of Geophysical Research*, **100**(D5), 8873-8892, 1995.

Guyon, P., G. Frank, M. Welling, D. Chand, P. Artaxo, L. Rizzo, G. Nishioka, O. Kolle, H. Fritsch, M. A. F. Silva Dias, L. V. Gatti, M. Cordova, and M. O. Andreae, Airborne measurements of trace gas and aerosol particle emissions from biomass burning in Amazonia, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussion*, **5**, 2791–2831, 2005.

www.atmos-chem-phys.org/acpd/5/2791/

Harley, P., Vasconcellos, P., Vierling, L., Pinheiro, C.C., Greenberg, J., Guenther, A., Klinger, L., Almeida, S.S., Neill, D., Baker, T., Phillips, O., Malhi, Y.R., Variation in potential for isoprene emissions among Neotropical forest sites, *Global Change Biology*, **10**, 630–650, 2004.

Hinds, W.C., *Aerosol Technology – Properties, behavior and measurement of airborne particles*, John Wiley & Sons, New York, 1999.

Hoffman T.; Odum, J.R.; Bowman, F.; Collins, D.; Klockow, D.; Flagan, R.C. & Seinfeld, J.H., Formation of Organic Aerosols from the Oxidation of Biogenic Hydrocarbons, *Journal of Atmospheric Chemistry*, **26**, 189-222, 1997.

Holzinger, R; Warneke, C; Hansel, A; Jordan, A; Lindinger, W; Scharffe, DH; Schade, G; Crutzen, PJ, Biomass Burning as a Source of Formaldehyde, Acetaldehyde, Methanol, Acetone, Acetonitrile, and Hydrogen Cyanide, *Geophysical Research Letters*, **26**(8), 1161-1164, 1999.

Hopke, P., K., Xie, Y., Raunema, T., Biegalski, S., Landsberger, S., Maenhaut, W., Artaxo, P., and Cohen, D., Characterization of the Gent Stacked Filter Unit PM10 Sampler, *Aerosol Science and Technology*, **27**, 726-735, 1997.

Hoppel, W.A., Frick, G.M., Fitzgerald, J.W., A cloud chamber study of the effect that non precipitating water clouds have on aerosol size distribution, *Aerosol Science and Technology*, **20**, 1-30, 1994.

Houghton , R. A., D. L. Skole, C. A. Nobre, J. L. Hackler, K. T. Lawrence, and W. H. Chomentowski, Annual fluxes of carbon from deforestation and regrowth in the Brazilian Amazon, *Nature*, **403**, 301–304, 2000.

INMET (Instituto Nacional de Meteorologia), <http://www.inmet.gov.br/produtos/>.
Acessado em maio de 2006.

INPE (Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais), Monitoramento da Floresta Amazônica Brasileira por satélite - Projeto PRODES, <http://www.obt.inpe.br/prodes/> (acessado em outubro de 2005), 2005.

INPE (Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais), Monitoramento de Queimadas, <http://www.dpi.inpe.br/proarco/bdqueimadas/> (acessado em agosto de 2006), 2006.

IPAM (Instituto de Pesquisa Ambiental da Amazônia), Alencar, A., Nepstad, D., McGrath, D., Moutinho, P., Pacheco, P., Diaz, M.C.V., Soares-Filho, B., Desflorestamento na Amazônia: indo além da emergência crônica, 2004.

Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC): Climate change, Third Assessment Report, Scientific Basis, 2001.

Jacobson, M.C., Hansson, H.C., Noone, K.J. e Charlson, R.J., Organic Atmospheric Aerosols: review and state of the science, *Reviews of Geophysics*, **38**(2), 267-294, 2000.

Johansson, S.A.E. e Campbell, J.L., “PIXE, A novel technique for elemental analysis”, *John Wiley & Sons Ltda.*, 1988.

Juárez, R.I.N., Variabilidade climática regional e controle da vegetação no sudeste: um estudo de observações sobre cerrado e cana-de-açúcar e modelagem numérica da atmosfera, Instituto Astronômico e Geofísico, Departamento de Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, Dissertação de Doutorado, 2004.

Kaimal, J.C., Wyngaard, J.C., Izumi, Y., Cote, O.R., Spectral characteristics of surface-layer turbulence, *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, **98**(417), 563-589, 1972.

Kaimal, J.C., e Finnigan, J.J., *Atmospheric Boundary Layer Flows – their structure and measurement*, Oxford University Press, New York, 1994.

Karl, T. Guenther, A., Lindinger, C., Jordan, A., Fall, R., Lindinger, W., Eddy covariance measurements of oxygenated volatile organic compound fluxes from crop harvesting using a redesigned proton-transfer-reaction mass spectrometer, *Journal of Geophysical Research*, **106**(D20), 24157-24167, 2001.

Karl, T., Potosnak, M., Guenther, A., Clark, D., Walker, J., Herrick, J.D., Geron, C., Exchange processes of volatile organic compounds above a tropical rain forest: Implications for modeling tropospheric chemistry above dense vegetation, *Journal of Geophysical Research*, **109**(D18306), doi:10.1029/2004JD004738, 2004.

Kaufman, Y. J., Hobbs, P. V., Kirchhof, V., Artaxo, P., Remer, L. A., Holben, B. N., King, M. D., Ward, D. E., Prins, E. M., Longo, K. M., Mattos, L. F., Nobre, C. A., Spinhirne, J. D., Ji, Q., Thompson, A. M., Gleason, J. F., Christopher, S. A., and Tsay, S. C.: Smoke, Clouds, and Radiation – Brazil (SCAR-B) experiment, *Journal of Geophysical Research -A*, **103**, 31783–31808, 1998.

Keil, A., Wendisch, M., Bursts of Aitken mode and ultrafine particles observed at the top of continental boundary layer clouds, *Aerosol Science*, **32**, 649-660, 2001.

Kerminen, V.M., Relative roles of secondary sulfate and organics in atmospheric cloud condensation nuclei production, *Journal of Geophysical Research*, **106**(D15), 17321-17333, 2001.

Kesselmeier, J., Staudt, M., Biogenic Volatile Organic Compounds (VOC): An Overview on Emission, Physiology and Ecology, *Journal of Atmospheric Chemistry*, **33**, 23–88, 1999.

Kesselmeier, J., U. Kuhn, A. Wolf, M. O. Andreae, P. Ciccioli, E. Brancaleoni, M. Frattoni, A. Guenther, J. Greenberg, P. De Castro Vasconcellos, Telles de Oliva, T. Tavares, P. Artaxo, Atmospheric volatile organic compounds (VOC) at a remote tropical forest site in central Amazonia, *Atmospheric Environment*, **34**, 4063-4072, 2000

Kesselmeier, J., U. Kuhn, S. Rottenberger, T. Biesenthal, A. Wolf, G. Schebeske, M. O. Andreae, P. Ciccioli, E. Brancaleoni, M. Frattoni, S. T. Oliva, M. L. Botelho, C. M. A. Silva, and T. M. Tavares, Concentrations and species composition of atmospheric volatile organic compounds (VOCs) as observed during the wet and dry season in Rondônia (Amazonia), *Journal of Geophysical Research*, **107**(D20), 8053, doi:10.1029/2000JD000267, 2002.

Kirkman, G.A., Gut, A., Ammann, C., Gatti, L.V., Cordova, A.M., Moura, M.A.L., Andreae, M.O., Meixner, F.X., Surface exchange of nitric oxide, nitrogen dioxide and ozone at a cattle pasture in Rondonia, Brazil, *Journal of Geophysical Research*, **107**(D20), 8083, 10.1029/2001JD000523, 2002.

Koren, I., Kaufman, Y.J., Remer, L.A., Martins, J.V., Measurement of the effect of Amazon smoke on inhibition of cloud formation, *Science*, **303**, 1342-1345, 2004.

Korhonen, P., Kulmala, M., Laaksonen, A., Viisanen, Y., McGraw, R. e Seinfeld, J.H., Ternary nucleation of H₂SO₄, NH₃ and H₂ in the atmosphere, *Journal of Geophysical Research*, **104**, 26,349-26,354, 1999.

Krejci, R., Ström, J., de Reus, M., Hoor, P., Williams, J., Fischer, H., Hansson, H.-C., Evolution of aerosol properties over the rain forest in Surinam South America, observed from aircraft during the LBA-CLAIRE 98 experiment, *Journal of Geophysical Research*, **108**(D18), 4561, 2003.

Kulmala, M., Hämeri, K., Aalto, P.P., Mäkelä, J.M., Pirjola, L., Nilsson, E.D., Buzorius, G., Rannik, Ü, Dal Maso, M., Seidl, W., Hoffman, T., Janson, R., Hansson, H.-C., Viisanen, Y., Laaksonen, A., O'Dowd, D., Overview of the international project on biogenic aerosol formation in the boreal forest (BIOFOR), *Tellus*, **53B**, 324-343, 2001.

Kulmala, M., Korhonen, P., Laakso, L. e Pirjola, L., Nucleation in boreal forest boundary layer, *Environmental and Chemical Physics*, **22**, 46-53, 2000.

Lacaux, J.P., Artaxo, P., DEBITS: Past, present and future, International Global Atmospheric Chemistry Project – *IGAC Newsletter*, **27**, 2-5, 2003.

Lala, G.G. e Jiusto, J.E., An automatic light scattering CCN counter, *Journal of Applied Meteorology*, **16**, 413-418, 1977.

Lettau, H., Lettau, K., Molion, L.C.B., Amazonia's hydrological cycle and the role of atmospheric recycling in assessing deforestation effects, *Monthly Weather Review*, **107**(3), 1979.

Limbeck, A., Kulmala, M., Puxbaum, H., Secondary organic aerosol formation in the atmosphere via heterogeneous reaction of gaseous isoprene on acidic particles, *Geophysical Research Letters*, **30**(19), 1996, doi:10.1029/2003GL017738, 2003.

Liou, K.N., *An Introduction to Atmospheric Radiation*. Second Edition, Academic Press, EUA, 2002.

Longo, K. M., A. M. Thompson, V. W. J. H. Kirchhoff, L. Remer, S. R. Freitas, M. A. F. Silva Dias, P. Artaxo, W. Hart, J. D. Spinhirne, M. A. Yamasoe, Correlation between smoke and tropospheric ozone concentrations in Cuiabá during Smoke Clouds and radiation – Brazil (SCARB), *Journal of Geophysical Research*, **104**(D10), 12113-12129, 1999.

Maenhaut, W., Maria-Teresa Fernández-Jiménez, Istvan Rajta, Paulo Artaxo, Two-year study of atmospheric aerosols in Alta Floresta, Brazil: Multielemental composition and source apportionment. *Nuclear Instruments and Methods B*. **189**, 243-249, 2002.

Mahowald, N.M., Artaxo, P., Baker, A.R., Jickells, T.D., Okin, G.S., Randerson, J.T., Townsend, A.R., Impacts of biomass burning emissions and land use on Amazonian atmospheric phosphorus cycling and deposition, *Global Biogeochemical Cycles*, **19**, GB4030, doi:10.1029/2005GB002541, 2005.

Malhi, Y., A. D. Nobre, J. Grace, B. Kruijt, M. G. P. Pereira, A. Culf, and S. Scott, Carbon dioxide transfer over a Central Amazonian rain forest, *Journal of Geophysical Research*, **103**, 31,593– 31,612, 1998.

Martins, J.V., Artaxo, P., Liousse, C., Reid, J.S., Hobbs, P.V., and Kaufman, Y.J. Effects of black carbon content, particle size, and mixing on light absorption by aerosols from biomass burning in Brazil, *Journal of Geophysical Research*, **103**, 32 041–32 050, 1998.

Massman, W.J., A simple method for estimating frequency response corrections for eddy covariance systems, *Agricultural and Forest Meteorology*, **104**, 185-198, 2000.

Mc Millen, R., An eddy correlation technique with extended applicability to non-simple terrain, *Boundary-Layer Meteorology*, **43**, 231-245, 1988.

- Moncrieff, J. B., Massheder, J. M., De Bruin, H., Elbers, J., Friberg, T., Huesunkveld, B., Kabat, P., Scott, S., Soegaard, H., and Verhoef, A., A System to Measure Surface Fluxes of Momentum, Sensible Heat, Water Vapour and Carbon Dioxide, *Journal of Hydrology*, **189**, 589–611, 1997.
- Monin, A. S. e Obukhov, A. M., Basic Laws of Turbulent Mixing in the Ground Layer of the Atmosphere, *Trans. Geophys. Inst. Akad. Nauk. USSR*, **151**, 163–187, 1954.
- Moore, C.J., Frequency response corrections for eddy correlation systems, *Boundary Layer Meteorology*, **37**, 17-35, 1986.
- Nepstad, D. C. *et al.*, Large scale impoverishment of the Amazonian forest by logging and fire, *Nature*, 398, 505-508, 1999.
- Nilsson, E.D., Rannik, Ü., Swietlicki, E., Leck, C. Aalto, P.P., Zhou, J., Norman, M., Turbulent aerosol fluxes over the Arctic Ocean 2. Wind-driven sources from the sea, *Journal of Geophysical Research*, **106**(D23), 32,139-32,154, 2001a.
- Nilsson, E.D., Rannik, Ü., Kulmala, M., Buzorius, G., O'Dowd, C.D., Effects of continental boundary layer evolution, convection, turbulence and entrainment, on aerosol formation, *Tellus*, **53B**, 441-461, 2001b.
- Nobre, C., *et al.*, The Large Scale Biosphere-Atmosphere Experiment in Amazonia (LBA). Concise Experimental Plan. INPE, C. Paulista, SP, Brasil, 1996a.
- Nobre, C.A., Gash, J.H.C., Roberts, J.M., Victoria, R.L., Conclusões do projeto ABRACOS. Em: *Amazonian deforestation and climate*, John Wiley & Sons, Manchester, Inglaterra, 1996b.
- Nobre, C.A., Wickland, D. e Kabat, P.I., The Large Scale Biosphere Atmosphere experiment in Amazonia, *Global Change Newsletter*, **45**, 2-4, 2001.
- Oliveira, P.H.: *O efeito dos aerossóis de queimada sobre o fluxo de CO₂ na Amazônia*. Dissertação de mestrado apresentada ao Instituto de Física da USP, Universidade de São Paulo, 2005.
- Paulo H. F. Oliveira, P.H.F., Artaxo, P., Pires, C.A. Lucca, S., Procópio, A.S., Holben, B., Schafer, J., Cardoso, J.F., Wofsy, S.C., Rocha, H.R., The effects of biomass burning aerosols and clouds on the CO₂ flux in Amazônia. Em impressão em *Tellus*, 2006.
- Ometto, J.P.H.B., Nobre, A.D., Rocha, H.R., Artaxo, P., Martinelli, L.A., Amazonia and the modern carbon cycle: lessons learned, *Oecologia*, **143**, 483–500, 2005.
- Oppenheim, A.V. e Schafer, R.W., *Digital signal processing*, Prentice-Hall, New Jersey, 1975.

Pandis, S.N., Paulson, S.E., Seinfeld, J.H. e Flagan, R.C., Aerosol formation in the photooxidation of isoprene and b-pinene, *Atmospheric Environment*, **25**, 997-1008, 1991.

Pandis, S.N., Harley, R.A., Cass, G.R. e Seinfeld, J.H., Secondary Organic Aerosol Formation and Transport, *Atmospheric Environment*, **26A**(13), pp. 2269-2282, 1992.

Panofsky, H.A., Dutton, J.A., *Atmospheric Turbulence*, John Wiley & Sons, Inc., EUA, 1984.

Pauliquevis, T.M., *Os efeitos de aerossóis emitidos por queimadas na formação de gotas de nuvens e na composição da precipitação na Amazônia*. Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Física da USP, Universidade de São Paulo, 2005.

Pereira, M.C., Setzer, A.W., Spectral characteristics of fire scars in Landsat-5 TM images of Amazonia, *International Journal of Remote Sensing*, **14**(11), 2061-2078, 1993.

Priante-Filho, N., Vourlitis, G.L., Hayashi, M.M.S., Nogueira, J.S., Campelo J.H., Nunes, P.C., Souza, L.S.E., Couto, E.G., Hoeger, W., Raiter, F., Trienweiler, J.L., Miranda, E.J., Priante, P.C., Fritzen, C.L., Lacerda, M., Pereira, L.C., Biudes, M.S., Suli, G.S., Shiraiwa, S., Paulo, S.R., Silveira, M., Comparison of the mass and energy exchange of a pasture and a mature transitional tropical forest of the southern Amazon Basin during a seasonal transition, *Global Change Biology*, **10**, 863–876, 2004.

Procópio, A.S., Artaxo, P., Kaufman, Y.J., Remer, L.A., Schafer, J.S., and Holben, B.N., Multiyear analysis of amazonian biomass burning smoke radiative forcing of climate, *Geophys. Res. Lett.*, **31**, L03108, doi:03110.01029/02003GL018646, 2004.

Quadro, M.F.L., Machado, L.H.R., Calbete, S., Batista, N.N.M., Oliveira, G.S., Climatologia de precipitação e temperatura. *Climanálise*, Edição especial comemorativa de 10 anos, seção 9, 1996.

Raes, F., Dingenen R.V., Vignati E., Wilson J., Putaud J.-P., Seinfeld J.H., Adams P., Formation and cycling of aerosols in the global troposphere, *Atmospheric Environment*, **34**(25), 4215-4240, 2000.

Rannik, Ü, On the surface layer similarity at a complex forest site, *Journal of Geophysical Research*, **103**(D8), 8685-8697, 1998.

Rannik, Ü, Vesala, T. Autoregressive filtering versus linear detrending in estimation of fluxes by the eddy covariance method, *Boundary Layer Meteorology*, **91**, 259-280, 1999.

Rinne, H.J.I., A.B.Guenther, J.P.Greenberg e P.C. Harley, Isoprene and monoterpene fluxes measured above Amazonian rainforest and their dependence on light and temperature, *Atmospheric Environment*, **36**, 2421-2426, 2002.

Rissler, J., Swietlicki, E., Zhou, J., Roberts, G., Andreae, M.O., Gatti, L.V., Artaxo, P., Physical properties of the sub-micrometer aerosol over the Amazon rain forest during the wet-to-dry season transition – comparison of modeled and measured CCN concentrations, *Atmospheric Chemistry and Physics*, **4**, 2119-2143, 2004.

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

Roberts, G.C., Andreae, M.O., Zhou, J. e Artaxo, P., Cloud condensation nuclei in the Amazon Basin: “Marine” conditions over a continent?, *Geophysical Research Letters*, **28** (14), 2807-2810, 2001.

Roberts, G. C., P. Artaxo, J. Zhou, E. Swietlicki, and M. O. Andreae, Sensitivity of CCN spectra on chemical and physical properties of aerosol: A case study from the Amazon Basin, *Journal of Geophysical Research*, **107**(D20), 8070, doi:10.1029/2001JD000583, 2002.

Roberts, G., Nenes, A.: A Continuous-Flow Streamwise Thermal-Gradient CCN Chamber for Atmospheric Measurements, *Aerosol Science and Technology*, **39**, 206-221, 2005.

Rosenfeld D.: TRMM observed first direct evidence of smoke from forest fires inhibiting rainfall, *Geophysical Research Letters*, **26**(20), 3101, 1999.

Salati, E., Dall’Olio, A., Matsui, E., Gat, J.R., Recycling of water in the Amazon Basin: an isotopic study, *Water Resource Research*, **15**(5), 1250-1258, 1979.

E. Salati, em *The Forest and the Hydrological Cycle: Geophysiology of Amazonia*, R. E. Dickinson, Ed. Wiley, New York, 1987.

Salisbury, G., Williams, J., Holzinger, R., Gros, V., Mihalopoulos, N., Vrekoussis, M., Sarda-Estève, R., Berresheim, H., von Kuhlmann, R., Lawrence, M., Lelieveld, J., Ground-based PTR-MS measurements of reactive organic compounds during the MINOS campaign in Crete, July-August 2001, *Atmospheric Chemistry and Physics*, **3**, 925–940, 2003.

Satyamurty, P., Nobre, C.A., Silva Dias, P.L., South America. Em: Karoly, D.J., Vicent, D.G. (eds.), *Meteorology of the Southern Hemisphere*, cap. 3C, American Meteorological Society, 1998.

Scheeren, H.A., Lelieveld, J., Williams, J., Fischer, H., Warneke, C., Measurements of reactive chlorocarbons over the Surinam tropical rain forest: indications for strong biogenic emissions, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussion.*, **3**, 5469–5512, 2003.

Seinfeld, J.H. e Pandis, S.N., *Atmospheric Chemistry and Physics*, John Wiley & Sons Inc, 1998.

Silva Dias, M.A.F., Cohen, J.C.P., Gandu, A.W., Clouds, rain and biosphere interactions in Amazon. *Acta Amazonica*, Manaus, **35** (2), 2005. Disponível em formato eletrônico em: <http://www.scielo.br>.

Simon, E., Meixner, F.X., Rummel, U., Ganzeveld, L., Ammann, C., Kesselmeier, J., Coupled carbon-water exchange of the Amazon rain forest, II. Comparison of predicted and observed seasonal exchange of energy, CO₂, isoprene and ozone at a remote site in Rondônia, *Biogeosciences Discussions*, **2**, 399–449, 2005.

Soares-Filho, B.S., Alencar, A., Nepstad, D., Cerqueira, G., Diaz, M.C.V., Rivero, S., Solórzano, L., Voll, E., Simulating the response of land-cover changes to road paving and governance along a major Amazon highway: the Santarém–Cuiabá corridor, *Global Change Biology*, **10**(5), 745, 2004.

Soares-Filho, B.S., Nepstad, D.C., Curran, L., Cerqueira, G.C., Garcia, R.A., Ramos, C.A., Voll, E., McDonald, A. Lefebvre, P., Schlesinger, P., Mcgrath, D.: Cenários de desmatamento para a Amazônia. *Estudos Avançados* **19** (54), 2005.

Stull, R.B., *An introduction to boundary layer meteorology*, Kluwer Academic Publishers, 1988.

Suni, T., Rinne, J., Reissell, A., Altimir, N., Keronen, P., Rannik, Ü., Dal Maso, M., Kulmala, M., Vesala, T., Long-term measurements of surface fluxes above a Scots pine forest in Hyytiälä, southern Finland, 1996-2001, *Boreal Environment Research*, **8**, 287-301, 2003.

Von Randow, C., Manzi, A.O., Kruijt, B., Oliveira, P.J., Zanchi, F.B., Silva, R.L., Hodnett, M.G., Gash, J.H.C., Elbers, J.A., Waterloo, M.J., Cardolo, F.L., Kabat, P., Comparative measurements and seasonal variations in energy and carbon exchange over forest and pasture in South West Amazonia, *Theoretical and Applied Climatology*, **78**(1-3), 5-26, 2004.

Wesely, M.L., Hicks, B.B., A review of the current status of knowledge on dry deposition, *Atmospheric Environment*, **34**, 2261-2282, 2000.

Wexler, A.S., Lurmann, F.W., Seinfeld, J.H., Modeling urban and regional aerosols I – model development, *Atmospheric Environment*, **28**(3), 531-546, 1994.

Williams, M.R., Fisher, T.R., Chemical composition and deposition of rain in the central Amazon, Brazil, *Atmospheric Environment*, **31**(2), 207-217, 1997.

Wilczak, J.M., Oncley, S.P., Stage, S.A., Sonic Anemometer Tilt Correction Algorithms, *Boundary Layer Meteorology*, **99**(1), 127-150, 2001.

Yamasoe, M., von Randow, C., Manzi, A., Schafer, J., Eck, T. and Holben, B., Effect of smoke on transmission of PAR, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussion*, 5, 5909–5934, 2005. www.atmos-chem-phys.org/acpd/5/5909/

Zhou, J., Swietlicki, E., Hansson, H.C., Artaxo, P., Submicrometer aerosol particle size distribution and hygroscopic growth measured in the Amazon rain forest during the wet season, *Journal of Geophysical Research*, Vol. **107** (D20) doi:10.1029/2000JD000203, 2002.

Anexo A: Artigo Publicado

Airborne measurements of trace gas and aerosol particle emissions from biomass burning in Amazonia

Guyon, P., G. Frank, M. Welling, D. Chand, P. Artaxo, L. Rizzo, G. Nishioka, O. Kolle, H. Fritsch, M. A. F. Silva Dias, L. V. Gatti, M. Cordova, and M. O. Andreae, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussion*, 5, 2791–2831, 2005.

www.atmos-chem-phys.org/acpd/5/2791/

Atmos. Chem. Phys. Discuss., 5, 2791–2831, 2005
www.atmos-chem-phys.org/acpd/5/2791/
SRef-ID: 1680-7375/acpd/2005-5-2791
European Geosciences Union



Airborne measurements of trace gas and aerosol particle emissions from biomass burning in Amazonia

P. Guyon¹, G. Frank¹, M. Welling¹, D. Chand¹, P. Artaxo², L. Rizzo², G. Nishioka², O. Kolle³, H. Fritsch³, M. A. F. Silva Dias⁴, L. V. Gatti⁵, M. Cordova⁶, and M. O. Andreae¹

¹Max Planck Institute for Chemistry, Department of Biogeochemistry, Mainz, Germany

²Institute of Physics, University of São Paulo, São Paulo, Brazil

³Max Planck Institute for Biogeochemistry, Jena, Germany

⁴Atmospheric Sciences Department, IAG, University of São Paulo, São Paulo, Brazil

⁵Divisão de Química Ambiental, Laboratório de Química Atmosférica, IPEN, São Paulo, Brazil

⁶Center for Advanced Studies in Arid Zones (CEAZA), La Serena, Chile

Received: 14 February 2005 – Accepted: 27 March 2005 – Published: 9 May 2005

Correspondence to: P. Guyon (guyon@mpch-mainz.mpg.de)

© 2005 Author(s). This work is licensed under a Creative Commons License.

Abstract

As part of the LBA-SMOCC (Large-Scale Biosphere-Atmosphere Experiment in Amazonia – Smoke, Aerosols, Clouds, Rainfall, and Climate) 2002 campaign, we studied the emission of carbon monoxide (CO), carbon dioxide (CO₂), and aerosol particles from Amazonian deforestation fires using an instrumented aircraft. Emission ratios for aerosol number (CN) relative to CO (ER_{CN/CO}) fell in the range 14–32 cm⁻³ ppb⁻¹ for most of the time, in agreement with values usually found from tropical savanna fires. The number of particles emitted per amount biomass burned was found to be dependant on the fire condition (combustion efficiency). Variability in the ER_{CN/CO} between fires was similar to the variability caused by variations in combustion behavior within each individual fire. This was confirmed by observations of CO-to-CO₂ emission ratios (ER_{CO/CO2}), which stretched across the same wide range of values for individual fires as for all the fires observed during the sampling campaign, indicating that flaming and smoldering phases are present simultaneously in deforestation fires. Emission factors (EF) for CO and aerosol particles were computed and a correction was applied for the residual smoldering combustion (RSC) fraction of emissions that are not sampled by the aircraft. The correction, previously unpublished for tropical deforestation fires, suggested an EF about one and a half to twice as large for these species. Vertical transport of biomass-burning plumes from the boundary layer (BL) to the cloud detrainment layer (CDL) and the free troposphere (FT) was found to be a very common phenomenon. We observed a 20% loss in particle number as a result of this vertical transport and subsequent cloud processing, attributable to in-cloud coagulation. This small loss fraction suggests that this mode of transport is very efficient in terms of particle numbers and occurs mostly via non-precipitating clouds. The detrained aerosol particles released in the CDL and FT were larger due to coagulation and secondary growth, and therefore more efficient at scattering radiation and nucleating cloud droplets than the fresh particles. This process may have significant atmospheric implications on a regional and larger scale.

1 Introduction

Biomass burning, particularly in the tropics, is a major source of atmospheric trace gases and particles (Artaxo et al., 1998; Andreae and Merlet, 2001). The Amazon Basin is the world's largest rain forest area, containing approximately one quarter of all tropical rainforests, and is subject to one of the highest rate of "slash and burn" deforestation in the world (Gash et al., 1996; Artaxo et al., 2002). Of the ca. 80% of the global burning activity taking place in the tropics, one third occurs in South America alone (Lioussé et al., 2004). Figure 1a shows the deforestation rate in km² per year for the Amazon region from 1977–2004. Figure 1b shows the number of forest fires from 1999 to 2004 for Amazonia,

measured with the NOAA12 satellite. It can easily be seen from Fig. 1 that the deforestation rate has been increasing over the past 9 years. A 50% increase in the deforested area was observed over the last 6 years, reaching a level of about 25 000km² per year in 2003 and 2004. The number of forest fires doubled from 2000 to 2004. When entrained into the inter tropical convergence zone (ITCZ) and the Hadley circulation, the biomass-burning emissions from this area can be subjected to long-range transport and affect large areas of the world (Pickering et al., 1996; Andreae et al., 2001; Freitas et al., 2005).

Due to the complex chemistry involved in combustion of natural fuels under ambient conditions, a large number of trace gas species are emitted (e.g., Andreae and Merlet, 2001). However, the large majority of the emissions (>ca. 99% in mass) consists of carbon dioxide (CO₂), carbon monoxide (CO) and aerosol particles. CO is emitted mostly during oxygen-deficient, smoldering combustion, when the oxidation becomes incomplete. On the other hand, flaming fires emit almost exclusively CO₂ and oxidized compounds. For this reason, and because of their relatively long atmospheric lifetime (in the order of weeks or longer), CO₂ and CO are often used as biomass-burning tracers and as reference gases for correlation with other chemicals emitted during either the flaming or the smoldering phase of the combustion (Lobert et al., 1991).

Aerosol particles from biomass burning may significantly affect the radiation budget of the Earth directly by absorbing (Martins et al., 1998) and scattering incoming solar radiation (Proc'opio et al., 2004), and indirectly by acting as cloud condensation nuclei (CCN) and altering cloud microphysical processes, thereby also influencing the water cycle regionally, and on a larger scale (Kaufman et al., 1998). Recent studies have reported very high direct radiative effects of aerosol particles emitted by biomass burning in Amazonia and Africa, with instantaneous surface radiative forcing up to 300W m⁻², and average surface forcing values of around -30W m⁻² (Schafer et al., 2002; Eck et al., 2003; Proc'opio et al., 2004). The aerosol indirect effects are also large, but difficult to quantify (IPCC, 2001). Measurements of emissions of trace gases and aerosols from biomass burning have been the focus of many in-situ experiments around the world, as well as laboratory studies over the past two decades; for an overview, see Andreae and Merlet (2001). However, these authors also point at the lack of reliable data on the number of particles emitted per amount of biomass burned. Recent studies have filled this gap for savanna fires (e.g., Le Canut et al., 1996, Mauzerall et al., 1998, Andreae et al., 2001, and Hobbs et al., 2003), however, for most other types of combustion, and, surprisingly, especially deforestation fires, available data remain based on estimates from laboratory studies, or are just guessed.

This study presents the first quantitative measurements of the emission rates of aerosol particle numbers from pasture and deforestation fires over the Brazilian Amazon Basin, coupled with data on the emission of the reference gases CO and CO₂. Moreover, we are studying the size distribution of the emitted particles and their scattering ability, thereby contributing to the understanding of the radiative effects of emissions from biomass burning deforestation fires. For the purpose of completeness, we also provide some information on the effects of vertical transport and cloud processing on the emitted particles. However, a detailed discussion of this dataset and its implications will be presented in a future study.

2 Experimental

2.1 Instrumentation and sampling technique

All the measurements described in this manuscript were obtained aboard the INPE (Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais) Bandeirante research aircraft. The aircraft was based in the town of Ji-Paraná (10.88°S, 61.85°W, 235m above sea level _s (asl)), situated in the state of Rondônia, Brazil, from which most of the 31 research flights started. This region was chosen because it is subject yearly to a high rate of deforestation by burning during the dry season and consequently to high levels of pollution (Guyon et al., 2003). The LBA-SMOCC (Large-Scale Biosphere-Atmosphere Experiment in Amazonia—Smoke, Aerosols, Clouds, Rainfall, and Climate) aircraft campaign took place between 25 September and 19 October 2002, encompassing the middle of the smoky dry season and the transition toward the rainy season. For details and overall conditions of the SMOCC 2002 campaign, refer to Andreae et al. (2004).

The aircraft was equipped with a GPS (Garmin), and the altitude and position data were logged on a laptop computer with a 1 Hz time resolution. Outside air pressure, temperature and humidity were measured using a Vaisala PTB101B pressure transducer, and a Vaisala HMP45D temperature-

humidity-probe, respectively, as described by Lloyd et al. (2001). Data were stored with a 1 Hz acquisition time on a Campbell CR23X data logger/laptop computer combination.

Carbon monoxide (CO) measurements were obtained using an Aero-Laser (AL5002) instrument operating at 1 Hz. Prior to sampling, the air was dried using a Nafion drier. The performance of the instrument was monitored during the flights either every ca. 45 min, or when sampling conditions were to change (e.g., before or after a vertical profile), by conducting zero checks and calibrating the instrument against a standard of known concentration (supplied by White Martins, São Paulo, Brazil). The cylinder gas concentration was determined to be 1574 ± 33 ppb by an absolute volumetric technique, which has an absolute uncertainty of 1% (Brenninkmeijer et al., 2001). Error propagation yields an uncertainty of 2.1% for our field standard. It is important to note that the data were also corrected for variations in the sensitivity of the instrument resulting from temperature fluctuations of the photomultiplier and aging of the instrument (lamp, optics) over the campaign. After correction and calibration, the difference between flask measurements by the Jena group (flasks collected and analyzed according to Lloyd et al., 2001) and our simultaneous online measurements is $4.5 \pm 3\%$ (comparison comprised 40 flasks, the online measurements gave the larger values). This agreement can be considered to be very good given the problems of precisely matching the collection periods, storage of flasks and standards, etc.

Carbon dioxide (CO₂) was measured with a resolution of 1 Hz using a Licor LI6251 infrared gas analyzer (IRGA). The sampled air was dried with magnesium perchlorate prior to analysis. The air in the closed loop reference circuit was dried with magnesium perchlorate and scrubbed from CO₂ using soda-lime pellets. Sampling procedure and data reduction were identical to those described by Lloyd et al. (2001). The precision after applying temperature and pressure corrections and after adjusting the profiles to the flask analysis results was ca. ± 0.4 ppm.

Aerosol particles were sampled through a 2.5mm inner diameter isokinetic inlet, which was mounted on a 1-m long 12.5mm stainless steel tube (inner diameter of 10 mm). This tube was gently bent to 90° and fixed below the aircraft. Downstream, the tube was reduced to a 6.3mm stainless steel tube (inner diameter of 5.35 mm), and aerosols were sampled off this line via a 6.3mm stainless steel tube positioned at 90° with a T-union, producing a cutoff that removed the largest particles. Calculations (Baron, 2001) showed that the sampling from the T-union produced an upper 50% diameter cut point (D_{50}) of ca. 300nm in a worst-case scenario when the aircraft was flying at the maximum altitude of ca. 4300m a.s.l. ($P = 600$ hPa, $T = 5$ °C). Particles smaller than 500nm (and, a fortiori, the 300 nm particles in the worse case) were neither lost in the bend nor by inertial deposition through the 6.3mm line and were sampled with 100% penetration efficiency by a TSI 3022 condensation particle counter (CPC). Compared to the number size distribution of smoke particles measured simultaneously with a scanning mobility particle sizer (SMPS 3080, TSI), the number concentration of particles ranging ca. 8–300nm in diameter measured by the CPC comprised at least 95% of the total population in number (when the SMPS was measuring over the full accumulation mode from 15 to 414nm diameter particles, see below). The CPC data were stored on the datalogger with a resolution of 1 Hz. The sampling flow of our CPC was controlled by a capillary tube, adjusted for pressure and temperature of the sampled air, and the number concentrations corrected using the calculated flow. Particle number concentration and all other extensive aerosol particle parameters reported in this manuscript have been normalized to a standard air pressure (P_0) and temperature (T_0) of $P_0 = 1000$ hPa, and $T_0 = 25$ °C. Overall uncertainties are estimated to be ca. 5%. Due to signal saturation in the datalogger, particle concentration larger than 6999 cm^{-3} could not be stored. Such concentrations typically occurred in the middle of biomassburning plumes, so that only the data measured on both edges of the plumes could be used to retrieve aerosol number emission ratios (see below).

Aerosol number size distributions were measured with a SMPS 3080 from TSI for particles ranging 15–414nm in diameter or 15–279nm on some of the flights. The particles were collected for 1 min via an isokinetic inlet (identical to that described above) into a container, from which the instrument sampled. As a complete scan took 1 min, size distributions were obtained with a 2 min time resolution. Apart from the internal heat of the instrument, no drying was applied to the particles. The size distributions were adjusted for the pressure dependence of the instrument. In the worst case (at the maximum altitude of ca. 4300m or 600 hPa), the corrected diameters were 30% larger than the original ones.

Aerosol scattering coefficients were obtained using a TSI 3563 nephelometer. Aerosols were sampled in the same fashion as for the CPC measurements, and the data were stored on the datalogger at a 0.5 or 1 Hz resolution (Chand et al., 2005). Intercomparison of the aircraft instrumentation with ground-based measurements during low altitude fly-bys above the Fazenda

Nossa Senhora measurement site (FNS, 10.76_S, 62.32_W, 315m a.s.l.), located about 57 km north-west of Ji-Paraná, showed agreement within 15% for aerosol scattering, CN, size distribution, and CO observations.

2.2 Data analysis

The various techniques for the calculation of emission ratios (ER) and emission factors (EF) and the associated errors are discussed in detail in Andreae and Merlet (2001) and Le Canut et al. (1996). $ER_{X/Y}$ is the enhancement above background in a biomass-burning plume of a species X over that of a reference species Y:

$$ER_{X/Y} = \frac{\Delta X}{\Delta Y} = \frac{X_p - X_b}{Y_p - Y_b} \quad (1)$$

where ΔX (ΔY) is the difference between the concentration of species X (Y), in the plume X_p (Y_p), and that in the background air X_b (Y_b). In this study, $ER_{X/Y}$ is defined as the slope of the linear regression of the absolute concentration in species X of interest on that of the reference species Y in the plume. The advantage of this method is that it does not necessitate estimating the background concentrations of the species X and Y outside of the plume, which can be difficult in a smoke-polluted area.

In the following, we present the ER's of particle number, surface, volume, mass, and scattering coefficients with respect to CO as well as the ER_{CO/CO_2} for Amazonian deforestation and pasture biomass burning plumes. A plume was identified as such when $\dot{E}CO$ was at least 100 ppb.

3 Results and discussion

3.1 CO-to-CO₂ emission ratios ($\Delta CO/\Delta CO_2$ or ER_{CO/CO_2})

Figure 2 presents the evolution of ER_{CO/CO_2} over the course of the day for all plumes encountered during the SMOCC 2002 campaign when both CO and CO₂ data were available. It is obvious from Fig. 2 that the ER_{CO/CO_2} values obtained in the morning hours and until 17:00 UT (13:00 LT) are much lower than those from the afternoon. In the Brazilian Amazon, fires are typically ignited in the late morning or early afternoon, with fire activity peaking around 17:45 UT (Prins et al., 1998). Therefore, the plumes measured in the morning hours are most likely emanating from fires that have been lit on the previous day or before, and they should be in their smoldering phase. Since CO is emitted predominantly during smoldering (incomplete) combustion, the ER_{CO/CO_2} for these fires should be larger than those measured in the afternoon, which is apparently not corroborated by our results. Moreover, the morning values we observed are actually too low to be truly considered as emission ratios even from flaming fires. A very likely explanation for this phenomenon is that, in the morning hours, CO₂-enriched air that accumulated close to the surface during the night due to respiration of the vegetation is entering the convective hot plumes of the fires and is measured by the aircraft together with the fire emissions. Since, in this case, the CO₂ from respiration is entrained with the fire plume, it correlates with CO, and does not enter the background CO₂ in the linear regression. The background CO₂ is taken to be the concentration of CO₂ outside of the plume at the altitude of the aircraft, whereas it should be the amount of CO₂ outside the plume at the ground. In the afternoon, the air is well mixed throughout the boundary layer (BL) and respiration has ceased, so that this phenomenon does not occur. However, it is also likely that a certain number of plumes encountered either in the BL as part of the local haze, in the cloud detrainment layer (CDL), or free troposphere (FT) will keep this biased signature. To our knowledge, this morning bias for ER taking CO₂ as a reference gas has not been noticed and published previously, and care should be taken when using CO₂ data to derive ER during morning hours. For example, this phenomenon may explain the astonishingly low ER_{CO/CO_2} values ranging 0.9–6.9% for a grassland/bush smoldering fire observed by Yokelson et al. (2003) in the morning to early afternoon hours of their flight number 1815. In the following, all data making use of CO₂ concentrations that were measured prior to 13:00 LT (17:00 UT) were removed. However, we note here that this phenomenon does not apply to other variables like CO or aerosols, and these data were kept. For example, Fig. 3 shows that a similar trend is absent in the $ER_{CN/CO}$ over the course of the day. These data are discussed in detail Sect. 3.2.

Figure 4 presents a frequency plot of the ER_{CO/CO_2} obtained for all smoke plumes encountered during the SMOCC campaign, as well as for those encountered within and above the BL. 163 plumes and plume transits with a $\dot{E}CO$ larger than 100 ppb were observed in total, mostly from fires of

opportunity, and some from an experimental fire (see Sect. 3.4). Very good correlations were found between CO and CO₂, with 75% of the r_2 of the linear fits being larger than 0.70, for plume transits lasting ca. 1 min on average. The BL height was determined for each flight primarily from temperature profiles, and confirmed by profiles of potential temperature, specific humidity, and insitu observations of cloud base from the aircraft. Over the Amazon Basin, the height of the fully developed BL in the afternoon lies between ca. 1350 and 1900m a.s.l. for most of the time (Fig. 5). Given that the areas over which we flew had surface elevations ranging ca. 100–600m a.s.l., our values agree well with what was found in previous studies of the BL height in the Amazon Basin (e.g., Nobre et al., 1996; Fisch et al., 2004). Overall, ER_{CO/CO2} showed a large variability, with values ranging 1.9–13.4% and centered on a median value of 6.1% (first; third quartile: 4.7; 7.8), comparable to the range observed by Ward et al. (1991) from three aircraft measurements of Amazonian deforestation fires (Table 1). Our values correspond to a quite efficient – i.e., mostly flaming – combustion, close to what is usually found for savanna plumes (e.g., Hobbs et al., 2003). Few instances of emission ratios indicating smoldering (values larger than ca. 9.0%) were detected from the aircraft, which is probably due to the fact that smoldering fires are not as hot and therefore not as convective as flaming fires, and also because smoldering mostly occurs in the evening, when the fires start dying out and convection has ceased. As a matter of fact, most of the smoldering detected was confined within the BL (Fig. 4). It is interesting to note that we found no statistically significant differences between plumes above and within the BL, even after transforming the data for normality and/or removing the smoldering values responsible for the skewness of the distributions. This confirms that 1) we had little bias due to dilution as described by Mauzerall et al. (1998), and 2) these long-lived gases are efficiently transported by convection from the BL to the FT, where they can undergo long range transport (Andreae et al., 2001). We computed combustion efficiency (CE), defined as the molar fraction of excess carbon (ΔC) emitted as CO₂ from a fire to the total excess carbon emitted, and emission factors (EF) for CO according to the definitions of Le Canut et al. (1996) and Andreae and Merlet (2001), respectively:

$$CE = \frac{\Delta C_{CO_2}}{\Delta C_{CO_2} + \Delta C_{CO} + \Delta C_{OC} + \Delta C_{PC}} \approx \frac{1}{1 + 1.2 \times \frac{\Delta CO}{\Delta CO_2}} \quad (2)$$

$$EF_x = ER_{x/y} \times \frac{MW_x}{MW_y} \times EF_y \quad (3)$$

where the subscripts OC and PC indicate total carbon in organic gases and particulate compounds, respectively, and MW_x and MW_y the molecular weights of species X and Y. EF_y, the emission factor of the reference species Y, here EF_{CO2}, was taken to be 1580 g kg⁻¹ dm (dm is the dry matter of fuel) (Andreae and Merlet, 2001). We found CE values centered on a median value of 0.93 (0.91; 0.95), comparable to what is usually found for the efficiently burning savanna fires (e.g., Le Canut et al., 1996). Our EF_{CO} showed a median value of 61 (47; 78) g kg⁻¹ dm. They are in the lower end of the values usually found in the literature for tropical forest fires, considerably lower than the average value of 104±20 given by Andreae and Merlet (2001) for tropical forest, and, again, closer to the global average value of 65±20 given by these authors for savanna fires.

The main reason for our low EF is probably that a significant fraction of the fire emissions is not sampled by the aircraft. A large part of the smoldering fraction during daytime is entrained and sampled by the aircraft, but does not make a large contribution. Visual observation shows, however, that even during daytime, smoke from the less active parts of the fires is injected at low altitude, and does not form part of the plume sampled by the aircraft. The nighttime smoldering fraction is missed completely, as is the fraction released from lingering long-term burning, which can last for several days for deforestation fires. This residual smoldering combustion (RSC) has been estimated to contribute up to 38–44% of the total biomass consumed for pasture maintenance burns (Kauffman et al., 1998), but could be as large as 50% for deforestation fires as observed for temperate and boreal forests (Bertschi et al., 2003). We have estimated the fire integrated EF (EF_{i,tot}) for the species *i*, here CO, using our estimate of EF_{CO} and the definition of Bertschi et al. (2003):

$$EF_{i,tot} = (f) \times EF_{i,RSC} + (1-f) \times EF_{i,conv} \quad (4)$$

where EF_{i,RSC} and EF_{i,conv} are the EF of species *i* in RSC and in the lofted emissions as measured from aircraft sampling, respectively. *f*, the fraction of fuel consumed by RSC, was taken to be 44% which is the upper limit given by Kauffman et al. (1998) since we measured a mixture of deforestation and pasture maintenance fires. Assuming an EF_{CO,RSC} of 126 g kg⁻¹ dm (Ferek et al., 1998), we

obtained a $EF_{CO,tot}$ median value of $90 \text{ g kg}^{-1} \text{ dm}$, probably more representative of the total emissions of CO for deforestation/pasture maintenance fires.

Table 1 gives an overview of the ER_{CO/CO_2} and EF_{CO} measured for tropical forests so far. It can be seen that overall the EF_{CO} values obtained from aircraft measurements, ranging $41\text{--}126 \text{ g kg}^{-1} \text{ dm}$ (the latter being a specific smoldering sample), are lower than those obtained at ground level, here the averages range $91\text{--}135 \text{ g kg}^{-1} \text{ dm}$ and maxima go as high as 152 (Ward et al., 1992) and 280 (Greenberg et al., 1984). It is obvious that aircraft measurements of EF are biased toward hot, convective (flaming) combustion, while ground-based measurements may be dominated by smoldering emissions. Hence, the two types of measurements are complementary and should both be used in order to retrieve realistic EF, especially for deforestation fires. This could be done with the help of the correction provided by Eq. (4) (Bertschi et al., 2003) which requires better estimates of RSC fractions for the various ecosystems. When deducing biomass burning from satellite CO data, care should be taken to avoid the bias resulting from different emission factors applicable to different injection heights. Our values are representative of the fraction of the emissions that are uplifted to the FT in the region near the fire. However, when the total amount of emission is needed, as in large-scale models, values corrected for RSC should be used.

3.2 CN-to-CO emission ratios ($\acute{E}CN/\acute{E}CO$ or $ER_{CN/CO}$) and CN emission factors

Figure 6 presents the frequency distribution of all $ER_{CN/CO}$ values obtained during the campaign (number of observations: $n=172$), separated by their sampling location within or above the BL. The linear regression of CN-to-CO yielded statistically significant correlation coefficients, with 75% of the r_2 being larger than 0.84. This emphasizes that CO is a useful tracer for computing CN number concentrations from biomass burning, which is probably due to the fact that both CO and particles are primarily released during the non-flaming phases (pyrolysis and smoldering) of the combustion. Overall, $ER_{CN/CO}$ ranged $3\text{--}76$ particles per cm^3 and per ppb of CO, with a median value of $23 \text{ cm}^{-3} \text{ ppb}^{-1}$ (14; 32). Most values fall into a remarkably narrow range, given the large number of plumes we observed and the large area we covered over the Amazon forest, stressing the fact that the number of particles per unit CO emitted from deforestation fires in the Amazon is a relatively constant parameter. Compared to what can be found in the literature, our values are in the range of those published for fresh savanna fires in Africa ($16\text{--}36 \text{ cm}^{-3} \text{ ppb}^{-1}$, e.g., Le Canut et al., 1996; Hobbs et al., 2003) and in the Amazon ($10\text{--}30 \text{ cm}^{-3} \text{ ppb}^{-1}$; Andreae et al., 2001), further stressing the idea that the number of particles emitted per unit CO from wild fires is a stable parameter. No previous data are available for Amazonian deforestation fires.

When fresh smoke plumes from hot fires are lifted up high enough to reach the cloud condensation level, a so-called pyro-cloud (Andreae et al., 2004) is formed. Since the formation of precipitation is often suppressed in these clouds due to the extremely high CN concentrations they contain (Andreae et al., 2004), particles are released in the CDL and FT and could be measured as detrained smoke plumes by the aircraft. In fact, we also observed plumes directly smoking out of those pyro-clouds. Only little difference can be observed when comparing the distribution of the data above ($n=91$) and within ($n=81$) the BL (Fig. 6). However, this difference was found to be statistically significant by a non-parametric test ($p=0.01$, medians are 20 and 25 for above and within the BL, respectively), and confirmed by t-test after applying a square-root transformation to the data. Since precipitation is expected to form in polluted clouds only at altitudes considerably higher than we could sample during SMOCC (Andreae et al., 2004), it is likely that the plumes we investigated resulted mostly from detrainment from non-precipitating clouds. This suggests that the 20% particle loss is mainly attributable to coagulation occurring in the clouds (see also Sect. 3.3 below). Thus, since a considerable fraction of aerosol particles is released from these non-precipitating clouds, this mode of transport from the BL to the CDL and FT can be considered to be rather efficient in terms of aerosol numbers.

Figure 3 presents the diurnal course of the $ER_{CN/CO}$ data. From this figure, it can be observed that most data are in the range $20\text{--}30$ through the day, except for a reduced value (median of 11 (10; 17)) at 18:00–19:00 UT (14:00–15:00 LT), due to mostly cloudprocessed plumes sampled at that time. These values are similar to the $ER_{CN/CO}=15$ (10; 21) observed at the FNS ground observation station at night, when concentrated plumes were advected from nearby fires to the site. These plumes observed at the FNS at night are supposedly mostly smoldering plumes that get trapped within the shallow nocturnal boundary layer, but no CO_2 data from ground level were available to confirm this hypothesis. Similar observations were obtained from a laboratory experiment on the combustion of wood, grass, and peat using the same setup as described by Lobert et al. (1991). $ER_{CN/CO}$ was

observed to decrease from 25 to 15 together with increasing ER_{CO/CO_2} values from 4 to 10%, and remained constant at a value of ca. 12 (ranging ca. 8–14) for $ER_{CO/CO_2} > 10\%$ (O. Schmid, personal communication, 2004). A value of ca. 22 was found for $ER_{CN/CO}$ at $ER_{CO/CO_2} = 6\%$, corresponding to our observed maximum in the frequency distribution. A dependence of $ER_{CN/CO}$ on ER_{CO/CO_2} was not clearly observable in our data. However, the good agreement between our data and these laboratory measurements tend to confirm the surprising steadiness of the $ER_{CN/CO}$ for various types of fuel at a given combustion efficiency. The slightly lower $ER_{CN/CO}$ value obtained from the laboratory experiment at equivalent ER_{CO/CO_2} together with the laboratory observation that $ER_{CN/CO}$ decreases with smoldering could be interpreted as an indication that the aircraft measurements might slightly overestimate $ER_{CN/CO}$.

Emission factors of CN (EF_{CN}), which were obtained using Eq. (3), ranged $2.3 \cdot 10^{14}$ – $5.4 \cdot 10^{15}$ particles emitted per kg dry matter burned ($kg^{-1} dm$), and were centered on $EF_{CN} = 1.5 \cdot 10^{15} kg^{-1}(dm)$ ($0.87 \cdot 10^{15}$; $2.2 \cdot 10^{15}$), about half the estimate for total particle number emissions published by Andreae and Merlet (2001), based on laboratory studies. O. Schmid and co-workers observed EF_{CN} ranging ca. 0.5 – $1.5 \cdot 10^{15} kg^{-1}(dm)$ from the first phase (no RSC) of grass and wood combustion (personal communication). As observed already for Amazonian and African savanna fires, the emission of particles from fresh fires showed a dependence on the combustion efficiency of the fire (Ward et al., 1992, 1996; Le Canut et al., 1996). For the times when CO, CO₂, and CN data were available simultaneously for fresh plumes measured within the BL ($n=34$), we obtained a linear correlation of EF_{CN} on CE (Fig. 7). This confirms that, for Amazonian deforestation and pasture burning also, more particles are emitted at lower CE, i.e. toward the smoldering state. The r_2 of the linear regression was found to worsen when using the data measured above the BL, probably because of a nonlinear loss of particles during vertical and cloud transport and aging. The dependence of EF_{CN} on CE indicates that when correcting it for RSC, EF_{CN} would tend to increase, as opposed to what Bertschi et al. (2003) suggested for particulate mass emissions from boreal forest fires. Taking our average CE value of 0.93 and a typical CE value of 0.85 for smoldering (RSC) conditions (Ferek et al., 1998), our regression of EF_{CN} on CE suggests that EF_{CN} increases by a factor of ca. 2.2 when accounting for the RSC fraction. Applying the above Eq. (4) and related assumptions yielded EF_{CN} of $2.5 \cdot 10^{15}$ ($2.2 \cdot 10^{15}$; $2.9 \cdot 10^{15}$), resulting in a much better agreement with the laboratory results reported by Andreae and Merlet (2001). This points out the urgency of studying the effects of RSC on biomass burning emissions, especially for particles, for which there is no other estimate to date.

3.3 Emissions of smoke aerosol particles and cloud processing

In a further step, we have derived emission ratios of particle surface, volume, and mass to CO ($ER_{surf/CO}$, $ER_{vol/CO}$, and $ER_{mass/CO}$, respectively), as well as particle scattering-to-CO ($\dot{E}_{scattering}/\dot{E}_{CO}$ or $ER_{scatt/CO}$), which was computed in the same manner as described above for the other parameters. Aerosol surface, volume, and mass were obtained from the size distributions of the plumes measured with the help of a SMPS. Since a size distribution measurement cycle took 2 min, it was not possible to derive ER of these quantities to CO from regression analysis. Therefore, in a first step, the measured number size distribution of each plume of interest was fitted with a log-normal curve in order to compare the geometric mean diameters and standard deviations of the distributions (see, e.g., Fig. 8). The curve fitting was only applied to accumulation mode particles (Fig. 8) because coarse particles, which contribute little to the aerosol number, were not measured, and the accumulation mode was the only mode observed within the measurement range (Sect. 2.1). Then, when $ER_{CN/CO}$ data were available, the fitted size distribution was integrated for surface and volume over the observed $ER_{CN/CO}$ for that plume.

A total of 69 plumes sampled within the BL and 50 sampled above could be successfully fitted with a log-normal curve, with 75% of the $r_2 > 0.98$. We obtained average geometric mean diameters (D_{50}) of $110 \pm 15 nm$ for those plumes sampled within the BL and $139 \pm 17 nm$ for those above. Associated standard deviations (\ln_{σ}) were 0.50 ± 0.06 and 0.45 ± 0.05 , respectively. These values are in the range of what was typically found for Amazonian deforestation fires (e.g., Reid and Hobbs, 1998; Reid et al., 1998; Vestin et al., 2005¹). The differences in D_{50} and \ln_{σ} between BL plumes and detrained ones were statistically significant (t-test, $p < 0.001$). Since we found no significant difference in relative humidity between the plumes observed within the BL and those above (both averaged ca. 60%), we conclude that, overall, the relative humidity did not influence the size of the particles. Moreover, hysteresis experiments at the FNS ground site have shown that when bringing these particles to deliquescence and drying them again to their original RH condition of 50–60% (a situation

comparable to ours for detrained particles), no hysteresis was observed (i.e., the size distribution of the deliquesced and dried particles was identical to that of the original ones at the same RH) (Vestin et al., 2005¹). There is no reason for our particles to behave differently, so that we can exclude that water uptake and a subsequent hysteresis effect contributed significantly to the growth we observed for the detrained particles.

Table 2 provides a summary of the results of emission ratios of aerosol particle number, surface, and volume, relative to CO. In both cases, ER of detrained particles increased significantly compared to the aerosols in the BL (t-tests, $p < 0.01$ and 0.001 for surface and volume, respectively). Particle coagulation contributes to decreasing the number of particles ($ER_{CN/CO}$ of ca. 20 in the cloud processed smoke versus ca. 25 in BL), resulting in fewer, larger particles. However, coagulation does not modify the total volume of the particles, and the observed increase in normalized particulate surface and volume must be attributed to secondary growth. This issue will be discussed in detail in a forthcoming publication.

The $ER_{vol/CO}$ values for BL plumes translated into aerosol mass emission factors (EF_{mass}) of 4.5 (3.6; 8.2) $g\ kg^{-1}\ dm$ ($n=11$) when using a typical particle density for Amazonian smoke particles of $1.35\ g\ cm^{-3}$ (Reid and Hobbs, 1998; Guyon et al., 2003 and Vestin et al., 2005¹). Our EF_{mass} values for accumulation mode particles are in the lower end of what was found previously for Amazonian deforestation PM_{2.5} and PM₄ emission factors, which ranged 5.3–15.6 $g\ kg^{-1}\ dm$ for flaming and smoldering fires, respectively (Ward et al., 1991, 1992; Ferek et al., 1998). The difference may be at least in part attributable to particles larger than those represented by our lognormal size mode fits. However, it is still not clear to which extent the missed RSC fraction might have affected our data. Using Eq. (4), making the same assumptions as above, and using the equation from the linear regression of EF_{mass} on CE (Fig. 7) yielded an EF_{mass} of 9.2 (8.7; 11.3) $g\ kg^{-1}\ dm$. We note here that eliminating the two data points at low CE would have increased the r^2 of the regression to 0.7, without changing the regression slope significantly. Table 3 provides a summary of the aerosol-related EFs obtained in this study, both when using the data from the convective plumes as sampled from the aircraft and when correcting for RSC, to obtain values representative of the total emissions.

Similar to $ER_{surf/CO}$ and $ER_{vol/CO}$, a statistically significant difference ($p < 0.001$) was observed between the amount of scattering per CO ($ER_{scatt/CO}$) observed in plumes encountered within and those above the BL, the latter being overall larger (data summarized in Table 2). Moreover, the values for the back-scattering ratio at the wavelength of 700nm ($b(700)$), and the Angstrom coefficients at $\lambda=450$ and 550nm ($A_{(450/550)}$), and at $\lambda=450$ and 700nm ($A_{(450/700)}$) averaged over each of the corresponding plumes were all three statistically significantly larger for the plumes measured within the BL compared to the detrained ones. This confirms that the cloud-processed aerosols are significantly larger, and, therefore, scatter more efficiently than the freshly produced aerosols, overbalancing their lower number concentration per amount of CO and resulting in larger $ER_{scatt/CO}$. This further confirms that the overall small difference between the $ER_{CN/CO}$ observed for fresh plumes (ca. 25) and processed aerosols (ca. 20) is not due to a new aerosol formation occurring in the detraining region of the cloud that would compensate for a larger aerosol loss during transport and cloud processing, but rather that this mean of transport is very efficient at releasing biomass burning aerosols into the CDL and FT. Moreover, the released particles, having grown through cloud processing, are not only much more efficient at scattering incoming radiation, they are also much more efficient cloud condensation nuclei (CCN); for more details, see Andreae et al. (2004) and Frank et al. (2005)².

3.4 Case studies

3.4.1 The “Pista de Cabeça” prescribed fire (PCF)

Most of the plumes studied in this work were from fires encountered randomly while the plane was flying. The PCF was the only prescribed fire we investigated with the aircraft during the SMOCC 2002 campaign. The 230 ha square plot contained forest material which was cut between the end of March and the beginning of July and left for curing. It was situated at 10.45° S, 56.50° W, and ca. 300m a.s.l. in a Fazenda close to the town of Alta Floresta, Mato Grosso, Brazil. By law, the fire could only be started toward the end of the dry season, on 1 October 2002, and the biomass was quite moist at the time the experiment started, due to the unexpected increase in rain frequency. The plot was ignited all around the borders of the slashed areas at about 13:30 LT, and by 20:00 LT all flames were gone due to excessive fuel moisture, while only ca. 10% of the plot had burned, starting at the borders. However, at ca. 15:00 LT, when the aircraft reached the area, the fire was observed to be in a mixed flaming and smoldering phase and was intensive enough so that the smoke plume was evolving into a large pyro-

cloud. We performed three passes (A, B, and C) through the main smoke plume at 1230–1300m a.s.l. followed by a penetration of the detrained plume (D) smoking out of the pyro-cloud at 2250m a.s.l. A summary of the results is given in Table 4. Unfortunately, during that experiment, the CPC was not available due to overheating of the instrument. The ER_{CO/CO_2} obtained from the three passes through the fresh smoke ranged from values typical of the middle of the range obtained from all BL plumes (Fig. 4) to large values, corresponding to mid-range (mostly flaming) to low combustion efficiency (smoldering). This indicates that a specific Amazonian deforestation fire cannot be characterized by a single value of ER_{CO/CO_2} or CE because these fires are very inhomogeneous. They can simultaneously be in a flaming and smoldering phase, with rapidly changing combustion conditions depending on numerous parameters such as wind, fuel density, size and moisture, etc. This is in contrast to, e.g., savanna fires, which are usually running fires over more or less homogeneous vegetation. Therefore, it is necessary to collect data from many forest fires in order to improve statistics, and better understand their overall emissions. The behavior of the aerosols for this particular fire confirmed the general trend observed above. Compared to the fresh smoke, ER_{CO/CO_2} of the pyrocloud-detrained smoke remained unchanged, while the aerosols grew in size (Fig. 8) and scattered more. In the present case, no difference was found in the backscatter ratios and Angstrom coefficients.

3.4.2 The Santa Lucia fire survey (SLF)

The Santa Lucia fire (SLF) was a large fire of opportunity, which we studied intensively on 30 September 2002. The fire was a deforestation fire, situated south of the town of Vilhena, Rondônia, ca. 14.12° S, 60.17° W. The fire was observed to be in a relatively late stage, with little flames. A pyro-cloud had developed at the top of the plume. We passed five times through the main fresh plume as well as secondary plumes (from which we obtained the CN data, because the CPC was saturating in the main plume) at altitudes of 850–1050m a.s.l. Again, we observed a large sample-to-sample variation in the data. In the fresh plume, we obtained ER_{CO/CO_2} ranging 4.2–12.4%. Correspondingly, CE was between 0.87 and 0.94, while $ER_{CN/CO}$ ranged 9–35 cm⁻³ ppm⁻¹ (Table 5). These values from the SLF fire cover most of the range of the observed values for all fires measured during this campaign, emphasizing again the difficulty of characterizing Amazonian deforestation fires. This is probably the reason why we were not able to distinguish a significantly different signature between deforestation fires and secondary-growth pasture fires.

3.4.3 High altitude plumes

As can be seen from Fig. 6, many plumes were encountered above the BL, so that the transport mechanism described above can be considered to be quite general. Numerous plumes (ca. 20, and 14 with $\dot{E}_{CO} > 100$ ppb), which sometimes produced a distinct layer at this altitude discernable by eye, were measured at altitudes up to 4000–4300m a.s.l. (which was about as high as the aircraft could fly). Even after having been transported to this altitude, these layers contained remarkably high levels of pollutants, with CO concentrations ranging 150–800 ppb. All of these plumes still yielded excellent regression coefficients from linear fits between CN and CO. $ER_{CN/CO}$ ranged 13–31 cm⁻³ ppb⁻¹ (21 on average), while ER_{CO/CO_2} ranged 2.0–7.8% (5.1 on average). These values are in the range of what is typically found above the BL (Fig. 6). This further demonstrates how steady the number of particles per unit CO can be, even after such dramatic vertical transport, and therefore how little particle loss occurs during transport from the BL to FT. Moreover, since substantially higher losses would be expected to occur in precipitating clouds, these relatively large $ER_{CN/CO}$ observed for the high altitude plumes (and for detrained plumes in general) also imply that most of the transport to lower-mid tropospheric heights is through non-precipitating clouds, also suggesting suppression of rain due to heavy smoke pollution (Rosenfeld, 2000; Andreae et al., 2004).

4 Conclusions

In this study, we quantified the emission of aerosol particles from deforestation fires in the Amazon Basin, and shed some light on the processes applied to these aerosols during vertical transport and cloud processing. Our first estimates for $ER_{CN/CO}$ (14–32 cm⁻³ ppb⁻¹ for most of the time) for this type of fire lay in the range of what has been published previously for savanna fires. This highlights the relatively constant value of the number of particles emitted per unit CO from wild fires, facilitating its inclusion into large-scale models. The emission of particles was found to be dependant on the combustion efficiency of the fire. However, the range of values we obtained was not found to be

strongly dependant on aging of the plume or on fire-to-fire variability, but mainly on the variability in emissions within each fire. This is attributed to very inhomogeneous and fast changing burning conditions of deforestation fires (fuel density, size, moisture, wind, etc.), in contrast to, e.g., savanna fires. This feature was confirmed by the ER_{CO/CO_2} of these fires, which varied over a very wide range for all plumes encountered overall, but also for specific fires. EF_{CO} , EF_{CN} , and EF_{mass} also covered a large range of values, yielding medians of $61 \text{ g kg}^{-1} \text{ dm}$, $1.5 \cdot 10^{15} \text{ particles kg}^{-1} \text{ dm}$, and $4.5 \text{ g kg}^{-1} \text{ dm}$, respectively.

It must be emphasized, however, that these “emission factors” pertain to the lofted plumes only, and do not represent all the material emitted by the fires. This complicates their applicability in larger-scale models. They are representative of the emissions that reach the FT in the region near the fires, and would correspond to what is seen near source regions by sensors that are weighted towards mid- and upper tropospheric concentrations, such as MOPITT.

A large uncertainty in the analysis of the present dataset comes from the need to account for the RSC fraction of the emissions, which is missed during aircraft sampling. A tentative correction of the data resulted in median EF values of $90 \text{ g kg}^{-1} \text{ dm}$, $2.5 \cdot 10^{15} \text{ particles kg}^{-1} \text{ dm}$, and $9.2 \text{ g kg}^{-1} \text{ dm}$ for CO, aerosol number and mass, respectively, values that are 1.5, 1.7, and 2.1 times as large as the uncorrected data on average. These would be the EF values that would have to be used in large-scale models, which allow for the mixing of emissions released at different injection heights. This discrepancy underlines the urgency of studying RSC from tropical deforestation fires, for which there is no data available to date.

Another major output of this study is that the vertical transport, cloud processing, and subsequent release of smoke aerosols in the CDL and FT resulted in only a 20% reduction in particle number per ppb CO, due primarily to in-cloud coagulation. These particles are released in large amounts in the CDL and the FT from non-precipitating clouds as larger particles, which are more efficient at scattering incoming radiation and acting as CCN. There they can be subjected to long range transport, thereby influencing the FT chemistry, water cycle, and the radiation budget on a larger scale.

Acknowledgements. This work was carried out within the frame work of the Smoke, Aerosols, Clouds, Rainfall, and Climate (SMOCC) project, a European contribution to the Large-Scale Biosphere-Atmosphere Experiment in Amazonia (LBA). It was financially supported by the Max Planck Society (MPG) and the Environmental and Climate Program of the European Commission (contract N. EVK2-CT-2001-00110 SMOCC). We are grateful for support of C. Brenninkmeijer (Max Planck Institute, Mainz, Germany) for performing the CO absolute calibration, J. von Jouanne (Max Planck Institute, Mainz, Germany), T. Germano (University of São Paulo, São Paulo, Brazil) and C. Longo (Instituto Nacional do Pesquisas Especiais (INPE), São Paulo, Brazil) for their technical support with the SMPS instrument, and the pilots of the INPE aircraft. The authors thank R. Gielow for supervising and the “Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo” (FAPESP, São Paulo, Brazil) (project 98/00104-9) and PNW-USDA-FS (USA) (project 5147A) for financing the work at “Pista de Cabecã” (PCF). M. Cordova would like to thank FAPESP for her scholarship (project 99/04281-5). P. Artaxo, L. V. Rizzo, and L. V. Gatti acknowledge the Brazilian agencies FAPESP (97/11358-9) and MCT/CNPq (Instituto do Milênio LBA) for financial support.

References

- Andreae, M. O., Artaxo, P., Fischer, H., Freitas, S. R., Gregoire, J. M., Hansel, A., Hoor, P., Kormann, R., Krejci, R., Lange, L., Lelieveld, J., Lindinger, W., Longo, K., Peters, W., de Reus, M., Scheeren, B., Silva Dias, M. A. F., Ström, J., van Velthoven, P. F. J., and Williams, J.: Transport of biomass burning smoke to the upper troposphere by deep convection in the equatorial region, *Geophys. Res. Lett.*, 28, 951–954, 2001.
- Andreae, M. O., Atlas, E., Harris, G. W., Helas, G., deKock, A., Koppmann, R., Maenhaut, W., Mano, S., Pollock, W. H., Rudolph, J., Scharffe, D., Schebeske, G., and Welling, M.: Methylhalide emissions from savanna fires in southern Africa, *J. Geophys. Res.-A*, 101, 23 603–23 613, 1996.
- Andreae, M. O., Browell, E. V., Garstang, M., Gregory, G. L., Harriss, R. C., Hill, G. F., Jacob, D. J., Pereira, M. C., Sachse, G. W., Setzer, A. W., Dias, P. L. S., Talbot, R. W., Torres, A. L., and Wofsy, S. C.: Biomass-burning emissions and associated haze layers over Amazonia, *J. Geophys. Res.-A*, 93, 1509–1527, 1988.
- Andreae, M. O. and Merlet, P.: Emission of trace gases and aerosols from biomass burning, *Global Biogeochem. Cycles*, 15, 955–966, 2001.
- Andreae, M. O., Rosenfeld, D., Artaxo, P., Costa, A. A., Frank, G. P., Longo, K. M., and Silva-Dias, M. A. F.: Smoking rain clouds over the Amazon, *Science*, 303, 1337–1342, 2004.
- Artaxo, P., Fernandes, E. T., Martins, J. V., Yamasoe, M. A., Hobbs, P. V., Maenhaut, W., Longo, K. M., and Castanho, A.: Large-scale aerosol source apportionment in Amazonia, *J. Geophys. Res.-A*, 103, 31 837–31 847, 1998.
- Artaxo, P., Martins, J. V., Yamasoe, M. A., Procópio, A. S., Pauliquevis, T. M., Andreae, M. O., Guyon, P., Gatti, L. V., and Leal, A. M. G.: Physical and chemical properties of aerosols in the wet and dry season in Rondônia, Amazonia, *J. Geophys. Res.-A*, 107, 8081, doi:8010.1029/2001JD000666, 2002.
- Baron, P. A.: Aerosol calculator (computer spreadsheet), TSI, Inc., St. Paul, 2001.

Bertschi, I., Yokelson, R. J., Ward, D. E., Babbitt, R. E., Susott, R. A., Goode, J. G., and Hao, W. M.: Trace gas and particle emissions from fires in large diameter and belowground biomass fuels, *J. Geophys. Res.-A*, 108, 8472, doi:10.1029/2002JD002100, 2003.

Brenninkmeijer, C. A. M., Koeppel, C., Rockmann, T., Scharffe, D. S., Braunlich, M., and Gros, V.: Absolute measurement of the abundance of atmospheric carbon monoxide, *J. Geophys. Res.-A*, 106, 10 003–10 010, 2001.

Chand, D., Guyon, P., Artaxo, P., Schmid, O., Mayol-Bracero, O. L., Frank, G., Gatti, L. V., Moura, M. A. L., and Andreae, M. O.: Optical and physical properties of aerosols in the boundary layer and free troposphere over the Amazon Basin during the biomass burning season, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, accepted, 2005.

Delmas, R., Lacaux, J. P., and Brocard, D.: Determination of biomass burning emission factors: Methods and results, *Environ. Monit. Assess.*, 38, 181–204, 1995.

Eck, T. F., Holben, B. N., Reid, J. S., O'Neill, N. T., Schafer, J. S., Dubovik, O., Smirnov, A., Yamasoe, M. A., and Artaxo, P.: High aerosol optical depth biomass burning events: A comparison of optical properties for different source regions, *Geophys. Res. Lett.*, 30, 2035, doi:10.1029/2003GL017861, 2003.

Ferek, R. J., Reid, J. S., Hobbs, P. V., Blake, D. R., and Lioussé, C.: Emission factors of hydrocarbons, halocarbons, trace gases and particles from biomass burning in Brazil, *J. Geophys. Res.-A*, 103, 32 107–32 118, 1998.

Fisch, G., Tota, J., Machado, L. A. T., Silva Dias, M. A. F., Lyra, R. F. d. F., Nobre, C. A., Dolman, A. J., and Gash, J. H. C.: The convective boundary layer over pasture site and forest in Amazonia, *Theoretical and Applied Climatology*, 78, 47–59, 2004.

Freitas, S. R., Longo, K. M., Dias, M. A. F. S., Dias, P. L. S., Chatfield, R., Prins, E., Artaxo, P., and Recuero, F. S.: Monitoring the transport of biomass burning emissions in South America, *Environmental Fluid Mechanics*, 5, 135–167, doi:10.1007/s10652-10005-10243-10657, 2005.

Gash, J. H. C., Nobre, C. A., Roberts, J. M., and Victoria, R. L.: Amazonian deforestation and climate, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, England, 1996.

Greenberg, J. P., Zimmerman, P. R., Heidt, L., and Pollock, W.: Hydrocarbon and carbon monoxide emissions from biomass burning in Brazil, *J. Geophys. Res.-A*, 89, 1350–1354, 1984.

Guyon, P., Graham, B., Beck, J., Boucher, O., Gerasopoulos, E., Mayol-Bracero, O. L., Roberts, G. C., Artaxo, P., and Andreae, M. O.: Physical properties and concentration of aerosol particles over the Amazon tropical forest during background and biomass burning conditions, *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 951–967, 2003, [SRef-ID: 1680-7324/acp/2003-3-951](#).

Hobbs, P. V., Sinha, P., Yokelson, R. J., Christian, T. J., Blake, D. R., Gao, S., Kirchstetter, T. W., Novakov, T., and Pilewskie, P.: Evolution of gases and particles from a savanna fire in South Africa, *J. Geophys. Res.-A*, 108, 8485, doi:10.1029/2002JD002352, 2003.

IPCC: Climate change 2001: The third assessment report to the intergovernmental panel on climate change, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom, and New York, NY, USA, 2001.

Kauffman, J. B., Cummings, D. L., and Ward, D. E.: Fire in the Brazilian Amazon 2. Biomass, nutrient pools and losses in cattle pastures, *Oecologia*, 113, 415–427, 1998.

Kaufman, Y. J., Hobbs, P. V., Kirchhoff, V., Artaxo, P., Remer, L. A., Holben, B. N., King, M. D., Ward, D. E., Prins, E. M., Longo, K. M., Mattos, L. F., Nobre, C. A., Spinhirne, J. D., Ji, Q., Thompson, A. M., Gleason, J. F., Christopher, S. A., and Tsay, S. C.: Smoke, Clouds, and Radiation – Brazil (SCAR-B) experiment, *J. Geophys. Res.-A*, 103, 31 783–31 808, 1998.

Le Canut, P., Andreae, M. O., Harris, G. W., Wienhold, F. G., and Zenker, T.: Airborne studies of emissions from savanna fires in southern Africa. 1. Aerosol emissions measured with a laser optical particle counter, *J. Geophys. Res.-A*, 101, 23 615–23 630, 1996. Lioussé, C., Cachier, H., Grégoire, J. M., Penner, J., Lavoué, D., Hobbs, P., Scholes, M., Barbosa, P., Andreae, M. O., and Artaxo, P.: Deriving global quantitative estimates for spatial and temporal distributions of biomass burning emissions, in: Emissions of trace gases and aerosols into the atmosphere, edited by: Granier, C., Artaxo, P., and Reeves, C., Kluwer Academic Publishers, London, 2004.

Lloyd, J., Francey, R. J., Mollicone, D., Raupach, M. R., Sogachev, A., Armeth, A., Byers, J. N., Kelliher, F. M., Reibmann, C., Valentini, R., Wong, S. C., Bauer, G., and Schulze, E. D.: Vertical profiles, boundary layer budgets, and regional flux estimates for CO₂ and its C-13/C-12 ratio and for water vapor above a forest/bog mosaic in central Siberia, *Global Biogeochem. Cycles*, 15, 267–284, 2001.

Lobert, J. M., Sharffe, D. H., Hao, W. M., Kuhlbusch, T. A. J., Seuwen, R., Warneck, P., and Crutzen, P. J.: Experimental evaluation of biomass burning emissions: Nitrogen and Carbon containing compounds, in: Global Biomass Burning: Atmospheric, Climatic, and Biospheric Implications, edited by: Levine, J. S., 289–304, MIT Press, Cambridge, Mass., 1991.

Martins, J. V., Artaxo, P., Lioussé, C., Reid, J. S., Hobbs, P. V., and Kaufman, Y. J.: Effects of black carbon content, particle size, and mixing on light absorption by aerosols from biomass burning in Brazil, *J. Geophys. Res.-A*, 103, 32 041–32 050, 1998.

Mauzerall, D. L., Logan, J. A., Jacob, D. J., Anderson, B. E., Blake, D. R., Bradshaw, J. D., Heikes, B., Sachse, G. W., Singh, H., and Talbot, B.: Photochemistry in biomass burning plumes and implications for tropospheric ozone over the tropical South Atlantic (vol 103, pg 8401, 1998), *J. Geophys. Res.-A*, 103, 19 281–19 282, 1998.

Nobre, C. A., Fisch, G., Rocha, H. R. d., Lyra, R. F. d. F., Rocha, E. P. d., Costa, A. C. L. d., and Ubarana, V. N.: Observations of the atmospheric boundary layer in Rondônia, in: Amazonian deforestation and climate, edited by: Gash, J. H. C., Nobre, C. A., Roberts, J. M., and Victoria, R. L., John Wiley & Sons Ltd, Chichester, England, 413–424, 1996.

Pickering, K. E., Thompson, A. M., Wang, Y. S., Tao, W. K., McNamara, D. P., Kirchoff, V., Heikes, B. G., Sachse, G. W., Bradshaw, J. D., Gregory, G. L., and Blake, D. R.: Convective transport of biomass burning emissions over Brazil during TRACE A, *J. Geophys. Res.-A*, 101, 23 993–24 012, 1996.

Prasad, V. K., Gupta, P. K., Sharma, C., Sarkar, A. K., Kant, Y., Badarinath, K. V. S., Rajagopal, T., and Mitra, A. P.: NO_x emissions from biomass burning of shifting cultivation areas from tropical deciduous forests of India – Estimates from ground-based measurements, *Atmos. Environ.*, 34, 3271–3280, 2000.

Prins, E. M., Feltz, J. M., Menzel, W. P., and Ward, D. E.: An overview of GOES-8 diurnal fire and smoke results for SCAR-B and 1995 fire season in South America, *J. Geophys. Res.-A*, 103, 31 821–31 835, 1998.

Procopio, A. S., Artaxo, P., Kaufman, Y. J., Remer, L. A., Schafer, J. S., and Holben, B. N.: Multiyear analysis of amazonian biomass burning smoke radiative forcing of climate, *Geophys. Res. Lett.*, 31, L03108, doi:10.1029/2003GL018646, 2004.

Reid, J. S. and Hobbs, P. V.: Physical and optical properties of young smoke from individual biomass fires in Brazil, *J. Geophys. Res.-A*, 103, 32 013–32 030, 1998.

Reid, J. S., Hobbs, P. V., Ferek, R. J., Blake, D. R., Martins, J. V., Dunlap, M. R., and Liousse, C.: Physical, chemical, and optical properties of regional hazes dominated by smoke in Brazil, *J. Geophys. Res.-A*, 103, 32 059–32 080, 1998.

Rosenfeld, D.: Suppression of rain and snow by urban and industrial air pollution, *Science*, 287, 1793–1796, 2000.

Schafer, J. S., Eck, T. F., Holben, B. N., Artaxo, P., Yamasoe, M. A., and Procopio, A. S.: Observed reductions of total solar irradiance by biomass-burning aerosols in the Brazilian Amazon and Zambian Savanna, *Geophys. Res. Lett.*, 29, 1823, doi:10.1029/2001GL014309, 2002.

Ward, D. E., Hao, W. M., Susott, R. A., Babbitt, R. E., Shea, R. W., Kauffman, J. B., and Justice, C. O.: Effect of fuel composition on combustion efficiency and emission factors for African savanna ecosystems, *J. Geophys. Res.-A*, 101, 23 569–23 576, 1996.

Ward, D. E., Setzer, A. W., Kaufman, Y. J., and Rasmussen, R. A.: Characteristics of smoke emissions from biomass fires of the Amazon region – BASE-A experiment, in: *Global Biomass Burning: Atmospheric, Climatic, and Biospheric Implications*, edited by: Levine, J. S., MIT Press, Cambridge, Mass., 394–402, 1991.

Ward, D. E., Susott, R. A., Kauffman, J. B., Babbitt, R. E., Cummings, D. L., Dias, B., Holben, B. N., Kaufman, Y. J., Rasmussen, R. A., and Setzer, A. W.: Smoke and fire Characteristics for cerrado and deforestation burns in Brazil – Base-B experiment, *J. Geophys. Res.-A*, 97, 14 601–14 619, 1992.

Yokelson, R. J., Bertschi, I. T., Christian, T. J., Hobbs, P. V., Ward, D. E., and Hao, W. M.: Trace gas measurements in nascent, aged, and cloud-processed smoke from African savanna fires by airborne Fourier transform infrared spectroscopy (AFTIR), *J. Geophys. Res.-A*, 108, 8478, doi:10.1029/2002JD002322, 2003.

Table 1. ER_{CO/CO₂} and EF_{CO} for tropical deforestation fires. When not given, ER_{CO/CO₂} was obtained from EF_{CO} (or reverse) using Eq. (3) and the published value of EF_{CO₂}, which was otherwise assumed to be 1580 g kg⁻¹ dm (values identified by a star). When given in terms of g kg⁻¹ C, values were converted to dry matter assuming a carbon content of the fuel of 45% (values identified by a cross), or using the published value.

Reference	Ecosystem/type of fire	Sampling method	EF _{CO} (g kg ⁻¹ dm)	ER _{CO/CO₂} (%)
Andreae et al. (1996)	South Africa	Aircraft, online measurements	94.5*	9.4
Andreae et al. (1988)	Amazonia	Aircraft, online measurements	85.5*	8.5
Delmas et al. (1995)	Tropical forests	Best estimate	130	12.9
Ferek et al. (1998)	Amazonia, flaming	Aircraft, grab-bag	63.0 [†]	6.6
Ferek et al. (1998)	Amazonia, smoldering	Aircraft, grab-bag	126.0 [†]	14.4
Greenberg et al. (1984)	Amazonia	Ground, canister	116.6*	11.6 (4.8–28.0) ^a
Prasad et al. (2000)	India, shifting cultivation	Ground, canister	93.4	12.4
Ward et al. (1991)	Amazonia	Aircraft, grab-bag	46.6, 97.7, 120.9	4.2, 9.2, 12.0
Ward et al. (1992)	Amazonia, primary forest	Mast, mass balance	135.3±20.8	13.6
Ward et al. (1992)	Amazonia, secondary forest	Mast, mass balance	91.3±14	8.7
This study	Amazonia, forest and pasture	Aircraft, online measurements	61* (47; 78) ^b	6.1 (4.7; 7.8) ^b
This study	Amazonia, forest and pasture	Corrected for residual smoldering combustion (Eq. 4)	90* (82; 99) ^b	9.0* (8.2; 9.9) ^b

^a Range of 1 standard deviation around the mean of log-normal distribution.

^b Median (First; Third quartile).

Table 2. Summary of the results (median (first; third quartile), n) of emission ratios of aerosol particles to CO and of CO-to-CO₂ for the plumes observed within and above the boundary layer.

	ER _{CO/CO2} (%)	ER _{CN/CO} (# cm ⁻³ ppb ⁻¹)	ER _{surf/CO} (μm ² cm ⁻³ ppb ⁻¹)	1000×ER _{vol/CO} (μm ³ cm ⁻³ ppb ⁻¹)	ER _{scat/CO} (Mm ⁻¹ ppb ⁻¹)
All plumes	6.1 (4.7; 7.8), 163	23 (14; 32), 172	2.1 (1.5; 2.6), 68	77.3 (55.7; 103.7), 68	0.82 (0.66; 1.15), 149
Plumes in BL	5.7 (4.5; 7.8), 93	25 (19; 36), 91	1.6 (1.3; 2.2), 29	58.4 (43.8; 71.2), 29	0.73 (0.43; 0.86), 80
Detained plumes	6.4 (5.0; 7.7), 70	20 (12; 31), 81	2.5 (1.7; 2.9), 39	91.6 (71.4; 114.4), 39	1.13 (0.81; 1.32), 69

Table 3. Summary of the results (median (first; third quartile), n) of emission factors of accumulation mode aerosol particles to CO for the plumes observed within and above the boundary layer.

	EF _{CN} (10 ¹⁵ kg ⁻¹ dm)	EF _{vol} (cm ³ kg ⁻¹ dm)	EF _{mass} ^a (g kg ⁻¹ dm)
Plumes in FT (detained)	1.3 (0.67; 2.2), 53	6.4 (4.4; 8.4), 34	8.6 (5.9; 11.3), 34
Plumes in BL	1.5 (0.87; 2.2), 34	3.3 (2.7; 6.1), 11	4.5 (3.6; 8.2), 11
Plumes in BL, corrected for RSC	2.5 (2.2; 2.9), 34	6.8 (6.4; 8.4), 11	9.2 (8.7; 11.3), 11

^a Using a density of 1.35 g cm⁻³.

Table 4. Results from the Pista de Cabeça study case fire (PCF).

Plume #	CE	ER _{CO/CO2} ^a (%)	EF _{CO} (g kg ⁻¹ dm)	ER _{scat/CO} ^a (Mm ⁻¹ ppb ⁻¹)	$b_{(700)}^b$	$A_{(450/550)}^b$	$A_{(450/700)}^b$	D_{50}^c (nm)	$\ln(\sigma)^c$
A	0.875	11.9±0.4	119.8	0.33±0.01	0.226±0.032	2.258±0.128	2.485±0.135	117.7±0.4	0.424±0.003
B	0.929	6.4±0.4	63.9	0.55±0.02	0.222±0.024	2.238±0.197	2.449±0.156	114.2±0.3	0.437±0.003
C	0.931	6.1±0.5	61.7	0.52±0.03	0.232±0.032	2.297±0.193	2.497±0.185	116.6±0.4	0.465±0.004
D	0.904	8.8±0.2	88.6	0.67±0.02	0.217±0.018	2.295±0.129	2.522±0.097	141.6±0.5	0.426±0.004

^a ER_{CO/CO2} (%) and ER_{scat/CO} (Mm⁻¹ ppb⁻¹) are the slope of the regression of CO-to-CO₂ and aerosol scattering (at 550 nm) to CO for each plume, ± standard error associated with the linear fit.

^b $b_{(700)}$, $A_{(450/550)}$, and $A_{(450/700)}$ are averaged values ± standard deviation for each plume.

^c D_{50} and $\ln(\sigma)$ are the geometric mean diameter and the logarithm of the standard deviation of the log-normal fitted size distributions, ± standard error associated with the fit.

Table 5. Results from the Santa Lucia fire (SLF), a deforestation fire, situated south of the town of Vilhena, Rondônia, ca. 14.12° S, 60.17° W.

Plume	CE	ER _{CO/CO2} ^a (%)	EF _{CO} (g kg ⁻¹ dm)	ER _{CN/CO} ^a (cm ⁻³ ppm ⁻¹)	EF _{CN} (10 ¹⁵ kg ⁻¹ dm)	ER _{scat/CO} ^a (Mm ⁻¹ ppb ⁻¹)	$b_{(700)}^b$	$A_{(450/700)}^b$
Fresh plumes	0.87–0.94	4.2–12.4	43–125	9–35	0.5–2	0.17–0.40	0.2–0.25	1.88–2.30
In cloud	0.94	5.2	52	19	1.1	0.51	0.19	2.20
Detained	0.97	2.9	29	44	1.6	1.13	0.25	2.12

^a ER_{CO/CO2} (%) and ER_{scat/CO} (Mm⁻¹ ppb⁻¹) are the slope of the regression of CO-to-CO₂ and aerosol scattering (at 550 nm) to CO for each plume.

^b $b_{(700)}$, $A_{(450/550)}$, and $A_{(450/700)}$ are averaged values ± standard deviation for each plume.

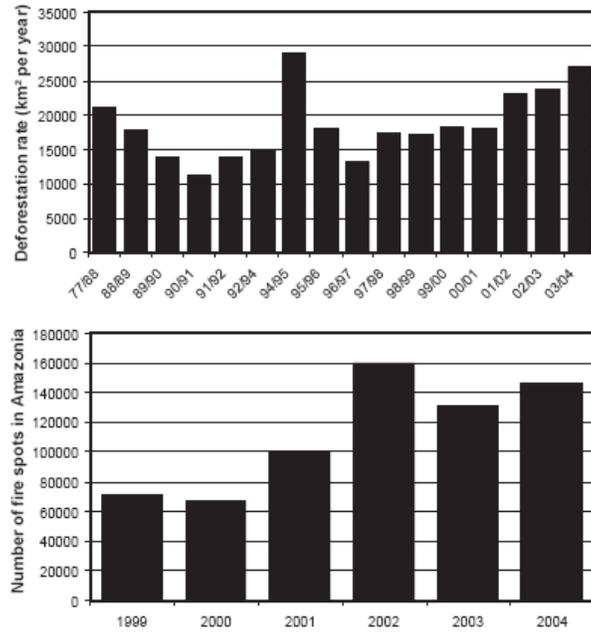


Fig. 1. (a) Deforestation rate in km² per year for the Amazon region from 1977–2004 as observed by Landsat image analysis. Data kindly provided by the Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São Paulo, Brazil. (b) Number of fire spots detected in Amazonia from 1999 to 2004 using the AVHRR (Advanced very high resolution radiometer) NOAA-12 satellite. Data kindly provided by INPE and the Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), Brasília, Brazil.

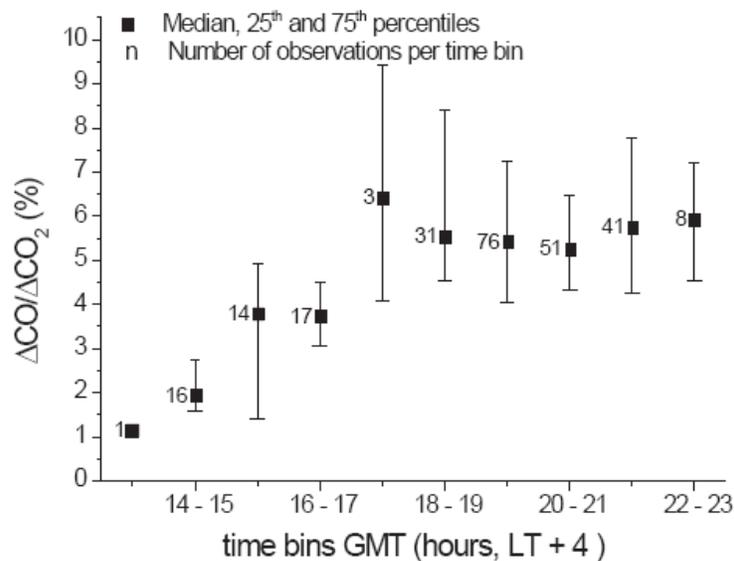


Fig. 2. Diurnal variation of CO-to-CO₂ emission ratios (in % CO per CO₂) observed from aircraft measurements during the SMOCC 2002 campaign. Given are median values calculated over hourly time bins. The error bars represent the first and third quartiles of the measurements.

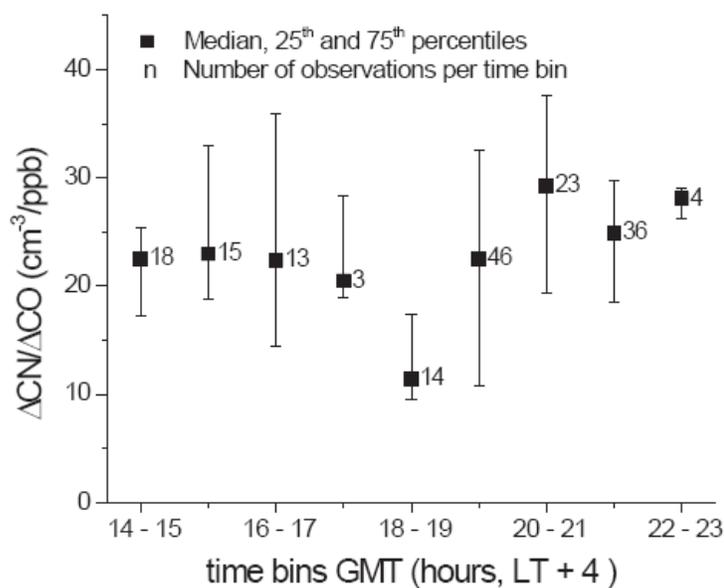


Fig. 3. Diurnal variation of CN-to-CO emission ratios (in cm⁻³ CN per ppb CO) observed from aircraft measurements during the SMOCC 2002 campaign. Given are median values calculated over hourly time bins. The error bars represent the first and third quartiles of the measurements.

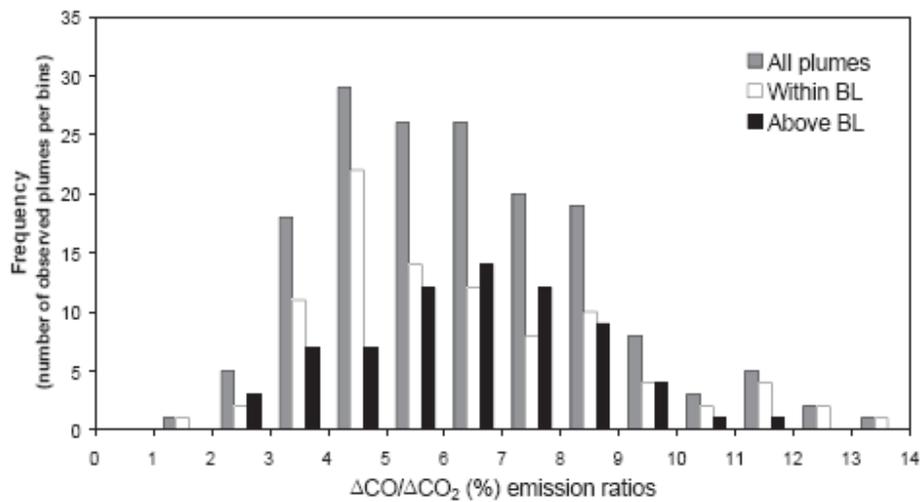


Fig. 4. Frequency distribution of the CO-to-CO₂ emission ratios (in %) for all plumes with a CO enhancement larger than 100 ppb that were observed after 17:00 UT during the SMOCC 2002 campaign (gray bars). Also given are the same data segregated into those plumes observed below (white bars) and above (black bars) the boundary layer (BL).

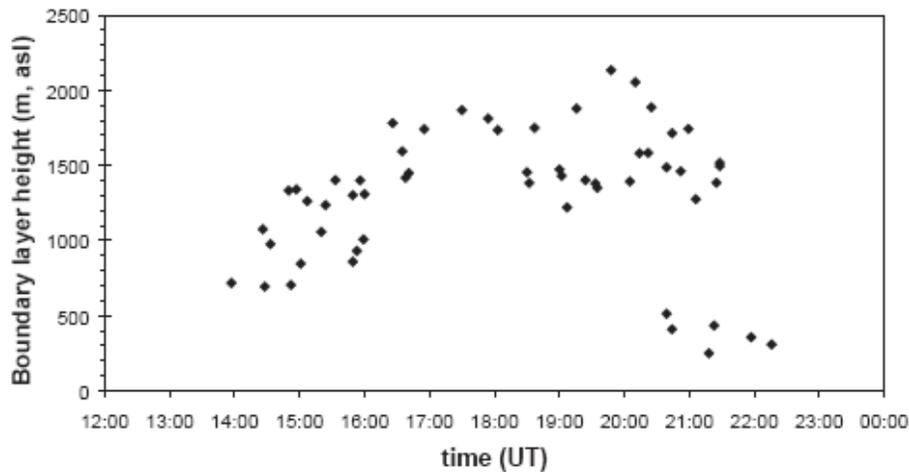


Fig. 5. Observations of boundary layer heights (in meters above sea level) over the Amazon Basin obtained by aircraft measurements of temperature profiles as a function of the time of the day (hours).

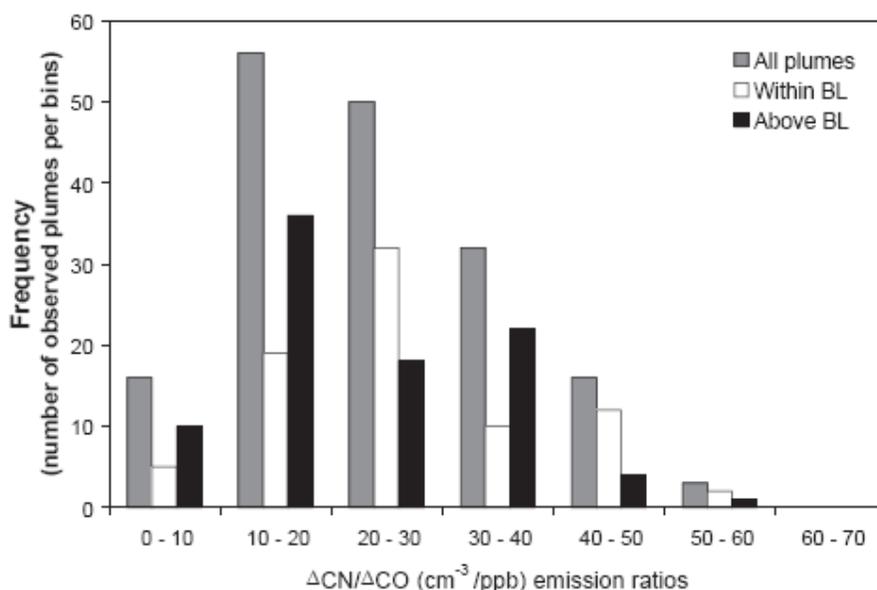


Fig. 6. Frequency distribution of the CN-to-CO emission ratios (in particles per cm^3 and per ppb CO) for all plumes with a CO enhancement larger than 100 ppb that were observed during the SMOCC 2002 campaign (gray bars). Also given are the same data segregated into those plumes observed within (white bars) and above (black bars) the boundary layer (BL).

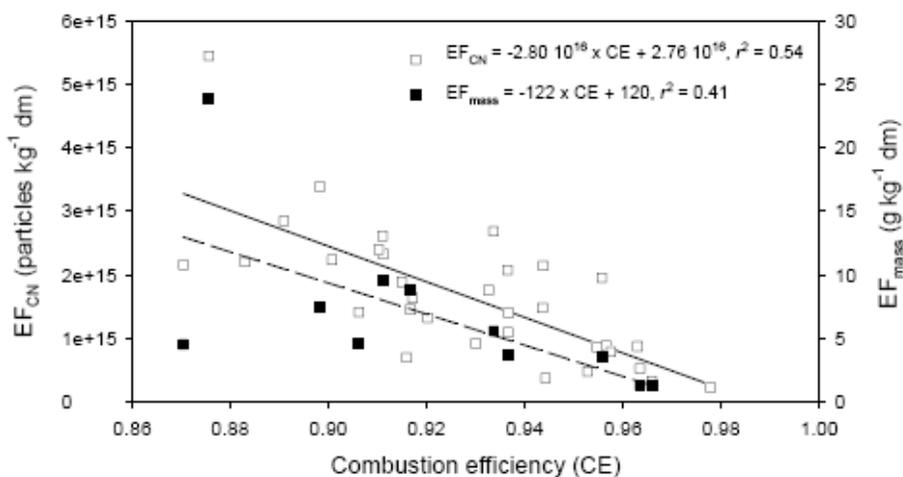


Fig. 7. Scatter plots and linear regressions of EF_{CN} (open squares, black line) and EF_{mass} (black squares, dashed line) on CE.

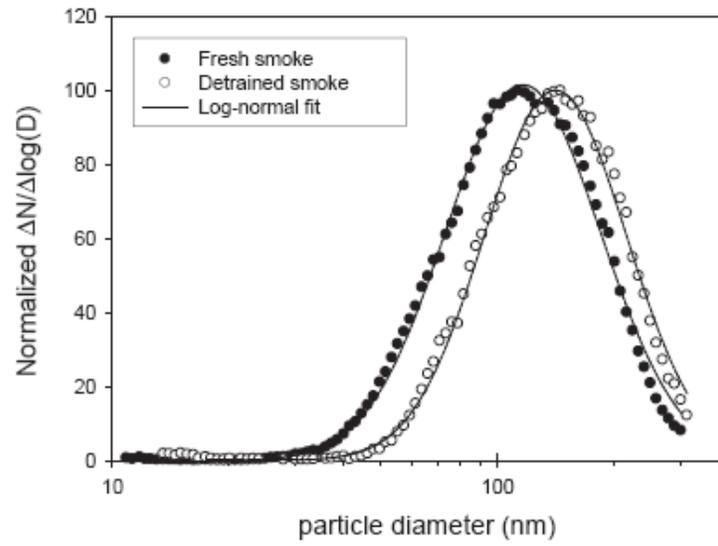


Fig. 8. Aerosol particle number size distribution of a fresh smoke plume (black dots) and a de-trained smoke plume (open circles) from the “Pista de Cabeça” prescribed fire (PCF) observed on 1 October 2002. The black curves represent the log-normal fits to the distributions.

Anexo B: Artigo Publicado

Optical and physical properties of aerosols in the boundary layer and free troposphere over the Amazon Basin during the biomass burning season

Chand, D., P. Guyon, P. Artaxo, O. Schmid, G. P. Frank, L.V. Rizzo, O.L. Mayol-Bracero, L.V. Gatti, M.O. Andreae, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussion*, **5**, 4373–4406, 2005. www.atmos-chem-phys.org/acpd/5/4373/

Atmos. Chem. Phys. Discuss., 5, 4373–4406, 2005
www.atmos-chem-phys.org/acpd/5/4373/
SRef-ID: 1680-7375/acpd/2005-5-4373
European Geosciences Union



Optical and physical properties of aerosols in the boundary layer and free troposphere over the Amazon Basin during the biomass burning season

D. Chand¹, P. Guyon¹, P. Artaxo², O. Schmid¹, G. P. Frank¹, L. V. Rizzo², O. L. Mayol-Bracero³, L. V. Gatti⁴, and M. O. Andreae¹

¹Max Planck Institute for Chemistry, Mainz, Germany

²Institute of Physics, University of Sao Paulo, Sao Paulo, Brazil

³University of Puerto Rico, USA

⁴Institute of Nuclear Energy Research, Sao Paulo, Brazil

Received: 7 March 2005 – Accepted: 19 April 2005 – Published: 4 July 2005

Correspondence to: D. Chand (duli@mpch-mainz.mpg.de)

© 2005 Author(s). This work is licensed under a Creative Commons License.

Abstract

As part of the Large Scale Biosphere-Atmosphere Experiment in Amazonia – Smoke, Aerosols, Clouds, Rainfall and Climate (LBA-SMOCC) campaign, detailed surface and airborne aerosol measurements were performed over the Amazon Basin during the dry to wet season from 16 September to 14 November 2002. Optical and physical properties of aerosols at the surface, boundary layer (BL) and free troposphere (FT) during the dry season are discussed in this article. Carbon monoxide (CO) is used as a tracer for biomass burning emissions. At the surface, good correlation among the light scattering coefficient (τ_s at 550 nm), PM_{2.5}, and CO indicates that biomass burning is the main source of aerosols. Accumulation of haze during some of the large-scale biomass burning events led to high mass loadings (PM_{2.5}=200 $\mu\text{g m}^{-3}$), (1400 Mm^{-1}), aerosol optical depth at 500nm (3.0), and CO (3000 ppb). A few rainy episodes reduced the aerosol mass loading, number concentration (CN) and CO concentration by two orders of magnitude. The correlation analysis between aerosol optical thickness and aerosol optical properties shows that most of the optically active aerosols are confined to a layer with a scale height of 1660m during the burning season. The average mass scattering and absorption efficiencies (532 nm) for small particles (diameter $D_p < 1.5 \mu\text{m}$) at surface level are found to be 5.3 and 0.42 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, respectively, when relating the aerosol optical properties to PM_{2.5} aerosols. The observed mean single scattering albedo (ω_0 at 540 nm) for submicron aerosols at the surface (0.92 ± 0.02) is significantly higher than reported previously. The scattering efficiency ($d_s/d\text{CN}$) of particles increases 2–10 times from the surface to the FT, most probably due to the combined effects of coagulation and condensation.

1 Introduction

The gas and particle emissions from tropical biomass burning influence the physical, chemical and optical properties of the atmosphere (Andreae et al., 1988; Crutzen and Andreae, 1990; Andreae and Crutzen, 1997; Hobbs et al., 1997; Artaxo et al., 1998; Andreae and Merlet, 2001; Ramanathan et al., 2001; Artaxo et al., 2001, 2002; Hobbs et al., 2003). Smoke aerosols contain a significant amount of partially oxidized organic material and black carbon or soot, which may have significant climatic implications (IPCC, 2001). Aerosol particles interact directly with the incoming solar radiation by the scattering and absorption of light (Charlson et al., 1992; Rosenfeld, 2000; Andreae et al., 2004) and because they act as cloud condensation nuclei (CCN), thereby affecting indirectly the Earth's radiation budget. The importance of aerosol particles for climate forcing is recognized, but the magnitude of their contribution is highly uncertain (IPCC, 2001). It is thought that particles, through their combined direct and indirect effects, may currently have an influence of potentially similar magnitude, but opposite sign, as greenhouse gas forcing (IPCC, 2001). Aerosol radiative forcing may range from net heating to net cooling, depending on the aerosol properties as well as on the albedo of the underlying surface layer. Particles, with their short atmospheric lifetimes, have significant vertical, horizontal and temporal

gradients in their concentrations. These spatial gradients correspond to significant local/regional as well as global aerosol forcing effects. For example, smoke layers over the Amazon basin can have significant regional effects by reduction of regional photosynthetically active radiation up to 45% (Eck et al., 1998). Because of their light absorbing properties, the presence of aerosol particles can result in the radiative forcing at the surface being much larger than at the top of the atmosphere (Satheesh and Ramanathan, 2000; Ramanathan et al., 2001; Proc'opio et al., 2003, 2004).

Biomass burning, particularly in the tropics, is a major source of atmospheric trace gases and particles (Andreae and Merlet, 2001). Being the world's largest rain forest area containing approximately one quarter of all tropical rainforests, the Amazon Basin is subject to one of the highest rates of deforestation in the world (Artaxo, 2001; Gash et al., 1996). About 80% of the global burning activity is taking place in the tropics and one third of it occurs in South America alone. Under suitable meteorological conditions, the local chemical, physical, and optical characteristics of aerosols can be much different from the global or regional averages and these characteristics, in turn, are strongly influenced by local and regional sources and perturbations, e.g., forest emissions, fires, dust, sea salt, etc., leading to further spatial and temporal inhomogeneity.

Aerosol optical properties over the Amazon Basin have been studied in the previous LBA and SCAR-B experiments (e.g., Eck et al., 1998, 2003; Kotchenruther and Hobbs, 1998; Martins et al., 1998; Reid et al., 1998; Reid and Hobbs, 1998; Ross et al., 1998; Guyon et al., 2003a; Guyon et al., 2004; Reid et al., 2004a, b). In these studies, the variability in the optical properties has been analyzed based on either surface or airborne measurements. However, so far, it is not understood how aerosol properties at the surface relate to those aloft in the boundary layer and free troposphere. In addition to the limited surface observations, only a few series of in-situ vertical profile measurements of aerosol optical properties (e.g., light absorption, light scattering, hemispheric back-scattering) have been made over the Amazon Basin (e.g., Kotchenruther and Hobbs, 1998; Reid et al., 1998; Ross et al., 1998; Guyon et al., 2003a, 2003c; Reid et al., 2004a, b). To our knowledge, almost no simultaneous observations of optical properties of aerosols and trace gases at the surface and aloft are available over the Amazon Basin in the biomass burning season.

This paper describes the vertical distribution of aerosol optical and physical properties over the Amazon Basin during the 2002 biomass burning season. The observations of light scattering (σ_s), light absorption (σ_a), aerosol optical thickness (AOT), aerosol number density (CN), aerosol mass concentration (PM_{2.5}), and carbon monoxide (CO) are being used to address the following scientific questions: (1) How does vary at the surface, in the boundary layer and free troposphere? (2) How does vary vertically at different sites over the Amazon Basin? (3) How do Angstrom exponent observations from the airborne measurements compare with vertically integrated measurements using a sunphotometer?

2 Instrumentation and methods

2.1 Observational sites

The measurements were made over the Amazon Basin during the Large Scale Biosphere-Atmosphere Experiment in Amazonia – Smoke, Aerosols, Clouds, Rainfall and Climate (LBA-SMOCC) from 16 September to 14 November in 2002. Detailed surface observations of aerosols and trace gases were made in the state of Rondônia, Brazil at a pasture site “Fazenda Nossa Senhora Aparecida” (10.76_S, 62.32_W, 315m above mean sea level (amsl)), hereafter FNS. This experimental site is located about 57 km north-west of the town of Ji-Paraná (10.88_S, 61.85_W, 235mamsl). A few small hills (300–400m height) are located about 1–4 km from FNS. One hill, known as “Abracos Hill”, is one of the AERONET (Aerosol Robotic Network) sites and provides column integrated aerosol optical thickness (AOT) measurements using sun-photometry observations (Holben et al., 1998). Further details on the FNS site can be found elsewhere (Kirkman et al., 2002; Trebs et al., 2004). Airborne measurements in the boundary layer (BL) and free troposphere (FT, up to 4200m) over the Amazon Basin were taken as far as 800km from FNS. Some selected flight tracks along with the geographical location of the surface measurement site FNS are shown in Fig. 1. More details on this campaign are given in Andreae et al. (2004).

2.2 Measurements and methods

The surface observations at FNS over the Amazon basin were conducted from the middle of the smoky dry season (16 September) to the onset of the wet season (14 November), when pollution

levels approached background conditions. In this study, we make use of ground based observations from 16 September to 8 October representing the biomass burning season during the SMOCC campaign. Aerosol mass (PM_{2.5}) and σ_s measurements at FNS were made using dry air (RH<40%) sampled from an inlet installed at about 10m above the ground level. The σ_s and σ_a of dry aerosols at FNS were measured for the submicron size particles. An impactor with a cut off diameter at 1.5 μm was used to remove the bigger particles. Before selection through the impactor, the aerosols were dried by passing them through a Permapure Nafion drier. The drier unit and impactor (with and without impaction plate) were characterized for possible aerosol losses at the flow used. Most of the losses are confined to very small sizes that have very little effect on the measured σ_s and σ_a . Mie theory was used to calculate the effect of the losses. The loss of particles in terms of total σ_s and σ_a is 2–4% during the burning season. All the σ_s and σ_a data sets at FNS were corrected for these losses. The radiance research (RR) nephelometer, photoacoustic spectrometer (PAS) and particle soot absorption photometer (PSAP) were operating downstream of the impactor-drier units, and the losses observed by these instruments were of the same order.

Airborne measurements of aerosols and trace gases were made from 25 September to 19 October (about 31 flights). For this study, we make use of the airborne measurements of σ_s , aerosol number density (CN), size distribution (diameter, $D_p=42\text{--}346$ nm) and carbon monoxide (CO) from selected flights (numbers 4, 6, 7, 8 and 24), which include measurements conducted directly above FNS and its surroundings. The flight tracks of these observations along with dates are shown in Fig. 1 with complementary data in Table 2. Most of the flights were conducted during afternoon hours (14:00 LT=18:00 UT) when the depth of the BL was at its maximum level. Flights 6 and 7 were conducted on the same day during morning and afternoon hours, respectively. The measurements were taken up to a height of 4200 m. The time schedule of the studied parameters, their symbols, and further details on the surface and airborne observations are given in Tables 1–3. Some other details on the aircraft measurements can be found in Guyon et al. (2005).

The time resolution of the σ_s and σ_a measurements at FNS was one minute; they were processed to get higher averaging intervals (30 min) to match the averaging time of the aerosol mass (PM_{2.5}) measurement. A real-time aerosol mass monitor, the Tapered Element Oscillating Microbalance (TEOM, series 1400a, Rupprecht & Patashnick Inc.) was used to measure PM_{2.5} aerosol mass concentration with a time resolution of 30 min. The TEOM inlet was heated to 50_C for drying the aerosols. The aerosol number density was measured using a TSI condensation particle/nuclei (CN) counter (model 3022A) with a minimum detection size of 8 nm. CO was measured with the Thermo Environmental Instrument Inc. analyzer (Model 48C Gas Filter Correlation) with a minimum detection limit of 40 ppb. Because of the high ambient humidity, a cooler was used to remove water from the sample stream prior to the CO analyzer. The CO measurements on the aircraft were made using an Aero-Laser (AL5002) instrument operating at 1 Hz. Prior to sampling, the air was dried using a Nafion drier.

Under suitable wind conditions, the transport of pollutants from fossil fuel combustion (like cars and trucks from a nearby road) contaminated the data for short periods. The time periods with winds coming from the direction of the road, having high CO, nitric oxides (NO_x) and low single scattering albedo (I_o) were assumed to be affected by cars and trucks; these data (<5% of the total data set) were removed and not considered in this study. 30-min average aerosol properties, for instance, σ_s , σ_a , AOT and PM_{2.5} were used to derive the intensive optical properties like ω_0 , mass scattering efficiency (α_s), mass absorption efficiency (α_a) and Angstrom exponent (a). The dry size distribution of aerosols (10–414 nm) in the BL and FT was measured using a TSI scanning mobility particle sizer (SMPS model 3936). The size scans were made over 2 min each. The next section describes the details of the methods and measurements used to derive the optical properties.

2.3 Aerosol optical properties

2.3.1 Aerosol light scattering

The light scattering properties of the dry aerosols were measured using Radiance Research (RR, model M903) and TSI (TSI, model 3563) nephelometers. The RR nephelometer measures σ_s at a single wavelength (545 nm) whereas the TSI nephelometer measures σ_s at three wavelengths (450, 550, 700 nm). The RR nephelometers were employed for observations on the ground at FNS. The TSI nephelometer was used for airborne observations. The calibrations of the nephelometers and the basic measurement strategy adopted herein have been described by Anderson and Ogren (1998). The

nephelometers were calibrated during the field campaign using particle-free air and CO₂ as a span gas. All the nephelometers were inter-compared by running them parallel to each other after the end of the airborne campaign; agreement was found to be within 5%. Measurements of the total scattering coefficient in the RR and TSI nephelometers cover the angles 9–170 and 7–170°, respectively. The RR nephelometer data at FNS are corrected for the truncated angles using Mie calculations. The truncated angles (0–9°, 170–180°) contribute about 4% of the total light scattering by the dry fine aerosols ($D_p < 1.5 \mu\text{m}$) in the biomass burning season. However, σ_s is not corrected for truncation errors for the airborne observations using the TSI nephelometer. The truncation angles in the TSI nephelometer are smaller (0–7°, 170–180°) compared to the RR nephelometer. Based on the Mie calculations we performed and also on Guyon et al. (2003c), the contribution by the truncated angles may be 4–16% of the total light scattering by ambient aerosols. All the data from both the nephelometers (RR and TSI) presented in this article are converted to a standard temperature (25°C) and pressure (1000 hPa) using the method described by Anderson and Ogren (1998). The estimated combined accuracy of σ_s is <10%.

The spectral dependence of σ_s can be derived from the multi-wavelength (TSI nephelometer) measurements. This dependence is an intensive parameter in the sense that it depends on the aerosol size distribution and refractive index but, contrary to σ_s (at a wavelength λ) not on the aerosol concentration. It is generally assumed that the wavelength dependence of the scattering coefficient from the nephelometer can be described in the visible spectrum by an empirical equation as a power law of λ (Angstrom, 1929):

$$\sigma_s(\lambda) = \beta_s \lambda^{-a_s}, \quad (1)$$

where $\sigma_s(\lambda)$ is the scattering coefficient at wavelength λ , β_s is a constant, and a_s is the non-dimensional Angstrom exponent. In order to cover the widest possible spectral range, we compute a_s from the nephelometer measurements at 450nm and 700nm to obtain a_s i.e.,

$$a_s = - \frac{\log(\sigma_s(\lambda_1)/\sigma_s(\lambda_2))}{\log(\lambda_1/\lambda_2)}. \quad (2)$$

The variability in a_s can be used to provide an insight on the types of aerosol from the nephelometer observations, since Mie theory shows that a_s increases with decreasing aerosol particles size. For instance, a_s values for fine anthropogenic aerosol encountered in polluted areas are typically larger than 1, whereas a_s is close to zero in regions dominated by coarse mode desert dust (Horvath and Trier, 1993; Eck et al., 1999). The mass scattering efficiency α_s is derived by normalizing the scattering coefficient σ_s with PM_{2.5} obtained from the TEOM.

2.3.2 Aerosol light absorption

The σ_a of aerosol particles was measured by a Particle Soot Absorption Photometer (PSAP) calibrated using a Photoacoustic spectrometer (PAS) as a reference. The PSAP measures σ_a based on the attenuation of light (565 nm) through a particle-loaded filter. Although Bond et al. (1999) have provided a calibration for the PSAP using laboratory-generated model aerosols, its validity for atmospheric aerosol is questionable, since the calibration is likely to depend on parameters such as aerosol size, single scattering albedo and RH (Arnott et al., 2003). In order to correct the systematic error encountered with the PSAP, we calibrated the PSAP in the field with a PAS (Arnott et al., 1999), which measures σ_a (532 nm) on the airborne aerosol by converting the absorbed energy into an acoustic wave (Terhune and Anderson, 1977). For PSAP calibration, the PAS and PSAP were operated in parallel for several days during the campaign. In contrast to filter-based methods like the PSAP, the PAS measurement is performed on particles in their suspended state, i.e., sampling artifacts due to filter-particle interactions are avoided. To avoid potential complications in both PAS and PSAP due to elevated RH (Arnott et al., 2003), both the instruments were operated with dry aerosol (RH <50%). The known PAS cross-sensitivity to NO₂ (Arnott et al. 2000) was corrected based on continuous NO₂ measurements with a NO_x analyzer (Trebs et al., 2005). Laboratory studies with soot and biomass burning aerosols have shown good agreement between the PAS and an optical extinction cell (Schneider et al., 2004). We estimated the combined accuracy of σ_a measurements to be <10%. Further details on the σ_a measurements can be found in Chand et al. (2005)1.

Analogous to α_s , the mass absorption efficiency (α_a) is computed by normalizing σ_a with the aerosol mass concentration obtained from PM_{2.5}. Furthermore, the single scattering albedo (ω) is defined as

$$\omega_0 = \frac{\sigma_s}{\sigma_s + \sigma_a} \quad (3)$$

As pointed out earlier, the light scattering and absorption coefficients (i.e. σ_s , σ_a) measured at 545nm and 532 nm, respectively, giving ω at 540 nm.

2.3.3 Aerosol optical thickness

A sunphotometer (CIMEL, model CE 318-1) described by Holben et al. (1998) was set up on Abracos hill about 4 km from the ground station FNS as a part of the AERONET network. The sunphotometer is used to measure column aerosol optical thickness (AOT) at 7 wavelengths (340, 380, 440, 500, 670, 870 and 1020 nm). The AOT data have been screened for cloud events according to a standardized procedure (Smirnov et al., 2000). The value of the AOT is indicative of the extinction of the solar radiation due to the columnar aerosol content and, similar to σ_s , the wavelength dependence of AOT can be expressed by a power law empirical equation (Angstrom, 1929):

$$AOT(\lambda) = \beta_a \lambda^{-a_e} \quad (4)$$

where

$$a_e = - \frac{\log AOT(\lambda_1)/AOT(\lambda_2)}{\log(\lambda_1/\lambda_2)} \quad (5)$$

To calculate the Angstrom exponent (a_e), we will be using the AOT at two wavelengths, 440nm and 670 nm, which are very close to the a_s wavelengths (450, 700 nm) measured by the nephelometer. The Angstrom exponents from two independent methods (a_s , a_e) provide information on the aerosol size distribution averaged over height z_0 during the airborne observations as well as over the column of the atmosphere using the AOT measurements.

2.3.4 Excess ratios

The method for calculation of excess ratio (ER) is discussed in detail in Andreae and Merlet (2001) and in Le Canut et al. (1996), i.e., where dy/dx is the slope of correlation of species “y” with respect to “x” in a biomass burning environment (plume and/or haze mixed in the background air). The advantage of this method is that it is not necessary to estimate the background concentration of the species while computing the ER. Equation 6 is used to calculate the excess ratios of σ_s to CO, σ_s to CN, σ_s to PM2.5, and σ_a to PM2.5 for both the regional haze as well as smoke plumes.

3 Results and discussions

3.1 Measurements at the ground site FNS

Figure 2 shows the 30-min averaged time series of σ_s , σ_a , PM2.5 and CO for the burning season at FNS. A large variability of 2 orders of magnitude is observed in σ_s , σ_a , PM2.5, and CO with values ranging 5–1400Mm⁻¹, 1–70Mm⁻¹, 2–200 μ gm⁻³, and 300–3500 ppb, respectively. The highest levels in σ_s , σ_a , PM2.5 and CO were observed during the heavily burning-influenced periods on 21, 25–26 September and 5 October (see Fig. 2). The lower values were typically observed after the rain events (e.g., 20 September, 28 September–2 October). Some of the rainfall events, for instance on 28 September (vertical bars, Fig. 2), resulted in dramatic reduction of aerosol and CO concentrations. The simultaneous decrease in concentrations of aerosols and CO indicates that the clean-up was due to air mass replacement followed by fire suppression, while the role of scavenging was likely low. Since most of the period (16 September– 8 October) is dominated by biomass burning aerosols (except for a few rain events), z_0 the aerosol properties along with CO are representative of biomass burning conditions.

Figure 3 shows the correlations of σ_s with PM2.5, CN, CO and also σ_a with PM2.5 at the pasture site FNS during the burning period. The σ_s and σ_a of the aerosols are positively correlated with PM2.5, CN and CO. Good correlation is found between σ_s and PM2.5 ($r_2=0.93$) as well as between σ_s and CO

($r_2=0.87$). The correlation between σ_a and PM2.5 ($r_2=0.70$) is not as good as for σ_s and PM2.5. Poor correlation ($r_2=0.30$) is observed between σ_s and CN.

The slopes of σ_s and σ_a with PM2.5 ($d\sigma_s/dPM2.5$, $d\sigma_a/dPM2.5$) are the average mass scattering efficiency (α_s) and mass absorption efficiency (α_a), 5.3 and 0.42 m² g⁻¹, respectively, during the burning period. We note here that since the cut point (D_p) for the measurements of σ_s and σ_a is 1.5 μ m, compared to PM2.5, our values are a lower estimate of the true α_s and α_a for these particles. The mass between PM1.5 and PM2.5 is less than 10% of PM2.5 during the dry season (Chand et al., 2005¹).

The average ω , calculated using Eq. (3), is about 0.92 \pm 0.02. This value is significantly higher than the observations in earlier campaigns. Also, the ω and other optical parameters showed pronounced diel variations, which will be discussed in detail in Chand et al. (2005)⁴. The hourly average values of ω at midnight (00:00 local time, LT) and midday (12:00 LT) are 0.91 \pm 0.02 and 0.94 \pm 0.02, respectively. The daytime aerosols are representative of a deep mixing layer height (\sim 1600 m) with longer transport times than night time aerosols with a mixing layer height of about 200 m. Due to different mixing and transport times in the BL during day and night, the daytime aerosols are generally more aged than the aerosols in night time. Observations of higher scattering efficiency for the aerosols at higher altitudes compared to those near ground (Sect. 3.2) corroborate our observation of higher ω during day time.

Using CO as a conservative tracer of biomass burning (Andreae and Merlet, 2001), the good correlation between σ_s and CO indicates that most of the aerosols which contribute to σ_s have originated from biomass combustion. Also, good correlations of σ_s with PM2.5 and CO indicate that the scattering efficiency from the haze particles is relatively independent of the absolute pollution level during the burning period. Even though the correlation between σ_s and CN is not good at FNS, the slope ($d\sigma_s/dCN=0.03$ Mm⁻¹ per particle per cm³) gives some insight into the amount of light scattered per CN. The poor correlation coefficient between σ_s and CN is due to the large variability in the very small particles (<40 nm), which make a negligible contribution to light scattering (Chand et al., in preparation, 2005).

The average mass scattering efficiency ($\alpha_s=5.3$ m² g⁻¹) of the submicron dry aerosols observed in this study is consistent with the earlier observations during the LBA-EUSTACH 2 campaign in September–October, 1999 over the Amazon Basin (Guyon et al., 2003b). However, the mass absorption efficiency ($\alpha_a=0.42$) in this study is about 35% higher than during the LBA-EUSTACH 2 campaign. The airborne observations of relatively young aerosols during the “Smoke Clouds Aerosols and Radiation Brazil” (SCAR-B) campaign showed a much lower α_s (2.8–3.6 m² g⁻¹) and higher α_a (0.7–1.1) over the Amazon Basin (Reid et al., 1998a, 1998b). These levels of α_s observed from young aerosols (few minutes to less than an hour) during the SCAR-B experiment are much lower than our observations representing relatively more aged aerosols (regional haze). The differences in observations of α_a in this study with the LBA-EUSTACH 2 and SCAR-B observations may be due to different burning conditions (flaming vs. smoldering) and different aging processes. The other possibility for the difference with LBA-EUSTACH 2 and SCAR-B measurements is the much better instrumentation available nowadays than in 1995, in particular for σ_a measurements using PAS, as discussed in Sect. 2.3.2.

3.2 Airborne Measurements

The vertical structure and evolution in the σ_s of the aerosols from biomass burning can be assessed by measuring it along with other parameters (e.g., CN, CO) at the surface and aloft in the BL and FT. For example, correlations of σ_s with CO at different altitudes can be used to get some insights on mixing/dilution of the aerosols when the air is transported from the BL to the FT. Similarly, correlations of σ_s with CN at different altitudes can be used to get some information on evolution/ageing (coagulation, condensation, etc.) of the aerosols when the air is transported from the BL to the FT.

Figures 4a, c and e show scatter plots of σ_s against CN from the airborne observations for flights 4, 6, 7, 8 and 24, covering a large area over the Amazon Basin (see the flight tracks in Fig. 1). The slopes ($d\sigma_s/dCN$) in the BL and FT represent the scattering efficiency of aerosols for the respective flights. Depending on the altitude and nature of the aerosols (haze or fresh plumes), the slopes ($d\sigma_s/dCN$) may vary significantly (see Table 2).

Similar to the variations at ground level at FNS, σ_s is positively correlated with CN in the BL as well as in the FT. However, unlike at FNS, the airborne observations show a better correlation coefficient (higher r_2) between σ_s and CN and show two modes/slopes during most of the flights. These two modes, as shown by the slopes in Figs. 4a, b, c, e, and f, could be related to two types of aerosols in

the BL and FT. The good correlation (high r_2) in both modes indicates that, in contrast to our findings at the surface site, most of the particles become optically active and contribute to light scattering when transported up to the BL and FT.

The transition between the two modes takes place between 1200 and 2000 m, at a mean height of 1600mamsl. The aerosol below 1600mamsl shows a lower $d\sigma_s/dCN$, whereas it is much higher above this height during all these flights. The σ_s scattering per particle at 550nm in the FT is 1.6 to 11 times higher than in the BL (see Table 2). Depending on the size of the aerosols in the BL and FT, $d\sigma_s/dCN$ may further increase by up to 16% when the scattering from the truncated angles is included. The transition altitude between the two modes is close to the BL height at the pasture site over the Amazon Basin (Guyon et al., submitted, 2005¹). Earlier observations of the BL height over this site in the burning season are ~1650m (above ground) as discussed by Fisch et al. (2004).

Figures 4b, d and f show the correlation of σ_s with CO from the airborne observations for flights 4, 6, 7, 8 and 24. A summary of the $d\sigma_s/dCO$ at 550nm in the BL and FT is also given in Table 2. Similar to the observations at the ground (FNS), the light scattering is positively correlated with CO in the BL with a slope ($d\sigma_s/dCO$) in the range of 0.36–0.40Mm⁻¹ ppb⁻¹. It is interesting to note here that the variability in the range of $d\sigma_s/dCO$ is much lower than in $d\sigma_s/dCN$. The clear difference in slope between BL and FT observed in $d\sigma_s/dCN$ in all of the flights (Fig. 4) is evident for $d\sigma_s/dCO$ only during flights 4 and 24. The ratio of correlation slopes ($(d\sigma_s/dCO)_{FT} / (d\sigma_s/dCO)_{BL}$) in the BL to the FT varies between 2.8 and 3.8 at 550 nm, probably as a result of variations in aerosol processing (coagulation and hygroscopic growth). The slopes ($d\sigma_s/dCO$) are very similar in the BL for all flights with a mean value of 0.38Mm⁻¹ ppb⁻¹. This value from the airborne observations is very close to the surface observations at FNS ($d\sigma_s/dCO=0.42Mm^{-1}$ ppb⁻¹). Slightly lower levels of airborne $d\sigma_s/dCO$ in the BL may be due to the underestimation of σ_s by not considering the light scattering from truncated angles. A good agreement in $d\sigma_s/dCO$ between the ground and airborne observations in the BL covering a large area suggests that the biomass burning aerosol sampled at FNS reflects sources typical for the entire region, with similar emission characteristics as over the rest of the Amazon Basin (Table 2).

Comparing the variations of σ_s with CN and CO in the BL and FT, the vertical change is larger in $d\sigma_s/dCN$ than in $d\sigma_s/dCO$ (Table 2). The increase of $d\sigma_s/dCO$ from the BL to the FT may be attributable to particle growth during aging. The fact that $d\sigma_s/dCN$ increases even more suggests a substantial reduction in the relative abundance of small, weakly scattering particles in the FT relative to the BL.

The observations regarding $d\sigma_s/dCO$ and $d\sigma_s/dCN$ are at least in part reflected in an analysis of the trends in particle volume as a function of altitude. Figure 5 shows the total number normalized volume ($D_p=42-346$ nm) of dry aerosols as a function of height during flights 4, 6, 7, 8 and 24. The volume per unit ambient aerosol ($V_n=V_{total}/N_{total}$) increases with height with a peak at 2000–3000m (700-800 hPa) during all the flights. The ratios of maximum V_n in FT (~2500 m) to the lowest V_n in BL (500 m) varies from 1.3–1.6 (factor “C” in Table 2). The overall trends in V_n for flights 6, 7, 8 are consistent with those for flights 4 and 24, but V_n is higher in flights 4 and 24 compared to flights 6, 7 and 8. The higher V_n is consistent with higher $d\sigma_s/dCN$ during the flights 4 and 24. The relatively low RH (<60%) for most of the flights suggests that the contribution of humid growth in increasing V_n and σ_s is minor (Guyon et al., submitted, 2005¹). Higher aerosol volume aloft suggests that condensation of organic and possibly inorganic vapors, as well as coagulation, plays an important role in changing the physical (size) properties (Table 2).

Some meteorological conditions (e.g., a strong BL inversion as observed on Flight 4 and 24), can increase the difference in $d\sigma_s/dCN$ between the BL and FT. The strong inversion reduces the transport/mixing of air from the FT to the BL, and the ageing of the aerosols in the FT increases V_n and $d\sigma_s/dCN$. Assuming that σ_a per particle is independent of altitude, the increased $d\sigma_s/dCN$ corresponds to an increase in ω_0 up to 7% (from 0.92 to 0.98) for the aerosols in the FT. This assumption is corroborated by the lower ω_0 during the night hours (0.91) and the higher ω_0 in day time (0.94). More details of the diurnal variation in optical properties of aerosols at the surface site (FNS) over the Amazon Basin is being included in another manuscript under preparation (Chand et al., 2005⁴).

3.3 Vertically integrated measurements

In order to determine whether the characteristics of aerosols measured by sunphotometry at the ground agree with in-situ measurements in the atmospheric column (BL and FT), we compared the Angstrom exponents derived from independent sunphotometer and aircraft measurements (i.e., a_e and

a_s) (Table 3). The mean airborne a_s from the individual flights vary in the range of 1.9 to 2.1 whereas the column integrated a_e varies in the range of 1.4 to 2.0. The mean values of a_e and a_s are 2.0 ± 0.4 and 1.8 ± 0.1 , respectively. The small difference between a_e and a_s suggests that the sunphotometer results at FNS are regionally representative, and that the aerosols in the FT above the ceiling height of the aircraft did not significantly influence the value of a_e .

Convective activity enhances the vertical mixing and transport of aerosols in the atmosphere during the dry/burning period. An indication of the vertical extent of the aerosol column during the burning dominated period can be provided by an aerosol index called “optical scale height” (OSH). OSH is defined as the height (in m) of a homogeneous aerosol column having the same extinction coefficient ($\sigma_{ext} = \sigma_s + \sigma_a$) as the one determined at ground level, and the same AOT as the one measured by the sunphotometer. A plot of AOT (550 nm) vs. σ_s at FNS (AOT is adjusted to the same wavelength as σ_s using Eqs. (4) and (5) yields a slope corresponding to an OSH of 1660. This indicates that most of the optically active aerosols are confined to lower heights (i.e., the BL) during the burning period.

4 Summary and Conclusions

Detailed ground and airborne measurements were taken over the Amazon Basin during the LBA-SMOCC experiment conducted during the dry season (September–October 2002). These results have shed new light on the optical and physical properties of biomass burning aerosols. The relationships between observations at the ground and in the BL and FT have been investigated.

In general, all the aerosol extensive properties and CO showed large variability during the biomass burning season. During some of the most intensive burning periods, very high mass loading ($PM_{2.5} > 200 \mu g m^{-3}$) resulted in scattering coefficients as high as $1400 Mm^{-1}$ at 550 nm. At the same time, the aerosol optical depth at 500 nm reached values of more than 3 and CO exceeded 3000 ppb. A few rain events reduced the aerosol loadings and optical effects by two orders of magnitude.

The mass scattering and absorption efficiencies, α_s and α_a , relative to $PM_{2.5}$ aerosols at about 550 nm at the ground are found to be 5.3 and $0.42 m^2 g^{-1}$, respectively. The observed ω at 540 nm is 0.92 ± 0.02 . The $d\sigma_s/dCN$ in the free troposphere (between 1600 to 4200 m amsl) is about 1.6 to 10.9 times higher than in the BL (below 1600 m amsl). Assuming the same absorption efficiency of aerosols with altitude, this increase of σ_s in the FT can increase ω up to 7% from 0.92 to 0.98.

The Angstrom exponent (2.0 ± 0.4) computed from the airborne observations below 4200 m is insignificantly higher than the Angstrom exponent (1.8 ± 0.1) calculated by column integrated (sunphotometer) measurements. This suggests that aerosol properties measured at our ground site are regionally representative, and that the aerosol above 4200 m does not strongly affect the column-integrated Angstrom exponent.

The strong correlation of σ_s with $PM_{2.5}$ and CO indicates that Eq. (1) most of the aerosol mass has originated from biomass combustion and Eq. (2) the smoke-laden air with different CO and mass loading has similar source (same α_s) and emission characteristics. The σ_s does not correlate well with the aerosol number concentration (CN) at the ground, however, it has a better correlation aloft in the BL and FT. This indicates that the ageing process plays an important role in the optical and physical properties of aerosols.

The correlation analysis between σ_a and aerosol AOT suggests that most of the aerosols are confined to the lower levels of the atmosphere (<1660 m) during the burning season. Similar levels of $d\sigma_s/dCO$ between surface and airborne observations covering a large area in the BL again suggest that the burning activities over the Amazon Basin have similar sources and fuel emission characteristics. Larger variation in σ_s with CN than with CO, as shown by the numbers A and B, respectively in Table 2, suggest that condensation-coagulation plays an important role in changing the radiative properties of aerosols. The scattering efficiency of aerosols (V_n) increases with height, having a maximum at 1700–3000 m.

This is the first study presenting a comprehensive data set on optical properties of aerosols at the ground, BL and FT in the dry season over the Amazon Basin. This data set, along with the data from the SCAR-B and LBA-EUSTACH2 campaigns covering a limited area, can be used to validate the optical parameters retrieved from satellites. The validated optical properties obtained from satellites can then be used to derive the optical parameters over the large area of the entire Amazon Basin. The combined ground, airborne and remote sensing observations can be valuable to assess the role of biomass burning and its impact at local, regional and global scales.

Acknowledgements. We thank all members of the LBA-SMOCC Experiment. We are especially grateful for the support of J. von Jouanne, M. Welling, G. Nishioka, A. Ribeiro, A. L. Loureiro, T. Germano, and the pilots of the

Universidade Estadual do Ceará (UECE) and Instituto Nacional de Pesquisas Especiais (INPE) Bandeirante aircraft. We thank T. W. Andreae for reviewing the text of this article. The first author, D. Chand, is grateful to F. X. Meixner, G. Helas, S. Lal (PRL, Ahmedabad), S. K. Satheesh (IISc, Bangalore), U. Dusek and the LBA-SMOCC community for discussions and encouragements. This project was funded by the European Commission (Project SMOCC), the Max Planck Society, the FAPESP-Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, and the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico (CNPq) (Instituto do Milênio LBA).

References

- Andreae, M. O., Browell, E. V., Garstang, M., Gregory, G. L., Harriss, R. C., Hill, G. F., Jacob, D. J., Pereira, M. C., Sachse, G. W., Setzer, A. W., Dias, P.L.S., Talbot, R. W., Torres, A. L., and Wofsy, S. C.: Biomass-burning emissions and associated haze layers over Amazonia, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 93, 1509–1527, 1988.
- Andreae, M. O. and Crutzen, P. J.: Atmospheric aerosols: Biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry, *Science*, 276, 1052–1058, 1997.
- Andreae, M. O. and Merlet, P.: Emission of trace gases and aerosols from biomass burning, *Global Biogeochem. Cycles*, 15, 955–966, 2001.
- Andreae, M. O., Artaxo, P., Brandao, C., Carswell, F. E., Ciccioli, P., da Costa, A. L., Culf, A. D., Esteves, J. L., Gash, J. H. C., Grace, J., Kabat, P., Lelieveld, J., Malhi, Y., Manzi, A. O., Meixner, F. X., Nobre, A. D., Nobre, C., Ruivo, M., Silva-Dias, M. A., Stefani, P., Valentini, R., von Jouanne, J., and Waterloo, M. J.: Biogeochemical cycling of carbon, water, energy, trace gases, and aerosols in Amazonia: The LBA-EUSTACH experiments, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 107, D20, 8066, doi:10.1029/2001JD000524, 2002.
- Andreae, M. O., Rosenfeld, D., Artaxo, P., Costa, A. A., Frank, G. P., Longo, K. M., and Silva-Dias, M. A. F.: Smoking Rain Clouds over the Amazon, *Science*, 303, 1337–1342, 2004. Anderson, T. L. and Ogren, J. A.: Determining aerosol radiative properties using the TSI 3563 integrating nephelometer, *Aerosol Sci. Technol.*, 29, 57–69, 1998.
- Angstrom, A.: On the atmospheric transmission of Sun radiation and on dust in the air, *Geogr. Ann.*, 12, 130–159, 1929.
- Artaxo, P., Fernandes, E. T., Martins, J. V., Yamasoe, M. A., Hobbs, P. V., Maenhaut, W., Longo, K. M., and Castanho A.: Large Scale Aerosol Source Apportionment in Amazonia, *J. of Geophys. Res.*, 103, D24, 31 837–31 848, 1998.
- Artaxo, P.: The atmospheric component of biogeochemical cycles in the Amazon basin, in: *The biogeochemistry of the Amazon basin*, edited by: McClain, M. E., Victoria, R., Richey, J. E., Oxford University Press, 42–52, 2001.
- Artaxo, P., Martins, J. V., Yamasoe, M. A., Procópio, A. S., Pauliquevis, T. M., Andreae, M. O., Guyon, P., Gatti, L. V., and Leal, A. M. C.: Physical and chemical properties of aerosols in the wet and dry seasons in Rondonia, Amazonia, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 107(D20), 8081, doi:10.1029/2001JD000666, 2002.
- Arnott, W. P., Moosmüller, H., Rogers, C. F., Jin, T., and Bruch, R.: Photoacoustic spectrometer for measuring light absorption by aerosols: Instrument description, *Atmos. Environ.*, 33, 2845–2852, 1999.
- Arnott, W. P., Moosmüller, H., and Walker, J. W.: Nitrogen dioxide and kerosene-flame soot calibration of photoacoustic instruments for measurement of light absorption by aerosols, *Review Scient. Instrum.*, 71, 4545–4552, 2000.
- Arnott, W. P., Moosmüller, H., Sheridan, P. J., Ogren, J. A., Raspert, R., Slaton, W. V., Hand, J. L., Kreidenweis, S. M., and Collett Jr., J. L.: Photoacoustic and filter-based ambient aerosol light absorption measurements: Instrument comparisons and the role of relative humidity, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 108(D1), 4034, doi:10.1029/2002JD002165, 2003.
- Arnott, W. P., Khadeejah, H., Moosmüller, H., Sheridan, P. J., and Ogren, J. A.: Towards aerosol light-absorption measurements with a 7-wavelength aethalometer: Evaluation with a photoacoustic instrument and 3-wavelength nephelometer, *Aerosol Sci. Technol.*, 39, 17–29, 2005.
- Bond, T. C., Anderson, T. L., and Campbell, D.: Calibration and intercomparison of filter-based measurements of visible light absorption by aerosols, *Aerosol Sci. Technol.*, 30(6), 582–600, 1999.
- Charlson, R. J., Schwartz, S. E., Hales, J. M., Cess, R. D., Coakley, J. A., Hansen, J. E., and Hoffman, D. J.: Climate forcing by anthropogenic aerosols, *Science*, 255, 423–430, 1992.
- Crutzen, P. J. and Andreae, M. O.: Biomass burning in the tropics: Impact on atmospheric chemistry and biogeochemical cycles, *Science*, 250, 1669–1678, 1990.
- Eck, T. F., Holben, B. N., Slutsker, I., and Setzer, A.: Measurements of irradiance attenuation and estimation of aerosol single scattering albedo for biomass burning aerosols in Amazonia, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 103, 31 865–31 878, 1998.
- Eck, T. F., Holben, B. N., Reid, J. S., Dubovik, O., Smirnov, A., O'Neill, N. T., Slutsker, I., and Kinne, S.: The wavelength dependence of the optical depth of biomass burning, urban and desert dust aerosols, *J. Geophys. Res.*, 104, 31 333–31 350, 1999.
- Eck, T. F., Holben, B. N., Reid, J. S., O'Neill, N. T., Schafer, J. S., Dubovik, O., Smirnov, A., Yamasoe, M. A., and Artaxo, P.: High aerosol optical depth biomass burning events: A comparison of optical properties for different source regions, *Geophys. Res. Lett.*, 30, No. 20, 2035, doi:10.1029/2003GL017861, 2003.
- Fisch, G., Tota, J., Machado, L. A. T., Silva Dias, M. A. F., da F. Lyra, R. F., Nobre, C. A., Dolman, A. J., and Gash, J. H. C.: The convective boundary layer over pasture and forest in Amazonia, *Theor. Appl. Climatol.*, doi:10.1007/s00704-004-0043-x, 78, 47–59 2004.

- Gash, J. H. C., Nobre, C. A., Roberts, J. M. and Victoria, R. L.: Amazonian deforestation and climate, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, England, 1996.
- Gras, J. L., Jensen, J. B., Okada, K., Ikegami, M., Zaizen, Y. and Makino, Y.: Some optical properties of smoke aerosol in Indonesia and tropical Australia, *Geophys. Res. Lett.*, 26, 1393–1396, 1999.
- Guyon, P., Boucher, O., Graham, B., Beck, J., Mayol-Bracero, O. L., Roberts, G. C., Maenhaut, W., Artaxo, P., and Andreae, M. O.: Refractive index of aerosol particles over the Amazon tropical forest during LBA-EUSTACH 1999, *J. Aerosol Sci.*, 34(7), 883–907, 2003a.
- Guyon, P., Graham, B., Roberts, G. C., Mayol-Bracero, O. L., Maenhaut, W., Artaxo, P., and Andreae, M. O.: In-canopy gradients, composition, sources, and optical properties of aerosol over the Amazon forest, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 108(D18), 4591, doi:10.1029/2003JD003465, 2003b.
- Guyon, P., Graham, B., Beck, J., Boucher, O., Gerasopoulos, E., Mayol-Bracero, O. L., Roberts, G. C., Artaxo, P., and Andreae, M. O.: Physical properties and concentration of aerosol particles over the Amazon tropical forest during background and biomass burning conditions, *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 951–967, 2003c, [SRef-ID: 1680-7324/acp/2003-3-951](#).
- Guyon, P., Graham, B., Roberts, G. C., Mayol-Bracero, O. L., Maenhaut, W., Artaxo, P., and Andreae, M. O.: Sources of optically active aerosol particles over the Amazon forest, *Atmos. Environ.*, 38 1039–1051, 2004.
- Guyon, P., Frank, P., Welling, M., Chand, D., Artaxo, P., Rizzo, L., Nishioka, G., Kolle, O., Fritsch, H., Silva Dias, M. A. F., Gatti, L. V., Cordova, A. M., Andreae, M. O.: Airborne measurements of trace gas and aerosol particle emissions from biomass burning in Amazonia, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 5, 2791–2831, 2005, [SRef-ID: 1680-7375/acpd/2005-5-2791](#).
- Hobbs, P. V., Reid, J. S., Kotchenruther, R. A., Ferek, R. J., and Weiss, R.: Direct radiative forcing by smoke from biomass burning, *Science*, 275, 1776–1778, 1997.
- Hobbs, P. V., Sinha, P., Yokelson, R. J., Christian, T. J., Blake, D. R., Gao, S., Kirchstetter, T. W., Novakov, T., and Pilewskie, P.: Evolution of gases and particles from a savanna fire in South Africa, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 108(D13), 8485, doi:10.1029/2002JD002352, 2003.
- Holben B. N., Eck, T. F., Slutsker, I., Tanre, D., Buis, J. P., Setzer, A., Vermote, E., Reagan, J. A., Kaufman, Y., Nakajima, T., Lavenue, F., Jankowiak, I., and Smirnov, A.: AERONET – A federated instrument network and data archive for aerosol characterization, *Rem. Sens. Environ.*, 66, 1–16, 1998.
- Horvath, H. and Trier, A.: A study of the aerosol of Santiago de Chile: mass extinction coefficients, visibilities and Angstrom exponents, *Atmos. Environ.* 27A (3), 385–395, 1993.
- Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), Third Assessment Report, Climate Change 2001: The Scientific Basis, edited by: Houghton, J. T., Cambridge Univ. Press, New York, 2001.
- Kirchstetter, T. W., Novakov, T., and Hobbs, P. V.: Evidence that the spectral dependence of light absorption by aerosols is affected by organic carbon, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 109(D21208), doi:10.1029/2004JD004999, 2004.
- Kirkman, G. A., Gut, A., Ammann, C., Gatti, L. V., Cordova, A.M., Moura, M. A. L., Andreae, M. O., and Meixner, F. X.: Surface exchange of nitric oxide, nitrogen dioxide, and ozone at a cattle pasture in Rondônia, Brazil, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 107, D20, 8083, doi:10.1029/2001JD000523, 2002.
- Kotchenruther, R. A. and Hobbs, P. V.: Humidification factors of aerosols from biomass burning in Brazil, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 103, 32 081–32 089, 1998.
- Martins, J. V., Artaxo, P., Liousse, C., Reid, J. S., Hobbs, P. V., and Kaufman, Y. J.: Effects of black carbon content, particle size and mixing on light absorption by aerosol particles from biomass burning in Brazil, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 103, 32 041–32 050, 1998.
- Pickering, K. E., Thompson, A. M., Wang, Y. S., Tao, W. K., McNamara, D. P., Kirchhoff, V., Heikes, B. G., Sachse, G. W., Bradshaw, J. D., Gregory, G. L., and Blake, D. R.: Convective transport of biomass burning emissions over Brazil during TRACE A, *J. Geophys. Res.- Atmos.*, 101, 23 993–24 012, 1996.
- Procopio, A. S., Remer, L. A., Artaxo, P., Kaufman, Y. J., and Holben, B. N.: Modeled spectral optical properties for smoke aerosols in Amazonia, *Geophys. Res. Lett.*, 30, 24, 2265–2270, doi:10.1029/2003GL018063, 2003.
- Procopio, A. S., Artaxo, P., Kaufman, Y. J., Remer, L. A., Schafer, J. S., and Holben, B. N.: Multiyear analysis of Amazonian biomass burning smoke radiative forcing of climate, *Geophysical Research Letters*, 31, 3, L03108-L03112, doi:10.1029/2003GL018646, 2004.
- Ramanathan, V., Crutzen, P. J., Kiehl, J. T., and Rosenfeld, D.: Aerosols, climate and the hydrological cycle, *Science*, 294, 2119–2124, 2001.
- Reid, J. S. and Hobbs, P. V.: Physical and chemical properties of individual biomass fires in Brazil, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 103, 32 013–32 030, 1998a.
- Reid, J. S., Hobbs, P. V., Ferek, R. J., Blake, D. R., Martins, J. V., Dunlap, M. R., and Liousse, C.: Physical, chemical, and optical properties of regional hazes dominated by smoke in Brazil, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 103, 32 059–32 080, 1998b.
- Reid, J. S., Eck, T. F., Christopher, S. A., Koppmann, R., Dubovik, O., Eleuterio, D. P., Holben, B. N., Reid, E. A. and Zhang, J.: A review of biomass burning emissions, part III: intensive optical properties of biomass burning particles, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 4, 5201–5260, 2004a, [SRef-ID: 1680-7375/acpd/2004-4-5201](#).
- Reid, J. S., Koppmann, R., Eck, T. F. and Eleuterio, D. P.: A review of biomass burning emissions, part II: Intensive physical properties of biomass burning particles, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 4, 5135–5200, 2004b, [SRef-ID: 1680-7375/acpd/2004-4-5135](#).
- Rolph, G. D.: Real-time Environmental Applications and Display sYstem (READY) Website (<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD, 2003.

Rosenfeld, D.: Suppression of rain and snow by urban and industrial air pollution, *Science*, 287, 1793–1796, 2000.

Ross, J. L., Hobbs, P. V., and Holben, B.: Radiative characteristics of regional hazes dominated by smoke from biomass burning in Brazil: Closure tests and direct radiative forcing, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 103, 31 925–31 941, 1998.

Satheesh, S. K. and Ramanathan, V.: Large differences in the tropical aerosol forcing at the top of the atmosphere and Earth's surface, *Nature*, 405, 60–63, 2000.

Schnaiter, M., Schmid, O., Petzold, A., Fritzsche, L., Klein, K.-F., Andreae, M. O., Helas, G., Thielmann, A., Grimmier, M., M'ohler, O., Linke, C., and Schurath, U.: Measurement of wavelength-resolved light absorption by aerosols utilizing a UV-VIS extinction cell, *Aerosol Sci. Technol.*, 39, 249–260, 2005.

Smirnov, A., Holben, B. N., Eck, T. F., Dubovik, O., and Slutsker, I.: Cloud screening and quality control algorithms for the AERONET data base, *Remote Sens. Environ.*, 73, 337–349, 2000.

Terhune, R. W. and Anderson, J. E.: Spectrophotometer measurements of the absorption of visible light by aerosols in the atmosphere, *Optics Letters*, 1, 70–72, 1977.

Trebs, I., Meixner, F. X., Slanina, J., Otjes, R. P., Jongejan, P., and Andreae, M. O.: Real-time measurements of ammonia, acidic trace gases and water-soluble inorganic aerosol species at a rural site in the Amazon Basin, *Atmos. Chem. and Phys.*, 4, 967–987, 2004.

Trebs, I., Lara, L. B. L. S., Zeri, L. M. M., Gatti, L. V., Artaxo, P., Dlugi, R., Slanina, J., Andreae, M. O., and Meixner, F. X.: Dry and wet deposition of inorganic nitrogen compounds to a tropical pasture site (Rondônia, Brazil), *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 5, 3131–3189, 2005, [SRef-ID: 1680-7375/acpd/2005-5-3131](https://doi.org/10.5194/acpd/2005-5-3131).

Weingartner, E., Saathoff, H., Schnaiter, M., Streit, N., Bitnar, B., and Baltensperger, U.: Absorption of light by soot particles: determination of the absorption coefficient by means of aethalometer, *J. Aerosol Sci.*, 34, 1445–1463, 2003.

Table 1. Summary of the optical and physical properties of aerosols along with CO concentration at surface (S), boundary layer (BL) and free troposphere (FT) during the biomass burning season. The availability of measurements at S, BL and FT are shown by right (✓) tick and the "x" shows the parameters with no observations.

Parameter with units	Symbols	Availability of measurements		
		S	BL	FT
Light scattering coefficient at 545, 550 nm (Mm^{-1})	σ_s	✓	✓	✓
Light absorption coefficient at 532 nm (Mm^{-1})	σ_a	✓	x	x
Condensation nuclei (cm^{-3})	CN	✓	✓	✓
Aerosol mass ($g\ cm^{-3}$)	PM2.5	✓	x	x
Aerosols optical thickness at 440, 670 nm	AOT	Column integrated		
Carbon monoxide (ppb)	CO	✓	✓	✓
Mass scattering efficiency (σ_s normalized with PM2.5 m^2g^{-1}) [†]	α_s	✓	x	x
Mass absorption efficiency (σ_a normalized with PM2.5 m^2g^{-1}) [†]	α_a	✓	x	x
Single scattering albedo (using σ_s and σ_a)	ω_o	✓	x	x
Excess ratio ($d\sigma_s/dCN$)	$d\sigma_s/dCN$	✓	✓	✓
Excess ratio ($d\sigma_s/dCO$)	$d\sigma_s/dCO$	✓	✓	✓
Excess Ratio ($d\sigma_s/dPM2.5$) or Mass scattering efficiency (m^2g^{-1}) ^{††}	$d\sigma_s/dPM2.5$	✓	x	x
Excess Ratio ($d\sigma_a/dPM2.5$) or Mass absorption efficiency (m^2g^{-1}) ^{††}	$d\sigma_a/dPM2.5$	✓	x	x

[†]) Based on average of all data, i. e., $\frac{1}{N} \sum_i \left(\frac{\sigma_s}{PM2.5} \right)_i$

^{††}) based on correlations of σ_s and σ_a with PM2.5

Table 2. Correlations of light scattering coefficient (σ_s) with CO and CN from the airborne (boundary layer-BL and free troposphere-FT) and surface observations at FNS. The flights, shown by the respective numbers were conducted on the dates given in brackets in column 1. The correlation coefficients (r^2) of the slopes $d\sigma_s/dCN$ and $d\sigma_s/dCO$ are given in parenthesis. The factor “A” is the ratio of $d\sigma_s/dCN$ in the FT to BL [i.e., $[(d\sigma_s/dCN)_{FT}/(d\sigma_s/dCN)_{BL}]$]. Similarly, the factor “B” is the ratio of $d\sigma_s/dCO$ in the FT to BL [i.e., $[(d\sigma_s/dCO)_{FT}/(d\sigma_s/dCO)_{BL}]$]. The factor “C” is the ratio of $(V_n=V/N)$ in the FT (2500 m) to that in the BL (500 m) [i.e., $[(V_n)_{FT}/(V_n)_{BL}]$ with total volume (V) and number of aerosols (N) in the size range 42–346 nm (aerodynamic diameter D_p). The wavelengths of σ_s from the airborne and surface platforms were 550 and 545 nm, respectively.

Observations	Flight No (Date) (Mm ⁻¹ cm ⁻³)	$(d\sigma_s/dCN)_{BL}$ (Mm ⁻¹ cm ⁻³)	$(d\sigma_s/dCN)_{FT}$ (Mm ⁻¹ cm ⁻³)	$(d\sigma_s/dCO)_{BL}$	A	B	C
Airborne	4 [28 September]	0.011 (0.14)	0.12 (0.79)	0.36 (0.55)	10.9	2.8	1.6
	6 [30 September]	0.015 (0.64)	0.037 (0.76)	0.38 (0.67)*	2.4	–	1.3
	7 [30 September]	0.018 (0.76)	0.026 (0.50)	0.38(0.67)*	1.4	–	1.3
	08 [1 October]	0.019 (0.57)	0.033 (0.55)	0.38(0.67)*	1.7	–	1.3
	24 [15 October]	0.019 (0.57)	0.076 (0.73)	0.40 (0.60)	4.0	3.8	1.6
Surface	16 Sep. – 8 Oct.	0.03 (0.30)	–	0.42 (0.88)	–	–	–

* The average slope $(d\sigma_s/dCO)_{BL}$ of the flights 5, 7, 8 (see Fig. 4).

Table 3. Average Ångström exponent calculated from the airborne (nephelometer, $\overset{\circ}{a}_s$) and integrated (sunphotometer, $\overset{\circ}{a}_s$) observations. The wavelengths λ_1 and λ_2 used for computing the Ångström exponent from the nephelometer and the sunphotometer are 450–700 nm and 440–670 nm. In addition to the average $\overset{\circ}{a}_s$ during the airborne observation days, an average Ångström exponent is also calculated for the entire burning period. SD represents the standard deviation from the number of observations shown by the counts. Each count from airborne observations is 1 s whereas for the sunphotometer it is about 15 min.

Observations	Flight No (Date)	Ångström Exponent, $\overset{\circ}{a}_s$ (450–700 nm) Airborne nephelometer			Ångström Exponent $\overset{\circ}{a}_s$ (440–670 nm) Sunphotometer		
		Avg.	SD	Counts	Avg.	SD	Counts
	– (21 September)	–	–	–	1.74	0.05	8
	– (25 September)	–	–	–	2.01	0.04	11
	– (5 October)	–	–	–	1.85	0.02	10
	4 (28 September)	1.90	0.33	10 106	1.70	0.05	11
	6 (30 September)	1.98	0.41	8103	1.57	0.04	7
	7 (30 September)	2.06	0.35	11 149	1.57	0.04	7
	8 (1 October)	2.11	0.31	5269	1.40	0.13	13
	24 (15 October)	1.98	0.19	13 166	1.53	0.06	3
Burning period	(16–27 September)	–	–	–	1.77	0.17	122

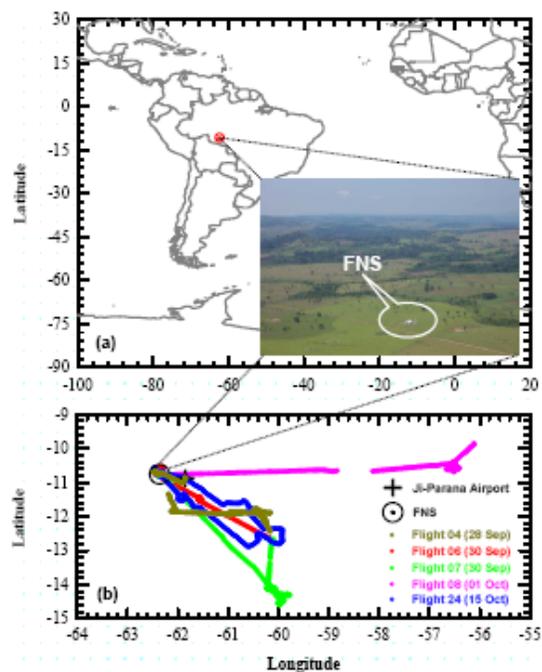


Fig. 1. (a) Overview map showing the geographical location of the surface site FNS. The picture is an aerial view of the site. (b) Flight tracks for flights 4, 6, 7, 8, and 24. The positions of FNS and the nearby Ji-Paraná airport are shown by the circle and cross symbols, respectively.

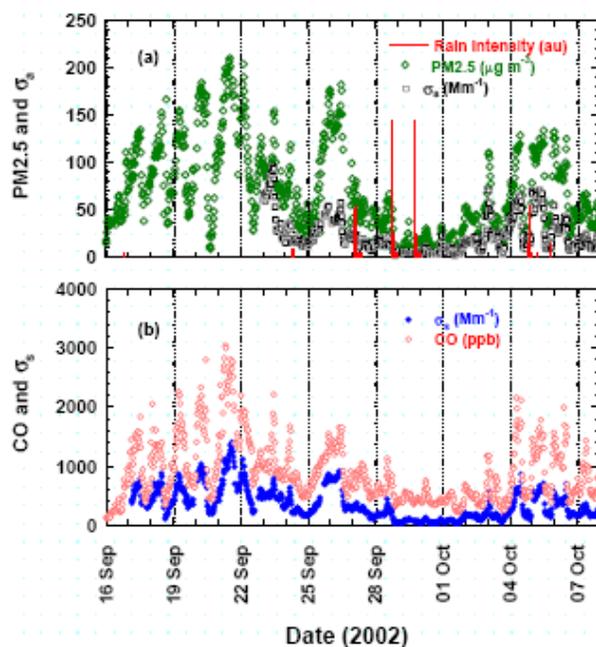


Fig. 2. Temporal variation of PM_{2.5} (diamonds), light absorption coefficient (σ_s , squares), light scattering coefficient (σ_s , solid circles) and CO mixing ratio (open circles) at 30-min intervals in the biomass burning season at the surface station (FNS). The rainfall (arbitrary units) is shown by the vertical bars.

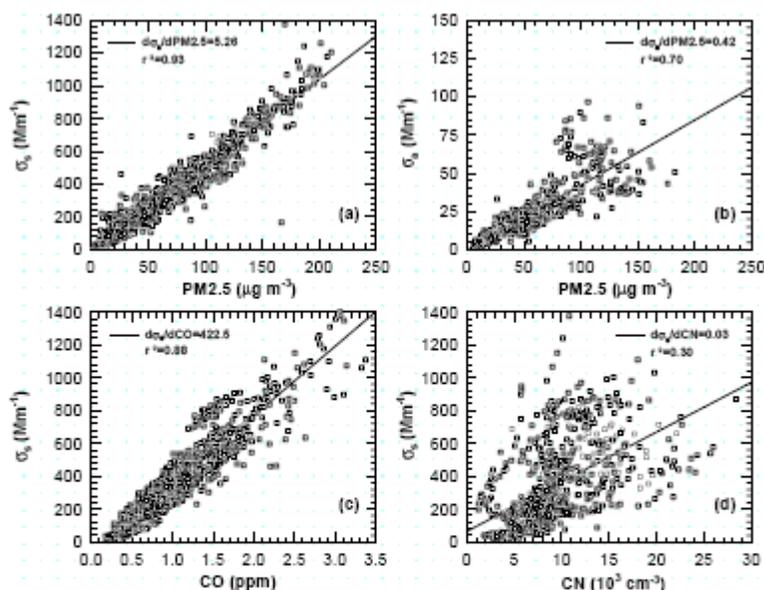


Fig. 3. Scatter plots and regression lines for 30-min averaged data of (a) light scattering coefficient (σ_s) versus aerosol mass concentration (PM_{2.5}) at the ground station (FNS) during the biomass burning season. Similarly, (b) the light absorption coefficient (σ_a) versus PM_{2.5}, (c) σ_s versus CO, and (d) σ_s versus aerosol number concentration (CN). The slopes are least-square-fitted lines. The corresponding correlation coefficients (r^2) of these parameters are shown on the respective plates.

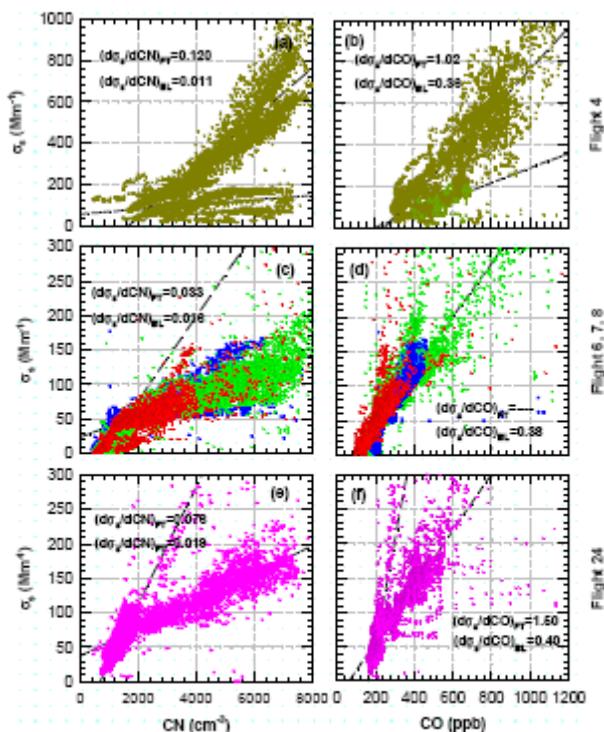


Fig. 4. Scatter plots and regression lines of the light scattering coefficient (σ_s) from the airborne observations at 550 nm against aerosol number concentration (CN) and CO for flight 4 (a, b); flights 6, 7, 8 (c, d); and flight 24 (e, f). Data for different flights are shown by different colors. The slopes in the BL and FT are shown by the dashed and long dashed lines.

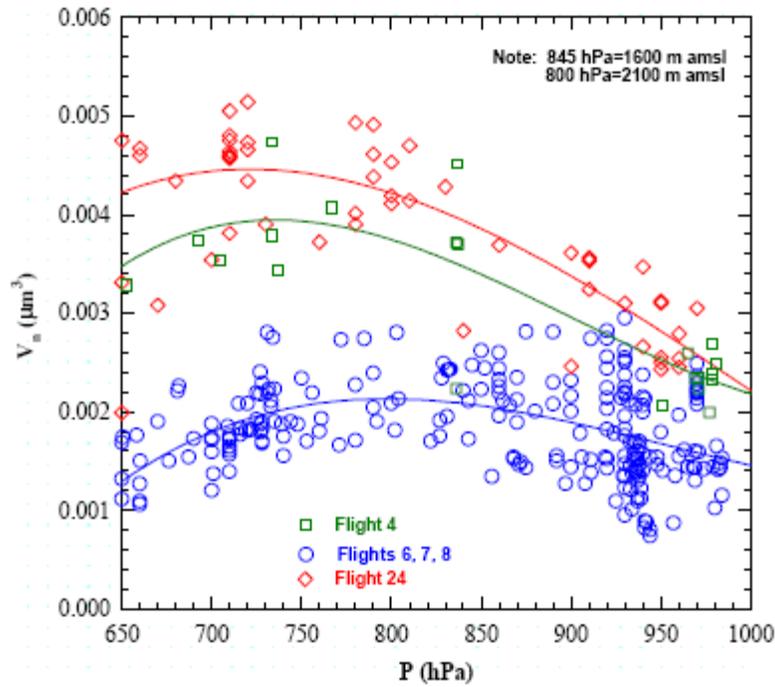


Fig. 5. Vertical variation in number-normalized total volume of aerosol (V_n) in the size range 42–346 nm (aerodynamic diameter, D_p) during the flights 4, 6, 7, 8 and 24. The curves are fits based on the least squared method.

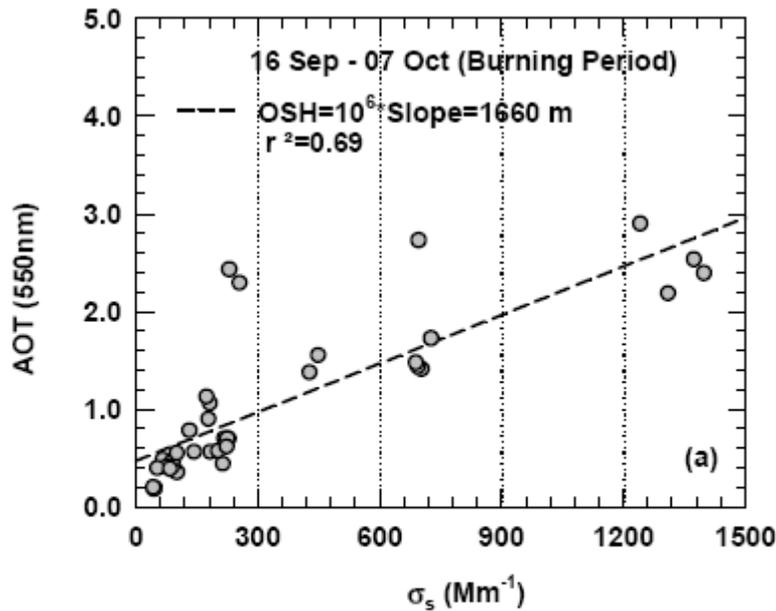


Fig. 6. Scatter plot of light scattering coefficient (σ_s) with aerosol optical thickness (AOT) (both σ_s and AOT at 550 nm) during the biomass burning season (16 September–7 October). The AOT data are taken between 11:00 to 14:00 LT. The OSH and the correlation coefficient (r^2) also given in the figure.

Anexo C: Artigo Publicado

Química atmosférica na Amazônia: A floresta e as emissões de queimadas controlando a composição da atmosfera amazônica.

Artaxo, A., Gatti, L.V., Cordova, A.M.L., Longo, K.M., Freitas, S.R., Lara, L.L., Pauliquevis, T.M., Procopio, A.S., Rizzo, L.V., *Acta Amazônica*, Edição especial projeto LBA, **35**(2), 185-196, 2005.

Química atmosférica na Amazônia: A floresta e as emissões de queimadas controlando a composição da atmosfera amazônica.

Paulo ARTAXO¹; Luciana V. GATTI²; Ana M. Córdova LEAL³; Karla M. LONGO³; Saulo R. de FREITAS³; Luciene L. LARA⁴; Theotonio M. PAULIQUEVIS⁴; Aline S. PROCÓPIO⁴; Luciana V. RIZZO⁴.

RESUMO

Entender os processos naturais que regulam a composição da atmosfera é crítico para que se possa desenvolver uma estratégia de desenvolvimento sustentável na região. As grandes emissões de gases e partículas durante a estação seca provenientes das queimadas alteram profundamente a composição da atmosfera amazônica na maior parte de sua área. As concentrações de partículas de aerossóis e gases traço aumentam por fatores de 2 a 8 em grandes áreas, afetando os mecanismos naturais de uma série de processos atmosféricos na região amazônica. Os mecanismos de formação de nuvens, por exemplo, são profundamente alterados quando a concentração de núcleos de condensação de nuvens (NCN) passa de 200 a 300 NCN/cm³ na estação chuvosa para 5.000-10.000 NCN/cm³ na estação seca. As gotas de nuvens sofrem uma redução de tamanho de 18 a 25 micrômetros para 5 a 10 micrômetros, diminuindo a eficiência do processo de precipitação e suprimindo a formação de nuvens. A concentração de ozônio, um gás importante para a saúde da floresta amazônica passa de cerca de 12 partes por bilhão em volume (ppb) (concentração típica ao meio do dia na estação chuvosa) para valores em regiões fortemente impactadas por queimadas de até 100 ppb, nível que pode ser fitotóxico para a vegetação. O balanço de radiação é fortemente afetado, com uma perda líquida de até 70% da radiação fotossinteticamente ativa na superfície.

PALAVRAS CHAVE

Partículas de aerossóis, nuvens, precipitação, química atmosférica, gases traço, ozônio.

Atmospheric Chemistry in Amazonia: The forest and the biomass burning emissions controlling the composition of the Amazonian atmosphere.

ABSTRACT

The understanding of the natural processes that regulate atmospheric composition in Amazonia is critical to the establishment of a sustainable development strategy in the region. The large emissions of trace gases and aerosols during the dry season, as a result of biomass burning, profoundly change the composition of the atmosphere in most of its area. The concentration of trace gases and aerosols increases by a factor of 2 to 8 over large areas, affecting the natural mechanisms of several key atmospheric processes in the region. Cloud formation mechanisms, for instance, are strongly affected when the concentration of cloud condensation nuclei (CCN) changes from 200-300 CCN/cc in the wet season to 5,000-10,000 CCN/cc in the dry season. The cloud droplet radius is reduced from values of 18 to 25 micrometers in the wet season to 5 to 10 micrometers in the dry season, suppressing cloud formation and the occurrence of precipitation under some conditions. Ozone is a key trace gas for changes in the forest health, with concentrations increasing from 12 parts per billion (ppb), at the wet season, to values as high as 100 ppb (in the dry season in areas strongly affected by biomass burning emissions). At this level, ozone could be damaging the vegetation in regions far from the emissions. The atmospheric radiation balance is also strongly affected, with a net loss of up to 70% of photosynthetic active radiation at the surface.

KEYWORDS

Aerosol particles, clouds, precipitation, atmospheric chemistry, trace gases, ozone.

¹Instituto de Física, Universidade de São Paulo, Rua do Matão, Travessa R, 187, CEP 05508-900, São Paulo, S. P., Brasil. E-mail: artaxo@if.usp.br.

²IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - Laboratório de Química Atmosférica, Av. Lineu Prestes, 2242; Cidade Universitária, CEP 05508-900, São Paulo, S.P., Brasil. E-mail: lvgatti@net.ipen.br.

³CPTEC/INPE – Centro de Previsão de Tempo e Mudanças Climáticas, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, Rodovia Presidente Dutra, km 40, SP-RJ, CEP 12630-000, Cachoeira Paulista, SP, Brasil. E-mail: sfreitas@cptec.inpe.br.

⁴CENA USP – Laboratório de Ecologia Isotópica, Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo. Avenida Centenário 303, CEP 13400-970, Piracicaba, S. P., Brasil. E-mail: luciene@cena.usp.br.

INTRODUÇÃO

A região amazônica tem sofrido nas últimas décadas significativa mudança no padrão de uso do solo, através de intenso processo de ocupação humana (Nobre *et al.*, 1996, Davidson & Artaxo, 2004, Artaxo & Silva Dias, 2003). Estas alterações no uso do solo são responsáveis por emissões significativas de gases traço e partículas de aerossóis para a atmosfera, através das queimadas, tanto de áreas de pastagem quanto de floresta primária (Artaxo *et al.*, 1998, 2002, 2003), que são objeto de estudo do componente de química atmosférica do LBA - Experimento de Grande Escala da Biosfera e Atmosfera da Amazônia (Artaxo, 2004). Além das emissões de queimadas, a floresta amazônica, por sua localização tropical e seu intenso metabolismo é uma fonte natural importante de gases traço, aerossóis e vapor de água para atmosfera global (Andreae & Crutzen, 1997). A intensa atividade convectiva lança estes constituintes atmosféricos a grandes altitudes, onde podem ser transportados de modo eficiente a longa distância (Andreae *et al.*, 2001). A região amazônica é uma das fontes principais naturais de compostos orgânicos voláteis para a atmosfera global (Guenther *et al.*, 1995), com significativas emissões de hidrocarbonetos como isopreno e terpenos, além de uma grande variedade de compostos oxigenados. A grande disponibilidade de radiação solar e a grande quantidade de vapor de água na atmosfera são características que favorecem uma alta reatividade química atmosférica na região tropical (Andreae & Crutzen, 1997). A floresta fornece a maior parte das partículas que atuam como núcleos de condensação de nuvens (NCN), efetivamente controlando os mecanismos de formação de nuvens e precipitação (Artaxo *et al.*, 2003). Recentemente foram compreendidos os processos que ligam as emissões de compostos orgânicos voláteis (VOCs) (Kesselmeier *et al.*, 2000, Wiedinmyer *et al.*, 2004) pela floresta e a concentração de NCN naturais da Amazônia (Clayes *et al.*, 2004, Artaxo *et al.*, 2004, Silva Dias *et al.*, 2004).

As emissões de metano e dióxido de carbono em áreas alagáveis da floresta amazônica é uma parcela importante das emissões destes gases, e é um dos componentes da ciclagem de carbono na floresta, recentemente observada em larga escala na Amazônia. A região tropical, pela alta taxa de radiação solar e de produção de vapor de água, domina a produção global de radicais OH (hidroxila), que é chamado de "detergente da atmosfera", pois é o principal radical responsável pela oxidação de CO (monóxido de carbono) e CH₄ (metano) em escala global (Andreae & Crutzen, 1997).

A composição química da atmosfera amazônica sofre grandes mudanças na época da seca, devido às emissões de gases traço e partículas de aerossóis provenientes de queimadas de pastagens e floresta. A intensa atividade de desflorestamento e conseqüente emissão de gases e partículas decorrentes das queimadas durante a estação seca têm implicações importantes em nível local, regional e global (Artaxo *et al.*, 2002). Diversos autores têm mostrado que as emissões de gases traço e partículas de aerossóis pelas queimadas ocorrem de forma significativa e podem afetar o inventário das emissões globais

(Guenther *et al.*, 1995; Andreae *et al.*, 2002; Andreae e Crutzen, 1997, Kaufman *et al.*, 1998). As queimadas são uma significativa fonte global de vários gases de "efeito estufa" como CO₂ (dióxido de carbono), CH₄ e N₂O (óxido nitroso) (Lioussé *et al.*, 2004). Também contribuem com emissões significativas de CO, NO₂ (dióxido de nitrogênio), HCNM (Hidrocarbonetos não metano) cloreto e brometo de metila, compostos orgânicos voláteis (VOCs) e dezenas de outros gases (Andreae *et al.*, 2002). De particular importância sobre as características químicas e radiativas são as emissões de precursores de O₃, gás formado através de reações fotoquímicas a partir de emissões de queimadas. As emissões de gases precursores da formação de ozônio pelas queimadas faz com que as concentrações deste importante gás atinjam níveis que podem ser danosos à floresta não queimada, a milhares de quilômetros das áreas queimadas, pois o ozônio é fitotóxico, danificando os estômatos das folhas.

O transporte a longa distância de gases traço e partículas de aerossol segue o padrão de circulação atmosférica, fazendo com que as emissões da floresta amazônica saiam do continente Sul Americano por duas vias principais: o Oceano Pacífico tropical e o Oceano Atlântico Sul (Freitas *et al.*, 1997, 2000a, Freitas, 1999). Os movimentos convectivos auxiliam este transporte, fazendo com que em determinadas condições as emissões atinjam inclusive a região do Caribe (Andreae *et al.*, 2001, Okin *et al.*, 2004).

O papel das partículas de aerossóis no balanço de radiação atmosférica na Amazônia

Entender o papel das partículas de aerossóis emitidas naturalmente pela floresta amazônica na regulação dos mecanismos de produção de nuvens e do balanço radiativo atmosférico tem sido uma tarefa prioritária do componente de química atmosférica do LBA. Diversos experimentos foram realizados em Rondônia ("SMOCC - Smoke, aerosols, clouds, rainfall and climate: Aerosols from biomass burning perturb global and regional climate") e Manaus ("LBA/CLAIRE - Cooperative LBA Airborne Regional Experiment") (Andreae *et al.*, 2002, Artaxo *et al.*, 2002, Guyon *et al.*, 2004, Procópio *et al.*, 2003, 2004). Na estação chuvosa, onde predominam as emissões naturais antrópicas, a concentração de partículas de aerossóis é da ordem de 10 a 15 µg m⁻³, com uma concentração em termos de número da ordem de 100 a 300 partículas cm⁻³. Na estação seca, por causa das emissões de queimadas, a concentração em massa sobe para cerca de 300 a 600 µg m⁻³, enquanto que o número de partículas sobe para 15.000 a 30.000 partículas cm⁻³ (Yamasoe, 1999). A maioria das partículas biogênicas encontra-se na fração grossa, com diâmetros maiores que 2 µm, e tem como constituição principalmente fungos, esporos, fragmentos de folhas, bactérias, em uma enorme variedade de partículas. A maior parte das partículas são orgânicas, com traços de potássio, cálcio, magnésio, enxofre, fósforo, zinco e outros

elementos (Artaxo *et al.*, 1990, 1993, 1994). Elas também são solúveis em água, o que explica suas propriedades de nucleação de nuvens, atuando eficientemente como núcleo de condensação de nuvens (Yamasoe, 2000, Claves, *et al.*, 2004, Andreae *et al.*, 2004). Estas partículas têm um tamanho da ordem do comprimento de onda da luz visível, o que faz delas eficientes espalhadores de radiação solar, podendo afetar de modo significativo o balanço de radiação atmosférico (Haywood *et al.*, 2000). A Figura 1 apresenta a concentração de partículas de aerossóis em Alta Floresta, norte do estado do Mato Grosso, de 1992 a 2002. Observam-se concentrações muito reduzidas de partículas na estação chuvosa, (da ordem de 10 a 15 $\mu\text{g m}^{-3}$) enquanto que no período de agosto a outubro, concentrações altíssimas são observadas (maiores que 100 $\mu\text{g m}^{-3}$). Devido às importantes propriedades óticas das partículas emitidas em queimadas (Guyon *et al.*, 2004, 2005), também têm efeitos importantes no balanço de radiação atmosférico, atenuando até 70 % da radiação incidente, afetando o funcionamento do ecossistema amazônico (Eck *et al.*, 2003, Kaufman *et al.*, 1998). Estas altas concentrações de partículas fazem com que haja um déficit de radiação superficial muito significativo, com picos instantâneos de até -300 Wm^{-2} , com valores médios na estação de queimadas em Alta Floresta da ordem de -28 Wm^{-2} (Procópio *et al.*, 2003, 2004). As altas concentrações também têm efeito importante sobre a saúde da população da região amazônica, com o aumento da incidência de doenças respiratórias em áreas críticas como Alta Floresta (Hacon *et al.*, comunicação pessoal).

O experimento LBA está operando uma rede de fotômetros solares em parceria com a NASA, que mede continuamente a chamada espessura ótica de aerossóis (Holben *et al.*, 1998, Schafer *et al.*, 2002a), que expressa a quantidade total de partículas da coluna atmosférica integrada. A Figura 2 apresenta a série temporal da espessura

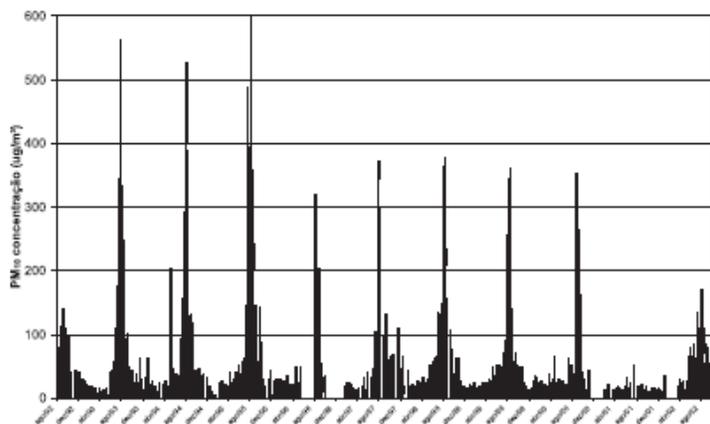


Figura 1 - Concentração de partículas de aerossóis inaláveis em Alta Floresta, norte do estado do Mato Grosso, de Agosto de 1992 a Setembro de 2002.

ótica de aerossóis para Rondônia, para o comprimento de onda de 550 nanômetros mostrando um impacto significativo da quantidade de aerossóis no balanço radiativo. A forçante radiativa direta dos aerossóis na superfície foi calculada no espectro solar com o programa de transferência radiativa SBDART - Santa Barbara DISORT Atmospheric Radiative Transfer Model (Ricchiuzzi, *et al.*, 1998). Foi desenvolvido um modelo dinâmico de aerossóis para as simulações, onde foi considerada uma superfície coberta por vegetação, uma atmosfera sem nuvens com perfil vertical tropical (do SBDART: vapor d'água = 4.2 g cm^{-2} e $\text{CO}_2 = 360 \text{ ppm}$). Vários testes de sensibilidade foram feitos baseados em alterações no conteúdo total de vapor de água e na concentração de CO_2 na atmosfera (Procópio *et al.*, 2003). O fluxo solar total descendente na superfície (Wm^{-2}) foi calculado para 12 valores de profundidade ótica dos aerossóis (0.10, 0.25, 0.35, 0.45, 0.55, 0.65, 0.75, 0.85, 0.95, 1.10, 1.40 e 1.80), e para 16 ângulos solares zenitais variando de 0° a 86.25° . Assumiu-se uma profundidade ótica dos aerossóis de 'background' de 0.10 para o comprimento de onda de 550 nanômetros (nm), baseado em medidas de climatologia da rede AERONET ao longo de 7 anos de medidas. A forçante radiativa direta dos aerossóis na superfície foi definida como a forçante simulada pelo código de transferência radiativa menos o valor correspondente à situação de background (Procópio *et al.*, 2003).

Para profundidade ótica de 1, por exemplo, a forçante radiativa correspondente pode ser tão alta quanto -127 Wm^{-2} , para um intervalo de ângulo solar zenital de $15-37.5^\circ$. Seguindo a mesma linha de raciocínio e assumindo a equação de redução de irradiância dada por Schafer *et al.* (2002) para um intervalo de ângulo solar zenital de $25-35^\circ$, o valor encontrado foi de -120 Wm^{-2} . Para uma espessura ótica de aerossóis da ordem de 2.5 a 3, a redução do fluxo de radiação na superfície pode ser de 250 Wm^{-2} . A redução no fluxo fotossintético (radiação PAR) pode ser da ordem de 70 %, afetando fortemente a produtividade primária da floresta amazônica (Eck *et al.*, 2003, Procópio *et al.*, 2003, 2004). Esta espessa coluna de aerossóis também aumenta a fração de radiação difusa na atmosfera, que por seu lado aumenta a penetração de radiação dentro do dossel da floresta. A vegetação utiliza de modo mais eficiente a radiação difusa para a realização da fotossíntese, fato que balança em parte os efeitos da redução do fluxo direto de radiação. Certamente na maior parte da região amazônica, o efeito da redução do fluxo solar pela absorção das partículas de aerossóis e o aumento da radiação difusa ocorrem durante o período de queimadas (agosto a novembro), e tem efeitos significativos no funcionamento do ecossistema amazônico (Artaxo *et al.*, 2001, 2003). Mas, o impacto em larga escala desta alteração no padrão de radiação ainda tem que ser estudado (Procópio *et al.*, 2004).

O papel das partículas de aerossóis como núcleos de condensação de nuvens na Amazônia

As partículas de aerossóis são intimamente ligadas ao ciclo hidrológico porque elas constituem os núcleos de condensação de nuvens, que juntamente com o vapor de água constituem as gotículas de nuvens (Silva Dias *et al.*, 2004, Rosenfeld *et al.*, 2000, Roberts *et al.*, 2001, Andreae *et al.*, 2004). Os NCN são partículas microscópicas de aerossol, que têm propriedades de condensar água em sua superfície (Rizzo *et al.*, 2002). Cerca de 60 a 80% das partículas naturais de aerossóis na Amazônia atuam como NCN (Zhou *et al.*, 2002, Rissler *et al.*, 2004). A diferença na concentração de NCN da estação chuvosa para a estação seca (de cerca de 200 para 20.000 partículas cm^{-3}) em grandes áreas da Amazônia faz com que as propriedades micro físicas de nuvens sejam profundamente alteradas (Rosenfeld, 1999, 2000, Silva Dias, 2002). Uma vez a gota formada, ela começa a crescer através de uma série de mecanismos físicos. Entre o momento em que a gota começa seu processo de crescimento com um diâmetro típico de 20 micrômetros até a sua chegada ao chão, como gota de chuva, com um diâmetro típico de 1 a 2 milímetros, vários processos intermediários podem ocorrer. O aumento em volume é proporcional ao raio da gota elevado ao cubo e isso corresponde a um aumento de até 1 milhão de vezes a partir do volume inicial. As correntes de ar ascendente dentro de uma nuvem se originam de ar aquecido pelo contato com o chão quente durante o dia. Essas correntes de ar sustentam as gotas de chuva dentro da nuvem enquanto as gotas são pequenas. Mas à medida que essas gotas crescem, torna-se mais difícil sustentá-las e eventualmente elas caem como chuva. As gotas crescem por condensação do vapor d'água e, de forma mais eficiente, pelo choque com outras gotinhas menores que vão se agregando à gota maior e aumentando seu volume. O peso das gotas já formadas e crescentes vai desacelerando o fluxo de ar ascendente. Durante a fase anterior à chuva, as gotas sentem a ação da gravidade puxando-as para baixo mas a bolha quente flutuando continua levando-as para cima na corrente ascendente, e a nuvem vai crescendo. Nesse momento, ocorre um papel importante da quantidade de aerossóis, e em particular dos NCN. Se o ambiente é relativamente limpo, não poluído, há poucos NCN. Na disputa pelo vapor de água existente, se houver alguns NCN relativamente grandes ou solúveis em água, estes vão crescer rapidamente, colidir com os menores e cair como chuva. A nuvem não tem muito tempo para crescer chegando no máximo a alturas de 4 ou 5 km.

Caso a atmosfera esteja poluída, com um número muito grande de NCN, como na época de queimadas, a disputa pelo vapor de água disponível aumenta, as gotas crescem pouco e devagar enquanto a nuvem vai crescendo. Muitas vezes essas nuvens nem chegam a chover, as gotas evaporam e a água, junto com os aerossóis, não retorna ao chão mas é

levada pelos ventos a outros locais. Se a gota passar dos 6 ou 7 km de altura, ela congela pois o ar atinge temperaturas muito baixas. As pedrinhas de gelo crescem de forma bastante eficiente enquanto a nuvem cresce até 10 ou 15 km de altura, formando a chamada nuvem Cumulonimbus. Tipicamente chamamos as nuvens rasas em regiões limpas de nuvens marítimas e as nuvens que contêm gelo, formadas em regiões poluídas, de nuvens continentais. Toda vez que uma nuvem tem grande quantidade de gelo observam-se os relâmpagos e trovões, que podem ser usados justamente para identificar a proximidade de um Cumulonimbus. Na Amazônia, temos chuvas provocadas pelos dois tipos de nuvens, as rasas e as profundas convivendo na época mais limpa do ano que é durante a estação chuvosa. Na época poluída pela fumaça das queimadas, no entanto, as chuvas de nuvens rasas desaparecem e apenas raras chuvas de nuvens profundas são observadas, com muitos relâmpagos e trovões (Andreae *et al.*, 2004). As chuvas de nuvens rasas na estação chuvosa, por outro lado, devolvem os NCN à superfície praticamente no mesmo lugar em que foram gerados pela floresta. Por esta razão, pesquisadores desenvolveram o conceito de que a Amazônia durante a estação chuvosa, consiste em um "oceano verde", com estrutura de nuvens que não lembram áreas continentais, mas áreas oceânicas (Roberts *et al.*, 2001). As nuvens profundas são carregadas pelos ventos mais fortes de altitude e viajam até centenas de quilômetros para longe de seu local de origem, exportando os NCN dentro das gotas (Silva Dias *et al.*, 2002). Esta supressão de precipitação pode ter impactos importantes no funcionamento do ecossistema Amazônico (Roberts *et al.*, 2002, Artaxo *et al.*, 2002, Rosenfeld, 1999, 2000).

Outro aspecto importante na estrutura de nuvens durante a estação seca, com forte impacto de queimadas, é a presença significativa de partículas que absorvem radiação, o chamado "black carbon", que consiste em fuligem das queimadas (Martins *et al.*, 1998). Gotículas de nuvens ricas em fuligem absorvem radiação muito eficientemente, evaporando-se antes de precipitarem, intensificando a supressão da precipitação. Com

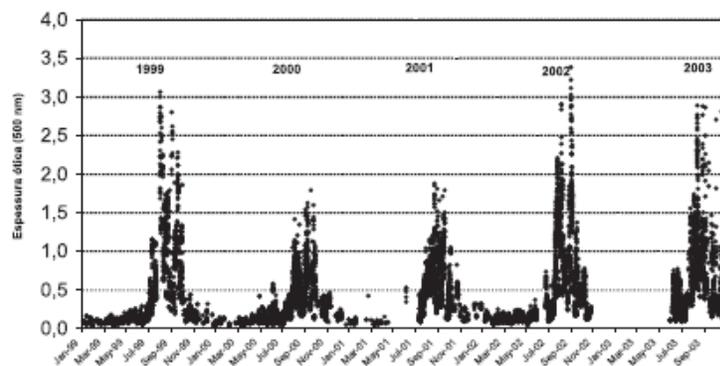


Figura 2 - Espessura ótica de aerossóis em Ji-Paraná (Rondônia), para o período de 1999 a 2003, para o comprimento de onda de 550 nanômetros, obtida com o fotômetro solar da rede NASA/AERONET em operação no LBA.

as altas concentrações de black carbon durante a estação seca (de 5 a 40 $\mu\text{g m}^{-3}$), este fenômeno é particularmente importante na Amazônia, comparada com outras regiões do globo.

O papel das partículas de aerossóis na ciclagem de nutrientes na Amazônia

As partículas de aerossóis transportam nutrientes essenciais para a floresta amazônica, e fazem parte do eficiente mecanismo de ciclagem de nutrientes da floresta (Artaxo & Hansson, 1995, Artaxo *et al.*, 1988, Okin *et al.*, 2004). Os processos de deposição úmida (através da chuva) e seca (através das partículas de aerossóis) mantêm um fluxo interno de nutrientes na Bacia Amazônica que é altamente desenvolvido (Lara *et al.*, 2001). Existem algumas evidências de que a produtividade primária de florestas tropicais pode estar sendo limitada pela quantidade de fósforo, sendo possível que florestas tropicais não cresçam proporcionalmente ao aumento de dióxido de carbono atmosférico devido à forte limitação da quantidade de fósforo disponível. A natureza da mineralização de fósforo em solos é um fator que controla a sua disponibilidade ao ecossistema. A entrada atmosférica de fósforo em florestas tropicais pode ser uma fonte importante em regiões com solos de fertilidade pobre (Okin *et al.*, 2004). Esta entrada ocorre por deposição atmosférica seca e úmida, sendo a primeira em fase de aerossóis e a segunda como chuva. Nosso conhecimento é bastante limitado sobre os mecanismos de entrada de fósforo através de aerossóis no ecossistema amazônico, pois este elemento é reciclado no ecossistema local através de partículas de aerossóis

biogênicos. A entrada oceânica de fósforo é muito limitada na Amazônia, pois este elemento aparece em concentrações extremamente baixas no Atlântico tropical. A entrada de aerossóis contendo fósforo provenientes do deserto do Saara pode ser importante em escalas longas de tempo, mas pouco relevante em algumas dezenas de anos.

A concentração de fósforo na água de chuva amazônica é extremamente baixa, na faixa de partes por bilhão ou menos (Lacaux & Artaxo, 2003). Mas, nas partículas de aerossóis, a concentração de fósforo apresenta aspectos muito peculiares. As concentrações de fósforo são significativas somente para a fração grossa do aerossol, e estas partículas são emitidas majoritariamente durante a noite (Artaxo *et al.*, 2001). A fração grossa do aerossol tem uma meia vida atmosférica muito curta, depositando-se rapidamente perto do local onde ocorreu a emissão. Durante o período noturno, a atmosfera tem características estáveis, o que suprime a convecção que poderia levar estas partículas para longe de onde foram emitidas. O conjunto destas duas características faz com que fósforo seja reciclado localmente, minimizando a possibilidade de perda regional deste importante nutriente. Não se conhece as razões ou os mecanismos peculiares de emissão de fósforo no período noturno e na fração grossa, mas este comportamento é importante para minimizar as perdas deste nutriente chave (Artaxo *et al.*, 2002). A Figura 3 apresenta as concentrações de fósforo medidas na torre da Reserva Ecológica do Rio Jaru (Rebio Jaru), em Rondônia, para os períodos diurno e noturno, e para as frações fina e grossa do aerossol (Artaxo *et al.*, 2002). Observa-se nesta figura a forte presença de fósforo durante o período noturno e rente ao solo. Durante o dia e na parte

Tabela 1 - Resultados de análise de fatores principais para a composição de aerossóis na estação chuvosa na Amazônia. Em geral obtemos 3 fatores, sendo um deles associado com partículas de aerossóis do solo, um segundo com a componente fina de aerossóis biogênicos e um terceiro com a componente grossa de aerossóis biogênicos. O fósforo sempre aparece quase que exclusivamente nesta terceira componente de aerossóis biogênicos da fração grossa do aerossol.

Elemento	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Comun.
	Partículas do solo	Aerossóis biogênicos finos: S, Zn, Sr	Aerossóis biogênicos grossos: P, K, Cl, Sr	(1)
Al	0.97	(0.06)	(0.14)	0.97
Si	0.97	(0.05)	(0.15)	0.97
P	(0.13)	(0.13)	0.97	0.97
S	(0.09)	0.91	(0.11)	0.84
Cl	0.71	(0.01)	0.34	0.62
K	0.57	0.29	0.74	0.95
Ca	0.90	(0.18)	(0.21)	0.88
Ti	0.97	(0.18)	(0.15)	0.99
Mn	0.96	(0.16)	(0.15)	0.98
Fe	0.98	(0.05)	(0.14)	0.99
Zn	(0.06)	0.88	(0.11)	0.79
Sr	0.64	0.52	0.39	0.83
Porc. Var. (2)	56.5 %	17.3 %	16.1 %	

(1) Expressa a comunalidade de cada variável na análise de fatores principais, que indica a fração da variabilidade de cada elemento explicada pelo modelo. (2) A linha "Porc. Var." expressa a porcentagem da variabilidade total explicada por cada um dos fatores retidos.

superior das copas das árvores, a concentração de fósforo é baixa, pois emissões de aerossóis neste período de máxima convecção atmosférica certamente fariam o ecossistema local perder uma fração importante deste nutriente crítico.

Quando realizamos a análise elementar de partículas de aerossóis na Amazônia durante a estação chuvosa, um mesmo quadro emerge para várias localizações da Amazônia. A análise de fatores principais, que identifica padrões de similaridade na composição elementar de amostras coletadas, é uma ótima ferramenta para estudar a composição de aerossóis (Artaxo *et al.*, 2002). Em geral obtemos 3 fatores principais, sendo um deles associado com partículas de aerossóis do solo, um segundo com a componente fina de aerossóis biogênicos e um terceiro com a componente grossa de aerossóis biogênicos. A componente fina dos aerossóis está associada ou às emissões de queimadas na estação seca, ou a partículas produzidas a partir de gases biogênicos precursores de partículas (Andreae & Crutzen 1997, Schkolnik *et al.*, 2005). A componente de partículas biogênicas na fração grossa do material particulado tem origem natural, são emitidas diretamente pelas plantas e estas partículas são excelentes núcleos de condensação de nuvens pelo seu tamanho (da ordem de 10 a 20 micrômetros). O fósforo sempre aparece nesta terceira componente biogênica natural. A Tabela 1 apresenta resultados de análise de fatores principais para a composição de aerossóis na estação chuvosa em Rondônia, em amostras coletadas em 1999 durante o experimento LBA/CLAIRE, ilustrando o quadro discutido acima.

As altas concentrações de ozônio decorrente das queimadas

Na estação chuvosa, concentrações relativamente baixas de CO, O₃, NOx e outros gases resultam das emissões biogênicas naturais da floresta (Jacob & Wofsy, 1988) e da atividade fotoquímica nesta região tropical. Durante a estação de queimadas, a composição atmosférica do ponto de vista de gases traço muda significativamente, alterando profundamente os mecanismos que regulam a composição atmosférica (Longo *et al.*, 1999). A concentração de ozônio ao meio do dia típica da estação chuvosa é de cerca de 10 a 15 ppb, enquanto altos valores da ordem de 50 a 100 ppb são observados durante a estação de queimadas (Cordova *et al.*, 2004). As concentrações de monóxido de carbono (CO) em Rondônia durante a estação chuvosa variam de 100 a 150 ppb, enquanto que na estação de queimadas variam de 1.000 a 8.000 ppb (Cordova, 2003, Artaxo *et al.*, 2002). As concentrações de óxidos de nitrogênio (NOx) naturais na Amazônia, da ordem de 0.8 ppb na estação chuvosa atingem valores de 4 a 16 ppb durante a estação de queimadas em Rondônia. Estas altas concentrações correspondem a valores tipicamente observados no centro da cidade de São Paulo durante os episódios críticos de poluição de ar urbana no período de inverno, (CETESB, 2003) e abrangem uma área geográfica muito extensa na Amazônia. As concentrações de aerossóis na Amazônia durante a estação seca também

são muito mais elevadas que as concentrações observadas em São Paulo (Castanho *et al.*, 2001. Landulfo *et al.*, 2003).

Medidas utilizando a aeronave Bandeirante do INPE em agosto e setembro de 2002, durante o experimento LBA/SMOCC (Smoke Aerosols, Clouds, Rainfall and Climate: Aerosols from Biomass Burning Perturb Global and Regional Climate) realizado em 2002 em Rondônia e Acre indicam um eficiente transporte de gases precursores de ozônio, que fazem com que as concentrações deste gás apresentem valores muito altos em regiões longe da ocorrência de queimadas (Cordova, 2003). Foram observadas concentrações elevadas de ozônio na região de Cruzeiro do Sul, e simulações realizadas com o modelo RAMS acoplado a mecanismos químicos indicam que estas altas concentrações de ozônio ocorreram pelo transporte a longa distância de gases precursores, provenientes de Mato Grosso e Rondônia.

Um aspecto importante e muito particular da concentração de ozônio em algumas áreas da Amazônia é o fato de que foram observados eventos frequentes de aumento da concentração de ozônio durante o período noturno (Cordova *et al.*, 2004). Este aumento se dá pelo transporte vertical de massas de ar descendentes, provenientes da média troposfera, mais ricas em ozônio, que também possuem menor conteúdo de umidade específica. Sistemas convectivos noturnos frequentemente trazem massas de ar da média troposfera para o nível do solo. Este transporte vertical de O₃ foi observado em três locais estudados, em áreas de pastagem (Fazenda Nossa Senhora em Rondônia) e florestas (Balbina e FLONA-Tapajós) durante as estações chuvosa, de transição e seca. A maior frequência, entretanto, foi observada na região da Floresta Nacional de Tapajós (observado em 65% dos períodos noturnos estudados). O aumento da concentração de ozônio noturno apresentou correlação negativa com a temperatura potencial equivalente, indicando que houve transporte de massas de ar mais frias e secas da média troposfera, enriquecidas em O₃.

Durante o experimento LBA/CLAIRE 2001 foi observado, em Balbina, um aumento das concentrações de aerossóis e NO₂ associado a massas de ar de origem polar que atingiu a

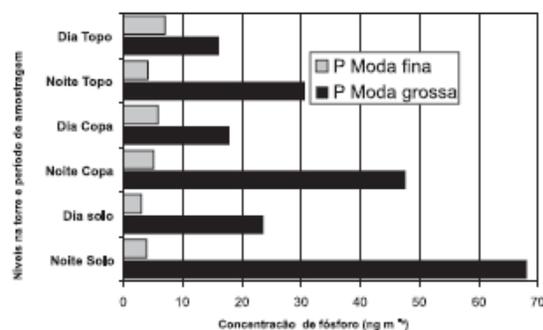


Figura 3 - Concentrações de fósforo medidas na torre da reserva Ecológica do Rio Jaru (Rebio Jaru), em Rondônia, para os períodos diurno e noturno, e para as frações fina e grossa do aerossol.

região amazônica, após passar pelo sul do país. Simulações numéricas realizadas com o modelo RAMS mostraram que houve transporte de aerossóis e NO_x emitidos por queimadas, em Mato Grosso, transportados pelas massas de ar frio até a região de Balbina. Este estudo mostrou como o transporte de longa distância pode modificar a composição química da atmosfera de regiões de florestas preservadas. Medidas realizadas com o avião Bandeirante do INPE em Rondônia, durante o experimento SMOCC, mostra que em condições de ausência de queimadas o O_3 apresenta um perfil característico de áreas não perturbadas com um aumento da concentração com a altura, alcançando valores de 50 ppb a 4.000 m de altura, similares às concentrações medidas na Reserva Biológica Jarú. O perfil vertical de O_3 indica, em geral, concentrações mais baixas a altitudes menores que 1.000 metros, causada pela deposição sobre a floresta em regiões mais preservadas como ao sul do Estado do Amazonas.

O modelamento do transporte a longa distância de gases e partículas

A atmosfera é um sistema aberto, não isolado, e como tal a composição em termos de aerossóis e gases traço é influenciada não só pelas emissões locais, mas também pelo transporte a longa distância. Em particular na Amazônia, movimentos convectivos frequentes influenciam significativamente o transporte de gases e partículas de aerossóis (Freitas, 1999, Freitas *et al.*, 2003). Para o estudo do transporte de gases traço e aerossóis na Amazônia, foi desenvolvido o modelo 'Coupled Aerosol and Tracers Transport model to the Brazilian Regional Atmospheric Modeling System' (CATT-BRAMS) (Freitas *et al.*, 2003). O sistema consiste em um modelo numérico de transporte de aerossóis e traçadores atmosféricos acoplado à versão brasileira do modelo RAMS (Walko *et al.*, 2000). O RAMS é um modelo numérico em diferenças finitas desenvolvido para simular os movimentos da atmosfera em várias escalas, possuindo um elaborado conjunto de parametrizações físicas para simular os processos governantes da evolução do estado atmosférico. A condição inicial pode ser definida a partir de vários conjuntos de dados observacionais e, como condição de contorno, o modelo tem o esquema 4DDA (assimilação de dados em 4 dimensões) o qual permite que a solução do sistema de equações seja confiante com dados analisados de escala maior, tais como análises atmosféricas de modelos globais. O BRAMS é derivado da mais recente versão do modelo RAMS (5.0) com várias inovações, tais como novo módulo de parametrização de umidade do solo, nova parametrização de cumulus rasos e profundos baseada no formalismo de fluxo de massa e com uma técnica de 'ensembles' para determinação do fluxo de massa (Grell & Devenyi, 2002). O CATT-BRAMS é um modelo 3D Euleriano que prognostica a concentração de contaminantes atmosféricos de forma simultânea e totalmente consistente com o estado atmosférico simulado pelo RAMS/BRAMS. Este procedimento rivaliza com a forma tradicional dos modelos de química da atmosfera, nos quais o transporte é feito 'off-line' usando os dados atmosféricos (dinâmicos e termodinâmicos) gerados previamente e salvos em discos. As

principais vantagens deste procedimento se devem ao fato de permitir ter o prognóstico simultâneo do estado atmosférico dos pontos de vista meteorológico e de qualidade do ar (útil em situações de previsão de qualidade do ar, veja www.cptec.inpe.br/meio_ambiente) e permitir o estudo da interação ou da retro-alimentação entre o contaminante e a própria atmosfera (como no caso de aerossóis de queimadas e sua forçante radiativa).

Do ponto de vista termodinâmico, o acoplamento on-line com o modelo de aerossóis CARMA 'Community Aerosol & Radiation Model for Atmospheres' é essencial para estudar as modificações na estrutura termodinâmica da atmosfera devido a presença das partículas de aerossol de fumaça. As partículas de aerossol de queimadas espalham e absorvem radiação solar eficientemente e, portanto, atenuam a radiação solar ao nível da superfície. As diferenças de temperaturas associadas com a presença das partículas de aerossol de fumaça podem chegar a 2° C, com redução próximo à superfície e aumento na metade superior da camada limite planetária. Consequentemente, o modelo responde com uma redução na energia cinética turbulenta, nos níveis próximos da superfície associada à presença dos aerossóis. Essa redução está associada à quantidade de radiação solar que chega na superfície para aquecê-la e gerar a turbulência que é transmitida para os níveis atmosféricos adjacentes a superfície e promover movimento ascendente.

Comparação com observações locais de espessura ótica do aerossol (AOT) da rede AERONET com o material particulado verticalmente integrado na coluna do modelo apontam para comparações bastante favoráveis, indicando que os processos de emissão e transporte são adequadamente representados no modelo. As comparações entre os valores modelados e as observações de superfície em Rondônia também indicam uma excelente performance do modelo.

Desde junho de 2003 o sistema de monitoramento de CO e $\text{PM}_{2.5}$ tem sido executado operacionalmente, no CPTEC/INPE (www.cptec.inpe.br/meio_ambiente). O monitoramento se beneficia também das informações de focos de queimadas obtidas por vários sensores de focos de queimadas tais como: MODIS (operacional nos satélites Terra e Aqua), AVHRR (NOAA 12 e 16) e GOES-12 processados pelo INPE. Foi estabelecido um algoritmo de filtragem para eliminar focos coincidentes entre si e com o produto já utilizado (WF_ABBA do GOES-12). O produto final utilizado para assimilação de focos de queimadas no modelo de transporte, obtido por multi-deteção, possui qualidade superior ao utilizado em 2002.

Deposição atmosférica e ciclagem de nutrientes

Para se entender o funcionamento de ecossistemas tropicais é essencial se compreender os principais aspectos da deposição química atmosférica. A deposição atmosférica, úmida e seca, participa nos processos de controle de concentração de gases e aerossóis na troposfera e no aporte de nutrientes para ecossistemas aquáticos e ou terrestres (Chadwick *et al.*,

1999, Artaxo *et al.*, 2001), além de integrar vários mecanismos físicos e químicos como processos de emissão e remoção, dinâmica de transferência na atmosfera e reações químicas. Estudos de deposição atmosférica fornecem, portanto, informações sobre a variabilidade espacial e temporal da composição química atmosférica, além de ser um forte indicador de influências antrópicas ou de origem natural.

Frequentemente, a variabilidade espacial e temporal da deposição de um determinado composto depende do tempo de residência de gases e aerossóis na atmosfera, os quais são determinados pela sua reatividade química. Em ambientes tropicais, principalmente durante a época chuvosa, eventos convectivos produzem grandes quantidades de precipitação que são a principal fonte de remoção de gases e partículas da atmosfera. Ainda, em regiões onde os ciclos biogeoquímicos estão sendo perturbados por ações antrópicas, como é o caso de algumas áreas na Amazônia (Gash *et al.*, 1996; Neill *et al.*, 2001), a deposição atmosférica pode ser uma importante fonte de remoção de poluentes assim como um significativo aporte de nutrientes para o ecossistema. Além do que, a deposição atmosférica nos trópicos é particularmente peculiar devido às suas características únicas, como o grande fluxo de radiação ultra-violeta, altas temperaturas e vapor d'água, que promovem intensa atividade fotoquímica durante todo o ano.

Neste contexto se destaca a região amazônica, um ecossistema tropical único que ainda preserva grande parte de sua floresta nativa mas que, no entanto, vem sofrendo extensas mudanças no uso do solo, principalmente ao longo da fronteira com outros Estados do Brasil (Gash *et al.*, 1996; Artaxo *et al.*, 2001). A última estimativa de desmatamento na região amazônica, para 2003 totalizou aproximadamente 23.800 km² por ano de área desmatada (www.obt.inpe.br/prodes). Essas rápidas trocas no uso do solo contribuem para alterações nos fluxos de carbono e nitrogênio, gases-traço, fertilidade do solo, além de mudanças nos ciclos biogeoquímicos terrestres e atmosféricos, com impactos no clima regional e, possivelmente global (Artaxo *et al.*, 2002; Neill *et al.*, 2001; Silva Dias *et al.*, 2002).

Estudos recentes realizados em duas áreas da bacia amazônica; Balbina, cujo principal uso do solo é a cobertura vegetal nativa e em Rondônia, onde o desmatamento já chegou a atingir 25% da área total do Estado (www.inpe.br) mostraram que a composição química e a deposição atmosférica estão sendo alteradas pelas mudanças no uso do solo (Artaxo *et al.*, 2002; Artaxo *et al.*, 2003). Por exemplo, a concentração de DOC (dissolved organic carbon) na água de chuva, somente durante o período seco, em Rondônia (VWM DOC = 182 µM/L) foi superior à concentração anual em Lago Calado (VWM DOC = 154 µM/L) (Williams *et al.*, 1997) e a de regiões industrializadas do Estado de São Paulo, onde também ocorre queima de biomassa durante o período seco (concentração média em VWM DOC = 100 µM/L) (Lara *et al.*, 2001). Essa alta concentração de DOC pode estar associada à extensa área de solo exposto em Rondônia, assim como ao grande número de focos de queimadas no Estado. Em água de chuva, DOC pode ser um dos principais componentes do material

dissolvido, tanto de origem biogênica como antrópica (Andrea *et al.*, 1990; Lara *et al.*, 2001), além de ser um potencial reagente em algumas reações atmosféricas, como processos fotoquímicos e complexação de metais traço (Willey *et al.*, 2000). Estudos de remoção de carbono da atmosfera via DOC e DIC (dissolved inorganic carbon) são essenciais para um entendimento dos fluxos de carbono que ocorrem entre a atmosfera e biosfera e, conseqüentemente uma melhor compreensão do ciclo do carbono. Apesar disso, poucos são os trabalhos que relatam informações sobre deposição de DOC e DIC (Williams *et al.*, 1997; Willey *et al.*, 2000; Lara *et al.*, 2001).

Ácidos orgânicos, como acético, fórmico, oxálico, pirúvico, metanosulfônico são os maiores constituintes do DOC em água de chuva e, podem contribuir para o aumento da acidez da precipitação tanto em áreas remotas como em regiões com interferência antrópica (Keene & Galloway, 1984; Avery *et al.*, 2001). As concentrações, deposição e percentual de contribuição para a acidez da precipitação dos ácidos orgânicos variam de acordo com as condições atmosféricas, potencial de oxidação, e fontes emissoras. Estudos prévios realizados em Balbina e Rondônia sugerem que emissões diretas são a principal fonte de ácidos orgânicos, principalmente acético e fórmico. No entanto, quando se analisa a variabilidade sazonal de acetato e formato, algumas importantes diferenças emergem entre as estações seca e chuvosa. Acréscimo nas concentrações e na razão F/A (formato/acetato) durante o período seco em Rondônia e Balbina indicam outras possíveis fontes de formato, que podem estar associadas à formação fotoquímica de ácido fórmico na atmosfera, devido às altas temperaturas e radiação solar (Hartmann *et al.*, 1991). Ainda, emissões de queimadas também podem estar alterando a concentração dos ácidos orgânicos na região, principalmente em Rondônia, uma vez que emissões diretas de queima de biomassa são conhecidas fontes de ácidos carboxílicos de baixo peso molecular e alta polaridade (Falkovich *et al.*, 2005; Sanhueza *et al.*, 1996; Kawamura *et al.*, 1996). Aumento nas concentrações de ácidos orgânicos podem levar a um acréscimo na acidez da precipitação, com graves conseqüências para os ecossistemas. Considerando que a maioria dos solos tropicais são altamente intemperizados, relativamente pobres em nutrientes e, conseqüentemente, podem ser afetados pela deposição ácida (Ceri *et al.*, 2001; Krusche *et al.*, 2003), é necessário um melhor conhecimento sobre a acidez e composição da precipitação e dos aerossóis sobre a Amazônia e dos efeitos destes contaminantes neste ecossistema tropical (Trebbs *et al.*, 2005a, 2005b).

Outra importante conseqüência do desmatamento na Amazônia se evidencia no ciclo biogeoquímico do nitrogênio. A conversão de floresta primária para plantações ou pastagem tem induzido a um declínio da produtividade do solo acompanhado de mudanças nos fluxos de gases traços como, por exemplo, óxidos de nitrogênio, acarretando mudanças no ciclo do N no solo (Neill *et al.*, 2001). Por exemplo, solos de pastagens em Rondônia já não são mais limitados por P, como acontece nos rios de floresta, mas sim por N (Neill *et al.*, 2001). Ao mesmo tempo, as constantes mudanças no uso do

solo estão, também, alterando o padrão de deposição de N. Em Rondônia a deposição de N ($5.7 \text{ kg.N.ha}^{-1}\text{.yr}^{-1}$) é, praticamente, o dobro do que em regiões mais preservadas da Amazônia ($2.9 \text{ kg.N.ha}^{-1}\text{.yr}^{-1}$) e da mesma magnitude da deposição úmida em áreas com forte influência antrópica do Estado de São Paulo ($5.6 \text{ kg.N.ha}^{-1}\text{.yr}^{-1}$) (Lara *et al.*, 2001; 2005). Tanto óxidos de nitrogênio, como amônia são emitidos por processos biológicos no solo e durante as queimadas (Delmas *et al.*, 1995; Lara *et al.*, 2001; Trebbs *et al.*, 2005b; Neff *et al.*, 2001). Estudos realizados durante a campanha SMOCC-2002, em Rondônia, mostraram como as emissões de queimada interferem na composição e deposição de N (Lara *et al.*, 2005). Há uma correlação positiva ($P < 0.01$) entre a deposição de N-NO_3^- ($r=0.97$), N-NH_4^+ ($r=0.99$) e o número de focos de queimada no Estado de Rondônia, o que mostra claramente que as emissões de queimada estão alterando o padrão de deposição de N na região de Rondônia. Emissões de queimada, urbanização e industrialização não só estão aumentando a deposição de N em regiões impactadas do Brasil mas, principalmente, mudando a composição da deposição de N, de NO_3^- para NH_4^+ . Enquanto que NO_3^- é a forma predominante na deposição de N em áreas mais preservadas do Estado de São Paulo e da Amazônia, a deposição de N-NH_4^+ chega a corresponder a até 65% do total de N depositado em áreas impactadas (Lara *et al.*, 2005; Trebbs *et al.*, 2005b). Como a deposição de N está mudando de uma forma oxidada para outra reduzida, importantes alterações podem ocorrer na química atmosférica e nos ecossistemas aquáticos e terrestres (Krusche *et al.*, 2003). O ciclo do N em ambientes tropicais é diferente de regiões temperadas (Martinelli *et al.*, 1999). A principal diferença é que os ecossistemas tropicais são mais limitados em P do que em N. Conseqüentemente, a deposição de N provavelmente não afetará a produtividade primária, porém, as conseqüências do aumento na deposição de nitrogênio em ambientes tropicais, com um ciclo muito mais rápido ainda são incertos.

CONCLUSÕES

A composição e a estrutura da atmosfera amazônica está sofrendo mudanças significativas devido a alterações no uso de solo em algumas áreas da Amazônia. Alterações importantes na concentração de partículas de aerossóis e na concentração de vários gases traço ocorrem como decorrência das emissões de queimadas. Estas alterações ocorrem desde a escala local até milhares de quilômetros longe das regiões de emissões. O ciclo hidrológico pode estar se alterando devido à emissão de grandes quantidades de partículas que atuam como núcleos de condensação de nuvens, e propriedades microfísicas de nuvens estão sendo alteradas. Possivelmente estas alterações na microfísica de nuvens pode estar alterando o padrão de precipitação na região. A ocorrência de nuvens altas, e a supressão da formação de nuvens rasas está ocorrendo em algumas áreas. As mudanças de uso de solo também está afetando as emissões de gases biogênicos que participam dos processos de formação de partículas e nuvens. Fortes alterações no balanço radiativo atmosférico podem estar afetando a

assimilação de carbono pelo ecossistema, com alterações na produtividade primária da floresta em largas áreas.

O conjunto destas fortes alterações em processos atmosféricos críticos para a saúde do ecossistema indicam que mudanças de uso de solo vão além somente da troca de floresta por áreas de pastagem e cultivo, mas apontam para mudanças ambientais mais profundas com efeitos no ecossistema amazônico e possivelmente no clima de outras regiões do Brasil.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos o apoio da FAPESP e do CNPq/PADCT pelo suporte ao Instituto do Milênio do Experimento LBA. Agradecemos a M. O. Andreae, Alex Guenther, Daniel Rosenfeld, Brent Holben, Steven Wofsy, Bill Munger e um número grande de pesquisadores brasileiros e estrangeiros atuantes no LBA, que estão contribuindo para o entendimento dos processos críticos que regulam a composição da atmosfera Amazônica e seus efeitos no ecossistema.

BIBLIOGRAFIA CITADA

- Andreae, M. O.; Crutzen, P. J. 1997. Atmospheric aerosols: biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry. *Science*, 276: 1.052-1.058.
- Andreae, M.O.; Artaxo, P.; Fischer, H.; Freitas, S. R. 2001. Transport of biomass burning smoke to the upper troposphere by deep convection in the equatorial region. *Geophysical Research Letters*, 28 (6): 951-954.
- Andreae, M.O.; Almeida, S. S. de; Artaxo, P.; Brandão, C.; Carswell, F. E.; Ciccioli, P.; Culf, A.; Esteves, J. L.; Gash, J.; Grace, J.; Kabat, P.; Lelieveld, J.; Malhi, Y.; Manzi, A. O.; Meixner, F. X.; Nobre, A.; Nobre, C.; Ruivo, M. A. de L.; Silva-Dias, M. A. F.; Stefani, P.; Valentini, R.; Jouanne, J. von; Waterloo, M. 2002. Biogeochemical cycling of carbon, water, energy, trace gases and aerosols in Amazonia: The LBA-EUSTACH experiments. *Journal of Geophysical Research*, 107 (D20): 8.066 – 8.091, doi:10.1029/2001JD000524.
- Andreae, M.O.; Rosenfeld, D.; P. Artaxo, P.; Costa, A. A.; Frank, G. P.; Longo, K. M.; Silva Dias, M. A. F. 2004. Smoking rain clouds over the Amazon. *Science*, 303: 1342-1345.
- Artaxo, P.; Storms, H.; Bruynseels, F.; Van Grieken, R.; Maenhaut, W. 1988. Composition and sources of aerosols from the Amazon Basin. *Journal of Geophysical Research*, 93: 1.605 - 1.615.
- Artaxo, P.; Maenhaut, W.; Storms, H.; Van Grieken, R. 1990. Aerosol characteristics and sources for the Amazon basin during the wet season. *Journal of Geophysical Research*, 95 (D10): 16.971-16.985.
- Artaxo, P.; Yamasoe, M.; Martins, J. V.; Kocinas, S.; Carvalho, S.; Maenhaut, W. 1993. Case study of atmospheric measurements in Brazil: Aerosol emissions from Amazon Basin Biomass Burning. In: Crutzen, P.J.; Goldammer J.-G. (Eds.). *Fire in the Environment: The ecological, atmospheric, and climatic importance of vegetation fires*. Dahlem Konferenzen ES13, John Wiley & Sons, NY. 139-158.

- Artaxo, P.; Gerab, F.; Yamasoe, M.A.; Martins, J.V.; 1994. Fine Mode Aerosol Composition in Three Long Term Atmospheric Monitoring Sampling Stations in the Amazon Basin. *Journal of Geophysical Research*, 99 (D11): 22.857-22.868.
- Artaxo, P.; Hansson, H.-C.; 1995. Size distribution of biogenic aerosol particles from the Amazon basin. *Atmospheric Environment*, 29(3): 393-402.
- Artaxo, P.; Fernandes, E. T.; Martins, J. V.; Yamasoe, M. A.; Hobbs, P. V.; Maenhaut, W.; Longo, K. M.; Castanho, A.; 1998. Large Scale Aerosol Source Apportionment in Amazonia. *Journal of Geophysical Research*, 103 (D24): 31.837-31.848.
- Artaxo, P.; Andreae, M. O.; Guenther, A.; Rosenfeld, D.; 2001. LBA Atmospheric Chemistry: Unveiling the lively interactions between the biosphere and the Amazonian atmosphere. In: *IGBP Global Change Newsletter*, LBA Special Issue, 12-15.
- Artaxo, P.; 2001b. The atmospheric component of biogeochemical cycles in the Amazon basin. In: McClain, M. E.; Victória, R. L.; Richey, J.E (Eds). *The biogeochemistry of the Amazon basin*; Oxford University Press, Oxford. p 42-52.
- Artaxo, P.; Martins, J. V.; Yamasoe, M. A.; Procópio, A. S.; Pauliquevis, T. M.; Andreae, M. O.; Guyon, P.; Gatti, L. V.; Cordova, A. M. 2002. Physical and chemical properties of aerosols in the wet and dry season in Rondônia, Amazonia. *Journal of Geophysical Research*, 107 (D20) 8.081-8.095, doi:10.1029/2001JD000666.
- Artaxo, P.; Silva Dias, M. A. F.; 2003. Nuvens de fumaça das queimadas alteram o clima da Floresta Amazônica. *Revista FAPESP*, 88: 30-25.
- Artaxo, P.; Silva-Dias, M. A. F.; Andreae, M. O.; 2003. O mecanismo da floresta para fazer chover. *Scientific American Brasil*, 1(11): 38-45.
- Artaxo, P.; Lara, L.B.L.S.; Pauliquevis, T.M. 2003. Dry and wet deposition in Amazonia: from natural biogenic aerosols to biomass burning impacts. *IGAC Newsletter*, 27: 12-16.
- Artaxo, P. 2004. Mudanças climáticas globais e a Amazônia. *Ciência Hoje*, 35(206): 40-42.
- Castanho, A. D. A.; Artaxo, P. 2001. Wintertime and summertime São Paulo aerosol source apportionment study. *Atmospheric Environment*, 35: 4.889 – 4.902.
- Claeys, M.; Graham, B.; Vas, G.; Wang, W.; Vermeylen, R.; Pashynska, V.; Cafineyer, J.; Guyon, P.; Andreae, M. O.; Artaxo, P.; Maenhaut W. 2004. Formation of secondary organic aerosols through photo-oxidation of isoprene. *Science*, 303: 1.173-1.176.
- Cordova, A. M.; 2003. *Gases traço na Amazônia: Variabilidade sazonal e temporal de O₃, NO_x e CO em ambientes de pastagem e floresta*. Tese de doutorado, Instituto Astronômico, Geofísico e de Ciências Atmosféricas da USP (IAG/USP), São Paulo, São Paulo, 268 pp.
- Cordova, A. M.; Gatti, L. V.; Longo, K.; Freitas, S.; Artaxo, P.; Procópio, A. S.; Silva Dias, M.A.F.; Freitas, E.D.; 2004. Nitrogen oxide measurements in an Amazon site and enhancements associated with a cold front. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 4: 2.301-2.331.
- Chadwick, O.A.; Derry, L.A.; Vitousek, P.M.; Huebert, B.J.; Hedin, L.O. 1999. Changing sources of nutrients during four million years of ecosystem development. *Nature* 397: 491-497.
- Davidson, E. A.; Artaxo, P. 2004. Globally significant changes in biological processes of the Amazon Basin: Results of the Large-scale Biosphere-Atmosphere Experiment. *Global Change Biology* 10: 1-11, doi: 10.1111/j.1529-8817.2003.00779.x.
- Eck, T. F.; Holben, B. N.; Reid, J. S.; O'Neill, N. T.; Schafer, J.; Dubovik, O.; Smirnov, A.; Yamasoe, M.A.; Artaxo, P. 2003. High aerosol optical depth biomass burning events: a comparison of optical properties for different source regions. *Geophysical Research Letters*, 30(20): 2.035-2.048, doi: 10.1029/2003GL017861.
- Falkovich, A.H.; Graber, E. R.; Schkolnik, G.; Rudich, Y.; Maenhaut, W.; Artaxo, P. 2004. Low molecular weight organic acids in aerosol particles from Rondônia, Brazil, during the biomass-burning, transition and wet periods. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions (ACP)*, 4: 6.867-6.907.
- Freitas, S. R.; 1999. Modelagem Numérica do Transporte e das Emissões de Gases Traços e Aerossóis de Queimadas no Cerrado e Floresta Tropical da América do Sul. Tese de Doutorado, Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, São Paulo, 204 p.
- Freitas, S. R.; Longo, K. M.; Silva Dias, M. A. F.; Artaxo, P. 1997. Numerical modelling of air mass trajectories from the biomass burning areas of the Amazon basin. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 68: 193-206.
- Freitas, S. R.; Silva Dias, M. A. F.; Silva Dias, P. L.; Longo, K. M.; Artaxo, P.; Andreae, M. O.; Fischer, H. 2000a. A convective kinematic trajectory technique for low resolution atmospheric models. *Journal of Geophysical Research*, 105(D19): 24.375-24.386.
- Freitas, S. R.; Silva Dias, M. A. F.; Silva Dias, P. L. 2000. Modeling the convective transport of trace gases by deep and moist convection. *Hybrid Methods in Engineering*, 2 (3): 317-330.
- Freitas, S.R.; Longo, K. M.; Silva Dias, M. A.F.; Silva Dias, P. L.; Chatfield, R.; Prins, E.; Artaxo, P.; Recuero, F. 2004. Monitoring the transport of biomass burning emissions in South America. *Environmental Fluid Mechanics*, 5(1): 135-167, DOI: 10.1007/s10652-005-0243-7.
- Gash, J. H. C.; Nobre, C. A.; Roberts, J. M.; Victoria, R. L. 1996. *Amazonian Deforestation and climate*. John Wiley and Sons, Inglaterra.
- Guenther, A.; Hewitt, C. N.; Erickson, D.; Fall, R.; Geron, C.; 1995. A global model of natural volatile organic compound emissions, *Journal of Geophysical Research*, 100: 8.873-8.892.
- Guyon, P.; Graham, B.; Roberts, G. C.; Mayol-Bracero, O. L.; Maenhaut, W.; Artaxo, P.; Andreae, M. O. 2004. Sources of optically active aerosol particles over the Amazon forest. *Atmospheric Environment*, 38(7): 1.039-1.051, doi: 10.1016/j.atmosenv.2003.10.051.

- Guyon, P.; Frank, G.; Welling, M.; Chand, D.; Artaxo, P.; Nishioka, G.; Rizzo, L. V.; Lloyd, J.; Kolle, O.; Silva Dias, M. A. F.; Gatti, L. V.; Cordova, A. M.; Andreae, M. O. 2005. Airborne measurements of trace gases and aerosol particles emissions from biomass burning in Amazonia. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 5: 2.791-2.831.
- Haywood, J.; Boucher, O. 2000. Estimates of the direct and indirect radiative forcing due to tropospheric aerosols: a review. *Reviews of Geophysics*, 38 (4): 513-543.
- Holben, B.N.; Eck, T. F.; Slutsker, I.; Tanre, D.; Buis, J. P.; Setzer, A.; Vermote, E.; Reagan, J. A.; Kaufman, Y. J.; Nakajima, T.; Lavenu, F.; Jankowiak, I.; Smirnov, A. 1998. AERONET - A Federated Instrument Network and Data Archive for Aerosol Characterization. *Remote Sensing of the Environment*, 66: 1 - 16.
- Jacob, D.J.; Wofsy, S. 1988. Photochemistry of biogenic emissions over the Amazon forest, *Journal of Geophysical Research*, 93(D2): 1.477-1.486.
- Kaufman, Y.; Hobbs, P. V.; Kirchner, V.W. J. H.; Artaxo, P.; Remer, L.; Holben, B.N.; King, M. D.; Prins, E. M.; Ward, D. E.; Longo, K. M.; Mattos, L. F.; Nobre, C. A.; Spinhirne, J.; Thompson, A. M.; Gleason, J. F.; Christopher, S. A. 1998. The Smoke Cloud and Radiation Experiment in Brazil (SCAR-B). *Journal of Geophysical Research*, 103(D24): 31.783-31.808.
- Kesselmeier, J.; Kuhn, U.; Wolf, A.; Andreae, M. O.; Ciccioli, P.; Brancaleoni, E.; Frattoni, M.; Guenther, A.; Greenberg, J.; Vasconcellos, P. C.; Oliva, T.; Tavares, T.; Artaxo, P. 2000. Atmospheric volatile organic compounds (VOC) at a remote tropical forest site in central Amazonia, *Atmospheric Environment*, 34, 4063 - 4072.
- Krusche A.; Camargo, P.B.; Cerri, C.E.; Ballester, M.V.; Lara, B.L.S.L.; Victoria, R.L.; Martinelli, L.A. 2002. Acid rain and nitrogen deposition in a sub-tropical watershed (Piracicaba): ecosystems consequences. *Environmental Pollution* 121(3): 389-399.
- Lacaux, J.P.; Artaxo, P. 2003. DEBITS: Past, present and future, International Global Atmospheric Chemistry Project - IGAC Newsletter, 27: 2-5.
- Landulfo, E.; Papayannis, A.; Artaxo, P.; Castanho, A.D.A.; Freitas, A.Z.; Sousa, R.F.; Vieira Junior, N.D.; Jorge, M.P.M.P.; Sánchez-Ccoyllo, O. R.; Moreira, D. S. 2003. Monitoring of Biomass Burning Aerosols over S. Paulo, Brazil using LIDAR, sunphotometer and satellite data. *Atmospheric Physics and Chemistry (ACP)*, 3: 1523-1539.
- Lara, L.B.L.S.; Artaxo, P.; Martinelli, L. A.; Victoria, R. L.; Camargo, P. B.; Krusche, A.; Ayers, G.; Ferraz, E. S. B.; Ballester, M. V. 2001. Chemical composition of rainwater and land use changes in Piracicaba river basin: Southeast Brazil. *Atmospheric Environment*, 35: 4.937 - 4.945.
- Lara, L.L., Holland, E.A.; Artaxo, P.; Camargo, P. B.; Martinelli, L.A. 2005. Linking nitrogen deposition patterns and land use change in tropical areas. *Biogeochemistry* (in press).
- Lioussé, C.; Cachier, H.; Grégoire, J.M.; Penner, J.; Lavoué, D.; Hobbs, P.; Scholes, M.; Barbosa, P.; Andreae, M. O.; Artaxo, P. 2004. Deriving global quantitative estimates for spatial and temporal distributions of biomass burning emissions. In: Granier, C.; Artaxo, P.; Reeves, C. (eds). *Emissions of trace gases and aerosols into the atmosphere*, Kluwer Academic Publishers, London, ISBN: 1-4020-2166-6.
- Longo, K. M.; Thompson, A. M.; Kirchner, V. W. J. H.; Remer, L.; Freitas, S. R.; Silva Dias, M. A. F.; Artaxo, P.; Hart, W.; Spinhirne, J. D.; Yamasoe, M. A. 1999. Correlation between smoke and tropospheric ozone concentrations in Cuiabá during Smoke Clouds and radiation - Brazil (SCAR-B). *Journal of Geophysical Research*, 104(D10): 12.113-12.129.
- Martinelli, L.A.; Piccolo, M.C.; Townsend, A.R.; Vitousek, P.M.; Cuevas, E.; McDowell, W.; Robertson, G.P.; Santos, O.C.; Treseder, K. 1999. Nitrogen stable isotopic composition of leaves and soil: Tropical versus temperate forests. *Biogeochemistry*, 46: 45-65.
- Martins, J. V.; Artaxo, P.; Lioussé, C.; Reid, J. S.; Hobbs, P. V.; Kaufman, Y. J. 1998. Effects of black carbon content, particle size and mixing on light absorption by aerosol particles from biomass burning in Brazil. *Journal of Geophysical Research*, 103(D24): 32.041-32.050.
- Nobre, C. A.; Luizão, F.; Victoria, R.L.; Silva Dias, P.L.; Silva Dias, M.A.F.; Artaxo, P. 1996. The Large Scale Biosphere-Atmosphere Experiment in Amazonia (LBA). LBA - Plano experimental conciso. INPE, Cachoeira Paulista, SP, Brazil.
- Okin, G. S.; Mahowald, N.; Chadwick, O. A.; Artaxo, P. 2004. Impact of desert dust on the biogeochemistry of phosphorus in terrestrial ecosystems. *Global Biogeochemical Cycles*, 18, doi:10.1029/2003GB002145.
- Procópio, A. S.; Remer, L. A.; Artaxo, P.; Kaufman, Y. J.; Holben, B. N. 2003. Modeled spectral optical properties for smoke aerosols in Amazonia. *Geophysical Research Letters*, 30(24): 2.265-2.270. doi: 10.1029/2003GL018063.
- Procópio, A. S.; Artaxo, P.; Kaufman, Y. J.; Remer, L. A.; Schafer, J. S.; Holben, B. N. 2004. Multiyear analysis of Amazonian biomass burning smoke radiative forcing of climate. *Geophysical Research Letters*, 31(3) L03108-L03112, doi:10.1029/2003GL018646.
- Ricchiazzi, P. 1998. SBDART: A Research and Teaching Software Tool for Plane-Parallel Radiative Transfer in the earth's Atmosphere. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 79: 2.101-2.114.
- Roberts, G. C.; Andreae, M. O.; Zhou, J.; Artaxo, P. 2001. Cloud condensation nuclei in the Amazon basin: "marine conditions over a continent?". *Geophysical Research Letters*, 28(14): 2.807-2.810.
- Rizzo, L. V. 2002. *Modelamento de propriedades físicas e químicas de aerossóis e suas interações com gases traços na Amazônia*. Masters Thesis Instituto de Física da USP, São Paulo, São Paulo, 240 p.
- Rissler, J.; Swietlicki, E.; Zhou, J.; Gatti, L. V.; Roberts, G.; Andreae, M. O.; Artaxo, P.; 2004. Physical properties of the sub-micrometer aerosol over the Amazon rain forest during the wet-to-dry season transition - Comparison of modeled and measured CCN concentrations. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4: 2.119-2.143.
- Roberts, G.C.; Artaxo, P.; Zhou, J.; Swietlicki, E.; Andreae, M. O.; 2002. Sensitivity of CCN spectra on chemical and physical properties of aerosol: A case study from the Amazon Basin. *Journal of Geophysical Research*, 107(D20): 8.070-8.088, doi:10.1029/2001JD000583.

- Rosenfeld, D. 1999. TRMM Observed First Direct Evidence of Smoke from Forest Fires Inhibiting Rainfall. *Geophysical Research Letters* 26(20): 3.105-3.108.
- Rosenfeld, D. 2000. Suppression of Rain and Snow by Urban and Industrial Air Pollution. *Science*, 287: 1.793-1.796.
- Schafer, J. S.; Holben, B. N.; Eck, T. F.; Yamasoe, M. A.; Artaxo, P.; 2002a. Atmospheric effects on insolation in the Brazilian Amazon: Observed modification of solar radiation by clouds and smoke and derived single scattering albedo of fire aerosols. *Journal of Geophysical Research*, 107(D20): 8074, doi:10.1029/2001JD000428.
- Schafer, J.S.; Eck, T.F.; Holben, B.N.; Artaxo, P.; Yamasoe, M. A.; Procopio, A.S. 2002b. Observed reductions of total solar irradiance by biomass-burning aerosols in the Brazilian Amazon and Zambian Savanna. *Geophysical Research Letters*, 29(17): 1.823, 10.1029/2001GL014309.
- Schkolnik, G.; Falkovich, A. H.; Rudich, Y.; Maenhaut, W.; Artaxo, P. 2005. A New Analytical Method for the Determination of Levoglucosan, Saccharidic Compounds and 2-methylerythritol and its Application to Smoke and Rainwater Samples. *Environmental Science and Technology*, 39(8): 2.744-2.752.
- Silva Dias, M.A.F.; Rutledge, S.; Kabat, P.; Silva Dias, P. L.; Nobre, C.; Fisch, G.; Dolman, A.J.; Zipser, E.; Garstang, M.; Manzi, A.; Fuentes, J. D.; Rocha, H.; Marengo, J.; Plana-Fattori, A.; Sá, L.; Alvalá, R.; Andreae, M. O.; Artaxo, P.; Gielow, R.; Gatti, L. V. 2002. Clouds and rain processes in a biosphere atmosphere interaction context in the Amazon Region. *Journal of Geophysical Research*, 107(D20): 8.072-8.092, doi:10.1029/2001JD000335.
- Silva Dias, M.A.F.; Artaxo, P.; Andreae, M. O. 2004. Aerosols impact clouds in the Amazon Basin. *GEWEX Newsletter*, 14(4): 4-6.
- Trebs, I.; Metzger, S.; Meixner, F. X.; Helas, G.; Hoffer, A.; Rudich, Y.; Falkovich, A. H.; Moura, M. A. L.; Silva Jr., R. S.; Artaxo, P.; Slanina, J.; Andreae, M. O. 2005a. The NH_4^+ - NO_3^- - Cl^- - SO_4^{2-} - H_2O aerosol system and its gas phase precursors at a pasture site in the Amazon Basin: How relevant are mineral cations and soluble organic acids? *Journal of Geophysical Research*, 110: D07303, doi:10.1029/2004JD005478.
- Trebs, I.; Lara, L. L.; Zeri, L. M. M.; Gatti, L. V.; Artaxo, P.; Dlugi, R.; Slanina, J.; Andreae, M. O.; Meiner, F. X. 2005b. Dry and wet deposition of inorganic nitrogen compounds to a tropical pasture site (Rondonia, Brazil). *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5: 3.131-3.189.
- Walko, R.; Band, L.; Baron, J.; Kittel, F.; Lammers, R.; Lee, T.; Ojima, D.; Pielke, R.; Taylor, C.; Tague, C.; Tremback, C.; Vidale, P. 2000. Coupled Atmosphere-Biophysics-Hydrology Models for Environmental Modeling. *Journal of Applied Meteorology* 39(6): 931-944.
- Williams, M.R.; Fisher, T.R.; Melack, J.M. 1997. Chemical composition and deposition of rain in the central Amazon, Brazil. *Atmospheric Environment*, 31: 207-217.
- Wiedinmyer, C.; Guenther, A.; Harley, P.; Hewitt, N.; Geron, C.; Artaxo, P.; Steinbrecher, R.; Rasmussen, R.; 2004. Global Organic Emissions from Vegetation. In: Granier, G.; Artaxo, P.; Reeves, C.; (eds). *Emissions of trace gases and aerosols into the atmosphere*, Kluwer Academic Publishers, London, ISBN: 1-4020-2166-6. pp.
- Yamasoe, M. A.; 1999. *Estudo de propriedades ópticas de partículas de aerossóis a partir de uma rede de radiômetros solares*. PhD Thesis Instituto de Física da USP, São Paulo, São Paulo, 255p.
- Yamasoe, M. A.; Artaxo, P.; Miguel, A. H.; Allen, A. G. 2000. Chemical composition of aerosol particles from direct emissions of biomass burning in the Amazon Basin: water-soluble species and trace elements. *Atmospheric Environment*, 34: 1.641-1.653.
- Zhou, J.; Swietlicki, E.; Hansson, H. C.; Artaxo, P. 2002. Sub-micrometer aerosol particle size distribution and hygroscopic growth measured in the Amazon rain forest during the wet season. *Journal of Geophysical Research*, 107 (D20): 8.055-8.065, doi:10.1029/2000JD000203.

RECEBIDO EM 13/08/2004

ACEITO EM 22/11/2004