

INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS DA AMAZÔNIA
UNIVERSIDADE DO ESTADO DO AMAZONAS

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CLIMA E AMBIENTE

***A composição elementar do aerossol
atmosférico em Manaus e Balbina***

Andréa Araújo Arana

Orientador: Dr. Paulo Eduardo Artaxo Netto

MANAUS / AM
2009

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Andréa Araújo Arana

A composição elementar do aerossol atmosférico em Manaus e Balbina

Orientador: Dr. Paulo Eduardo Artaxo Netto

Dissertação apresentada ao Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia e Universidade Estadual do Amazonas para obtenção do título de Mestre em Clima e Ambiente.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Paulo Eduardo Artaxo Netto

Prof. Dr. Rodrigo Augusto Ferreira de Souza

Prof. Dr. Bruce Rider Forsberg

MANAUS / AM
2009

NXXX Arana, Andréa Araújo

Dissertação – Mestrado em Clima e Ambiente – INPA/UEA, Manaus/AM, 2009.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Eduardo Artaxo Netto

Área de concentração: Física do Clima

1. Aerossol atmosférico. 2. Composição elementar. 3. Amazônia Central. 4. Análise de Fatores Principais.

CDD XX. ed. XXX.X

Sinopse

Estudou-se a composição elementar dos aerossóis atmosféricos, comparando medidas similares entre Manaus e Balbina e identificando seus componentes principais. O modelo Hysplit foi utilizado para fundamentar o transporte de poeira do Saara até a região amazônica, durante a estação chuvosa.

Palavras-chave: aerossol atmosférico, química da atmosfera, fatores principais, modelo Hysplit.

“Deus é nosso refúgio e fortaleza, socorro bem presente na angústia.” (SL 46:1)

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao coordenador Prof. Dr. Antônio O. Manzi que nos deu a oportunidade de participar do Mestrado em Clima e Ambiente em Manaus/AM, ampliando nosso conhecimento nessa área, como também pela amizade e confiança para com todos os alunos durante todo o período de curso.

Agradeço ao Prof. Dr. Paulo Artaxo que aceitou gentilmente ser meu orientador, mesmo que à distância, mas com muita compreensão sobre as dificuldades encontradas ao longo do trabalho.

Aos professores Prakki Satyamurty, Antônio Ocimar Manzi, Luiz Cândido, David Adams, Theotônio Pauliquevis, entre outros que tiveram “bastante” paciência e ofereceram otimismo a todos os alunos, os quais possuíam conhecimentos específicos tão diferentes, que pudessem seguir em frente carregando consigo um pouco do que cada um deles pôde oferecer.

À Théo, que além de professor se transformou em amigo, sempre com uma palavra de incentivo. Obrigada também pelas várias dúvidas respondidas sobre aerossóis (risos).

À Livia Oliveira, a qual foi responsável pela coleta de todas as informações geradas nos equipamentos do *container*.

Aos amigos do curso (Carina, Roseilson, Vinícius, Cledenilson, Dilcelino, Luís Pinto, Julio Tóta, Edileuza, Alciélio, Dulce e Anne) pela amizade, companheirismo, paciência, união, alegria mesmo nas horas mais difíceis e pelos vários domingos juntos estudando. À tantos outros que ajudaram diretamente e indiretamente a cumprir essa jornada na cidade de Manaus/AM.

À Carina, minha amiga e companheira nas horas mais extremas, que durante dois anos de mestrado foi possível trocar experiências tanto pessoais quanto profissionais no nosso dia-a-dia. Dois anos de amizade apenas foi o início para vários outros que ainda estão por vir!!!

À minha mainha, pessoa mais importante da minha vida!!!

RESUMO

A Amazônia é a floresta tropical mais extensa do mundo, representando 40% da área de floresta tropical do planeta e alterações nesse ecossistema podem alterar o clima no âmbito regional e global. Na área da química da atmosfera, os aerossóis atmosféricos são componentes importantes, pois afetam os ciclos biogeoquímicos e o balanço de radiação atmosférico, além de ter efeito importante sobre a formação e desenvolvimento das nuvens. Este trabalho tem como objetivo investigar os processos e/ou fontes que regulam a composição elementar de partículas de aerossóis na atmosfera da região amazônica central (região considerada remota pela pouca influência de atividades antrópicas). As medidas de composição elementar de partículas de aerossóis na reserva biológica (Rebio) do Cuieiras - Manaus e em Balbina, são comparadas na tentativa de encontrar uma identidade regional do aerossol biogênico natural para a região Central da Bacia Amazônica. Foram aplicadas técnicas de análises estatísticas multivariadas, tais como a análise de fatores principais (AFP) e análise de cluster na base de dados de composição química do aerossol amostrado em Manaus (fevereiro a outubro de 2008) e Balbina (outubro de 1998 a março de 2002). Foi possível identificar processos atmosféricos que atuam na determinação da composição química das partículas de aerossóis, como o transporte de longa distância de poeira do deserto do Saara e aerossol marinho, as emissões biogênicas durante a estação chuvosa e as emissões de queimadas mais pronunciadas durante a estação seca. O modelo de trajetórias de massas de ar "Hysplit" foi utilizado para fundamentar o transporte de poeira do Saara até a região amazônica, durante a estação chuvosa. Foram identificados qualitativamente os principais fatores que afetam a quantidade e composição do material particulado em suspensão na atmosfera Amazônica, como resultado da comparação dos sítios de amostragem de Manaus e Balbina. Os fatores principais para as duas localidades foram semelhantes tanto na moda fina ($D_p < 2 \mu\text{m}$) quanto na moda grossa ($2 \mu\text{m} < D_p < 10 \mu\text{m}$). Para a moda fina a primeira componente foi caracterizada por emissões biogênicas naturais com a associação do "black carbon" (BC), a segunda componente por poeira do solo e a terceira também por emissão biogênica, mas de natureza diferente, com a presença do elemento fósforo (P) isolado dos outros elementos. Na moda grossa a primeira componente é relacionada com a poeira do solo, a segunda componente sendo emissão biogênica com o BC associado, e uma terceira componente caracterizada provavelmente por aerossol marinho, com a presença do elemento cloro (Cl).

ABSTRACT

The Amazon region is the most extensive tropical forest of the world, representing 40% of the area of tropical forest of the planet. Alterations in this ecosystem can alter the climate on the regional and global scales. In the area of the atmospheric chemistry, the aerosols are important since they affect the biogeochemistry cycles and the atmospheric radiation budget, besides having important effect on the formation and development of the clouds. The objective of this work is to investigate the processes and/or sources that regulate the elementary composition of atmospheric aerosols in central Amazon (a remote region with little influence of anthropogenic activities). The measurements of elementary composition of aerosols in the biological reserve (Rbio) of the Cuieiras - Manaus and in Balbina are compared in an attempt to finding a regional identity of the biogenic natural aerosol in the Central region of the Amazon Basin. Statistical multivariate techniques, such as principal factors analysis (AFP) and cluster analysis, were applied to the chemical composition data collected in Manaus (February to October of 2008) and Balbina (October of 1998 to March of 2002). Atmospheric processes that determine the chemical composition of the particles of aerosol, like the long distance transport of dust from the desert of Sahara and sea aerosol, the biogenic emissions during the rainy season and the emissions of forest fires most pronounced during the dry season, are identified. The model of trajectories of air masses "Hysplit" is used to substantiate the transport of Saharan dust up to the Amazon region, during the rainy season. The principal factors that affect the quantity and composition of the particulate matter in suspension in the Amazonian atmosphere, as a result of the comparison of the Manaus and Balbina stations are qualitatively identified. The principal factors for the two stations are similar both in the fine mode ($D_p < 2 \mu\text{m}$) and in the coarse mode ($2 \mu\text{m} < D_p < 10 \mu\text{m}$). For the fine mode the first component is characterized by natural biogenic emissions with the association of "black carbon" (BC), the second component is by the ground dust and the third one is also by biogenic emission but of different nature. The third mode shows the presence of phosphorus (P) isolated from the other elements. In the coarse mode first component is connected with the ground dust, the second component is connected with biogenic emission with the associated BC, and the third component is characterized probably by sea aerosol, with the presence of the element chlorine (Cl).

Índice de Tabelas

Tabela 3.1 – Valores de concentração elementar média do material particulado em Manaus, obtido com amostradores AFG, expressos em (ng/m³), onde a variabilidade representa o desvio padrão das medidas, MP representa a massa do material particulado. Os espaços em branco significam que não houve medidas para o “Pb” na moda grossa na estação seca e nem para o “Mg” na moda fina durante a estação seca. _____65

Tabela 3.2 – Valores de concentração elementar média do material particulado em Balbina durante o período de outubro de 1998 a março de 2002, obtido com amostradores AFG, expressos em (ng/m³), onde a variabilidade representa o desvio padrão das medidas, MP representa a massa do material particulado. _____69

Tabela 3.3 – Resultados da aplicação de AFP às medidas contínuas de material particulado na moda fina obtidas em Manaus. A tabela apresenta valores de factor *loadings* e comunalidades, podendo ser identificadas três fatores principais associadas a: 1°) emissões biogênicas somadas com o BC; 2°) poeira de solo e 3°) o elemento P isolado dos outros elementos associados à emissão biogênica. A abreviação FPM representa a massa do particulado fino. _____77

Tabela 3.4 – Resultados da aplicação de AFP às medidas contínuas de material particulado na moda grossa obtidas em Manaus. A tabela apresenta valores de factor *loadings* e comunalidades, podendo ser identificadas três fatores principais associadas a: 1°) poeira do solo; 2°) emissões biogênicas somadas com o BC e 3°) o elemento Cl isolado dos outros elementos caracterizando transporte de longa distancia. A abreviação CPM representa a massa do particulado grosso. _____79

Tabela 3.5 – Resultados da aplicação de AFP às medidas contínuas de material particulado na moda fina obtidas em Balbina. A tabela apresenta valores de *factors loadings* e comunalidades, podendo ser identificadas três fatores principais associadas a: 1°) emissões biogênicas somadas com o BC; 2°) poeira de solo e 3°) o elemento P isolado dos outros elementos associados à emissão biogênica. A abreviação FPM representa a massa do particulado fino. _____81

Tabela 3.6 – Resultados da aplicação de AFP às medidas contínuas de material particulado na moda grossa obtidas em Balbina. A tabela apresenta valores de *component loadings* e comunalidades, podendo ser identificadas 4 fatores principais associadas a: 1°) poeira do solo; 2°) emissões biogênicas; 3°) emissão de queimada e 4°) componente associada ao transporte de longa distância com altos *loadings* para Cl e Ca. A abreviação CPM representa a massa do particulado grosso. _____83

Índice de Figuras

- Figura 1.1** – Mapa da América do sul, mostrando a região Amazônica, englobando os países Brasil, Colômbia, Equador, Peru, Venezuela, Bolívia e Guianas. _____ 14
- Figura 1.2** – A Amazônia Legal pode ser dividida em três unidades sub-regionais, denominadas: Amazônia Ocidental, Amazônia Central e Amazônia Oriental e Meridional. Fonte: *Becker, 2001*. _____ 14
- Figura 1.3** - Morfologia de alguns tipos de partículas e distribuição de tamanho de aerossóis. Fonte: *Brasseur et al., 2003*. _____ 19
- Figura 1.4** – Partículas primárias – como o spray marinho, poeira do solo, fumaça de incêndios, e partículas biogênicas incluindo pólenes, micróbios e detritos de plantas – são emitidos diretamente para a atmosfera. Partículas secundárias são formadas na atmosfera por precursores gasosos, por exemplo, dimetil sulfeto biogênico e dióxido de enxofre (SO₂) gerando sulfatos, e aerossóis orgânicos secundários a partir de compostos orgânicos voláteis. Fonte: *Andreae, 2007*. _____ 22
- Figura 1.5** – Localização dos focos de incêndios em fevereiro, maio, agosto e novembro de 2007 baseados no MODIS Collection-5 Active Fire Product (*Giglio et al., 2006*). O tom de vermelho é a escala de 0 a 300 números de pixels de fogo, com correlações para cobertura de nuvens. O valor máximo de pixels para as cenas mostradas é de 1144 pixels. Figura de S. T. Martin e C. L. Heald. Fonte: *Martin et al., 2008*. _____ 23
- Figura 1.6** – Mecanismos meteorológicos que produzem mistura interna das partículas de queimadas com aerossóis de solo provenientes do Saara, de acordo com *Haywood et al., 2008*. _____ 24
- Figura 1.7** – Medidas realizadas pelo Lidar CALIOP instalado no satélite CALIPSO durante o período noturno de perfil vertical de atenuação ótica (em km⁻¹sr⁻¹) entre 20 e 28 de fevereiro de 2008. É possível observar um claro e forte episódio de transporte de poeira do deserto do Saara para a Amazônia. Os eixos do perfil vertical são de 5 km de altura (Figura de *Koren et al., 2009*). _____ 28
- Figura 1.8** – Ilustração esquemática do balanço médio global de energia da Terra. O lado esquerdo da ilustração mostra as interações da radiação solar incidente com a atmosfera, as nuvens e a superfície terrestre. O lado direito mostra como ocorre a emissão de radiação de onda longa. Adaptado de *Baede et al. (2001)*. _____ 30
- Figura 1.9** – Estimativa das forçantes radiativas dos componentes do sistema climático global. Fonte: IPCC, 2007, *Forster et al., 2007*. _____ 31
- Figura 1.10** – Relacionamento entre espessura ótica de aerossóis e propriedades de nuvens na Amazônia. O gráfico à esquerda mostra a altura do topo da nuvem versus a espessura ótica de aerossóis. O gráfico à direita mostra a fração de cobertura de nuvens versus a espessura ótica. (*Koren et al., 2008*). _____ 33
- Figura 1.11** – Concentrações de fósforo medidas na torre da reserva biológica do Rio Jarú, em Rondônia, para o período diurno e noturno e para as frações fina e grossa do aerossol. Fonte: *Artaxo et al. 2002*. _____ 35
- Figura 2.1** – 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<Dp<10 µm. A fração fina (MPF) é constituída pelas partículas de diâmetros inferiores a 2,0 µm. Fonte: *Rizzo, 2006*. _____ 37
- Figura 2.2** - Esquema geral do princípio de funcionamento da análise nuclear PIXE – *Particle Induced X Ray Emission*. Um feixe de prótons de alta energia (2.4 MeV) excita átomos e induz a emissão de raios-X que são detectados no sistema e quantificados com a ajuda de programas especialmente desenvolvidos. _____ 40
- Figura 2.3** – Acelerador nuclear de partículas em operação no LAMFI/ IFUSP, com o sistema de análise elementar PIXE. _____ 40
- Figura 2.4** – Processo em que as partículas emitem raios-x após serem irradiadas por um feixe de prótons de alta energia. a) Irradiação por partículas. b) o elétron é ejetado para fora do átomo.

- c) Emissão de raio-X quando a vacância é preenchida por outro elétron em camada mais externa do átomo. Fonte: (<http://www.if.ufrgs.br/pixe/pics/xray-a.htm>). _____ 41
- Figura 2.5** - Espectro de raios-X obtidos pela irradiação de um filtro de aerossóis no sistema PIXE da Universidade de São Paulo. _____ 43
- Figura 2.6** – Redução da base de dados de (n) variáveis para um número menor (p) de fatores principais formando uma matriz reduzida (p x m). _____ 46
- Figura 2.7** – Exemplo ilustrativo de um dendograma, representação gráfica do resultado final de análise de clusters a uma base de dados hipotética. _____ 54
- Figura 2.8** – Exemplo gráfico da trajetória de vento resultante do modelo HYSPLIT, em formato de arquivo Google Earth. As linhas têm origem da direita para esquerda, chegando até a Rbio Cuieiras – ZF2, Manaus/AM. A linha verde representa a retrotrajetória da massa de ar, por 240 horas e numa altitude de 3000m, até chegar ao local determinado. A linha vermelha está numa altitude de 500m. (NOAA, 2005). _____ 55
- Figura 2.9** – Exemplo gráfico da retrotrajetória de massas de ar resultante do modelo HYSPLIT. As linhas têm origem da direita para esquerda, chegando até a Rbio Cuieiras – ZF2, Manaus/AM. A linha verde representa a retrotrajetória da massa de ar, por 240 horas e numa altitude de 3000m, até chegar ao local determinado. A linha vermelha, numa altitude final de 500m. (NOAA, 2005). _____ 56
- Figura 2.10** – Mapa apresentando a área de cobertura da floresta Amazônica, distribuída no Brasil, Colômbia, Equador, Peru e Bolívia (esquerda). (Acima) Imagem representando a área (Rbio Cuieiras) onde o experimento foi realizado. (Direita) Foto do local onde está instalado o container e onde foram coletadas as amostras. _____ 59
- Figura 2.11** – Composição de imagens do satélite LANDSAT da região de Balbina. O círculo destacado em vermelho é o local do sítio de medidas. Fonte: Pauliquevis, 2005. _____ 60
- Figura 3.1**– Série temporal da concentração de material particulado medida em Manaus com amostradores AFG, expresso em $\mu\text{g}/\text{m}^3$, no período de fevereiro a outubro de 2008. _____ 64
- Figura 3.2** – Série temporal da concentração de black carbon medida em Manaus com análise de refletância nos filtros utilizados nos amostradores AFG, expresso em ng/m^3 , no período de fevereiro a outubro de 2008. _____ 64
- Figura 3.3** – Séries temporais da concentração dos elementos medidos pela análise PIXE para as amostras em Manaus durante o AMAZE 2008, expresso em ng/m^3 , no período de fevereiro a outubro de 2008. _____ 66
- Figura 3.4** – Série temporal da concentração de material particulado medida em Balbina com amostradores AFG, expresso em ng/m^3 , no período de outubro de 1998 a março de 2002. _____ 68
- Figura 3.5** – Série temporal da concentração de black carbon medida em Balbina com análise de refletância nos filtros utilizados nos amostradores AFG, expresso em ng/m^3 , no período de outubro de 1998 a março de 2002. Valores da moda fina e grossa são apresentados. _____ 68
- Figura 3.6** – Comparação da concentração média do material particulado entre Manaus e Balbina, para as modas fina e grossa durante a estação chuvosa e seca. A barra de erros representa o desvio padrão. Balbina apresenta valores maiores de concentração média do material particulado do que Manaus tanto para moda fina como para moda grossa durante as estações seca e chuvosa. _____ 70
- Figura 3.7** – Comparação da concentração média do black carbon entre Manaus e Balbina, para as modas fina e grossa durante a estação chuvosa e seca. A barra de erro representa o desvio padrão. Balbina apresenta valores maiores de concentração média de black carbon na moda fina do que Manaus tanto para a estação chuvosa quanto na estação seca. E uma pequena diferença entre a moda grossa nas estações chuvosa e seca. Nota-se que os sítios apresentam a mesma distribuição de resultados. _____ 71
- Figura 3.8** – Comparação da composição elementar média entre Manaus e Balbina, para as modas fina e grossa durante a estação chuvosa e seca. Na estação chuvosa, a moda grossa apresenta distribuição semelhante entre os sítios de amostragem, mas com valores maiores para as concentrações medidas em Balbina. A moda fina apresenta também uma distribuição semelhante, entretanto, o elemento Si com valor médio maior e o elemento S com valor médio menor em Manaus. _____ 72
- Figura 3.9** – Comparação da composição elementar média entre Manaus e Balbina, para as modas fina e grossa durante a estação chuvosa e seca. Na estação chuvosa, a moda grossa

apresenta distribuição semelhante entre os sítios de amostragem, mas com valores maiores para as concentrações medidas em Balbina. A moda fina apresenta também uma distribuição semelhante, entretanto, o elemento Si com valor médio maior e o elemento S com valor médio menor em Manaus. _____ 73

Figura 3.10 – Comparação da razão entre MPF e MPG com a massa de material particulado total durante a estação chuvosa em Manaus, Balbina e Rondônia. _____ 74

Figura 3.11 – Comparação da razão BC fino e grosso com a massa de material particulado total durante a estação chuvosa em Manaus, Balbina e Rondônia. _____ 74

Figura 3.12 – Comparação da razão entre alguns elementos químicos (Al, Si, P, K e S) com a massa de material particulado total durante a estação chuvosa em Manaus, Balbina e Rondônia. _____ 76

Figura 3.13 – Fatores principais plotados no espaço, onde são observados o componente 2 com os elementos associados à poeira de solo (acima), a emissão biogênica somada ao BC (abaixo) formando o componente 1 e o elemento P isolado dos outros fatores formando o componente 3. _____ 78

Figura 3.14 – Dendograma da análise de clusters para o aerossol da moda fina em Manaus. _____ 78

Figura 3.15 – Fatores principais plotados no espaço, onde são observados o componente 2 com os elementos associados à emissão biogênica somada ao BC (acima), componente 3 com o elemento Cl isolado dos outros fatores e o componente 1 associado aos elementos provenientes da poeira do solo (abaixo). _____ 80

Figura 3.16 – Dendograma da análise de clusters para o aerossol da moda grossa em Manaus. _____ 80

Figura 3.17 – Fatores principais plotados no espaço, onde são observados o componente 2 com os elementos associados à poeira do solo (acima), componente 3 com o elemento P isolado dos outros fatores e o componente 1 associado à emissões biogênicas (abaixo). _____ 82

Figura 3.18 – Dendograma da análise de clusters para o aerossol da moda fina em Balbina. _____ 82

Figura 3.19 – Fatores principais plotados no espaço, onde são observados os fatores: 1º)Poeira do solo (Al, Fe, Si, Zn e Ca); 2º) Emissão biogênica (P, K); 3º) Queimadas (BC e S); 4º) Transporte de longa distância (Ca e Cl). _____ 84

Figura 3.20 – Resumo dos fatores principais formadas pela aplicação da AFP na base de dados da composição elementar dos sítios de Manaus (fevereiro a outubro de 2008) e Balbina (outubro de 1998 à março de 2002). _____ 85

Figura 3.21 – Análise de retrotrajetórias de massas de ar utilizando o modelo Hysplit. As massas de ar partem do Saara até chegar a Rbio Cuieiras-ZF2 com cerca de 10 dias depois. _____ 87

Figura 3.22 – Análise de retrotrajetórias de massas de ar utilizando o modelo Hysplit para os meses de agosto, setembro, outubro e novembro de 2008 durante a estação seca na Amazônia. As massas de ar são originadas no Oceano Atlântico ou em outras regiões da América do Sul até chegar a Rbio Cuieiras-ZF2 com cerca de 10 dias depois. _____ 88

Sumário

1. Introdução	14
1.1. Descrição da Região Amazônica	17
1.1.1. Aspectos físicos e geográficos	17
1.1.2. A climatologia da região amazônica	18
1.2. Partículas de aerossóis atmosféricos	19
1.3. Fontes das partículas de aerossóis	20
1.4. Partículas de aerossóis na Bacia Amazônica	21
1.5. Fontes de Partículas de Aerossóis na Bacia Amazônica	22
1.5.1. Emissão de partículas biológicas primárias	23
1.5.2. Emissões de queimadas na Amazônia	24
1.5.3. Transporte de poeira de solo do Saara	27
1.5.4. Ocorrência de partículas de aerossóis marinhos na Amazônia	28
1.6. Interação dos aerossóis com o clima da região amazônica	29
1.6.1. Balanço radiativo terrestre	29
1.6.2. Efeito dos aerossóis nos mecanismos de formação e desenvolvimento de nuvens	32
1.6.3. Os aerossóis e a ciclagem de nutrientes na Amazônia	33
1.4. Objetivos deste trabalho	35
2. Materiais e Métodos	36
2.1. Instrumentação utilizada para análise das partículas de aerossóis.	36
2.1.1. Amostrador de particulado fino e grosso (AFG)	36
2.2. Análises das amostras de partículas de aerossóis	37
2.2.1. Análise Gravimétrica	37
2.2.2. Análise de “black carbon” por refletância	39
2.2.3. Análise PIXE para determinação de composição elementar.	39
2.3. Identificação das fontes de partículas de aerossóis atmosférico.	43
2.3.1. Modelos de Análise Estatística Multivariada	44
2.3.1.1. Análise de Fatores Principais (AFP)	44
2.3.1.1.1. Hipóteses para aplicação da AFP	46
2.3.1.1.2. Normalização da Base de Dados (Z)	47
2.3.1.1.3. Matriz de correlação (R) das concentrações elementares	47
2.3.1.1.4. Autovalores (λ) da Matriz de Correlação	48
2.3.1.1.5. Autovetores (l) da Matriz de Correlação	48
2.3.1.1.6. Determinação do número de Fatores Principais	49
2.3.1.1.7. Rotação Varimax da Matriz de Autovetores	50
2.3.1.1.8. Matriz Rotacionada dos Autovetores (Factor Loadings).	51
2.3.1.2. Análise de Clusters (AC)	53
2.4. Modelo de trajetória de massas de ar: “Hysplit”	55
2.4.1. Características do modelo de trajetórias	57
2.5. Sítios de medidas de aerossóis	58
2.5.1. Descrição do sítio de amostragem de Manaus	58
2.5.2. Descrição do sítio de amostragem de Balbina	60
3. Resultados Experimentais e Discussão	61
3.1. Validação da base de dados	61
3.1.1. Procedimento de exclusão de “outliers” e estimativas dos valores faltantes.	61

3.1.2. Resultados de medidas de propriedades químicas das partículas de aerossóis em Manaus	63
3.1.3. Resultados de medidas de propriedades químicas das partículas de aerossóis em Balbina	67
3.1.4. Comparação da composição elementar das partículas de aerossóis em Manaus e Balbina.	69
3.1.5. Identificação das fontes de material particulado	76
3.1.5.1. Resultados da AFP e análise de Cluster aplicada nas medidas de material particulado fino de Manaus	77
3.1.5.2. Resultados da AFP e análise de Cluster aplicada nas medidas de material particulado grosso de Manaus	79
3.1.5.3. Resultados da AFP e análise de Cluster aplicada nas medidas de material particulado fino de Balbina	81
3.1.5.4. Resultados da AFP e análise de Cluster aplicada às medidas de material particulado grosso de Balbina	83
3.1.6. Considerações finais sobre as propriedades das partículas do aerossol na bacia amazônica	86
3.1.7. Análises das trajetórias de massas de ar através do modelo Hysplit	86
4. Conclusões	89
5. Referências Bibliográficas	92

1. Introdução

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, Venezuela, Bolívia e Guianas (**Figura 1.1**). A componente brasileira possui cerca de 5,5 milhões de km², constituindo a denominada Amazônia Legal (**Figura 1.2**). Sua rica biodiversidade faz da região uma importante reserva de recursos naturais, medicinais, além de recursos energéticos e minerais (Alves, 2001; Margulis, 2003; Soares-Filho *et al.*, 2004; Rizzo, 2006). A Amazônia brasileira constitui 40% da área de floresta tropical do planeta, assumindo um papel fundamental na manutenção da biodiversidade, no ciclo hidrológico, no clima regional e como reservatório global de carbono (Laurance *et al.*, 2001; Procópio, 2005). A floresta amazônica contribui significativamente no inventário global de emissões de material particulado e de gases traços para a atmosfera, com significativa contribuição das componentes biogênica e pirogênica (Artaxo *et al.*, 2001; Procópio, 2005).



Figura 1.1 – Mapa da América do sul, mostrando a região Amazônica, englobando os países Brasil, Colômbia, Equador, Peru, Venezuela, Bolívia e Guianas.

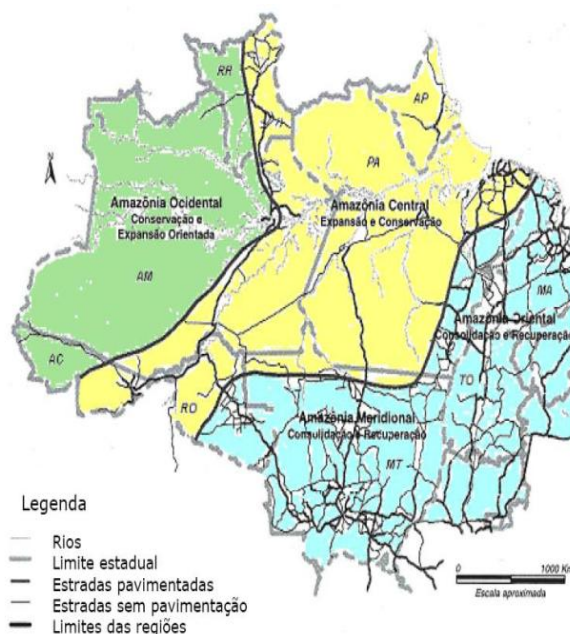


Figura 1.2 – A Amazônia Legal pode ser dividida em três unidades sub-regionais, denominadas: Amazônia Ocidental, Amazônia Central e Amazônia Oriental e Meridional. Fonte: (Becker, 2001).

A região amazônica tem sofrido nas últimas décadas mudanças significativas no padrão de uso do solo, através de intenso processo de ocupação humana (Nobre *et al.*, 1996, Artaxo e Silva Dias, 2003; Davidson e Artaxo, 2004; Artaxo *et al.*, 2005). O desmatamento e as queimadas são as principais causas das alterações na composição da atmosfera amazônica, sendo responsáveis por um significativo aumento na concentração de gases e partículas. Isto se traduz em um grande impacto antrópico no balanço de energia local, trazendo consequências importantes para o ecossistema amazônico (Artaxo *et al.*, 2001; Procópio *et al.*, 2004). Além das emissões de queimadas, a floresta amazônica, por sua localização tropical e seu intenso metabolismo, também é uma importante fonte natural de gases traço, aerossóis e vapor de água para atmosfera global (Andreae e Crutzen, 1997; Artaxo *et al.*, 2005; Silva Dias *et al.*, 2004; Martin *et al.*, 2008).

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 são controlados pela produção e deposição desses compostos pela vegetação, atividade microbiótica, processos químicos, transporte através do solo e da água, e transporte por fluxos turbulentos (Vitousek *et al.*, 1986; Rizzo, 2006). Entender os processos naturais que regulam a composição da atmosfera é crítico para que se possa desenvolver uma estratégia de desenvolvimento sustentável na região (Artaxo *et al.*, 2006; Martin *et al.*, 2008).

Em condições naturais que predominam durante a estação chuvosa (na ausência de queimadas), a vegetação fornece à atmosfera a maior parte das partículas que atuam como núcleos de condensação de nuvens (NCN), efetivamente controlando parte dos mecanismos de formação de nuvens e precipitação (Artaxo *et al.*, 2003). As partículas de aerossóis em regiões de floresta não-impactada são emitidas diretamente sob a forma de grãos de pólen, bactérias, fungos, fragmentos de folhas, excrementos e fragmentos de insetos (Artaxo *et al.*, 1994, 1998). Outra componente dos aerossóis biogênicos é constituída de partículas formadas secundariamente na atmosfera, a partir de gases emitidos pela vegetação como isopreno, terpenos e outros (Clayers *et al.*, 2004) através de processo chamado de conversão gás-partícula. Os processos de deposição seca e úmida são responsáveis pela remoção das partículas de aerossóis atmosféricos, que são

fundamentais para a ciclagem de nutrientes da floresta (Pandis *et al.*, 1992; Hoffman *et al.*, 1997; Clayes *et al.*, 2004).

Os aerossóis naturais primários e secundários interagem fortemente com a radiação solar através de absorção e espalhamento de luz, influenciando o balanço de energia na superfície e as taxas de reações fotoquímicas na troposfera (Rizzo, 2006). Os aerossóis atmosféricos também influenciam o clima de maneira indireta, através da nucleação de gotículas de nuvens, sendo responsáveis pela formação e desenvolvimento de nuvens (Silva Dias *et al.*, 2004). Com essas alterações no balanço radiativo atmosférico, ocorrem alterações na taxa de assimilação de carbono pelo ecossistema, induzindo mudanças na produtividade primária da floresta em larga escala (Oliveira *et al.*, 2005, Artaxo *et al.*, 2006).

As partículas de aerossóis também atuam nos ciclos biogeoquímicos, sendo um meio de transporte eficiente para micronutrientes importantes para o ecossistema, tais como cálcio (Ca), fósforo (P), nitrogênio (N), entre outros compostos (Echalar *et al.*, 1995, 1998; Andreae *et al.*, 2002; Davidson e Artaxo, 2005; Artaxo *et al.*, 2006). Na atmosfera, as partículas de aerossóis estão sujeitas ao transporte de larga escala (Freitas *et al.*, 2000, 2005; Andreae *et al.*, 2001; Pauliquevis, 2005). O processo de emissões de partículas pelas queimadas e seu transporte em longas distâncias fazem com que, o ecossistema sofra uma perda líquida de nutrientes para regiões vizinhas (Pauliquevis, 2005).

Em termos de clima global, as partículas de aerossóis têm um impacto importante, absorvendo cerca de $0,5 \text{ W/m}^2$ de radiação solar global, que é uma fração importante do aquecimento dos gases de efeito estufa (Forster *et al.*, 2007). É extremamente importante reduzir as atuais incertezas do impacto das partículas de aerossóis no clima (Ramanathan *et al.*, 2008).

O Experimento de Grande Escala da Biosfera-Atmosfera na Amazônia (LBA) é uma iniciativa de pesquisa na região Amazônica visando compreender o papel integrado da Amazônia como entidade regional e tentar compreender de que modo as mudanças de uso da terra influenciarão o funcionamento biológico, químico e físico da Amazônia, incluindo seus efeitos no clima global (Nobre *et al.*, 1996, Davidson e Artaxo, 2005). Nos últimos 15 anos, o experimento LBA avançou significativamente o entendimento dos processos que regulam o funcionamento do ecossistema Amazônico. Atualmente o grande desafio é ampliar o entendimento sobre o funcionamento dos ecossistemas da região e integrar as dimensões sociais e econômicas às pesquisas ambientais de ponta.

Após 10 anos, torna-se ainda mais prioritária a construção de “pontes” para a aplicação dos resultados das pesquisas científicas no desenvolvimento sustentável da Amazônia. Nos próximos anos, o experimento LBA está consolidando as sete áreas iniciais de estudo do programa em três grandes áreas integradas: interação biosfera-atmosfera, ciclo hidrológico e dimensões sócio-políticas e econômicas das mudanças ambientais.

O presente trabalho está inserido na componente de Química da Atmosfera do experimento LBA, e seu foco particular está no estudo da composição elementar dos aerossóis na Amazônia Central, com medidas nas cidades de Manaus e Balbina, na tentativa de encontrar uma identidade regional para o aerossol natural biogênico. É necessária a caracterização dos processos e/ou fontes de material particulado que explicam a composição do aerossol atmosférico em regiões com pouco impacto antrópico, como a área da reserva biológica do Cuieiras (Rebio Cuieiras). A abordagem ao problema foi realizada através de medidas de propriedades químicas das partículas de aerossóis, e com posterior aplicação de análise estatística multivariada à base de dados de composição química, com objetivo de identificar fontes e processos que regulam a concentração elementar do material particulado na região.

1.1. Descrição da Região Amazônica

1.1.1. Aspectos físicos e geográficos

A Bacia Amazônica possui uma área estimada de 6,3 milhões de quilômetros quadrados, sendo que aproximadamente 5,5 milhões em território brasileiro e o restante dividido entre a Colômbia, Equador, Peru, Venezuela, Bolívia e Guianas. Esta região é limitada à oeste pela Cordilheira dos Andes (com elevações de até 6.000 m), à norte pelo Planalto das Guianas (com picos montanhosos de até 3.000 m), ao sul pelo Planalto Central (altitudes típicas de 1.200 m) e à leste pelo Oceano Atlântico, por onde toda a água captada na bacia escoava para o mar. Segundo o IBGE, a área da Amazônia Legal no Brasil é constituída pelos estados do Pará, Amazonas, Rondônia, Roraima, Acre e Amapá e parte dos estados do Tocantins, Mato Grosso e Maranhão. Seu relevo é basicamente plano e com baixas altitudes. Devido a esse relevo plano e a elevação sazonal do nível dos rios, é possível caracterizar a Amazônia em 3 principais domínios vegetais: 1º) a mata de igapó, que cresce ao lado dos rios, sendo inundada quase permanentemente e formada por árvores baixas, trepadeiras e arbustos; 2º) a mata de várzea; e 3º) a mata de terra firme, nos níveis mais altos da planície, livre das inundações periódicas (Salati *et al.*, 1995).

1.1.2. A climatologia da região amazônica

A climatologia da Amazônia pode ser caracterizada por altas temperaturas médias, grandes quantidades de energia solar disponível e um regime hidrológico extremamente ativo e com uma nítida divisão entre as estações seca e chuvosa.

Devido à faixa latitudinal que ocupa (5°N – 10°S), a região Amazônica naturalmente recebe grandes quantidades de radiação solar (Fisch *et al.*, 1996). Estudos micrometeorológicos indicam que cerca de 80% dessa energia é utilizada para evapotranspiração, e o restante para aquecer o ar. Sobre a terra firme, o fluxo de água evaporada é basicamente constituído de água retida pela folhagem (cerca de 40%) e transpiração (cerca de 60%), sendo que a evaporação direta do solo contribui pouco para esse fluxo (Fisch *et al.*, 1996). Na média anual, cerca de 50% do total da precipitação que cai na Amazônia é proveniente da própria evaporação regional de vapor d'água disponível, o restante sendo proveniente do transporte de umidade do Oceano Atlântico trazido pelos ventos alísios (Salati e Marques, 1984; Malhi *et al.*, 2002).

As taxas médias de precipitação na Amazônia são altas, variando desde 1.500 mm/ano na parte leste da Amazônia, até 3.700 mm/ano nas partes oeste e noroeste, sendo que a precipitação média na região central equivale a cerca de 2.800 mm/ano (Satyamurty *et al.*, 1998). As temperaturas médias mensais variam entre 24°C e 26°C com pequena oscilação sazonal (da ordem de 1 – 2°C), com exceção dos estados de Rondônia e Mato Grosso que estão mais sujeitos à influência de sistemas frontais (ocorrência da incidência de ar polar, frio e seco). Manaus (AM) possui seus extremos de temperatura média nos meses de setembro (27,9°C) e abril (25,8°C). A divisão entre os períodos seco e chuvoso é, geralmente, fácil de ser observada, porém o início e o fim de cada estação pode variar em cada região da Amazônia. De uma maneira geral, na região sul da Amazônia, o período chuvoso ocorre entre novembro e março, sendo que o período seco se dá entre os meses de maio a setembro. Os meses de abril e outubro são meses de transição entre um regime e outro, com variações para cada região (Fisch *et al.*, 1996). Existe uma variabilidade natural importante na sazonalidade, o que faz com que ano a ano haja variações significativas no início da estação chuvosa de região para região na Amazônia.

1.2. Partículas de aerossóis atmosféricos

O termo aerossol se refere às partículas líquidas e/ou sólidas, em suspensão em um gás. As partículas de aerossóis são observadas na natureza com diâmetros (D_p) que variam desde alguns nanômetros (por exemplo, aglomerados moleculares) até algumas centenas de microns (partículas de poeira do solo, por exemplo). Em relação ao tamanho, as partículas de aerossóis comumente são divididas em: moda grossa ($2 \mu\text{m} < D_p < 10 \mu\text{m}$) e moda fina ($D_p < 2 \mu\text{m}$). A escolha destes intervalos de tamanho está no fato de que partículas menores do que $10 \mu\text{m}$ são consideradas inaláveis, ou seja, tem a propriedade de adentrar no trato respiratório humano, enquanto aquelas menores que $2 \mu\text{m}$ atingem a parte mais profunda dos brônquios e alvéolos pulmonares (Seinfeld e Pandis, 2007). A moda fina ainda é subdividida em moda de nucleação (faixa de tamanho de 1 a 20 nm), de Aitken (20 – 100 nm) e de acumulação (100 – 1000 nm), como mostrado na **figura 1.3** a seguir. A faixa de 100 a 1000 nm é bastante estável, enquanto que partículas na moda de nucleação têm meia vida atmosférica bastante curta, crescendo rapidamente para moda de Aitken e acumulação (Raes *et al.*, 2000; Seinfeld e Pandis, 2007).

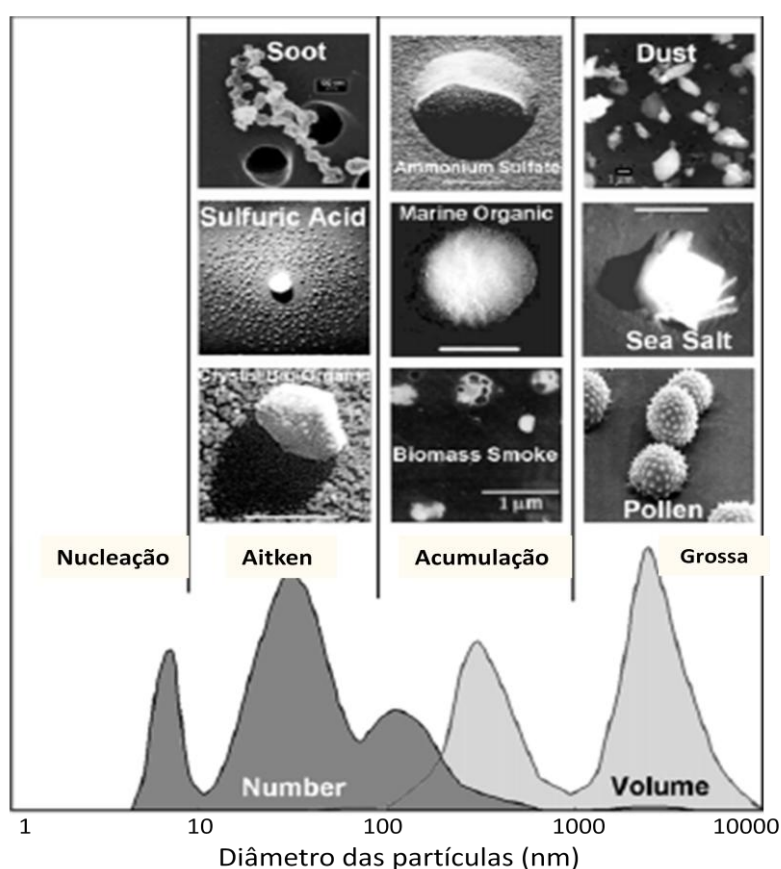


Figura 1.3 - Morfologia de alguns tipos de partículas e distribuição de tamanho de aerossóis. Fonte: (Brasseur *et al.*, 2003).

1.3. Fontes das partículas de aerossóis

Em relação ao processo de formação, há partículas de aerossóis que são consideradas primárias ou secundárias. Os aerossóis primários, geralmente de diâmetro superior a 1 μm , são aqueles que são diretamente emitidos para a atmosfera. Exemplos de aerossóis primários são aerossóis marinhos, poeira de solo, emissões vulcânicas e partículas de origem biogênica. Os aerossóis secundários são formados na atmosfera através do processo chamado conversão gás-partícula, que envolve a conversão de compostos gasosos tais como dióxido de enxofre, compostos orgânicos voláteis e outros, que sob condições ambientais específicas produzem partículas de aerossóis (Seinfeld e Pandis, 1998; Rizzo, 2006). Os aerossóis secundários em geral tem diâmetros menores que 2 μm . A **figura 1.4** mostra exemplos de partículas primárias e secundárias presentes na atmosfera.

Uma vez dispersos na atmosfera, as partículas de aerossóis podem ter sua composição e seu tamanho alterados através da condensação e evaporação de vapores na sua superfície, reações químicas heterogêneas, coagulação e coalescência com outras partículas, ativação de gotas de nuvens e inúmeros outros processos (Raes *et al.*, 2000; Procópio, 2005). O tempo de residência das partículas de aerossóis na atmosfera é curto, da ordem de alguns dias e, em alguns casos, de horas (Seinfeld e Pandis, 2007), dependendo de condições meteorológicas e do tamanho da partícula. Sua remoção pode ocorrer por processos chamados de deposição seca ou 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 fina) (Wesely e Hicks, 2000; Gallagher *et al.*, 2002). 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).

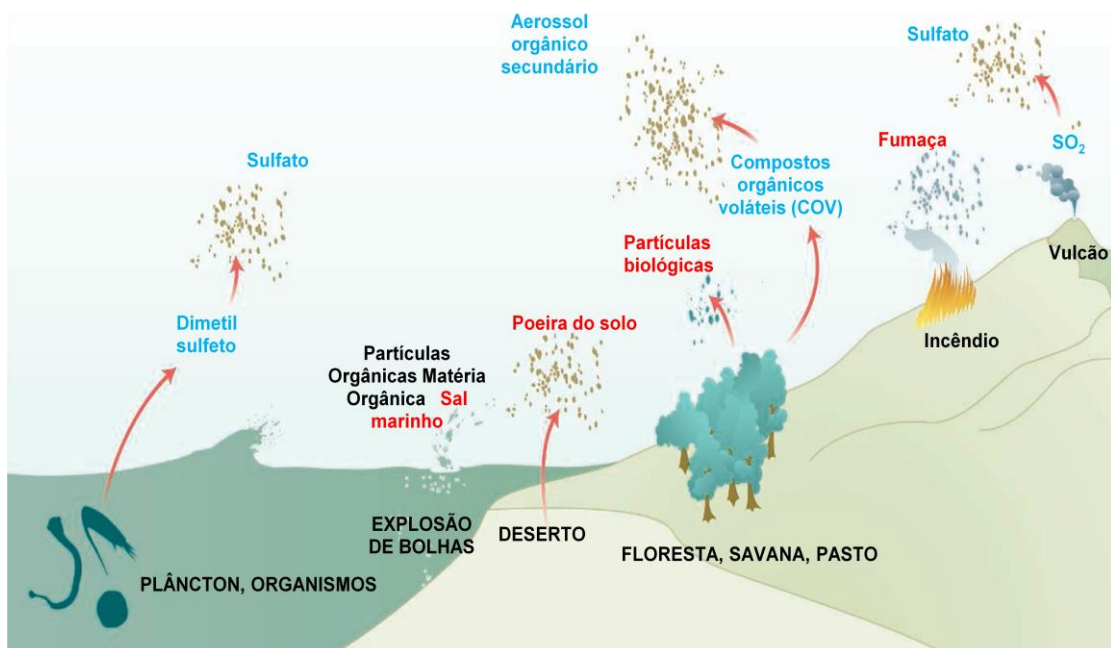


Figura 1.4 – Partículas primárias – como o spray marinho, poeira do solo, fumaça de incêndios, e partículas biogênicas incluindo pólenes, micróbios e detritos de plantas – são emitidos diretamente para a atmosfera. Partículas secundárias são formadas na atmosfera por precursores gasosos, por exemplo, dimetil sulfeto biogênico e dióxido de enxofre (SO_2) gerando sulfatos, e aerossóis orgânicos secundários a partir de compostos orgânicos voláteis. Fonte: (Andreae, 2007).

1.4. Partículas de aerossóis na Bacia Amazônica

As partículas de aerossóis de origem natural na Amazônia, encontradas nas regiões da bacia onde a influência de atividades antrópicas é pequena, são uma mistura de emissões naturais da floresta, poeira de solo e transporte de partículas de aerossóis marinho. Esses são os resultados apontados já pelos primeiros trabalhos de caracterização elementar de particulado na Amazônia, que se iniciaram no experimento ABLE-2A em 1985 (Artaxo *et al.*, 1988, Artaxo *et al.*, 1990). Os mesmos autores também apontam que a maior parte da massa do aerossol amazônico encontra-se na moda grossa (cerca de 70% da massa total), e que as emissões naturais da floresta predominam em termos de massa.

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.*, 1994, 1998), além de processos de conversão gás-partícula.

A composição química dessas partículas é complexa, mas Guyon *et al.* (2003) mostraram que cerca de 90% da massa do material particulado é composto por matéria orgânica, também chamada de material carbonáceo, por ter carbono como base dos

compostos. Graham *et al.* (2003a, 2003b) mostraram através da caracterização química da fração orgânica das partículas de aerossóis natural, em região remota na Amazônia, que na moda grossa esta fração é rica em açúcares, alcoóis e ácidos graxos. Aproximadamente metade dos aerossóis provenientes da matéria orgânica é solúvel em água, o que facilita sua atuação como núcleos de condensação de nuvens (NCN) (Decesari *et al.*, 2000; Rissler *et al.*, 2004; Fuzzi *et al.*, 2006). Claeys *et al.* (2004) mostraram que a foto-oxidação de isopreno (composto orgânico volátil (COV) emitido diretamente pela vegetação) é um mecanismo importante para a formação de novas partículas na Amazônia. A ocorrência de nucleação de novas partículas na Amazônia é um evento bastante raro. Em florestas boreais, a nucleação é muito mais comum, por causa do tipo de compostos orgânicos voláteis naquela região, além da maior concentração de compostos de enxofre em florestas boreais, comparados com a Amazônia.

As partículas emitidas para a atmosfera pela queima de biomassa na região amazônica são provenientes da combinação de queima de diferentes tipos de vegetação: cerrado, pastagem e florestas primárias e secundárias (Artaxo *et al.*, 1998). São observadas predominantemente na moda fina, sendo compostas por uma mistura de cerca de 10% da massa de carbono grafítico, 10% de compostos inorgânicos e 80% de compostos orgânicos solúveis e insolúveis (Rosen e Novakov, 1984; Echalar *et al.*, 1998; Artaxo *et al.*, 2002; Graham *et al.*, 2002; Mayol-Bracero *et al.*, 2002; Decesari *et al.*, 2005; Fuzzi *et al.*, 2005; Pauliquevis, 2005). Devido ao seu menor tamanho, estas partículas têm a capacidade de serem transportadas de modo eficiente pelas correntes atmosféricas (Freitas *et al.*, 1999, 2007), influenciando assim regiões muito distantes daquelas em que foram emitidas.

1.5. Fontes de Partículas de Aerossóis na Bacia Amazônica

O conjunto das partículas de aerossóis presentes na atmosfera da bacia amazônica é fruto da contribuição de emissões da floresta, de emissões de queimada e partículas de poeira de solo resultantes da interação entre ventos e superfície (Artaxo *et al.*, 1988, 1990, 1998; Pauliquevis, 2005). Partículas transportadas de outras regiões, como o sal marinho e poeira do deserto do Saara também são eventualmente observadas (Artaxo, 1990; Longo, 1999; Yamasoe, 1999; Procópio, 2005).

A intensidade com que cada uma dessas fontes atua na formação de novas partículas varia espacial e temporalmente, devido à heterogeneidade geográfica e sazonal de cada fonte.

1.5.1. Emissão de partículas biológicas primárias

Emissões de partículas biológicas primárias são abundantes na Amazônia, e elas consistem de grãos de pólen, detritos vegetais e outros tipos de partículas (Pöschl, 2005). Além do processo ocorrer pela ação do vento, certos organismos biológicos também ativamente ejetam materiais no ar para fins reprodutivos, como a descarga úmida de esporos fúngicos (Elbert *et al.*, 2007). Partículas biogênicas na moda grossa na Bacia Amazônica podem ter tamanhos de até algumas dezenas de micrômetros e incluem fragmentos de plantas e insetos, grãos de pólen, algas, fungos e esporos (Graham *et al.*, 2003a). Análise microscópica de partículas coletadas durante a estação úmida na Amazônia Central mostra que partículas biológicas morfologicamente identificáveis dominam tanto a distribuição número-diâmetro como volume-diâmetro (Martin *et al.*, 2008).

Para partículas de moda fina na bacia, a presença de componentes de aerossol biogênico primário (carboidratos, proteínas e lipídios, bem como traçadores elementares) sugere que, partículas biológicas primárias contribuem significativamente para a concentração em massa das partículas, durante períodos de fraca influência por fontes externas à bacia (Artaxo e Hansson, 1995; Andreae e Crutzen, 1997, Graham *et al.*, 2003a). As técnicas aplicadas nesses estudos, no entanto, não permitem a discriminação entre componentes primários e secundários no intervalo de tamanho submicrométrico. O número real, massa e tamanho das partículas de aerossóis biogênicos primários emitidos na moda fina, portanto, permanecem não quantificados para a Amazônia. Os fungos são uma importante fonte de partículas de aerossóis biogênicos primárias na fração grossa na bacia, podendo descarregar seus esporos com jatos líquidos e gotículas no ar, sendo estes processos mais ativos sob condições úmidas, comumente observadas em florestas tropicais (Gilbert, 2005; Martin *et al.*, 2008). Para partículas de 1 a 10 μm , os fungos contribuem em cerca de 25% nas partículas durante o dia e 45% durante a noite.

De acordo com Martin *et al.* (2008), foram utilizadas nas medições um amostrador de partícula aerodinâmica ultravioleta implantado recentemente durante o Experimento de Caracterização do Aerossol na Amazônia 2008 (AMAZE – 2008). Os

resultados indicam que esporos fúngicos e outras partículas de aerossóis biogênicas primárias contam cerca de 80% de partículas grossas durante a estação chuvosa (U. Pöschl, resultados a serem publicados). Além de ser uma fonte de partículas grossas, os fungos também podem produzir partículas finas de aerossol biogênico primário, mas até o momento não foi possível quantificar esta contribuição.

1.5.2. Emissões de queimadas na Amazônia

Partículas de aerossóis antropogênicas são geradas em grande concentração de número e massa através das queimadas após o desmatamento e manutenção de pastagens na Bacia Amazônica, principalmente ao final da estação seca (Andreae *et al.*, 1988, Artaxo *et al.*, 1998, Andreae *et al.*, 2002, Artaxo *et al.*, 2002; Guyon *et al.*, 2003b; Andreae *et al.*, 2004, Freitas *et al.*, 2005; Guyon *et al.*, 2005; Fuzzi *et al.*, 2007; Yokelson *et al.*, 2007). Fatores de emissão a partir de queimadas e incêndios em pastagens nas florestas tropicais variam entre 6 e 25 g.kg⁻¹ para MP total e 7,5 e 15 g.kg⁻¹ para PM_{2,5}, expresso como massa de partículas primárias emitidas por unidade de massa de combustível seco. Para a Amazônia, as estimativas para as taxas de emissão de PM₁₀ e PM_{2,5} são 8 e 10 Tg ano⁻¹, respectivamente (Yokelson *et al.*, 2008; Martin *et al.*, 2008). As plumas de poluição podem se dispersar por centenas a milhares de quilômetros, com espessura óptica (medida da atenuação de radiação integrada na coluna atmosférica) regularmente excedendo 1,0, que representa um valor bastante elevado e mostra a alta carga de aerossóis na Amazônia em decorrência das queimadas. As plumas são claramente visíveis em imagens de satélite, e a queima de biomassa é a principal fonte de partículas nas áreas afetadas. Durante a estação seca, a poluição proveniente da fumaça das queimadas representa tipicamente mais de 90% da massa das partículas finas e cerca de 50% das partículas grossas nas áreas atingidas. Fora das áreas diretamente afetadas, mas ainda em níveis significativos (em comparação com a baixa concentração das partículas da bacia) são observadas partículas transportadas pelo processo de advecção na bacia, a partir de incêndios originados na África, bem como nas regiões circundantes da América do Sul.

A soma total de incêndios observados pelo sensor MODIS (Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer) sobre a Bacia Amazônica em fevereiro, maio, agosto e novembro de 2007 são mostrados na **figura 1.5**. Como esperado, os mais numerosos e intensos incêndios acontecem na estação seca (ou seja, agosto - setembro), na parte sul da Amazônia. Incêndios florestais também são importantes no nordeste e ao norte da

bacia Amazônica em novembro, e os padrões de fluxo predominantes carregam as emissões de queimadas para o centro e sul da Bacia Amazônica. Na estação chuvosa, as queimadas tomam lugar ao longo da borda norte da Bacia, e ocasionalmente a variabilidade meteorológica local pode transportar as emissões das queimadas para a bacia. Em suma, embora as maiores concentrações de partículas de queimadas sejam regularmente observadas no sul da Amazônia durante a estação seca, os baixos níveis de partículas de queimadas podem ser continuamente importantes para a maior parte da bacia ao longo de todo o ano.

Partículas de queimadas consistem predominantemente de materiais carbonáceos como carbono orgânico, com presença de fuligem de carbono elementar, bem como uma componente menor de diversos materiais inorgânicos. Cerca de metade da massa dos aerossóis carbonáceos representa material solúvel em água, e uma grande parte é constituída por açúcares desidratados, como levoglucosan da pirólise de celulose (Fuzzi *et al.*, 2007; Martin *et al.*, 2008). Esta alta solubilidade faz destes aerossóis bons núcleos de condensação de nuvens (NCN) (Gunther *et al.*, 2009).

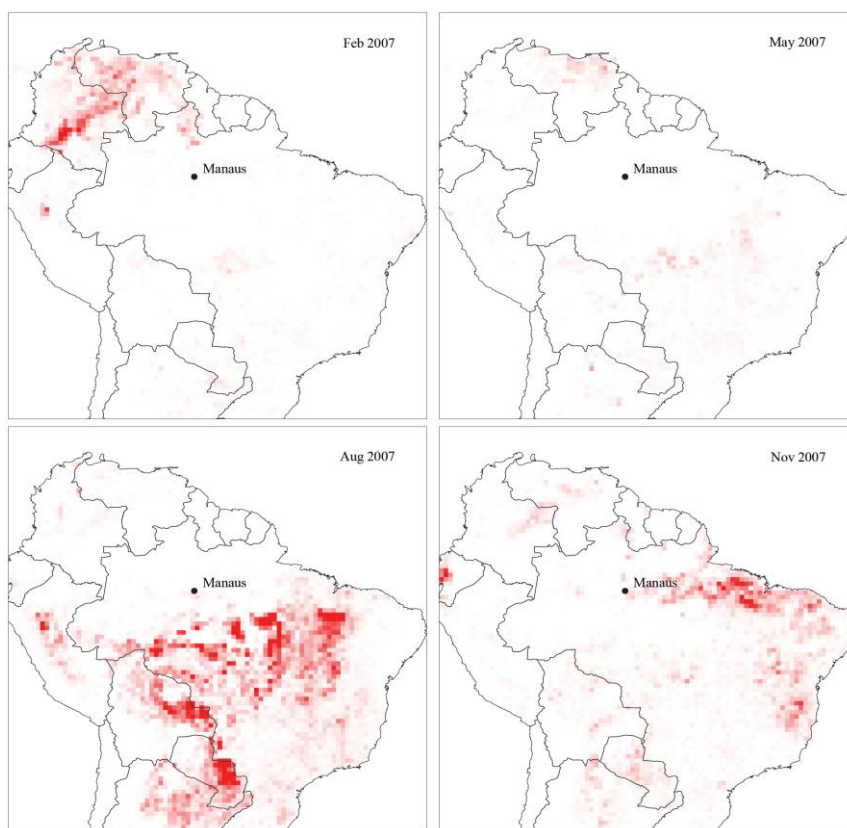


Figura1.5 – Localização dos focos de incêndios em fevereiro, maio, agosto e novembro de 2007 baseados no MODIS Collection-5 Active Fire Product (Giglio *et al.*, 2006). O tom de vermelho é a escala de 0 a 300 números de pixels de fogo, com correlações para cobertura de nuvens. O valor máximo de pixels para as cenas mostradas é de 1144 pixels. Figura de S. T. Martin e C. L Heald. Fonte: (Martin *et al.*, 2008).

Investigações por microscopia eletrônica e técnicas afins mostram que as partículas de aerossóis de queimadas são compostas por uma variedade de misturas internas e externas, como fuligem de carbono fractal agregada, materiais de alcatrão (por vezes se apresentam como "bolas de alcatrão" esféricas), grãos de sais inorgânicos (KCl , K_2SO_4 , KNO_3 , $(NH_4)_2SO_4$, etc.), e cinzas e partículas de carvão (Posfai *et al.*, 2003, 2004; Martin *et al.*, 2008). Além das emissões de queimadas dentro da Bacia Amazônica, partículas de aerossóis pirogênicas são importadas à bacia na maior parte do ano, provenientes da África e das regiões limítrofes da América do Sul (Talbot *et al.*, 1990, Andreae *et al.*, 1994; Martin *et al.*, 2008). Queimadas de biomassa são frequentes nas áreas tropicais e subtropicais da África ao longo do ano, com um máximo nos primeiros seis meses no hemisfério norte e um máximo na segunda metade do ano no hemisfério sul. A fumaça proveniente destes incêndios é transportada através do Atlântico pelos ventos alísios (Andreae *et al.*, 1994). Haywood *et al.* (2008) estudaram a mistura interna de aerossóis do deserto do Saara com aerossóis de queimadas, e observaram as condições meteorológicas onde esta mistura ocorre, a qual é ilustrada na **figura 1.6** abaixo. As contribuições de partículas emitidas na região Sul do Brasil não atingem a região Amazônica, pois não há mecanismos de transporte eficiente nesta direção.

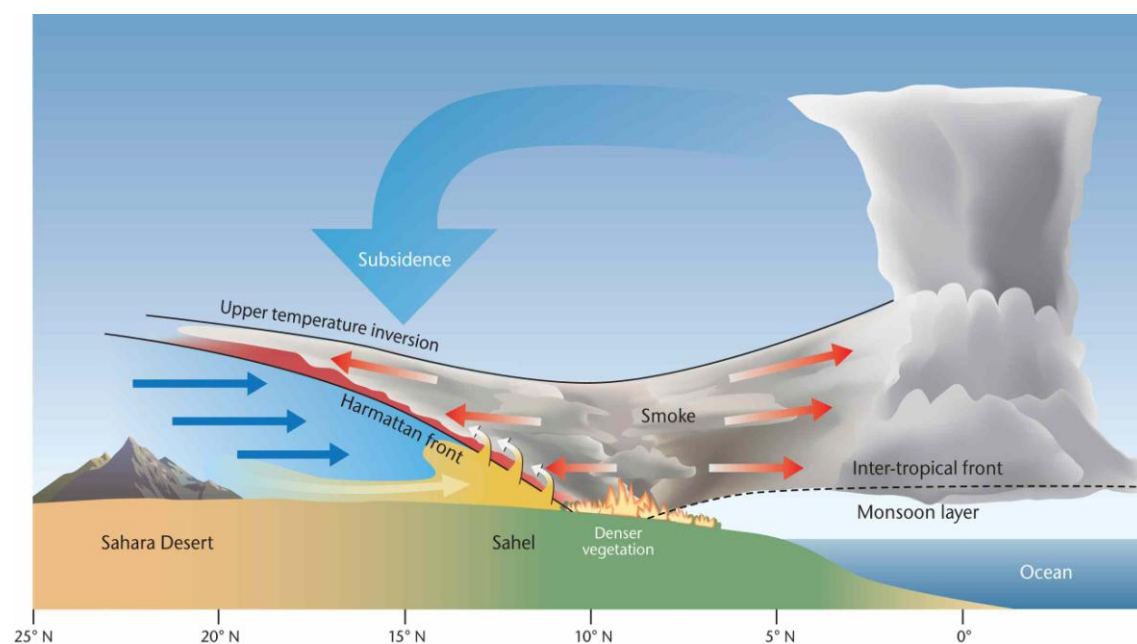


Figura 1.6 – Mecanismos meteorológicos que produzem mistura interna das partículas de queimadas com aerossóis de solo provenientes do Saara, de acordo com Haywood *et al.* (2008).

1.5.3. Transporte de poeira de solo do Saara

Uma contribuição importante de partículas provenientes de fora da bacia amazônica é através do transporte de poeira do Saara. A importância do transporte transatlântico de poeira foi reconhecida por Prospero *et al.* (1981) e tem sido observado em várias campanhas de medidas subsequentes (Swap *et al.*, 1992; Artaxo *et al.*, 1998; Formenti *et al.*, 2001). Este transporte em larga escala ocorre na sua maior concentração nas partes da bacia que estão ao norte da Zona de Convergência Intertropical (ITCZ). As concentrações máximas de poeira na superfície são atingidas tipicamente nos meses de março e abril, coincidindo com a estação chuvosa na região central da Bacia. A incidência de poeira do Saara em estações terrestres é observada em pulsos de altas concentrações que duram de um até vários dias (Artaxo *et al.*, 1998). Comparadas com fontes da biosfera amazônica, poeiras minerais quando presentes, às vezes dominam as concentrações de massa total das partículas (Andreae *et al.*, 1990b; Talbot *et al.*, 1990; Formenti *et al.*, 2001; Worobiec *et al.*, 2007; Martin *et al.*, 2008). Além disso, pela grande distância de transporte atmosférico da África, uma fração significativa das plumas de poeira mineral que se deposita na Bacia Amazônica é da ordem de alguns submícrons.

Existem poucos registros documentados de transporte de aerossóis do Saara para a Amazônia. A **figura 1.7** apresenta medidas realizadas pelo Lidar CALIOP no período noturno de perfil vertical de atenuação ótica (em $\text{km}^{-1}\text{sr}^{-1}$) entre 20 e 28 de fevereiro de 2008 mostrando um claro e forte episódio de transporte de poeira do deserto do Saara para a Amazônia. Os eixos do perfil vertical são de 5 km de altura (Koren *et al.*, 2009). Prenni *et al.* (2009) realizaram medidas de núcleos de gelo durante o experimento AMAZE, com coleta no mesmo local de trabalho, e observaram que os aerossóis provenientes do Saara são importantes na concentração de núcleos de gelo. Como a maior parte da precipitação na região Amazônica ocorre através de nuvens convectivas, na fase de gelo, isso mostra a importância do transporte a longa distância destes aerossóis (Prenni *et al.*, 2009).

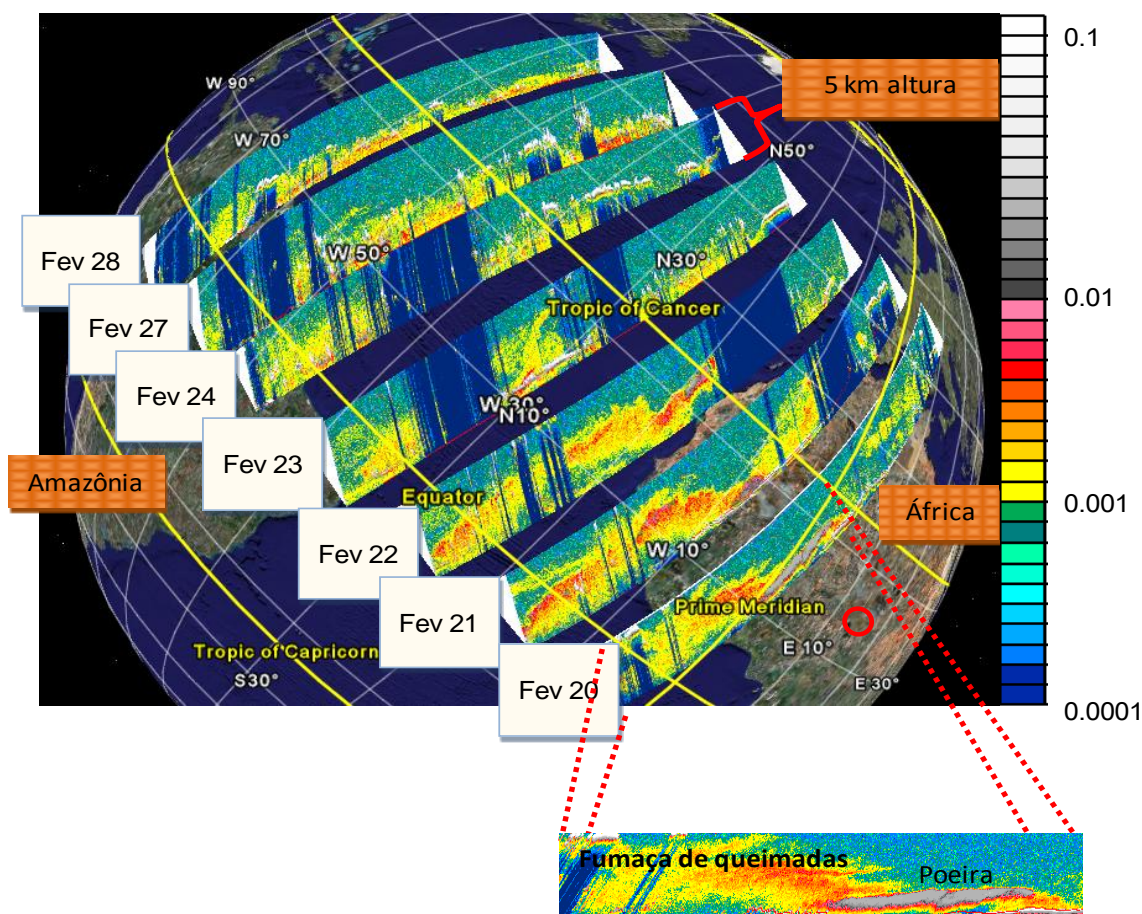


Figura 1.7 – Medidas realizadas pelo Lidar CALIOP instalado no satélite CALIPSO durante o período noturno de perfil vertical de atenuação ótica (em $\text{km}^{-1}\text{sr}^{-1}$) entre 20 e 28 de fevereiro de 2008. É possível observar um claro e forte episódio de transporte de poeira do deserto do Saara para a Amazônia. Os eixos do perfil vertical são de 5 km de altura (Figura de Koren *et al.*, 2009).

1.5.4. Ocorrência de partículas de aerossóis marinhos na Amazônia

Partículas de aerossóis marinhos consistem em grande parte de spray marinho primário, compostas principalmente de sais inorgânicos na moda grossa misturados com uma menor quantidade de material biológico primário que foi particionado para a superfície do oceano (O'Dowd *et al.*, 2004; Andreae e Rosenfeld, 2008; Martin *et al.*, 2008). Partículas marinhas têm também uma contribuição substancial de processos secundários, tais como sulfatos produzidos pela oxidação do dimetil sulfeto e material orgânico produzido pela oxidação de moléculas orgânicas voláteis (Ceburnis *et al.*, 2008; Martin *et al.*, 2008). Grande parte do material secundário ocorre na moda fina. Emissões marinhas dominam a população de partículas que chega à Bacia Amazônica com o fluxo dos ventos alísios, sendo progressivamente removidas por deposição seca e úmida com transporte de massa de ar profunda para o interior da Bacia. Mesmo assim, a contribuição relativa das partículas marinhas para a concentração total de massa das

partículas amazônicas permanece significativa mesmo sobre a porção central da bacia durante a estação chuvosa, o que pode ser explicado por grandes concentrações de partículas marinhas presentes no ar, uma vez que atravessam o litoral com taxas relativamente lentas. Dessa forma, as partículas de aerossóis são produzidas ao longo do continente (Andreae e Andreae, 1988; Talbot *et al.*, 1988, Andreae *et al.*, 1990a, 1990b; Talbot *et al.*, 1990; Worobiec *et al.*, 2007; Martin *et al.*, 2008). O conteúdo de sódio e cloreto da fração grossa em aerossóis amazônicos é explicado quase totalmente por fontes marinhas: a fração sólida da água do mar é cerca de 78% em peso composto por NaCl (Andreae *et al.*, 1990a; Worobiec *et al.*, 2007; Martin *et al.*, 2008). A razão entre as concentrações de sódio e cloro aparecem nos aerossóis da Amazônia com uma razão estequiométrica similar ao composto químico (NaCl), o que é típico de aerossóis de origem marinha.

1.6. Interação dos aerossóis com o clima da região amazônica

As partículas de aerossóis, tanto de origens naturais quanto de processos antrópicos, existem em todos os lugares do planeta e influenciam o clima atuando na absorção e espalhamento da radiação solar, na formação das nuvens, na ciclagem dos nutrientes em ecossistemas, na composição química da precipitação, na visibilidade e na saúde da população (Andreae *et al.*, 2008; Martin *et al.*, 2008). Seus efeitos são, portanto, abrangentes no clima e no ciclo hidrológico, sendo uma das principais fontes de incertezas climáticas atualmente (Forster *et al.*, 2007).

1.6.1. Balanço radiativo terrestre

A influência no clima pela alteração do balanço radiativo terrestre pode ser tanto pela interação direta dos aerossóis na absorção e espalhamento da radiação solar (ondas curtas e longas), como indiretamente pela mudança nas propriedades microfísicas das nuvens, uma vez que parte dos aerossóis atua como núcleos de condensação das nuvens. Algumas propriedades dos aerossóis necessárias para a determinação de seus efeitos no clima são: distribuição do tamanho das partículas, forma das partículas, composição química e dependência espectral das propriedades ópticas (profundidade óptica, albedo simples de espalhamento, função de fase, etc.) (Forster *et al.*, 2007).

Os efeitos climáticos diretos dos aerossóis são aqueles que afetam diretamente a radiação solar e terrestre através do espalhamento e da absorção destas, podendo levar tanto ao aquecimento quanto ao resfriamento da superfície terrestre e da atmosfera

(Artaxo *et al.*, 2006). O espalhamento de radiação pelos aerossóis depende significativamente do tamanho da partícula, sendo maior o efeito quando o tamanho da partícula e o comprimento de onda da radiação incidente são da mesma ordem. É por este motivo que aerossóis predominantemente de moda fina (faixa de tamanho: 200 a 700 nm) possuem efeitos radiativos importantes sobre a radiação solar em relação às partículas da moda grossa (Liou, 2002; Procópio, 2005).

Atividades antrópicas na Amazônia produzem grande quantidade de gases e partículas de aerossóis, oriundos da queima de biomassa, alterando assim a composição química da atmosfera e o balanço radiativo atmosférico. A **figura 1.8** mostra um esquema do balanço radiativo global e interações da radiação incidente e ascendente com a atmosfera e a superfície terrestre. O fluxo de radiação na faixa espectral visível e infravermelho tem que estar em equilíbrio termodinâmico. O importante papel das nuvens, aerossóis e gases de efeito estufa é explicitado neste diagrama.

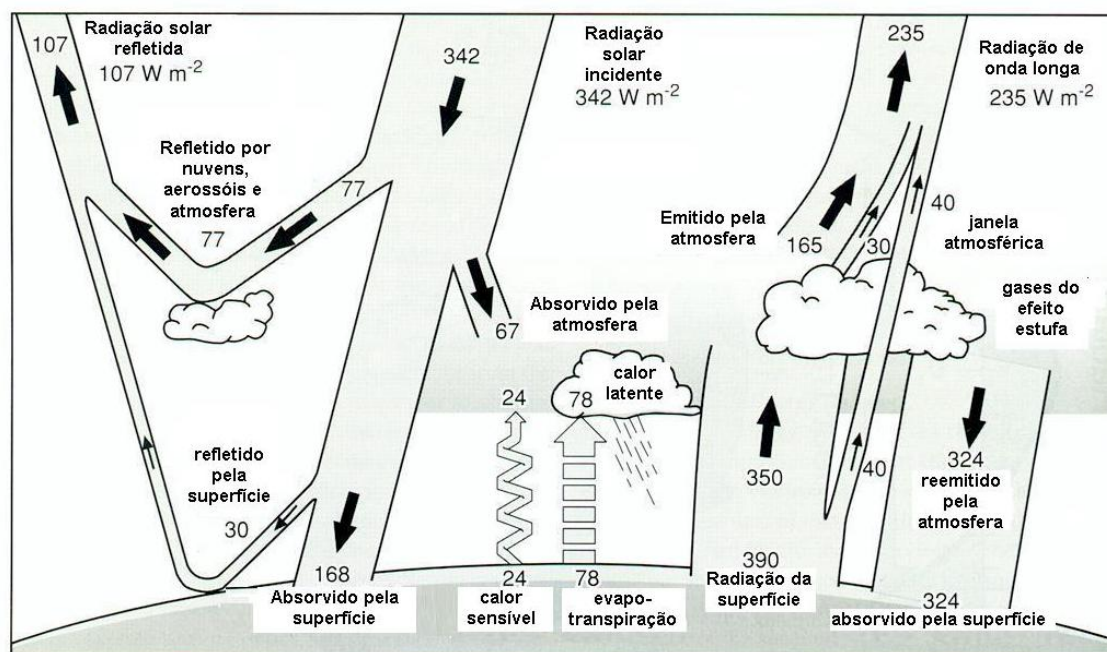


Figura 1.8 – Ilustração esquemática do balanço médio global de energia da Terra. O lado esquerdo da ilustração mostra as interações da radiação solar incidente com a atmosfera, as nuvens e a superfície terrestre. O lado direito mostra como ocorre a emissão de radiação de onda longa. Adaptado de Baede *et al.* (2001).

Uma maneira de quantificar as mudanças no balanço energético global é a chamada forçante radiativa. A forçante radiativa é definida como a alteração no balanço radiativo terrestre (Watt por metro quadrado (Wm⁻²)) causado por atividades antrópicas em relação a um período de referência, que no caso do IPCC for assumido como 1750. As forçantes radiativas dos aerossóis dependem de vários parâmetros, e as incertezas

existentes na determinação dessas forçantes, inclusive de seus sinais, leva muitas vezes a grandes dificuldades na introdução do papel dos aerossóis nos modelos climáticos globais (IPCC 2001; Artaxo *et al.*, 2006). A forçante radiativa global dos aerossóis atmosféricos é bastante significativa, da ordem de -0.50 ± 0.40 Watts por m^2 , enquanto que o efeito indireto global é da ordem de -0.70 ± 0.50 W/m^2 contra uma forçante radiativa do conjunto dos gases de efeito estufa de $+2.59 \pm 0.26$ W/m^2 (IPCC, 2001, Hanssen *et al.*, 2005, Artaxo *et al.*, 2006). O sinal negativo da forçante radiativa representa o espalhamento da radiação pelos aerossóis causando resfriamento, enquanto o sinal positivo indica aumento no fluxo energético, causando aquecimento da atmosfera ou superfície terrestre.

A **figura 1.9** mostra a estimativa global das forçantes radiativas pelos processos naturais e antrópicos, as incertezas das estimativas dos dados obtidos, a quantidade de energia perdida ou ganha pela superfície e/ou atmosfera e a abrangência espacial das diversas componentes de forçante radiativa. Em azul nesta figura está ilustrado o forte efeito de resfriamento dos aerossóis e nuvens. As incertezas nesta componente são grandes e esta dissertação trabalha na redução das incertezas em algumas das componentes (Forster *et al.*, 2007).

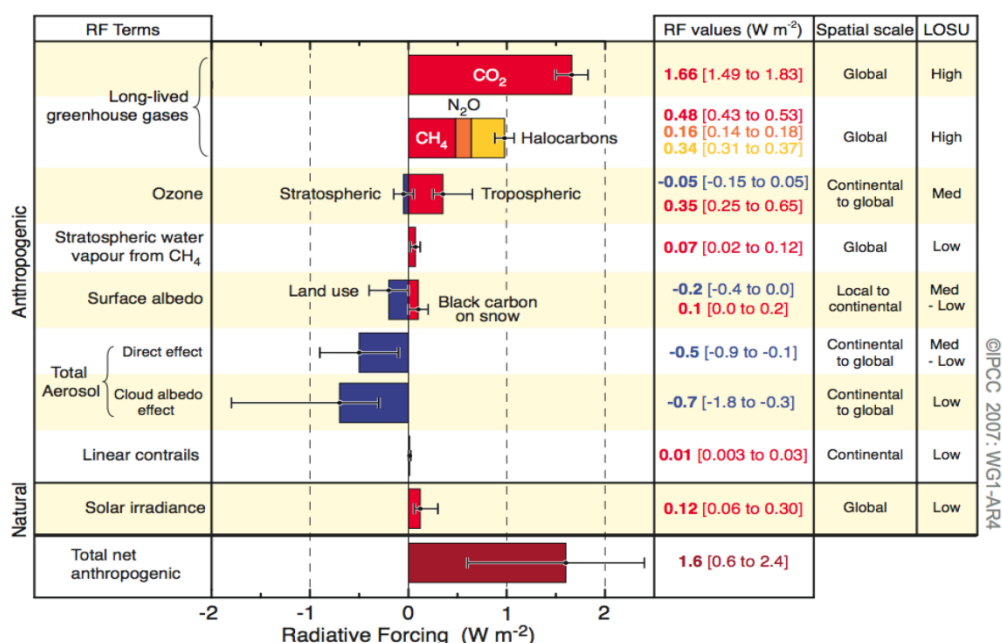


Figura 1.9 – Estimativa das forçantes radiativas dos componentes do sistema climático global. Fonte: (IPCC, 2007; Forster *et al.*, 2007).

As partículas de aerossóis absorvem radiação na coluna atmosférica, reduzindo o fluxo na superfície. Na Amazônia, a redução no fluxo de radiação fotossintética ativa (PAR) pode chegar a valores da ordem de 70 %, afetando fortemente a produtividade

primária da floresta Amazônica (Eck *et al.*, 2003, Procópio *et al.*, 2003, 2004; Artaxo *et al.*, 2006; Oliveira *et al.*, 2007). Esta espessa coluna de aerossóis também aumenta a fração de radiação difusa na atmosfera, que por seu lado aumenta a penetração de radiação no dossel da floresta. A vegetação utiliza de modo mais eficiente a radiação difusa para a realização da fotossíntese, o que aumenta a absorção de carbono pela vegetação, fato que equilibra em parte os efeitos da redução do fluxo direto de radiação (Oliveira *et al.*, 2007).

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 e tem efeitos significativos no funcionamento do ecossistema Amazônico (Artaxo *et al.*, 2001, 2003, Oliveira *et al.*, 2007). Mas, o impacto em larga escala desta alteração no padrão de distribuição da radiação ainda precisa ser melhor investigado (Procópio *et al.*, 2004).

1.6.2. Efeito dos aerossóis nos mecanismos de formação e desenvolvimento de nuvens

O clima é um dos principais reguladores dos processos atuantes nos ciclos biogeoquímicos dos elementos no solo, na água e no ar. Alterações climáticas afetam diretamente processos físicos, químicos e biológicos que dependem da temperatura e de água para que ocorram (Artaxo *et al.*, 2006; Andreae *et al.*, 2007). As florestas tropicais são um dos maiores emissores de vapor de água para a atmosfera global (Artaxo *et al.*, 2006). Através da circulação global da atmosfera, em particular dos fortes mecanismos de convecção em regiões tropicais, este vapor de água é transportado até regiões temperadas, sendo responsável por uma fração importante da chuva que cai em regiões a grandes distâncias da Amazônia

Pauliquevis (2005) mostrou que a eficiência de formação de núcleos de condensação de nuvens (NCN) é mais fortemente controlada pela distribuição de tamanho do que pela composição química das partículas de aerossóis. Uma vez que uma gota é formada, ela começa a crescer através de uma série de mecanismos físicos. Este processo de crescimento faz com que gotas formadas com tamanho inicial de 100 a 500 nm cresçam até o início da precipitação, que ocorre quando a gota atinge cerca de 25 microns (Rosenfeld, 1999; Artaxo *et al.*, 2005). A diferença na concentração de NCN da estação chuvosa para a estação seca (de cerca de 200 para 2.000 $\#/cm^3$) em grandes áreas da Amazônia faz com que as propriedades microfísicas de nuvens sejam profundamente alteradas (Rosenfeld, 1999, 2000, Silva Dias, 2002; Artaxo *et al.*, 2006).

Um fator importante na estrutura de nuvens durante a estação seca, com forte impacto de queimadas, é a presença significativa de partículas que absorvem radiação, chamadas de “Black carbon”, onde uma das componentes consiste em fuligem das queimadas (Martins *et al.*, 1998; Artaxo *et al.*, 2006). Gotículas de nuvens ricas em fuligem absorvem radiação muito eficientemente, evaporando-se antes de precipitarem, intensificando a supressão da precipitação (Andreae *et al.*, 2005, Martin *et al.*, 2008).

Um trabalho recente de Koren *et al.*, mostra a complexidade da interação entre aerossóis e nuvens na Amazônia (Koren *et al.*, 2008), exemplificada na **figura 1.10** abaixo. Nesta figura, as duas imagens mostram que conforme aumenta a espessura ótica de aerossóis (AOT) na Amazônia, a altura do topo da nuvem aumenta até espessuras óticas de 0.4 para comprimento de onda de 500 nm, e a fração de cobertura de nuvens também aumenta até AOT 0.4. A partir deste valor de AOT a cobertura de nuvens diminui, bem como a altura do topo da nuvem. Os efeitos dos aerossóis nas nuvens na Amazônia são, portanto, não lineares. Os aerossóis aumentam a cobertura de nuvens na Amazônia em baixa concentração e diminuem em altas concentrações. Estas análises foram realizadas com sensoriamento remoto, utilizando sensores MODIS e TRMM (Koren *et al.*, 2008) e ilustram a complexidade do relacionamento entre aerossóis e a microfísica de nuvens.

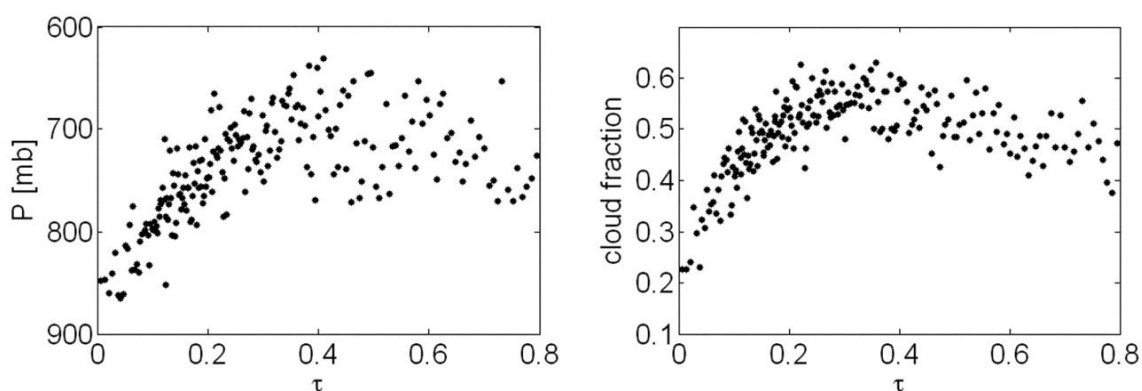


Figura 1.10 – Relacionamento entre espessura ótica de aerossóis e propriedades de nuvens na Amazônia. O gráfico à esquerda mostra a altura do topo da nuvem versus a espessura ótica de aerossóis. O gráfico à direita mostra a fração de cobertura de nuvens versus a espessura ótica. (Koren *et al.*, 2008).

1.6.3. Os aerossóis e a ciclagem de nutrientes na Amazônia

As partículas de aerossóis têm uma composição muito complexa sendo responsáveis por transportar dentro de si nutrientes essenciais para a floresta, fazendo

parte do mecanismo de ciclagem de nutrientes do ecossistema amazônico (Artaxo *et al.*, 1988, 2005; Artaxo & Hansson, 1995; Okin *et al.*, 2004).

O fósforo, elemento essencial e crítico no desenvolvimento da floresta Amazônica, pode estar comprometendo a produtividade primária das florestas tropicais pela pouca quantidade disponível, sendo um potencial nutriente limitador ao aumento da sua biomassa (Okin *et al.*, 2004; Artaxo *et al.*, 2006). Mahowald *et al.* (2009) fazem uma revisão da questão global de disponibilidade de fósforo em ecossistemas terrestres e marinhos e quantificam a exportação de fósforo de áreas continentais para o oceano, inclusive para a região amazônica.

A entrada atmosférica de fósforo em florestas tropicais pode ser uma fonte importante em regiões com solos de fertilidade pobre, sendo que sua deposição pode ser por via úmida e seca (Okin *et al.*, 2004; Artaxo *et al.*, 2006). O fósforo pode ser ainda introduzido no ecossistema por entrada oceânica e pelas partículas provenientes do deserto do Saara, com taxas de deposição não muito significantes em curto prazo, mas em alguns milênios poder ser relevante para o desenvolvimento do ecossistema amazônico (Okin *et al.*, 2004; Artaxo *et al.*, 2006).

Artaxo (2001) mostrou que o fósforo é componente significativo das partículas de aerossóis biogênicos (principalmente na fração grossa do aerossol) e são emitidas principalmente durante a noite, com uma meia vida atmosférica relativamente curta, depositando-se rapidamente nas proximidades do local onde ocorreu a emissão. Devido ao fato da atmosfera no período noturno ser estável e os movimentos convectivos que causam turbulência serem suprimidos nesse período, o transporte a longas distâncias dessas partículas é bastante reduzido. Desse modo, como as florestas tropicais são naturalmente pobres em níveis de fósforo disponível, há uma redução das possíveis perdas de fósforo para outros locais. Artaxo *et al.* (2002) mostrou que a concentração do fósforo é maior durante a noite e próximo ao solo. Entretanto, durante o período diurno observa-se que na região da copa e na parte superior das árvores a concentração de fósforo é menor (**figura 1.11**), pois emissões de aerossóis neste período de máxima convecção atmosférica certamente fariam o ecossistema local perder uma fração importante deste nutriente crítico.

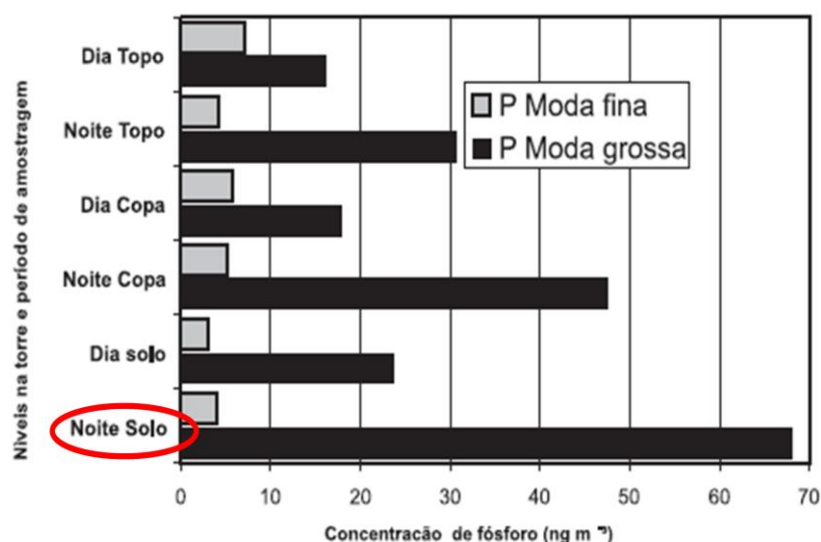


Figura 1.11 – Concentrações de fósforo medidas na torre da reserva biológica do Rio Jarú, em Rondônia, para o período diurno e noturno e para as frações fina e grossa do aerossol. Fonte: Artaxo *et al.* 2002.

1.4. Objetivos deste trabalho

Este trabalho teve como objetivo investigar os processos e/ou fontes que regulam a composição elementar de partículas de aerossóis na atmosfera da região amazônica central, com medidas na reserva biológica (Rebio) do Cuieiras, e em Balbina, através dos objetivos específicos a seguir:

- 1º) Determinar a sazonalidade da composição elementar dos aerossóis, pela realização de medidas em prazo suficiente para comparações intersazonais.
- 2º) Identificar as possíveis fontes de aerossóis que determinam a composição do material particulado na Rebio Cuieiras, através de análises estatísticas multivariadas da base de dados de composição química, tanto para a moda fina como para a moda grossa. Utilizar análise de clusters para investigar agrupamentos no espaço da composição elementar de aerossóis.
- 3º) Quantificar a contribuição relativa das fontes de aerossóis na região da bacia do Cuieiras.
- 4º) Comparar a composição elementar do aerossol biogênico natural da Rebio Cuieiras com medidas similares realizadas em Balbina (AM), na tentativa de encontrar uma identidade regional do aerossol biogênico natural.

2. Materiais e Métodos

2.1. Instrumentação utilizada para análise das partículas de aerossóis.

O instrumento para coleta de material particulado utilizado neste trabalho foi o amostrador de particulado fino e grosso (AFG), descrito com detalhes a seguir.

2.1.1. Amostrador de particulado fino e grosso (AFG)

A coleta de partículas de aerossóis utilizando filtros é um método simples e muito comum para amostragem de partículas de aerossóis. Os filtros permitem a análise elementar e iônica por uma série de técnicas de medidas. Os mecanismos pelos quais as partículas depositam-se nos filtros são a impactação, interceptação e difusão, que são função do fluxo de ar no filtro, do diâmetro dos poros e do tamanho das partículas (Hinds, 1999).

O amostrador coleta partículas finas e grossas e contém um “inlet” que permite a entrada de partículas com diâmetros aerodinâmicos menores que 10 μm . O diâmetro aerodinâmico é definido como sendo o diâmetro de uma partícula que tenha velocidade de sedimentação igual ao de uma partícula esférica de densidade unitária (Seinfeld e Pandis, 2008). Um “inlet” com diâmetro de corte nominal de 10 μm , é colocado imediatamente antes do amostrador AFG, evitando que partículas muito grandes, como fragmentos de folhas ou de insetos, sejam coletados no filtro grosso do AFG, permitindo apenas a amostragem do chamado particulado inalável (Hopke *et al.*, 1997), menor que 10 μm (PM_{10}). A função deste inlet é excluir da amostragem partículas maiores que 10 micrômetros. Os filtros utilizados no AFG são de policarbonato da marca Nuclepore, possuindo um diâmetro de 47 mm e ficam dispostos em série. Na primeira etapa as partículas da fração grossa são retidas com a utilização de filtros com poros de 8 μm de diâmetro, na segunda etapa, são as partículas finas que são retidas pelo uso do filtro Nuclepore com poros de 0,4 μm . É utilizado um fluxo de 16l/min, e o amostrador é operado numa altura de 11 m do solo. Com tal fluxo e dada a geometria do *inlet*, as partículas maiores que 10 μm são depositadas no prato de impactação que possui uma cobertura de apiezon AP101 (tipo H), para fazer a adesão das partículas no interceptador. O fluxo de ar com partículas menores que 10 μm segue para entrada do AFG. A **figura 2.1** mostra um esquema do amostrador utilizado.

O AFG é conectado por uma tubulação de PVC a uma bomba de vácuo. A tubulação passa por um medidor de fluxo (Mass flowmeter), que mede o fluxo de ar em tempo real e volume total de ar amostrado. Cada circuito elétrico possui um horímetro

que fornece o tempo de amostragem, integrado em horas. Os filtros foram trocados uma vez por semana, garantindo assim a quantidade suficiente de material particulado amostrado por filtro para uma análise adequada. Os dois filtros coletados pelo amostrador AFG são analisados para a determinação da massa dos aerossóis através de análise gravimétrica, da concentração de “*black carbon*” e a análise elementar pelo método PIXE (*Particle Induced X Ray Emission*), que quantifica a concentração elementar do material depositado nos filtros.

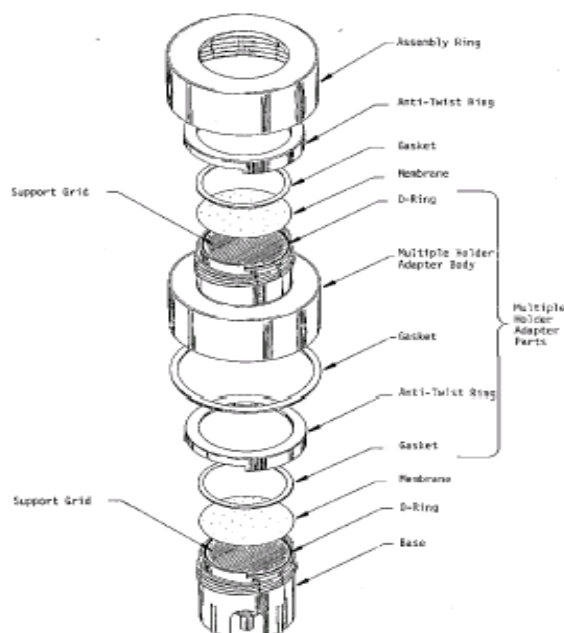


Figura 2.1 – Esquema do amostrador de particulado fino e grosso (AFG), que coleta partículas de aerossóis em dois intervalos de tamanho. A fração grossa (MPG) consiste de partículas na faixa $2 < D_p < 10 \mu\text{m}$. A fração fina (MPF) é constituída pelas partículas de diâmetros inferiores a $2,0 \mu\text{m}$. Fonte: Rizzo, 2006.

2.2. Análises das amostras de partículas de aerossóis

2.2.1. Análise Gravimétrica

A análise gravimétrica quantifica a concentração de massa do material particulado na atmosfera. O procedimento consiste na determinação da massa do filtro antes e depois da amostragem, e a diferença entre elas é a massa do material depositado. Para esta análise, é utilizada uma balança analítica de precisão em laboratório com temperatura e umidade controlada. Os filtros brancos foram utilizados para determinar a possível absorção de água durante o processo de transporte, manuseio e realização dos experimentos, e a eventual diferença de massa foi levada em conta no cálculo da concentração de massa de partículas.

Conhecendo-se a massa e o volume de ar amostrado registrado no totalizador, se determina a concentração do particulado coletado nas frações fina e grossa correspondentes a cada filtro.

A análise gravimétrica possui um princípio simples, porém são necessários vários procedimentos para garantir a qualidade da medida. A primeira etapa consiste na determinação de um lote de filtros de policarbonato que atenda à necessidade do período de amostragem, para evitar alterações entre lotes de fabricação. A massa do filtro é obtida em uma balança microanalítica eletrônica de precisão nominal $1\mu\text{g}$, da marca Mettler. Antes e após cada pesagem as películas de policarbonato ficaram expostas a fontes radioativas de ^{210}Po durante 24 horas para neutralizar as cargas elétricas presentes em sua superfície, que podem alterar os resultados da pesagem.

Numa segunda etapa, os filtros foram montados nos suportes do AFG e embalados em papel de alumínio para serem levados ao campo (local onde serão realizadas as coletas nos filtros). Tais procedimentos foram realizados dentro do laboratório limpo, o qual possui ambiente controlado e adequado com temperatura de 20°C e umidade relativa de 50%, e o manuseio dos filtros é exclusivamente realizado com pinças dentro de uma capela limpa.

Os filtros foram levados ao campo e amostrados, embalados e trazidos de volta ao laboratório. Da mesma forma que antes, sofrem uma climatização de 24 horas e são expostos às fontes radioativas para deseletrização e a massa final é medida. As massas foram medidas duas vezes para cada filtro, para checagem e diminuição das incertezas. Obteve-se a média das medidas antes e depois da amostragem. A diferença entre elas fornece a massa de material particulado depositada durante a coleta nos filtros. Do resultado é ainda subtraída a média dos ganhos de massa adquiridos nos filtros brancos. Os filtros brancos são filtros que sofrem o mesmo processo que os anteriores só que não são amostrados, sendo utilizados apenas como controle. Isto é feito para se eliminar qualquer ganho de massa devido à absorção de água ou contaminação no transporte, ou ainda, manuseio dos filtros. Para cada lote de 13 amostradores AFG levados ao campo foi incluído 1 AFG que não foi amostrado, chamado de “filtro de branco”.

O procedimento descrito foi realizado para o filtro que retém as partículas finas e grossas, obtendo-se a massa de material particulado fino e grosso para cada período de amostragem. Em média, os filtros Nuclepore possuem uma massa de 15mg, as amostras contém material particulado depositado cuja massa em média é de $300\mu\text{g}$ e a massa acrescida nos brancos é de cerca de $20\mu\text{g}$ no fino e $4\mu\text{g}$ no grosso.

2.2.2. Análise de “black carbon” por refletância

A análise de “black carbon” por refletância quantifica a absorção de radiação causada pelo BC presente nas amostras dos filtros do amostrador AFG. O procedimento consiste na análise da incidência de um feixe de luz (lâmpada de tungstênio) antes e depois da amostragem, com a medida da quantidade de BC realizada pela diferença entre elas.

O “black carbon” é um composto predominantemente presente na fração fina do aerossol e possui alta seção de choque de absorção de luz na região do visível. A concentração de BC é proporcional ao logaritmo da intensidade de luz refletida e como as partículas de BC absorvem luz com alta eficiência, quanto maior a quantidade presente, menor a intensidade de luz refletida e detectada pelo sensor.

A curva de calibração da luz refletida pela quantidade de “black carbon” foi obtida empiricamente (Loureiro *et al.*, 1994) e é dada pela equação 1, que indica como a partir da refletância medida, pode-se determinar a massa de black carbon presente na amostra.

$$BC \left[\frac{\mu g}{m^3} \right] = [(30,90 \pm 0,15) - (15,454 \pm 0,007) * \log(R) * \frac{A}{V}] \quad (1)$$

Onde R: refletância [%]; A: área do filtro [14,4 cm²]; V: volume de ar amostrado [m³]

As medidas de gravimetria e refletância obtidas a partir dos filtros do amostrador AFG serão utilizadas na análise de fatores principais, pois serão correlacionados com os compostos químicos do filtro.

2.2.3. Análise PIXE para determinação de composição elementar.

A análise elementar PIXE – *Particle Induced X Ray Emission* (Orsini *et al.*, 1984, 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 2.2**. 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 foram medidas por dois detectores de Si(Li), um ajustado para a detecção de baixas energias, e outro para a detecção de 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 (Artaxo *et al.*, 1998). Esse método é capaz de identificar e quantificar elementos de número atômico maiores que 12 (Magnésio) devido à absorção de raios-X de energias mais baixas na janela do detector. A análise PIXE foi feita no acelerador nuclear mostrado na **Figura 2.3**.

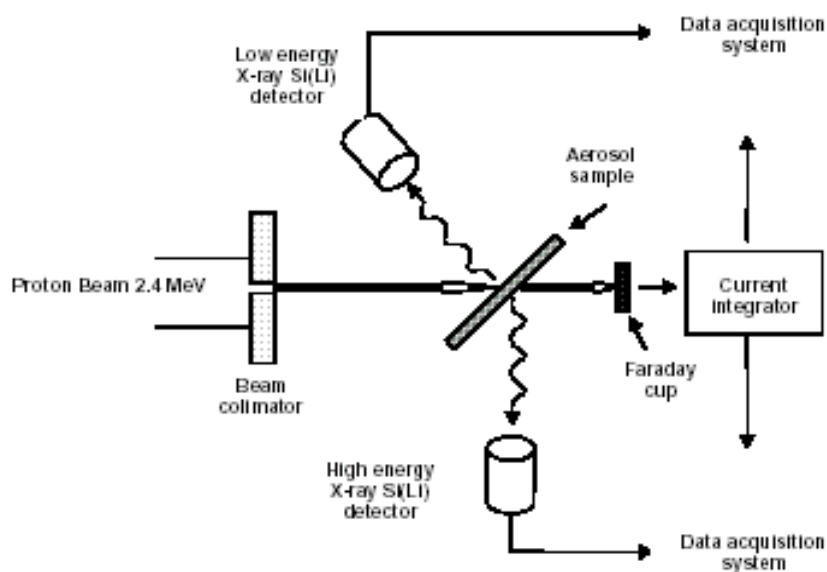


Figura 2.2 - Esquema geral do princípio de funcionamento da análise nuclear PIXE – *Particle Induced X Ray Emission*. Um feixe de prótons de alta energia (2.4 MeV) excita átomos e induz a emissão de raios-X que são detectados no sistema e quantificados com a ajuda de programas especialmente desenvolvidos

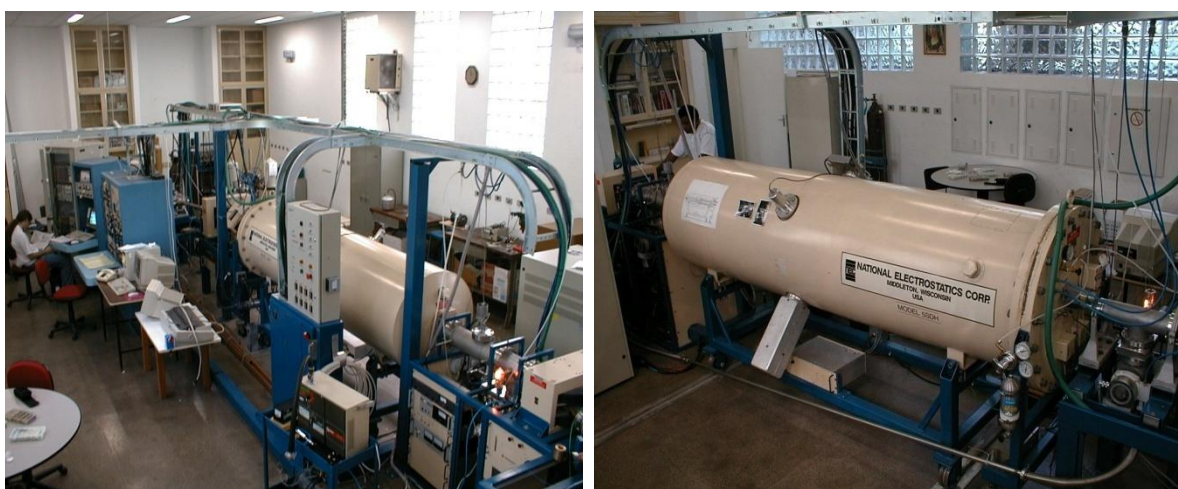


Figura 2.3 – Acelerador nuclear de partículas em operação no LAMFI/ IFUSP, com o sistema de análise elementar PIXE.

O processo físico de análise pode ser observado na **Figura 2.4c** a seguir.

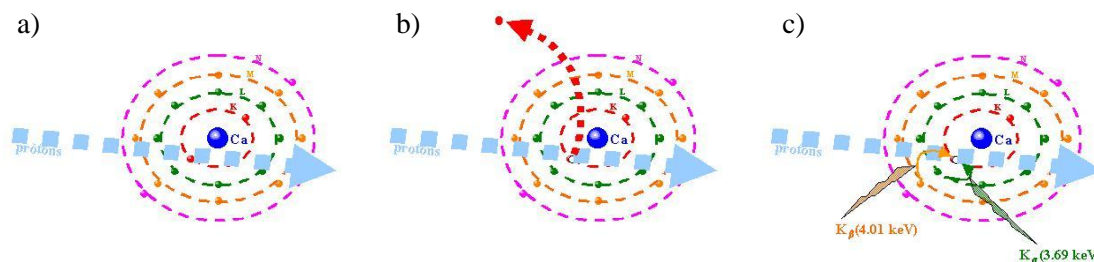


Figura 2.4 – Processo em que as partículas emitem raios-x após serem irradiadas por um feixe de prótons de alta energia. a) Irradiação por partículas. b) o elétron é ejetado para fora do átomo. c) Emissão de raio-X quando a vacância é preenchida por outro elétron em camada mais externa do átomo. Fonte: (<http://www.if.ufrgs.br/pixe/pics/xray-a.htm>).

Resumidamente, a quantificação da concentração de certa espécie química $t(Z)$ na amostra em [átomos/cm²], é proporcional ao número de raios-X detectados (N_x), e inversamente proporcional à carga viva coletada Q , equação 2:

$$t(Z) = \frac{1}{Y_{ef}} \left(\frac{N_x}{Q} \right) \quad (2)$$

onde, Y_{ef} é definido por parâmetros do arranjo experimental e de grandezas físicas fundamentais, chamado fator de resposta, equação 3:

$$Y_{ef}(Z) = \frac{\Omega}{4\pi} \sigma_x \xi T \frac{1}{q} \quad (3)$$

Ω : ângulo sólido subtendido pelo detector;

σ : seção de choque de produção de raios -X;

ξ : eficiência do detector;

T : transmitância de raios-X de absorvedores colocados entre a amostra e o detector;

q : carga da partícula incidente;

Para a determinação do fator de resposta é necessário o conhecimento prévio de todas as grandezas listadas, mas que nem sempre são conhecidas com exatidão. Na prática o fator de resposta é obtido por meio da calibração com alvos de composição e espessura conhecidas. Alvos de calibração de diversos elementos são irradiados e os fatores de resposta são obtidos para cada elemento, genericamente, uma curva de fator de resposta é obtida (Orsini *et al.*, 1984).

A concentração final do elemento (C [g/cm^3]) Z fica conforme a equação 4:

$$C(Z) = t(Z) \cdot \frac{S \cdot A}{V N_A} \quad (4)$$

$t(z)$: concentração de superfície no filtro [$\text{átomos}/\text{cm}^2$];

S : a área do filtro amostrado [$S = 14,4 \text{ cm}^2$];

A : a massa atômica;

N_A : número de Avogrado;

V : o volume de ar amostrado no filtro correspondente.

A análise PIXE foi realizada no Laboratório de Análise de Materiais por Feixe Iônico (LAMFI) do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (IFUSP), utilizando um feixe de prótons de 2,4 MeV de energia. O sistema é basicamente composto por uma fonte de íons, que ioniza o gás hidrogênio por radiofrequência (Alphatross) e um estágio de troca de carga para feixe de prótons, um acelerador eletrostático tipo Pelletron-tandem da marca NEC, modelo 5SDH com tensão máxima no terminal de 1,7MV; uma câmara de espalhamento para PIXE, sob condição de alto vácuo, onde se localiza um porta-amostra com capacidade para 18 alvos de 25 mm de diâmetro.

O sistema utiliza dois detectores de raios-X de Si(Li) ajustados, um para baixa energia e outro para energias mais altas para otimizar o limite de detecção das amostras. O detector de alta energia possui uma janela de berílio de $8\mu\text{m}$, o de baixa energia possui uma janela de $5\mu\text{m}$ de espessura com resolução de 147 eV para o Fe. Na frente do detector de baixa energia foi utilizado um absorvedor de berílio de $78\mu\text{m}$ e no de alta energia, um absorvedor de *Mylar* de $254\mu\text{m}$. Os absorvedores são utilizados para impedir a incidência das partículas (prótons) na janela do detector evitando danos do mesmo.

O espectro final mostrado é uma composição dos espectros obtidos pelos detectores de baixa e alta energia. Para a análise foi utilizado o espectro obtido pelo detector de baixa energia representado pela curva de cor rosa, iniciando pelo elemento alumínio (n° atômico 13) até o elemento potássio (n° atômico 19). A curva de cor azul iniciou a partir do elemento Ca (n° atômico 20) utilizando o espectro do detector de alta energia, pois estes possuem melhor resolução nestes intervalos de energia. A **figura 2.5** abaixo mostra um espectro típico de análises de aerossóis.

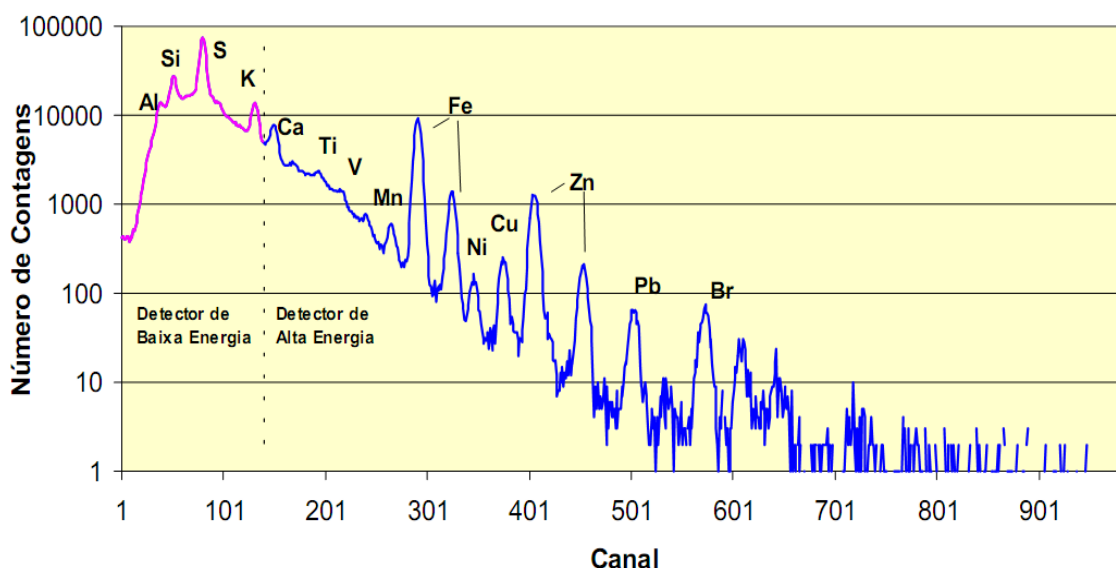


Figura 2.5 - Espectro de raios-X obtidos pela irradiação de um filtro de aerossóis no sistema PIXE da Universidade de São Paulo.

Os filtros finos foram irradiados por 600 segundos e os grossos por 400 segundos, com uma corrente de feixe de prótons que variou em torno de 15 e 25 nA de forma a garantir condições suficientes para a uma boa quantificação dos espectros.

Nesta análise elementar foi possível identificar cerca de 20 elementos químicos com número atômico maior que 13 (Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Se, Br, Rb, Sr, Zr, Pb). O ajuste dos espectros foi obtido por um programa denominado AXIL (Van Espen *et al.*, 1979), desenvolvido na Universidade da Antuérpia, Bélgica. O AXIL identifica os picos e calcula as áreas correspondentes, eliminando a radiação de fundo (chamada *bremstrahlung*), que é detectada devido à radiação de freamento emitida pelas partículas ao incidirem na amostra. A partir destas informações é possível quantificar as concentrações elementares presentes na amostra.

2.3. Identificação das fontes de partículas de aerossóis atmosférico.

A identificação das fontes de partículas de aerossóis é feita por modelos estatísticos, que a partir de medidas de propriedades químicas de aerossol atmosférico de um determinado local (receptor) permitem identificar as fontes que contribuem para a composição elementar das partículas de aerossóis desse local. Existem vários modelos estatísticos, denominados “modelos receptores”, mas para caracterização dos elementos que compõem as partículas de aerossóis são mais utilizados o modelo de Balanço de Massa (MBM) e modelos de análise estatística multivariada, como Análise de Fatores Principais (AFP) e Análise Hierárquica de Clusters (AC).

O método do Balanço Químico de Massa (BQM), outro tipo de modelo receptor, não é um método apropriado para esse tipo de trabalho, porque seria necessário o conhecimento antecipado do perfil químico das fontes. Numa região como a Amazônia é difícil ter uma “assinatura” das fontes, devido à complexidade da região e, muitas vezes, por não ter fontes localizadas e com composição constante (Andrade, 1993; Artaxo *et al.*, 1988, 1990, 1998; Castanho, 1999).

2.3.1. Modelos de Análise Estatística Multivariada

A análise multivariada é uma ferramenta que permite a interpretação de uma base de dados com um número grande de variáveis por meio de tratamentos estatísticos.

Os métodos de análises multivariadas, como Análise de Fatores Principais (AFP) e Análise Hierárquica de Clusters (AC) foram estruturados para levar a resultados como: a redução de grupos de objetos ou variáveis similares; identificação das relações entre as variáveis podendo-se fazer previsões de algumas variáveis em função das outras. Aplicada ao estudo de partículas da atmosfera, a análise multivariada permite, a partir de medidas no receptor, identificar as fontes sem necessariamente conhecer as suas assinaturas, permitindo estimar a composição elementar das mesmas.

2.3.1.1. Análise de Fatores Principais (AFP)

Possivelmente, a mais utilizada técnica estatística multivariada nas ciências atmosféricas é a análise de fatores principais, denominada AFP. A técnica se tornou popular para análise de dados atmosféricos, na sequência do trabalho de Lorenz (1956), que foi chamada de técnica de Análise das Funções Ortogonais Empíricas (FOE). Ambos os nomes são comumente utilizados, e se referem a procedimentos estatísticos similares (Wilks, 2006).

A AFP é um modelo receptor que, a partir de uma série temporal de medidas suficientemente longas no receptor (amostrador), identifica através da variabilidade das concentrações quais são as fontes de aerossóis que estão contribuindo para o perfil elementar medido. Matematicamente, a AFP é um problema de autovalores e autovetores da matriz de correlação dos dados coletados. Nesta abordagem, a matriz de correlação (entre as séries temporais dos vários elementos quantificados) é interpretada para desvendar a estrutura intrínseca que existe na base dos dados (Switlicki, 1996).

Wilks (2006) define que a AFP reduz um conjunto de dados, contendo um grande número de variáveis, a um conjunto de dados contendo um menor número de novas variáveis ortogonais. Estas novas variáveis são combinações lineares das originais, e estas combinações lineares são escolhidas para representar a fração máxima possível da variabilidade contida nos dados originais. Quando medidas ambientais contêm múltiplos elementos advindos de múltiplas fontes e os elementos não são únicos de cada fonte, temos uma situação onde é importante separar um subconjunto menor de variáveis que expliquem a maior parte da variabilidade intrínseca dos elementos medidos.

Estatisticamente, tendo observações múltiplas em certo local, com “m” amostras coletadas e “n” elementos medidos, partimos de uma matriz “m x n” que tem certa redundância de informações devido ao fato dos elementos “n” não serem únicos de cada fonte de aerossóis. Queremos determinar uma matriz de ordem “p x m”, onde “p” é menor que “n”. Ao mesmo tempo queremos explicar a maior parte da variabilidade dos elementos “n”. A AFP é mais eficaz quando a compressão do problema pode ser alcançada com $p \ll n$. Esta situação ocorre quando existem correlações substanciais entre as variáveis, caso em que estas contenham informações redundantes do ponto de vista de variabilidade. Os elementos destes novos “p” vetores são chamados os Fatores Principais (FP’s). Esta redução da dimensão é feita matematicamente através da análise de autovalores e autovetores da matriz de correlação dos dados.

A análise de fatores principais visa basicamente explicar a variância de um conjunto extenso de dados (Johnson e Wichern, 1982; Castanho, 1999). Seja uma base de dados constituída pela concentração elementar de (n) elementos, chamadas as variáveis, por (m) amostras. O modelo AFP reduz a base de dados de (n) variáveis para um número menor (p) de fatores principais que contenha o máximo possível de informações contidas na base original, obtendo-se, portanto uma matriz reduzida (p x m), mais fácil de ser interpretada.

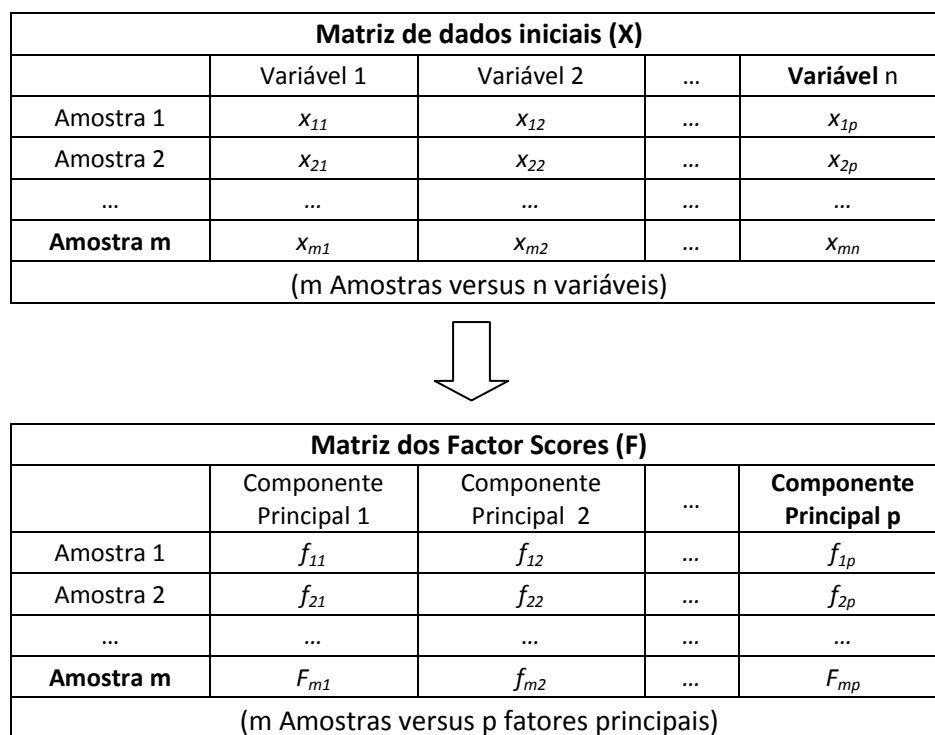


Figura 2.6 – Redução da base de dados de (n) variáveis para um número menor (p) de fatores principais formando uma matriz reduzida (p x m).

Os fatores principais são as novas variáveis que foram construídas a partir da correlação entre as variáveis originais. Cada fator principal agrupa, portanto, variáveis que possuem maior correlação. As variáveis que possuem a mesma variabilidade no tempo indicam fisicamente que elas são oriundas de uma mesma fonte, processo de formação ou transporte. Na análise de fatores principais, a identificação dos fatores indica qualitativamente a composição das principais fontes que contribuem na composição do aerossol.

2.3.1.1.1. Hipóteses para aplicação da AFP

Existem algumas condições estatísticas que devem ser verificadas antes de se realizar a análise de fatores principais. A análise parte do princípio de que a emissão das fontes é constante; que as espécies químicas não interagem entre si; os erros de medidas são aleatórios e não correlacionados; que a variabilidade das concentrações é devida às variações de emissão da fonte e não variações de incerteza na medida; o número de amostras deve ser maior que o número de variáveis (Correia, 1998; Seinfeld e Pandis, 1998; Castanho, 1999).

Há também uma necessidade de que tenhamos um grande número de amostras coletadas, pois quanto maior a significância estatística dos coeficientes de correlação,

mais robusta será a nossa análise. Henry *et al.* (1984,1991) sugerem um número mínimo de amostras baseado no número de graus de liberdade da base, equação 5:

$$n > 30 + \left(\frac{p+3}{2}\right) \quad (5)$$

onde,

n é o número de amostras;

p é o número de variáveis.

No nosso caso, para a base de dados de Balbina na fração fina, temos 10 variáveis (FPM, BC, Al, Si, P, S, K, Ca, Fe e Zn) e, portanto o número mínimo de amostras do critério proposto por Henry na equação 5 é de 37 amostras. Neste caso para Balbina temos 335 amostras, um número muito maior que o mínimo necessário.

2.3.1.1.2. Normalização da Base de Dados (Z)

O primeiro passo da análise de AFP é normalizar a matriz dos dados obtendo média zero e desvio padrão um, conforme equação 6. Este procedimento precisa ser realizado, pois a métrica de cada variável é muito diferente. Por exemplo, a variável enxofre tem valores máximos da ordem de algumas centenas de nanogramas, enquanto o zinco tem valores da ordem de algumas nanogramas. Este procedimento de normalização permite a utilização de variáveis de métricas diferentes, e faz com que todas as variáveis tenham o mesmo peso estatístico:

$$Z_{ij} = \frac{x_{ij} - \bar{x}_j}{\sigma_j} \quad (6)$$

onde z_{ij} é cada elemento da matriz normalizada, x_{ij} é a concentração elementar da amostra (i) e variável (j), \bar{x}_j é a concentração média da variável (j) e σ_j é o desvio padrão da concentração da variável (j).

2.3.1.1.3. Matriz de correlação (R) das concentrações elementares

A partir da matriz das concentrações normalizadas versus cada elemento medido, calcula-se a matriz dos coeficientes de correlação, equação 7, entre as variáveis:

$$R_{p \times p} = \langle (Z)(Z)^t \rangle \quad (7)$$

onde $R_{p \times p}$ é a matriz de correlação;

Z é a matriz das concentrações normalizada.

A partir desta matriz de correlação precisamos agora extrair os autovetores e autovalores, que são exatamente os fatores principais procurados.

2.3.1.1.4 Autovalores (λ) da Matriz de Correlação

Determinam-se os autovalores (λ) da matriz de correlação dados pela equação 8:

$$|R - \lambda I| = 0 \quad (8)$$

onde λ representa o autovalor, R é a matriz de correlação e I é uma matriz identidade.

A partir da matriz de correlação ($R_{p \times p}$) encontram-se p autovalores, correspondentes aos (p) fatores principais, realizando-se a diagonalização da matriz de correlação. Cada autovalor representa a variância dos fatores principais (Y). A variância obtida para cada componente indica o número de variáveis que o particular componente explica. Deste raciocínio obtemos que a soma das variâncias de todos os fatores resulta no número de variáveis inicial total, como apresentado na equação 9:

$$\sum_{i=1}^p \sigma_{ii}^2 = \sum_{i=1}^p Var(Y_i) = \lambda_1 + \lambda_2 + \dots + \lambda_p = p \quad (9)$$

2.3.1.1.5 Autovetores (l) da Matriz de Correlação

Os autovetores (l) da matriz de correlação são representados pela relação matricial, equação 10:

$$Rl = \lambda I \quad (10)$$

onde l representa os autovetores;

λ representa os autovalores;

R é a matriz de correlação;

I é uma matriz identidade.

Desta forma podemos encontrar a matriz dos autovetores (*Factor Loadings*), constituída por (p) vetores correspondentes a cada componente principal. Algebricamente os fatores principais (Y) são combinações lineares das variáveis (x_j),

onde os coeficientes l_p^T (*loadings*) são os elementos da matriz dos autovetores, equações 11.

$$\begin{aligned} Y_1 &= l_1^T X = l_{11}X_1 + l_{21}X_2 + \dots + l_{p1}X_p \\ Y_2 &= l_2^T X = l_{12}X_1 + l_{22}X_2 + \dots + l_{p2}X_p \\ &\quad \cdot \\ &\quad \cdot \\ &\quad \cdot \\ Y_p &= l_p^T X = l_{1p}X_1 + l_{2p}X_2 + \dots + l_{pp}X_p \end{aligned} \quad (11)$$

Graficamente, as combinações lineares representam um novo sistema de coordenadas ortogonal, obtido a partir da rotação do sistema original (de coordenadas x_1, x_2, \dots, x_p), onde os novos eixos representam as direções de máxima variabilidade em ordem decrescente (Y_1, Y_2, \dots, Y_k), cuja variância é dada pelo autovalor λ , equação 12:

$$Var(Y) = l^T R l = \lambda I \quad (12)$$

2.3.1.1.6 Determinação do número de Fatores Principais

O procedimento de análise de fatores principais resulta, a partir da matriz original, com (m) amostras em uma matriz com (p) fatores principais. Esta é uma solução exata que explica 100% da variabilidade original da base de dados. Seguindo o objetivo original, o próximo passo é truncar o novo espaço dos fatores em uma dimensão (k; $k < p$) e que explique o máximo possível da variância dos dados. De uma maneira geral, os últimos autovalores são suficientemente pequenos para não representarem uma fração de variabilidade significativa, com pouco ou nenhum significado físico, podendo ser desprezados.

O autovalor representa a variância explicada por determinado autovetor e sua componente principal associada, e notamos que a soma dos autovalores é igual ao número de compostos químicos medidos ($\sum_{i=1}^m \lambda_i = m$). Isso significa que se a i-ésima componente principal está associada a um autovalor $\lambda_i < 1$, ou seja, ela explicaria a variância correspondente de menos que uma variável original (Gerab, 1996).

Existem alguns critérios para a escolha do número ideal de fatores principais. Há certa controvérsia na literatura sobre o procedimento mais adequado para determinar o número de fatores principais que deve ser retido. Em princípio, não deveríamos reter

fatores com autovalor menor do que “1”, pois estes explicam menos variabilidade que uma das variáveis originais, pois a base de dados foi normalizada para média zero e variância 1.

North *et al.* (1982) estimaram o erro associado a cada autovalor (δ_λ) a partir de um problema de autovalores e autovetores com perturbação, onde a perturbação é igual a $(2/n)^{1/2}$ e está associada ao erro de amostragem (onde n é o número total de amostras), de acordo com a equação 13. Variações pequenas comparativamente com o erro poderiam ser desprezadas, uma vez que não se teria precisão estatística que distinguísse estes fatores. O corte seria feito a partir daí. Existem, entretanto, algumas divergências no cálculo do erro associado ao autovalor (Yamasoe, 1994), fazendo com que esse método não seja utilizado.

$$\sigma_\lambda = \lambda \left(\frac{2}{n}\right)^{1/2} \quad (13)$$

onde σ_λ é o erro associado ao autovalor, λ é o autovalor e n é o número total de amostras.

Os autovalores menores, mas próximos de 1, devem ser analisados com certo cuidado, pois eles ainda podem ter significado físico. O método utilizado neste trabalho despreza fatores que possuam autovalor menor (mas próximo) do que um, $\lambda < 1$. Como definido anteriormente, o autovalor mostra quantas unidades de variáveis o componente principal explica. Desta forma, não teria muito sentido qualitativo um autovalor muito menor que um, ou seja, que explique menos variabilidade que uma das variáveis originais (Hopke, 1985).

2.3.1.1.7. Rotação Varimax da Matriz de Autovetores

Geralmente, os fatores principais retidos não são de interpretação direta. Para melhor interpretação destes, realiza-se um procedimento usual que é uma rotação ortogonal dos autovetores, de modo a tornar mais clara a separação entre os fatores, mantendo-se a ortogonalidade entre eles e maximizando a variância dos quadrados dos *loadings* para cada componente. Ou seja, os fatores são rotacionados de tal forma a maximizar os *loadings* dos autovetores para valores mais próximos de um. Esta rotação é chamada rotação VARIMAX e é um método bastante utilizado e tem apresentado bons resultados em vários trabalhos na área de química atmosférica (Artaxo, 1990,

1995, 1998; Andrade, 1994; Yamasoe, 1994; Puri, 1996; Swietlicki e Krejci, 1996; Correia, 1998; Maenhaut *et al.*, 2002).

$$V = \frac{1}{p} \sum_{j=1}^m \left[\sum_{i=1}^p l_{ij}^4 - \frac{\left(\sum_{i=1}^p l_{ij}^2 \right)^2}{p} \right] \quad (14)$$

onde V é a matriz de rotação Varimax; l representa os autovetores e p é o número de variáveis.

Após a rotação VARIMAX obtém-se finalmente a matriz dos autovetores (*factor loadings*), que será interpretada fisicamente. O que obtemos como resultado final é uma redução da dimensão do problema original, que pode explicar de 80 a 90% da variabilidade original dos dados, com uma solução ortogonal.

2.3.1.1.8. Matriz Rotacionada dos Autovetores (Factor Loadings).

Neste trabalho será apresentado os resultados na forma de matriz rotacionada dos autovetores, com as demais informações como mostrado no exemplo da **tabela 2.1**.

Tabela 2.1 – Representação utilizada para Matriz de Factor Loadings, comunalidades de cada variável e autovalor obtidos para cada fator na AFP.

Matriz de Factor Loadings					
	CPC ₁	CPC ₂	...	CPC _k	Comunalidade
Variável ₁	l_{11}	l_{12}	...	l_{1k}	h_1
Variável ₂	l_{21}	l_{22}	...	l_{2k}	h_2
...
Variável _p	l_{p1}	l_{p2}	...	l_{pk}	h_p
Autovalor	λ_1	λ_2	...	λ_k	
Variância (%)	λ_1/p	λ_2/p	...	λ_k/p	Variância Total (%)

Para cada componente principal (CP_j) retida são apresentados os *loadings* (l_{ij}) correspondentes a cada variável (Variável i). Cada *loading* (l_{ij}) explica a importância de cada variável no CP. Os *loadings* variam de -1 a +1 e quanto mais próximo de um, maior a associação da variável com o componente principal. Existem, na literatura, diferentes critérios para se definir o limite mínimo de significância dos *loadings*, como

por exemplo, em Child (1970) que adota o limite de 0,3, ou seja, os *loadings* abaixo deste não seriam estatisticamente significativos. Outro critério considera como significativo os valores acima de três vezes o desvio padrão associado aos *loadings*.

Heidam (1982) estimou o desvio padrão dos *loadings* como sendo, equação 15:

$$\sigma_i \cong \sqrt{\left[\frac{(1-h^2)}{(p-k)} \right]} \quad (15)$$

onde h é a comunalidade, p é o número de amostras e k o número de fatores retidas.

Realizando-se este cálculo, na base de dados em questão, chega-se a valores no máximo de 0,4. Portanto, neste trabalho, se tomará como limite de significância estatística os valores de *loadings* aproximadamente maiores que 0,4. Os valores da comunalidade (h), equação 16, correspondem à porcentagem explicada da variabilidade da correspondente variável.

Algebricamente a comunalidade h pode ser definida como a soma dos quadrados dos *loadings* da variável:

$$h_i = \sum_{j=1}^k l_{ij}^2 \quad (16)$$

O cálculo da comunalidade é importante para se controlar a validade da AFP. Comunalidade muito baixa para determinada variável significa que o modelo não explica satisfatoriamente esta variável, devendo ser reavaliado ou incluído mais um componente. Os autovalores obtidos para cada componente estão representados na parte inferior da **tabela 2.1**. Foi calculado o percentual de cada um em relação ao número total de variáveis, o que nos dá uma idéia da fração que cada componente explica da variabilidade da base de dados. A soma é o quanto o modelo explica a variabilidade da base de dados com os fatores principais retidos. A matriz original de concentrações (X) pode ser estimada a partir do produto da matriz dos *factor scores* (F) pela matriz dos *factor loadings* (L), obtidas pela AFP. Quanto melhor o modelo, mais próximo se chega da matriz de concentrações originais, equação 17 .

$$X \cong F \cdot L \quad (17)$$

X : matriz de concentrações; F : matriz dos *factor scores*; L : matriz dos *factor loadings*.

Cada componente principal sintetiza um grupo de elementos que caracterizam uma mesma fonte, permitindo uma análise qualitativa da composição das fontes dos

aerossóis. As fontes são identificadas a partir de elementos traçadores, ou seja, elementos característicos da fonte. A aplicação da AFP na base de dados original fornece como produto final, a identificação qualitativa das fontes de material particulado, não permitindo uma avaliação em números absolutos.

Finalmente pode-se realizar a Análise de Fatores Principais Absoluta (AFPA) que é uma metodologia que permite determinar o perfil e a contribuição absoluta associada a uma determinada componente principal (Gerab, 1996).

2.3.1.2. Análise de Clusters (AC)

A Análise de Clusters (AC) é uma ferramenta de análise de dados exploratória, usada para extrairmos estruturas em uma base de dados sem fornecer uma explicação ou interpretação física. Trata-se de uma técnica de análise multivariada cujo objetivo principal é identificar grupos de objetos com propriedades semelhantes, dentro de um grande conjunto de dados (Johnson, 1982; Pauliquevis, 2005). A AC trabalha a matriz das concentrações de modo completamente independente e com princípios diferentes da análise de fatores principais. Ao invés de analisar a variabilidade temporal das concentrações, a AC analisa o posicionamento espacial das amostras coletadas dentro do espaço da base das concentrações elementares.

Partindo-se de um espaço de N dimensões (por exemplo, variáveis ou amostras), um critério é criado e implementado em um algoritmo, o que determina distâncias entre todos os pontos (chamados objetos) deste espaço. A partir desta elaboração, agrupam-se os objetos com distâncias menores e, sobre estes grupos, são calculadas novamente distâncias entre eles e formado um segundo nível de agrupamento, e assim sucessivamente, até que se tenha um último nível, agrupando todos os elementos. Esta estrutura é representada na forma de dendograma o que promove uma fácil interpretação dos resultados. O método de agrupamento utilizado foi o método Ward, que é considerada uma das melhores estratégias para agrupamento hierárquico (Gerab, 1996).

A **Figura 2.7** ilustra um exemplo de dendograma, que é a representação gráfica resultante da AC, onde a coordenada horizontal representa a distância entre os objetos, e na coordenada vertical estão os objetos em si. Nesta figura, no eixo horizontal observamos uma medida da similaridade entre as variáveis colocadas no eixo vertical. Por exemplo, as variáveis V1 e V2 são similares entre si, e próximas da V3. Enquanto a variável V12 não apresenta similaridade com V1, V2, V3 até V9. Dependendo do grau de similaridade assumida, podemos ter 2, 3 ou 4 grupos discriminados nesta análise. Por

exemplo, se assumimos uma distância máxima de 15, temos 2 clusters nesta análise, enquanto se esta distância for definida como 9, temos 4 clusters. Esta análise é necessariamente subjetiva.

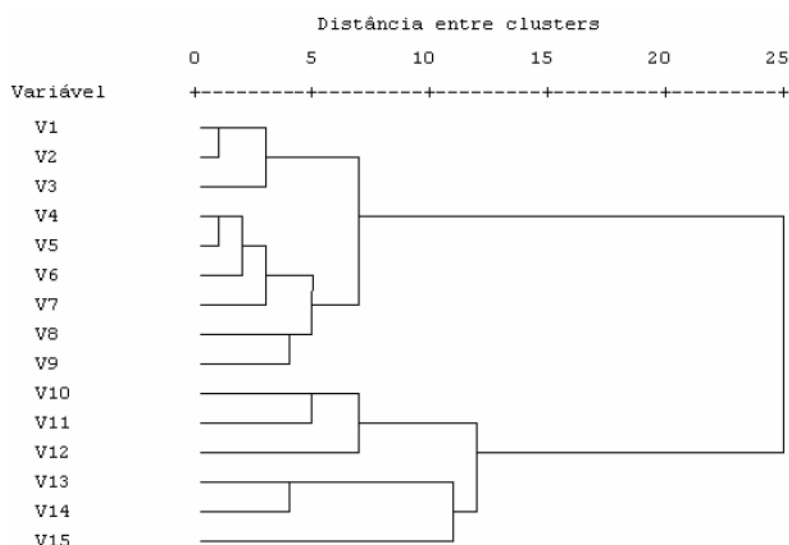


Figura 2.7 – Exemplo ilustrativo de um dendrograma, representação gráfica do resultado final de análise de clusters a uma base de dados hipotética.

Antes de executar esta análise, prepara-se a base de dados fazendo o mesmo procedimento descrito para normalização da base de dados, com média zero e variância um, de acordo com a equação 6. Deste modo, obtém-se a matriz que será utilizada na análise de cluster. A medida entre dois pontos pode ser feita em distância Euclidiana quadrática dada pela equação 18:

$$d_{ij}^2 = \sum_{k=1}^n (z_{ik} - z_{jk})^2 \quad (18)$$

Este tipo de medida é geralmente utilizado quando as variáveis são independentes entre si. Utilizando-se esta técnica por variável, cada cluster formado agrupa variáveis que possuem distância geométrica próxima, no espaço das variáveis. Cada cluster identifica a composição elementar caracterizando qualitativamente uma fonte e/ou processos que regulam o material particulado.

Nesse trabalho a análise de clusters foi utilizada como uma análise auxiliar à AFP. Ambas as análises são completamente independentes, partindo de princípios matemáticos distintos. Assim, a análise por agrupamento em “clusters” torna-se um excelente teste de consistência dos resultados da AFP. Os agrupamentos em “Clusters” foram feitos utilizando-se o programa com pacote estatístico SPSS 16.0.1.

2.4. Modelo de trajetória de massas de ar: “Hysplit”

O modelo HYSPLIT (**H**ybrid **S**ingle-**P**article **L**agrangian **I**ntegrated **T**rajectory) utilizado neste trabalho é a mais nova versão de um sistema completo para computação de trajetórias simples de parcelas de ar para dispersões complexas e simulações de deposição. Como resultado de um esforço conjunto entre a NOAA (**N**ational **O**ceanic and **A**tmospheric **A**dministration) e o Departamento de Meteorologia da Austrália, o modelo tem sido continuamente atualizado (Draxler e Rolph, 2003). A **figura 2.8** é um exemplo de como é gerado o resultado gráfico do modelo de trajetórias de massas de ar.

A dispersão de um poluente é calculada com um modelo de dispersão acoplado a um modelo de transporte atmosférico. No modelo de trajetórias de parcelas de ar, as massas de ar expandem até que exceda o tamanho da célula de rede meteorológica (horizontalmente ou verticalmente) e, em seguida, dividida em vários novos jatos, cada um com uma forma de massa do poluente. No modelo de partículas, um número fixo de partículas iniciais são transportadas horizontalmente sobre o domínio do modelo pela média do campo de vento e um componente turbulento. A configuração padrão do modelo assume uma distribuição de vento na horizontal e dispersão das partículas na direção vertical. Desta forma, o maior rigor da parametrização da dispersão vertical do modelo de partículas é combinado com a vantagem de ter continuamente a expansão do número de partículas representando a distribuição de poluentes (Draxler e Rolph, 2003).



Figura 2.8 – Exemplo gráfico da trajetória de massas de ar resultante do modelo HYSPLIT, em formato de arquivo Google Earth. As linhas têm origem da direita para esquerda, chegando até a Rbio Cuieiras – ZF2, Manaus/AM. A linha verde representa a retrotrajetória da massa de ar, por 240 horas e numa altitude de 3000m, até chegar ao local determinado. A linha vermelha está numa altitude de 500m. (NOAA, 2005).

O modelo de trajetórias foi utilizado como uma ferramenta para produzir trajetórias de massas de ar que chegam aos sítios de medidas em estudo, podendo ser executado de modo fácil e interativo no site da NOAA na Web através do sistema READY (*Real-time Environmental Applications and Display sYstem*) no site <http://www.ready.noaa.gov/ready/open/hysplit4.html>. Pode ser utilizado também o código executável em Windows ou Mac, com os dados meteorológicos baixados para um computador. O sistema READY é baseado na internet e foi desenvolvido para acesso e visualização de dados meteorológicos e execução de trajetória e produtos do modelo de dispersão no servidor de rede ARL. Este sistema reúne modelos de dispersão, programas de exibição gráfica e programas de previsão textual, gerados ao longo de muitos anos na ARL em uma forma que seja de fácil utilização por qualquer usuário. A versão web tem sido configurada com algumas limitações para evitar saturação computacional do servidor web, entretanto, a versão registrada está completa sem restrições computacionais, exceto a de que o usuário deve obter os seus próprios arquivos de dados meteorológicos.

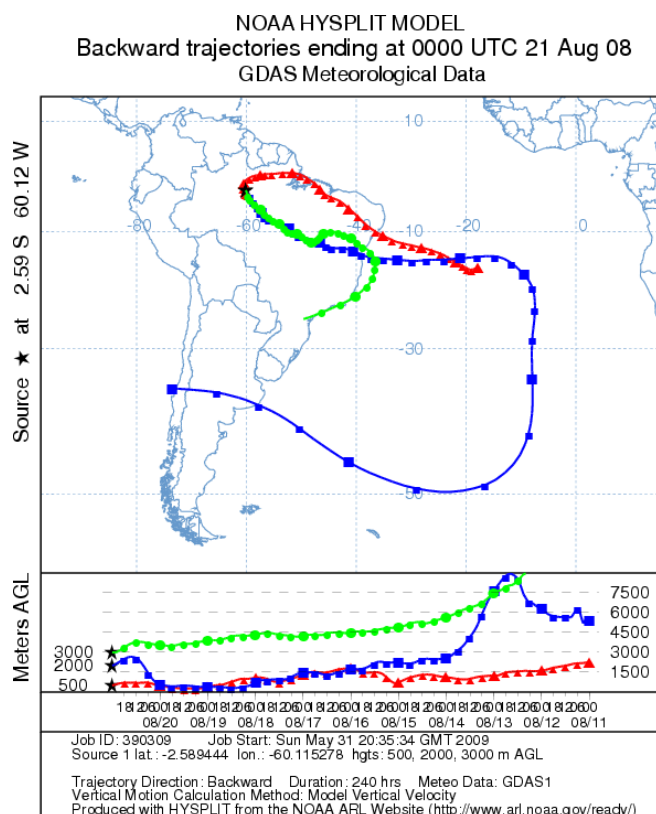


Figura 2.9 – Exemplo gráfico da retrotrajetória de massas de ar resultante do modelo HYSPLIT. As linhas têm origem da direita para esquerda, chegando até a Rebio Cuieiras – ZF2, Manaus/AM. A linha verde representa a retrotrajetória da massa de ar, por 240 horas e numa altitude de 3000m, até chegar ao local determinado. A linha vermelha, numa altitude final de 500m. (NOAA, 2005).

O conjunto de dados meteorológicos utilizados no modelo foi o GDAS (Global Data Assimilation System 2005). Este sistema contém as reanálises meteorológicas do NCEP (National Center for Environmental Prediction). O sistema HYSPLIT pode gerar tantas trajetórias quanto necessário, sem restrições (Rolph, 2003).

2.4.1. Características do modelo de trajetórias

As trajetórias podem ser simples ou múltiplas calculadas simultaneamente (espaço ou tempo), com grade opcional de localizações de partida inicial, cálculos de previsão ou em sentido retrógrado no tempo, movimento vertical padrão usando campo ômega, possuindo outras opções de movimentos, como por exemplo, isentrópico ou isobárico. Utiliza também conjunto de trajetórias a partir de variações meteorológicas, produção de variáveis meteorológicas ao longo de uma trajetória e opção de agrupamento de trajetória integrada.

Para as concentrações atmosféricas utilizam-se dispersão de partículas 3D, com emissões instantâneas ou contínuas com fontes pontuais ou de área, grades de saída de dados das concentrações com resoluções múltiplas, grade de concentração fixa ou amostragem dinâmica. A deposição seca e úmida, decaimento radioativo e ressuspensão estão inseridos no modelo. Há emissão de espécies de poluentes simultâneas múltiplas e cálculo da matriz fonte-receptor automatizada. O conjunto de dispersão é baseado nas variações em meteorologia, turbulência ou na física. Há dados de saída da probabilidade da concentração para múltiplas simulações e algoritmos da emissão de tempestade de poeira integrados. Além disso, define taxas constantes para converter uma espécie em outra e a massa pode ser transferida para o módulo Euclidiano para simulações em escala global (Draxler e Rolph, 2003).

Sobre a meteorologia aplicada, o modelo pode ser executado com várias grades de entrada de dados, com links para o servidor de dados meteorológicos LRA e NWS, acesso às previsões e arquivos, incluindo reanálise NCAR/NCEP. As bases de dados meteorológicos são representadas nos arquivos GDAS já pré-tabulados pelo sistema do HYSPLIT. O software adicional converte MM5, RAMS, COAMPS, e outros dados e programas utilitários são utilizados para visualizar e manipular dados meteorológicos.

O modelo reinicia a partir dos arquivos de posição de partículas para inicialização de plumas. Os modelos gráficos são exibidos como arquivos PostScript e possui conversores para vários formatos, por exemplo: GIF, ArcView, Vis5D e outros (Draxler e Rolph, 2003).

2.5. Sítios de medidas de aerossóis

Os sítios de medidas utilizados neste trabalho foram Manaus e Balbina. Balbina localiza-se a cerca de 200 km ao norte de Manaus, e é relativamente livre de influências antrópicas, representando condições naturais da Amazônia, assim como o sítio de Manaus. As trajetórias de massas de ar indicam transporte majoritário do Atlântico tropical, e eventos episódicos de pluma da cidade de Manaus ocorrem em ambos os sítios, mas com impacto mínimo nas concentrações elementares.

2.5.1. Descrição do sítio de amostragem de Manaus

O estudo foi realizado à 80 km ao norte da cidade de Manaus, no sítio do Experimento de Grande Escala da Biosfera-Atmosfera na Amazônia – LBA, situado na Reserva Biológica de Cuieiras (2°35'22"S, 60°06'55"W), pertencente ao Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia – INPA. A reserva cobre uma área de 22.735ha de floresta tropical úmida (Araújo *et al.*, 2002), com altura de dossel entre 35 e 40m nas áreas de platô. A **figura 2.10** mostra o local onde foi realizado o experimento. O acesso se dá pelo km 50 da BR-174 (Rodovia Manaus – Boa Vista) através da vicinal ZF2, chegando ao km 34. A região é coberta por uma floresta tropical úmida densa de terra-firme, típica da parte central da região amazônica (Higuchi *et al.*, 1997), mas apresenta também áreas de floresta com ambientes diferenciados, podendo ser definidos até 8 tipo de vegetações, de acordo com a estratificação topográfica (Magalhães *et al.*, 1998).

O clima da área de estudo é caracterizado como quente e úmido, denominado de tropical chuvoso, apresentando índices de temperatura, umidade e precipitação elevadas. A temperatura média anual varia em torno de 26,7 °C, oscilando entre valores médios mínimos de 23,3°C a valores médios máximos de 31,4°C (Miranda, 2002), com umidade relativa média anual de 84%. As épocas do ano são diferenciadas de acordo com a distribuição mensal de chuvas: a estação seca, que ocorre entre junho e outubro, sendo agosto o mês com o menor índice pluviométrico; e a estação chuvosa, que ocorre entre novembro e maio, sendo que o mês de março é o que apresenta o maior índice pluviométrico (Falesi, 1971).

Em Manaus, na base do sítio experimental do LBA há um *container* com vários equipamentos instalados com o objetivo de medir alguns parâmetros físicos e químicos dos aerossóis atmosféricos, dentre os quais foi utilizado para esse trabalho o Amostrador de particulado Fino e Grosso (AFG) para coletar as partículas de aerossóis atmosférico tanto na moda fina quanto na moda grossa. A coleta dos filtros do

amostrador de particulado fino e grosso (AFG) foi realizada uma vez por semana por Livia Oliveira (a qual é responsável pela coleta de todas as informações geradas nos equipamentos do *container*), garantindo assim uma quantidade suficiente de material particulado por filtro, pois seu tempo de integração pode variar de 12 horas (em condições mais poluídas) até 5 a 7 dias (em condições de baixas concentrações de material particulado). Uma bomba a vácuo faz com que o ar passe pelos filtros, com registro contínuo das medidas de volume de ar que atravessa o filtro. O material particulado coletado nos filtros foi enviado ao LAMFI (Laboratório de Análise de Materiais por Feixes Iônicos) do Instituto de Física da USP para posterior aplicação da análise PIXE.

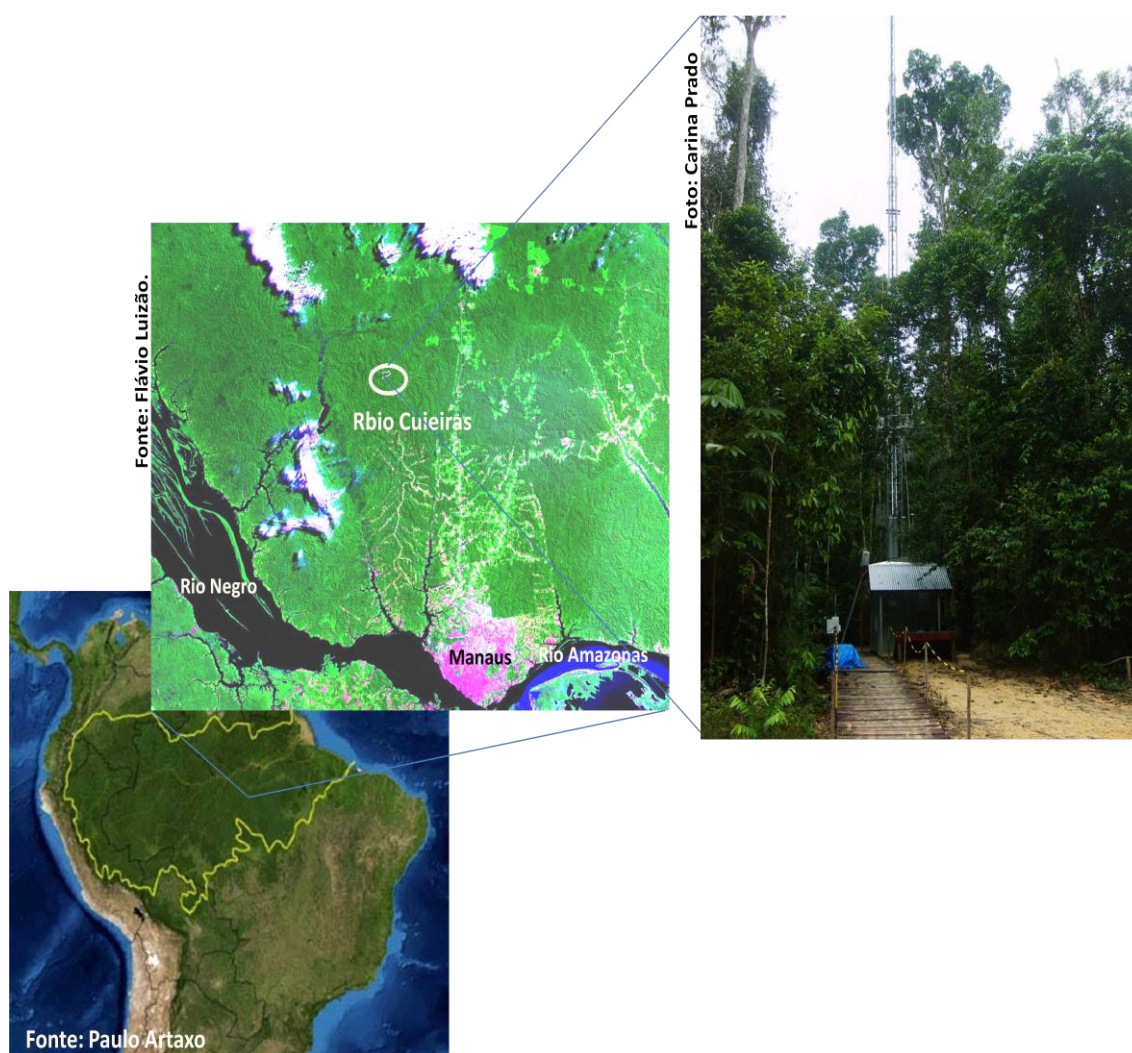


Figura 2.10 – Mapa apresentando a área de cobertura da floresta Amazônica, distribuída no Brasil, Colômbia, Equador, Peru e Bolívia (esquerda). (Acima) Imagem representando a área (Rebio Cuieiras) onde o experimento foi realizado. (Direita) Foto do local onde está instalado o container e onde foram coletadas as amostras.

2.5.2. Descrição do sítio de amostragem de Balbina

Balbina é uma pequena vila localizada cerca de 200 km ao norte de Manaus, sendo um subdistrito do município de Presidente Figueiredo. Balbina foi construída para moradia do corpo funcional da usina hidroelétrica (UHE) de Balbina. A região é razoavelmente preservada e tem um baixo impacto populacional. Outro aspecto importante é que Balbina localiza-se em uma região em que o vento preferencial é de leste, ou seja, antes de chegar a Balbina atravessa centenas de quilômetros de floresta preservada, sem a influência de atividades antrópicas. Entretanto, devido à proximidade com o lago da represa, é esperado que haja alguma influência decorrente da decomposição de matéria orgânica da região inundada, caso a direção do vento seja de Norte ou Noroeste. A **figura 2.11** mostra uma composição de imagens do satélite LANDSAT, onde é possível ver as cidades de Manaus e Presidente Figueiredo, e o lago da usina. O ponto em vermelho marca, aproximadamente, a região do sítio de medidas.

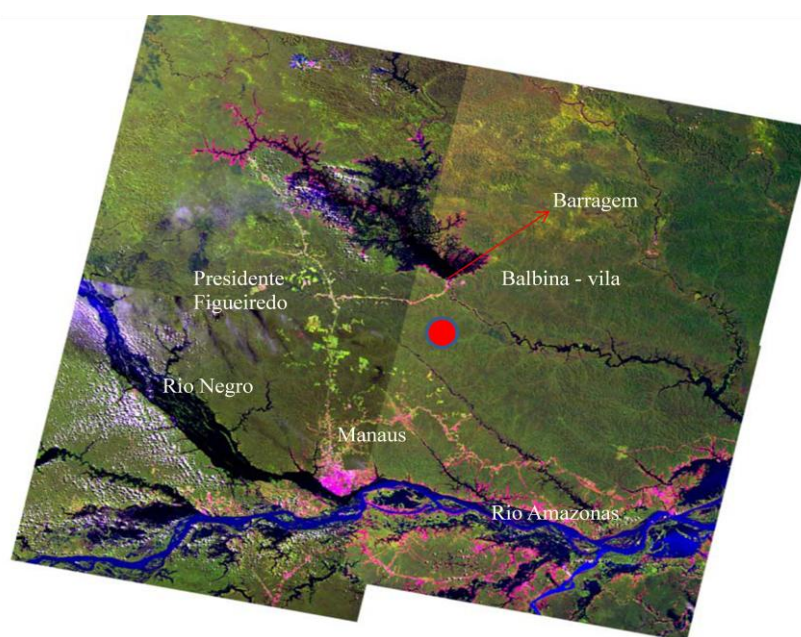


Figura 2.11 – Composição de imagens do satélite LANDSAT da região de Balbina. O círculo destacado em vermelho é o local do sítio de medidas. Fonte: Pauliquevis, 2005.

A amostragem de partículas de aerossóis e de precipitação foi feita continuamente em Balbina pelo LFA (Laboratório de Física Atmosférica, antigo GEPA-IFUSP) desde 1998. Entre o final de junho e o mês de julho de 2001 foi realizada a campanha intensiva do experimento LBA-CLAIRE 2001, coordenado pelo professor Meinrat Andreae, do Instituto Max Planck da Alemanha, com a colaboração da Eletronorte e da Manaus - Energia, que cederam suas instalações para a realização da campanha. O objetivo principal do experimento foi a caracterização física e química de

gases e partículas de aerossóis na transição entre a estação úmida e a estação seca na Amazônia.

3. Resultados Experimentais e Discussão

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos da análise da campanha de amostragem realizada em Manaus (AMAZE), de forma contínua, no período de fevereiro a outubro de 2008. A discussão do significado dos resultados obtidos foi realizada ao mesmo tempo de sua apresentação, pois são extensas e complexas as análises realizadas. A base de dados de Balbina no período de outubro de 1998 a março de 2002 foi utilizada para comparar a composição elementar dos aerossóis com os resultados encontrados em Manaus, na tentativa de obter uma identidade regional do aerossol biogênico natural primário. A seguir, será descrito o procedimento realizado para validação da base dos dados e os resultados das análises realizadas.

3.1. Validação da base de dados

Uma extensa base de dados foi adquirida ao longo do período de amostragem nas campanhas e antes da aplicação de qualquer análise, esses dados devem ser submetidos a um pré-tratamento (validação dos dados) garantindo a qualidade das informações obtidas, de acordo com os passos descritos a seguir.

A validação dos dados começa com a identificação de ocorrências observadas durante o processo de medida que possam comprometer o valor das mesmas e se algum problema ocorreu com os equipamentos. Depois, verifica-se a existência de valores abaixo do limite de detecção do equipamento. A identificação de “outliers” é feita através da regressão linear múltipla e por estimativa quando necessário e possível, de valores faltantes na base de dados. A partir da validação dos dados, os valores indevidos são eliminados devido a fatores que não correspondem à real variabilidade das propriedades medidas, caso contrário, tais valores poderiam acarretar falsas interpretações na base de dados e conseqüentes resultados não reais.

3.1.1. Procedimento de exclusão de “outliers” e estimativas dos valores faltantes.

Para que a análise de fatores principais seja aplicada em uma base de dados é necessário proceder a uma avaliação da qualidade estatística desta base de dados como um todo. Antes da aplicação da AFP deve-se inicialmente extrair os chamados “outliers”, que são resultados que não se assemelham ao comportamento geral da base

de dados. Os “outliers” são resultantes de fenômenos esporádicos, não associados às fontes de aerossol características da região em estudo, podendo ter diferentes origens, como por exemplo, gerados durante a própria amostragem ou durante o processo de manipulação da amostra, ou ainda, originados por erros analíticos.

Exemplo de uma possível causa na geração de “outliers” durante a amostragem é a presença de contaminação por uma fonte espúria durante um único filtro amostrado. Essa nova fonte pode modificar significativamente o valor de algumas variáveis dessa amostra específica, diferenciando-a completamente de todas as demais pela presença de “outliers” em algumas variáveis. Os “outliers” podem também ser gerados durante a manipulação da amostra devido à sua contaminação por manipulação inadequada. Podem ainda ser gerados por problemas analíticos esporádicos que venham a alterar a quantificação de alguma variável (Gerab, 1996).

A presença de “outliers” na base de dados pode mascarar o resultado da análise de fatores da mesma forma que um único ponto, extremamente deslocado de uma curva de regressão linear múltipla, pode comprometer toda a qualidade de um ajuste. Quando detectada a presença de um “outlier”, este será excluído e eventualmente estimado como um valor faltante. Geralmente, o número de “outliers” em uma base de dados é pequeno, nunca ultrapassando 1% das medidas. Portanto, valores estimados estatisticamente são inseridos e não acarreta uma perda significativa de informação sobre a base de dados em estudo. Excluí-los não significa ignorar resultados ou pre-selecionar os dados, mas separar a parte da base de dados que atende às exigências e às limitações do procedimento de análise multivariada. Há valores faltantes na base de dados que, são inerentes ao processo de medida e gerados quando a concentração de partículas é inferior ao limite de detecção do sistema analítico utilizado. O valor faltante é estimado de modo que não interfira significativamente na análise de fatores e o método usado neste trabalho pode ser aplicado para variáveis com até 15% de valores faltantes (Heidam, 1982; Gerab, 1996).

Como a AFP exige uma base de dados completa, ou seja, sem valores faltantes, é necessário a estimativa estatística dos valores faltantes da base. Inicialmente é realizada uma AFP preliminar considerando-se somente as variáveis completas, retendo-se os correspondentes “factor scores”. A seguir, para se estimar os valores faltantes faz-se uma regressão linear múltipla entre a variável estudada contra variáveis que estejam completas. Os valores estimados são inseridos na base de dados e a regressão é repetida com os “factor scores”, fazendo-se uma nova estimativa dos valores faltantes. Repete-se

a regressão linear múltipla, com os valores estimados até que se obtenha a convergência entre duas estimativas consecutivas. Dessa forma, a base de dados poderá estar completa para a variável que continha valores faltantes, em seguida é incluída em uma nova AFP e então, extraídos novos “factor scores”. Com os novos “factor scores” repete-se o procedimento para a próxima variável com valores faltantes e assim sucessivamente (Gerab, 1996). Para a aplicação do método acima, é necessário que a variável que esteja sendo avaliada tenha uma correlação estatisticamente significativa com o conjunto de “factor scores” utilizado na regressão. Caso contrário, as variáveis serão completamente independentes, impossibilitando a avaliação de uma variável em relação a outras variáveis. Os procedimentos de exclusão dos “outliers” e de estimação dos valores faltantes, descritos acima, são usualmente chamados de processo de validação dos dados. As variáveis com mais de 15% de valores faltantes não foram incluídas na análise de fatores principais.

3.1.2. Resultados de medidas de propriedades químicas das partículas de aerossóis em Manaus

A partir de medidas contínuas foi possível obter informações sobre ciclos intra-sazonais e aplicar modelos receptores para a identificação de fontes de material particulado que contribuem na composição do aerossol atmosférico na Amazônia Central. Os resultados obtidos no sítio de amostragem de Manaus demonstram que é uma área ainda sob condições bastante preservadas sob ponto de vista atmosférico. É observada na **figura 3.1** a série temporal da concentração de material particulado medida em Manaus com amostradores AFG, no período de fevereiro a outubro de 2008. Contrário a muitas outras regiões continentais do planeta, na Amazônia, as partículas constituintes da moda grossa predominam na massa do material particulado (valor médio de $6,19 \pm 2,04 \mu\text{g}/\text{m}^3$ na estação chuvosa e $5,95 \pm 2,50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ na estação seca). O particulado fino aparece em concentrações baixas, com médias de $1,65 \pm 0,92 \mu\text{g}/\text{m}^3$ na estação chuvosa e $4,87 \pm 2,40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ na estação seca. Observamos que mesmo ao norte de Manaus, foi medido um aumento na concentração das partículas na moda fina indicando uma possível influência de queimadas de pequeno porte na região até mesmo através do transporte a longa distância de partículas emitidas em queimadas de outras regiões. A **figura 3.2** apresenta a série temporal de concentração de BC em Manaus, onde é observado que a concentração de “black carbon” apresenta um ciclo anual, com os valores médios na moda fina variando de $94 \pm 63 \text{ ng}/\text{m}^3$ durante a estação chuvosa

para $325 \pm 205 \text{ ng/m}^3$ durante a estação seca, com valores mais altos na moda fina a partir do mês de junho, caracterizado por um aumento nas concentrações na estação seca. Entretanto, a concentração de “black carbon” na moda grossa (valor médio de $60 \pm 17 \text{ ng/m}^3$) permanece quase constante ao longo do ano, indicando fontes de caráter mais local e de emissão constante. É importante salientar que as concentrações de BC em áreas fortemente influenciadas por queimadas podem atingir valores de 10.000 a 30.000 ng/m^3 (Artaxo *et al*, 2002), ao invés de baixos valores da ordem de 325 ng/m^3 observados em Manaus na estação seca.

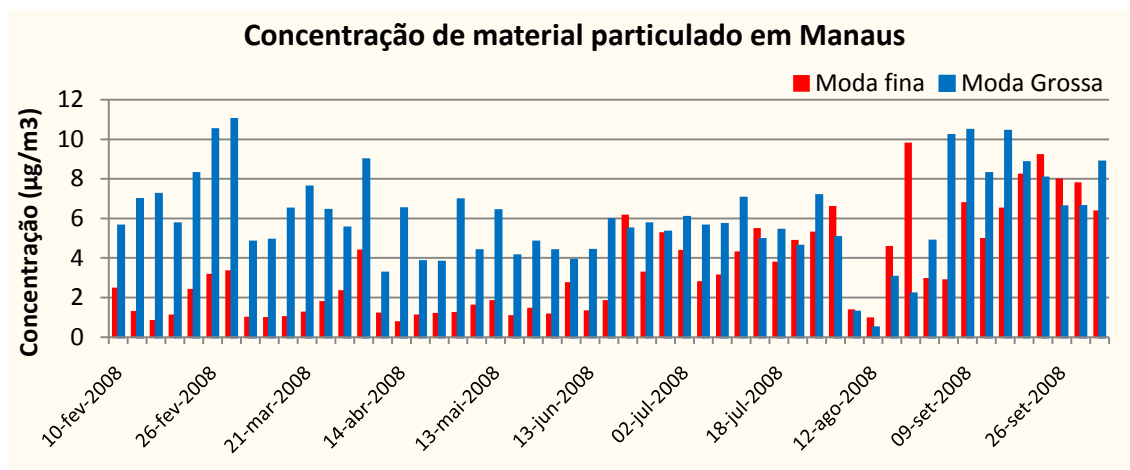


Figura 3.1– Série temporal da concentração de material particulado nas modas fina e grossa medidas em Manaus com amostradores AFG, expresso em $\mu\text{g/m}^3$, no período de fevereiro a outubro de 2008.

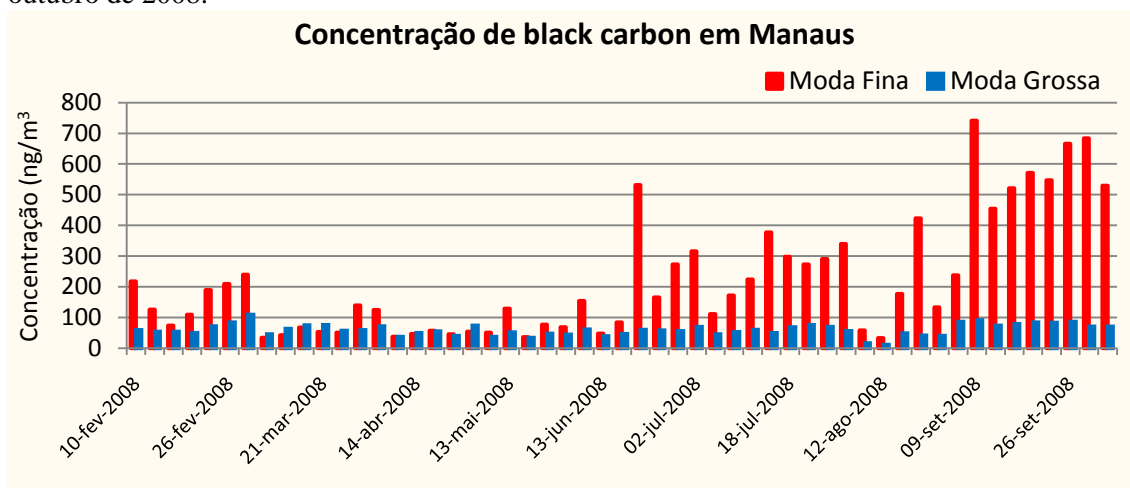


Figura 3.2 – Série temporal da concentração de black carbon medida nas modas finas e grossa em Manaus com análise de refletância nos filtros utilizados nos amostradores AFG. Valores expressos em ng/m^3 , no período de fevereiro a outubro de 2008.

A **tabela 3.1** mostra a composição elementar média para cada elemento analisado pelo método PIXE, além das concentrações de BC e da concentração de material particulado. A variabilidade apresentada na tabela representa o desvio padrão da população das medidas, e não o erro nestas medidas. A análise da tabela mostra que,

enquanto na estação chuvosa a maior parte do material particulado concentrou-se na moda grossa, na estação seca essa distribuição foi equilibrada tanto para a moda fina como na moda grossa. A concentração de BC esteve sempre predominantemente associada à moda fina e apresentando concentrações mais elevadas na estação seca. Os elementos S, K, Zn que são traçadores de emissão biogênica natural e também de emissões de queimadas, apresentaram valores maiores para a moda grossa durante a estação chuvosa, com exceção do S com aumento dos valores da moda grossa apenas na estação seca e valores maiores na moda fina por todo o ano seguindo o aumento para essa mesma estação. Entretanto na moda fina e durante a estação seca apresentaram valores elevados, significando a influência nesse período de transporte de material particulado de outras regiões. A concentração do Ca apresentou valores maiores para a moda grossa nas duas estações e elevação nas modas fina e grossa na estação chuvosa. Os elementos Al, Fe, Ti, Si e Mn são associados à poeira do solo e apresentaram concentrações elementares maiores na estação chuvosa, mas alguns fortes picos são observados durante a estação chuvosa. Uma possível explicação para esse aumento é a deposição de material particulado proveniente do transporte de poeira do Saara, que ocorre entre os meses de abril a maio na Amazônia (Andreae, 1983; Swap, 1992; Koren *et al.*, 2005; Pauliquevis, 2005), com melhor visualização nas séries temporais desses elementos na **figura 3.3**.

Tabela 3.1 – Valores de concentração elementar média do material particulado em Manaus, expressos em (ng/m³), onde a variabilidade indica o desvio padrão das medidas, MP representa a massa do material particulado. Os espaços em branco significam que não houve medidas para o “Pb” na moda grossa na estação seca e para o “Mg” na moda fina durante a estação seca.

	Estação Chuvosa		Estação Seca	
	Moda Fina	Moda Grossa	Moda Fina	Moda Grossa
MP	1650 ± 920	6190 ± 2040	4870 ± 2390	5950 ± 2500
BC	94 ± 63	58 ± 17	325 ± 205	60 ± 19
Mg	10 ± 18	11 ± 18		2,84 ± 7,72
Al	80 ± 106	78 ± 99	28 ± 22	44 ± 30
Si	158 ± 220	156 ± 219	34 ± 25	58 ± 41
P	3,27 ± 2,23	27 ± 7	2,49 ± 1,76	22 ± 13
S	91 ± 51	44 ± 15	228 ± 145	50 ± 33
Cl	0,60 ± 0,43	53 ± 66	2,07 ± 1,28	25 ± 33
K	25 ± 21	73 ± 21	92 ± 80	71 ± 36
Ca	10 ± 11	21 ± 18	4,96 ± 2,96	16 ± 8
Ti	5,03 ± 6,80	5,50 ± 7,07	2,11 ± 1,32	4,41 ± 2,72
V	0,32 ± 0,61	0,02 ± 0,06	0,30 ± 0,36	0,29 ± 0,36
Cr	0,12 ± 0,20	0,19 ± 0,25	0,23 ± 0,27	0,28 ± 0,24
Mn	0,65 ± 0,67	0,77 ± 0,85	0,32 ± 0,22	0,54 ± 0,29
Fe	33 ± 44	36 ± 47	19 ± 14	35 ± 22
Ni	0,27 ± 0,33	0,05 ± 0,06	0,24 ± 0,30	0,03 ± 0,04
Cu	0,07 ± 0,10	0,20 ± 0,11	0,80 ± 2,32	0,24 ± 0,15
Zn	0,35 ± 0,21	0,76 ± 0,27	1,26 ± 0,63	0,89 ± 0,37
Br	0,15 ± 0,09	0,16 ± 0,14	0,85 ± 0,57	0,19 ± 0,17
Pb	0,03 ± 0,07		0,24 ± 0,25	0,04 ± 0,06

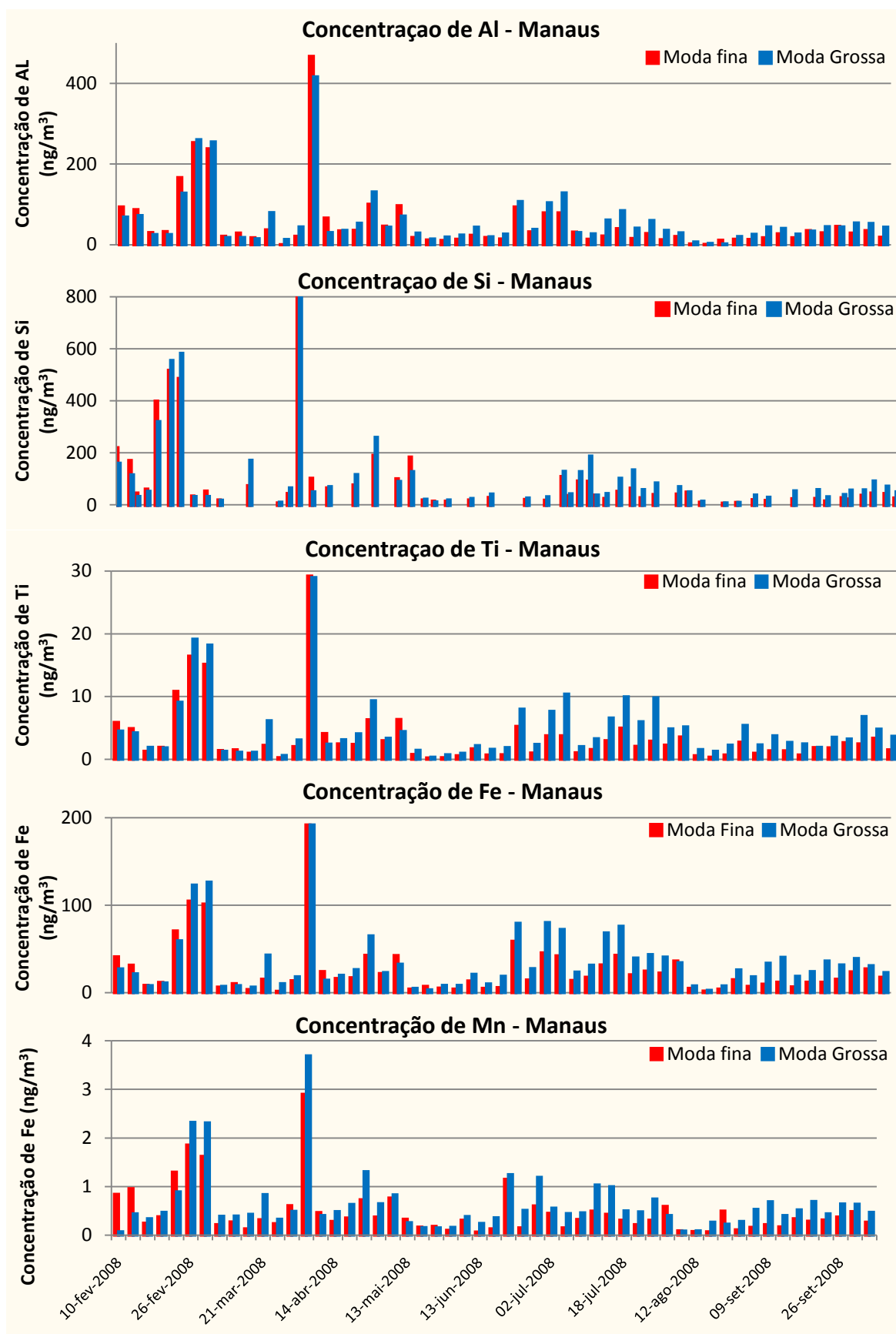


Figura 3.3 – Séries temporais da concentração dos elementos medidos pela análise PIXE para as amostras em Manaus durante o AMAZE 2008, expresso em ng/m^3 , no período de fevereiro a outubro de 2008.

3.1.3. Resultados de medidas de propriedades químicas das partículas de aerossóis em Balbina

Os resultados obtidos no sítio de amostragem de Balbina, no período de outubro de 1998 a março de 2002, demonstram que é uma área ainda sob condições preservadas, porém impactadas por queimadas oriundas de outras regiões na estação seca.

A concentração de material particulado em Balbina foi muito baixa, com valores próximos àqueles reportados de outras regiões remotas do globo (Heymsfield e McFarquhar, 2001), mas foi observado um ciclo anual como consequência da influência de queimadas. É observada na **figura 3.4** a série temporal da concentração de material particulado medida em Balbina com amostradores AFG, os valores expressos em ng/m^3 , no período de outubro de 1998 a março de 2002. Observa-se que a moda grossa é predominante (valores médios de $7,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ na estação chuvosa e $6,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ na estação seca) e com valores maiores que os da moda fina tanto na estação chuvosa quanto na estação seca ($3,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $5,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente). Na estação seca houve um aumento na concentração das partículas na moda fina indicando uma influência de transporte de partículas de outras regiões. As concentrações típicas em torno de $10\mu\text{g}/\text{m}^3$ na moda grossa sofrem um pequeno aumento durante a estação seca, julho a novembro, devido ao impacto de emissões de queimadas regionais ou transportadas de outras regiões.

A **figura 3.5** apresenta a série temporal de concentração de “black carbon” em Balbina, onde é observado que a concentração de “black carbon” apresenta um ciclo anual semelhante ao sítio de Manaus, com valores elevados na moda fina a partir do mês de julho até dezembro de cada ano, caracterizado por um aumento nas concentrações na estação seca. Entretanto, a concentração de “black carbon” na moda grossa permanece quase constante durante todo o período de amostragem.

Concentração do material particulado em Balbina

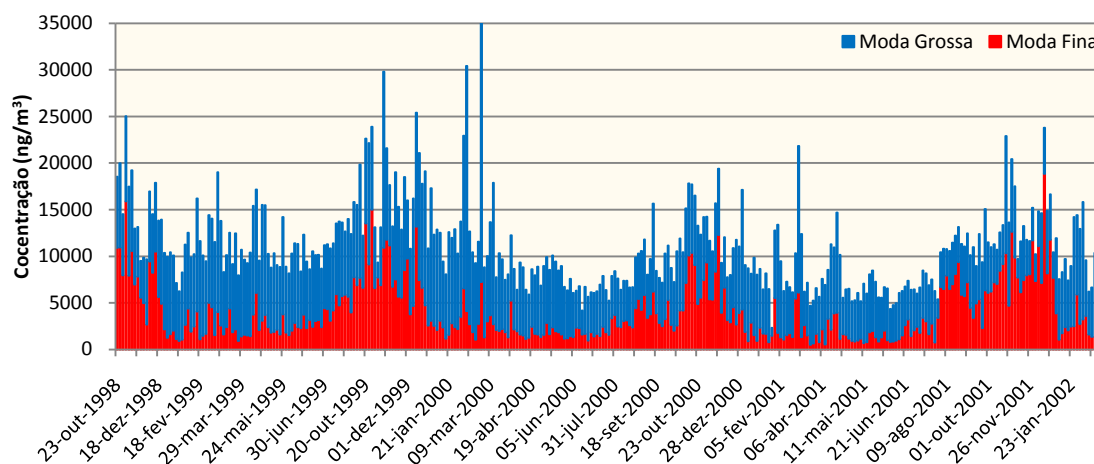


Figura 3.4 – Série temporal da concentração de material particulado medida em Balbina com amostradores AFG, expresso em ng/m^3 , no período de outubro de 1998 a março de 2002.

Concentração do BC em Balbina

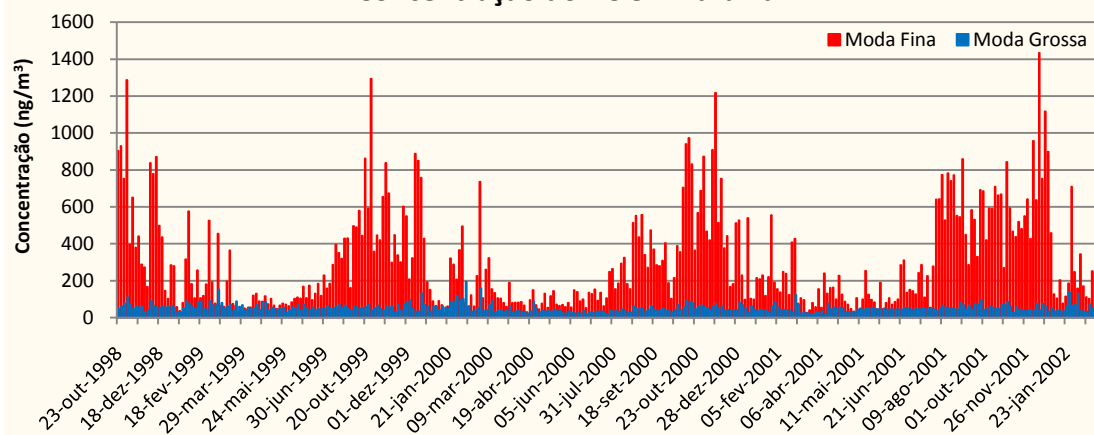


Figura 3.5 – Série temporal da concentração de black carbon medida em Balbina com análise de refletância nos filtros utilizados nos amostradores AFG, expresso em ng/m^3 , no período de outubro de 1998 a março de 2002. Valores da moda fina e grossa são apresentados.

A **tabela 3.2** mostra a composição elementar média para cada elemento analisado pelo método PIXE, além das concentrações de BC e da concentração de material particulado para Balbina. A variabilidade apresentada na tabela representa o desvio padrão da distribuição das medidas. A análise da tabela mostra que, enquanto na estação chuvosa a concentração do material particulado predominante foi na moda grossa, na estação seca essa distribuição manteve-se em equilíbrio tanto para a moda fina quanto a moda grossa.

A concentração de “black carbon” está associada à moda fina apresentando valores maiores durante a estação seca, aproximadamente entre os meses de julho a novembro de cada ano de amostragem para Balbina, e os valores para moda grossa foi razoavelmente constante durante o período de amostragem, como observado na **figura**

3.5 (acima). Os elementos K e Zn apresentam concentração elementar maior para a moda grossa durante a estação chuvosa e uma significativa elevação dos valores da moda fina na estação seca. A concentração elementar do S é mantida quase constante por todo o período de amostragem, enquanto ocorre elevação dos valores da moda fina durante a estação seca, notando-se a influência do transporte de material particulado de outras regiões.

Os elementos Al, Fe, Ti, Si apresentaram concentrações elementares maiores na estação chuvosa, mas alguns picos são observados durante a estação chuvosa. Uma possível explicação para esse aumento é a deposição de material particulado proveniente do transporte de poeira do Saara, que ocorre na estação chuvosa na Amazônia.

Tabela 3.2 – Valores de concentração elementar média do material particulado em Balbina durante o período de outubro de 1998 a março de 2002, obtido com amostradores AFG, expressos em (ng/m^3), onde a variabilidade representa o desvio padrão das medidas, MP representa a massa do material particulado.

	Estação Chuvosa		Estação Seca	
	Moda Fina	Moda Grossa	Moda Fina	Moda Grossa
MP	3400 ± 1700	7800 ± 3000	5400 ± 3100	6716 ± 2037
BC	250 ± 173	54 ± 27	420 ± 280	54 ± 16
Mg	8,34 ± 12,17	21 ± 25	11 ± 13	25 ± 21
Al	58 ± 72	86 ± 165	26 ± 27	55 ± 72
Si	119 ± 163	192 ± 353	46 ± 62	90 ± 120
P	4,97 ± 1,71	33 ± 8	5,28 ± 1,97	27 ± 10
S	162 ± 88	42 ± 26	252 ± 150	60 ± 30
Cl	7,73 ± 5,97	105 ± 126	6,17 ± 5,22	72 ± 82
K	70 ± 51	100 ± 37	114 ± 88	80 ± 24
Ca	15 ± 15	37 ± 43	10 ± 8	28 ± 21
Ti	3,91 ± 5,49	8,40 ± 17,77	2,29 ± 2,96	5,6 ± 8,6
V	0,15 ± 0,30	0,08 ± 0,23	0,07 ± 0,05	0,03 ± 0,09
Cr	0,82 ± 0,57	0,62 ± 0,90	0,19 ± 0,40	0,31 ± 0,82
Mn	0,56 ± 0,82	1,20 ± 1,80	0,24 ± 0,38	0,69 ± 0,78
Fe	35 ± 44	61 ± 111	17 ± 17	40 ± 41
Ni	0,62 ± 0,37	0,06 ± 0,23	0,13 ± 0,30	0,04 ± 0,16
Cu	0,46 ± 0,37	0,30 ± 0,50	0,15 ± 0,23	0,15 ± 0,30
Zn	0,96 ± 0,60	1,10 ± 0,79	1,22 ± 0,73	1,06 ± 0,50
Br	1,87 ± 0,99	0,07 ± 0,13	1,17 ± 1,30	0,02 ± 0,04
Pb	0,04 ± 0,05	0,03 ± 0,04	0,14 ± 0,15	0,02 ± 0,05

3.1.4. Comparação da composição elementar das partículas de aerossóis em Manaus e Balbina.

A partir dos resultados obtidos nos sítios de amostragem de Manaus (fevereiro a outubro de 2008) e Balbina (outubro/1998 a março/2002) foi possível comparar a composição elementar das partículas de aerossóis presentes nessa região, na tentativa de

encontrar uma identidade regional. A **figura 3.6** mostra a comparação da concentração média do material particulado medido nos sítios de amostragem de Manaus e Balbina, na moda fina e grossa para as estações chuvosa e seca. É observado que tanto na moda fina como na moda grossa para ambas as estações, os valores médios de concentração de material particulado em Manaus foram menores que os valores em Balbina, entretanto, com acentuada diferença entre os valores da moda fina e moda grossa para Manaus e Balbina durante a estação chuvosa.

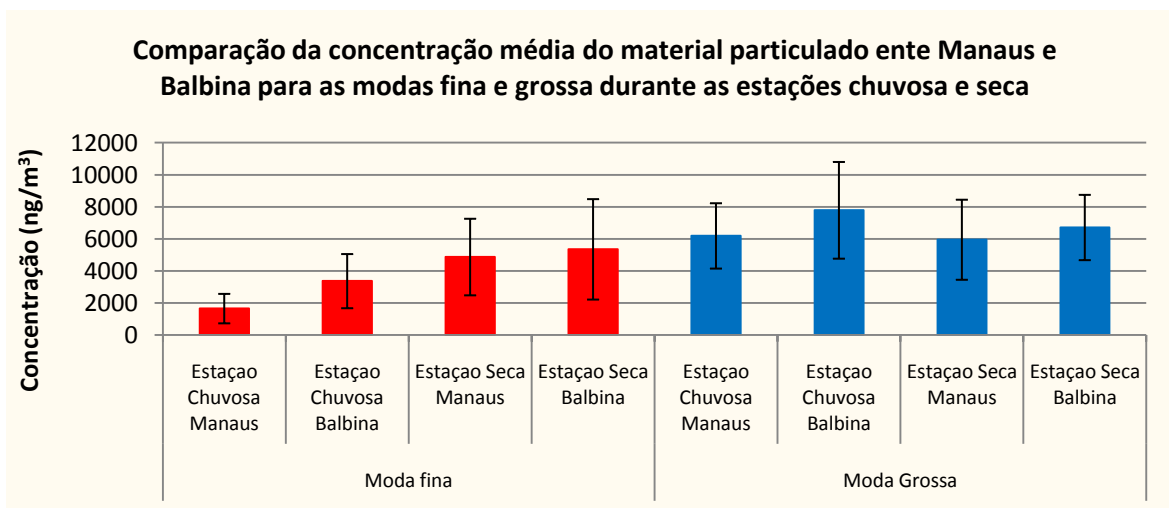


Figura 3.6 – Comparação da concentração média do material particulado entre Manaus e Balbina, para as modas fina e grossa durante a estação chuvosa e seca. As barras de erros representam o desvio padrão da distribuição dos valores. Balbina apresenta valores maiores de concentração média do material particulado do que Manaus tanto para moda fina como para moda grossa durante as estações seca e chuvosa.

Os valores médios observados da concentração do material particulado na moda fina para Manaus é de $1,60 \pm 0,92 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e para Balbina é de $3,4 \pm 1,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, enquanto na moda grossa para Manaus é de $6,2 \pm 2,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $7,8 \pm 3,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para Balbina, durante a estação chuvosa. Na estação seca, os valores médios observados da concentração do material particulado na moda fina são de $4,8 \pm 2,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para Manaus e $5,4 \pm 3,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para Balbina, enquanto que na moda grossa são de $6,0 \pm 2,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para Manaus e $6,7 \pm 2,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para Balbina. Os valores médios referentes à Manaus são semelhantes aos resultados reportados por Artaxo *et al.* (1990) durante a estação chuvosa em dois sítios localizados próximos a Manaus ($2,1 \pm 0,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ na moda fina e $6,1 \pm 1,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Além disso, são semelhantes também aos resultados descritos em Andreae *et al.* (2002) para a estação chuvosa de 1999 na Reserva Biológica do Jarú (Rebio Jarú) em Rondônia, com valores médios de $2,9 \pm 1,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ na moda fina e $5,7 \pm 3,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ na moda grossa. Os valores médios obtidos no sítio de Balbina são semelhantes aos resultados apresentados por Graham *et al.* (2003) para amostras de aerossol na estação

chuvosa na Rebio Jarú - RO, para o mês de julho de 2001 ($2,6 \pm 0,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ na moda fina e $3,9 \pm 1,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ na moda grossa) e Guyon *et al.*(2003a) apresenta concentrações medidas à 22m de altura (nível médio da copa das árvores) para a moda fina $2,09 \pm 1,31 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $4,9 \pm 2,46 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para a moda grossa, com 3 m de altura acima do solo as concentrações medidas foram de $2,2 \pm 1,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para moda fina e $6,57 \pm 2,97 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para a moda grossa. Em Alta Floresta, por exemplo, de agosto de 1992 a fevereiro de 2005 durante a estação chuvosa foram observadas concentrações de PM10 em torno de 9 a $12 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e na moda fina de 2 a $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, indicando pouca influência de emissões de queimadas na região durante a estação chuvosa (Schafer *et al.*, 2008).

A **figura 3.7** mostra a comparação da concentração média do “black carbon” entre Manaus e Balbina, para as modas fina e grossa durante as estações chuvosa e seca. As medidas feitas em Balbina apresentam valores maiores de concentração média de “black carbon” na moda fina do que as medidas para a mesma moda em Manaus tanto para a estação chuvosa ($250 \text{ ng}/\text{m}^3$ em Balbina e $95 \text{ ng}/\text{m}^3$ em Manaus) quanto na estação seca ($418 \text{ ng}/\text{m}^3$ em Balbina e $325 \text{ ng}/\text{m}^3$ em Manaus). Há uma pequena diferença entre a moda grossa nas estações chuvosa e seca, para ambos os sítios de amostragem. Nota-se que os sítios de amostragem apresentam a mesma distribuição de resultados para a concentração média do material particulado bem como para o “black carbon”.

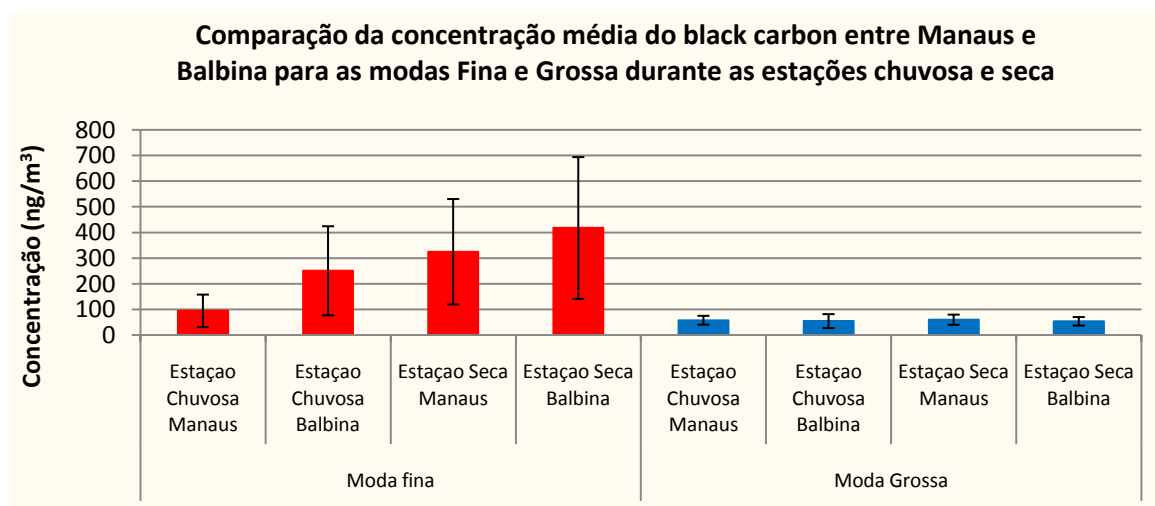


Figura 3.7 – Comparação da concentração média do black carbon entre Manaus e Balbina, para as modas fina e grossa durante a estação chuvosa e seca. A barra de erro representa o desvio padrão da população das medidas.

A comparação da composição elementar média dos sítios de amostragem Manaus e Balbina, referente aos elementos Al, Si, S, K, Ca e Fe é mostrada na **figura 3.8**. As modas fina e grossa são observadas para a estação chuvosa e seca nos sítios de

amostragem, respectivamente, Manaus e Balbina. A comparação da moda fina durante a estação chuvosa entre os sítios apresenta uma distribuição semelhante, entretanto, a concentração média de Si na moda fina em Manaus foi maior do que na moda fina em Balbina, embora, a concentração média de S tenha sido menor em Manaus do que em Balbina. O valor médio para esse elemento foi de $91 \pm 51 \text{ ng/m}^3$ na moda fina para Manaus e $166 \pm 88 \text{ ng/m}^3$ em Balbina, sendo similar ao baixo valor de 88 ng/m^3 encontrado, durante a estação chuvosa em Rondônia, por Artaxo *et al.* (2002). Houve um aumento no valor médio do elemento K na moda fina, aumentando seu valor de $25 \pm 21 \text{ ng/m}^3$ em Manaus para $70 \pm 51 \text{ ng/m}^3$ em Balbina. Os elementos Al, Ca e Fe na moda fina durante a estação chuvosa permaneceram com a mesma distribuição, sendo que o Al em Manaus apresentou concentração elevada comparada com a de Balbina, respectivamente, ($80 \pm 106 \text{ ng/m}^3$ e $58 \pm 72 \text{ ng/m}^3$). A comparação da moda grossa entre os sítios apresenta uma distribuição muito semelhante, mas a concentração média dos elementos na moda grossa em Balbina foi mais elevada do que em Manaus.

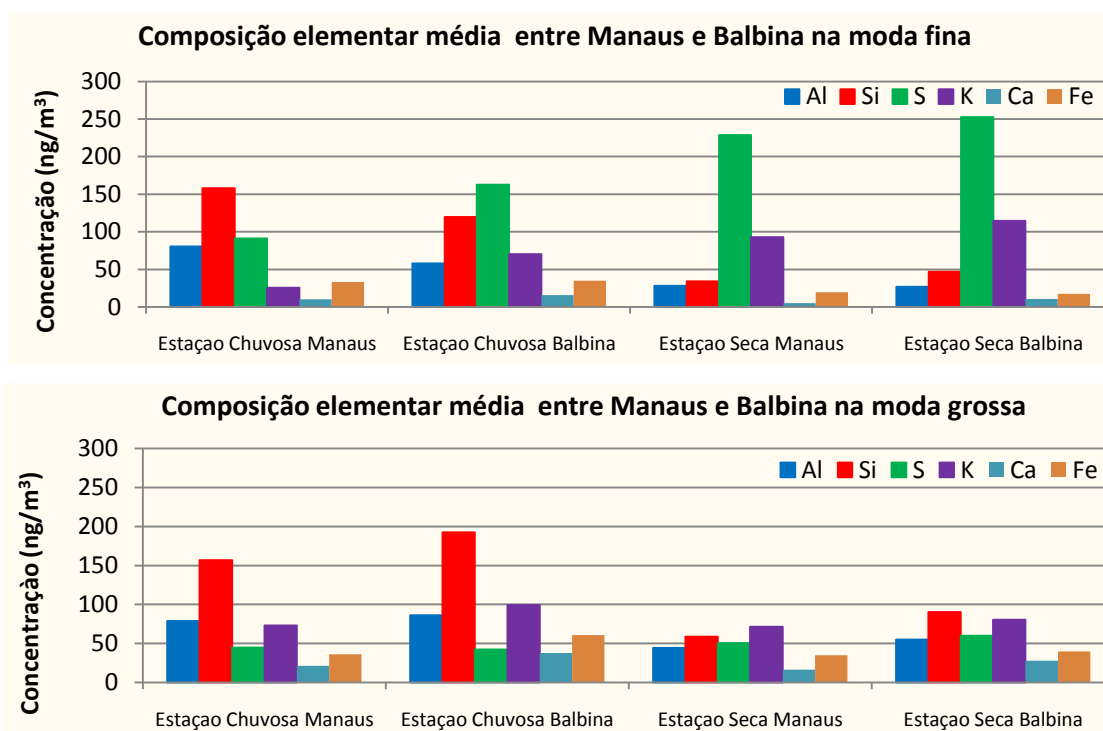


Figura 3.8 – Comparação da composição elementar média entre Manaus e Balbina, para as modas fina e grossa durante a estação chuvosa e seca.

Os elementos Ti e Mn seguem o mesmo comportamento dos elementos associados com poeira do solo, com aumento significativo na estação chuvosa para ambos os sítios comparados com a estação seca. Na estação chuvosa, o elemento Ti apresentou valor médio mais elevado na moda grossa e menor na moda fina em Balbina comparando-se com os valores médios em Manaus. O elemento Zn apresenta a moda

grossa predominante durante a estação chuvosa e a moda fina com valores maiores durante a estação seca tanto em Manaus como em Balbina, sendo que os valores médios em Balbina são maiores do que Manaus, como mostrado na **figura 3.9**.

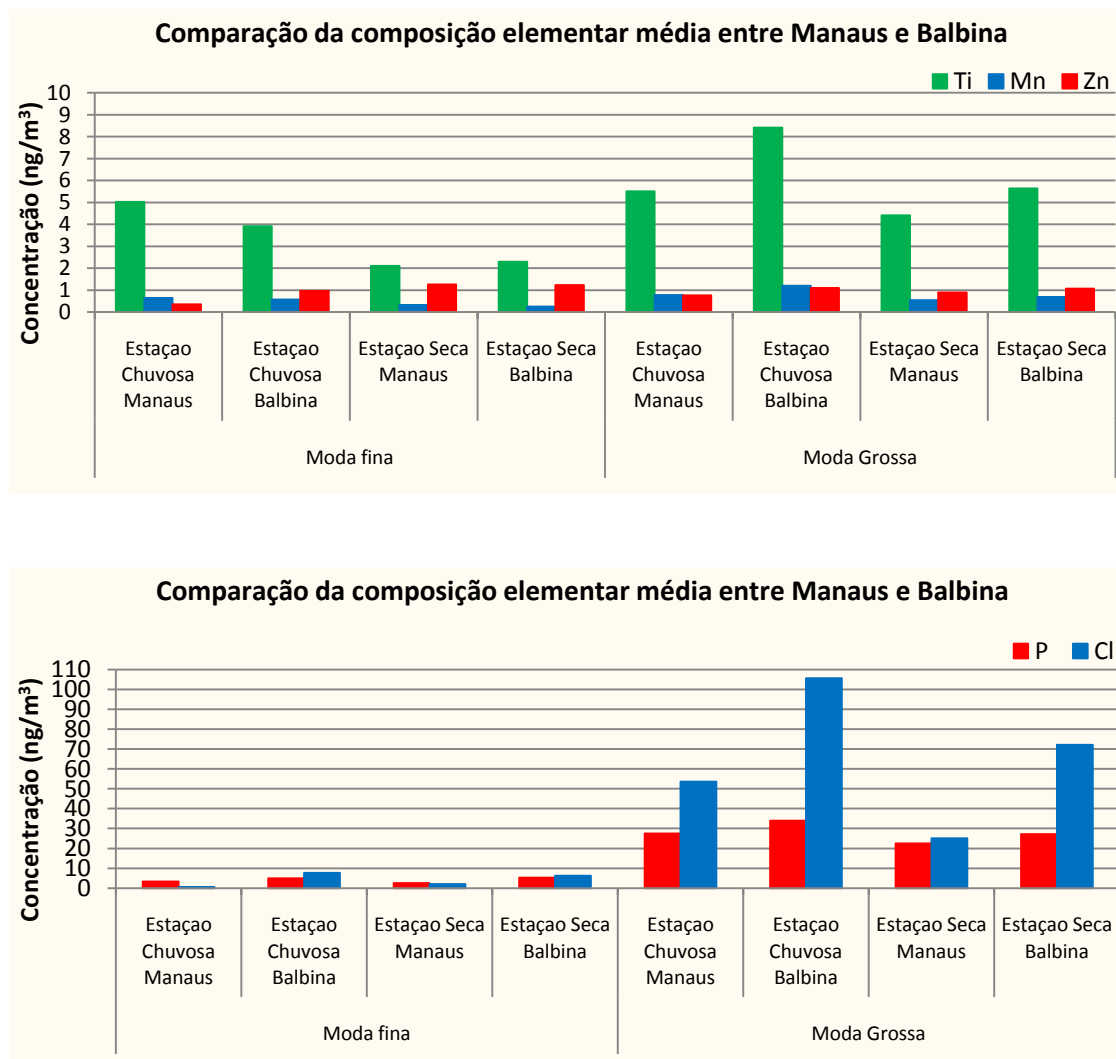


Figura 3.9 – Comparação da composição elementar média entre Manaus e Balbina, para as modas fina e grossa durante a estação chuvosa e seca.

Artaxo *et al.* (2002) apresenta resultados de composição elementar dos aerossóis sobre a Rebio Jarú – RO (10° 04' 55" S, 61° 55' 48" W), para coletas realizadas a 3 m de altura acima do solo durante a estação chuvosa de 1999. Comparando-se a razão entre a fração fina e grossa do material particulado com o material particulado total durante a estação chuvosa para Manaus, Balbina e Rondônia, foi observada uma distribuição similar entre os sítios, de acordo com a **figura 3.10**. O material particulado fino (MPF) foi de 21% para Manaus, em seguida 30% para Balbina e 25% para Rondônia. Pauliquevis, 2005 mostra que Balbina sofreu um aumento no número de focos de queimadas que atingiram a região no período da amostragem das partículas de

aerossóis, sendo uma possível explicação para esse pequeno aumento no percentual do MPF. Entretanto, o material particulado grosso (MPG) apresentou um aumento no percentual médio para os sítios, com 79% para Manaus, 70% em Balbina e 75% em Rondônia. Assim, demonstrando que a moda grossa é predominante no material particulado durante a estação chuvosa, ou seja, que os aerossóis biogênicos naturais realmente prevalecem durante a estação, uma vez que esses aerossóis são predominantes na moda grossa. A **figura 3.11** apresenta a razão entre a concentração de BC fino e grosso e o material particulado total durante a estação chuvosa de cada sítio. O percentual médio de BC fino para Manaus e Balbina (5,7% e 7,4%, respectivamente) foi menor do que em Rondônia (13,7%), consequência do pouco impacto de emissões de queimadas nos sítios de Manaus e Balbina, e também pela constante deposição úmida dos aerossóis atmosféricos durante a estação chuvosa. Entretanto, mesmo durante essa estação, percebe-se o impacto de emissão de queimadas em Rondônia.

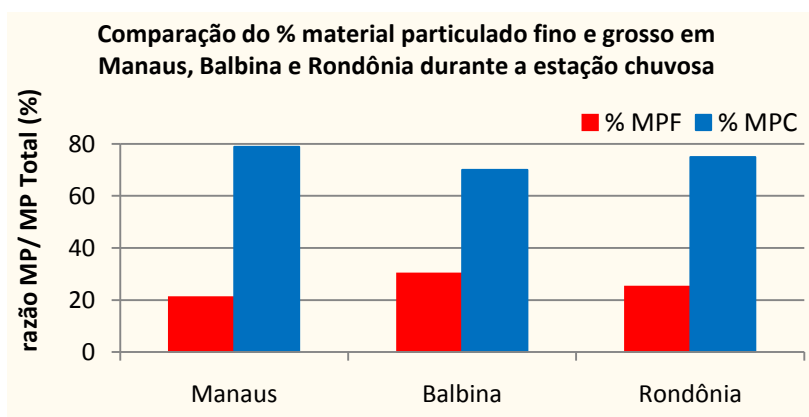


Figura 3.10 – Comparação da razão entre MPF e MPG com a massa de material particulado total durante a estação chuvosa em Manaus, Balbina e Rondônia.

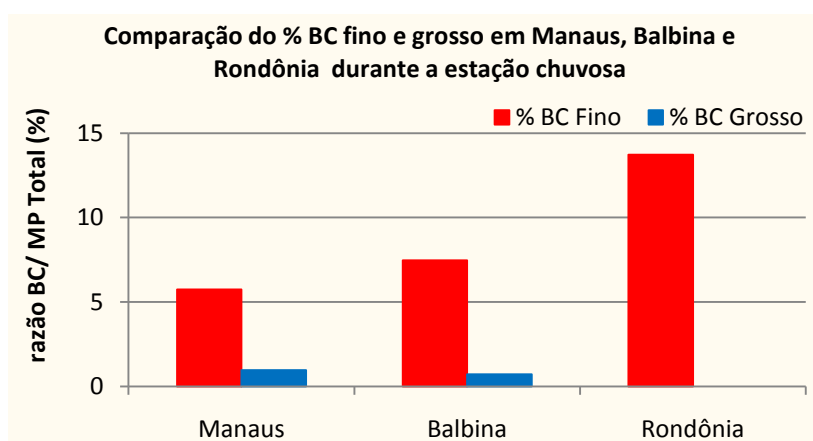


Figura 3.11 – Comparação da razão BC fino e grosso com a massa de material particulado total durante a estação chuvosa em Manaus, Balbina e Rondônia.

Comparando-se a razão entre a concentração dos elementos químicos medida pelo método PIXE com o material particulado total durante a estação chuvosa para Manaus, Balbina e Rondônia, observa-se na **figura 3.12** que o percentual de alumínio na moda fina em Manaus foi de 1%, seguido de 0,6% para Balbina e 0,4% em Rondônia. Ocorrência similar para a moda grossa com percentual maior para Manaus e Balbina (0,74% e 0,87%, respectivamente) do que em Rondônia, com apenas 0,37% de contribuição do Al no material particulado total. Comportamento semelhante apresentado na **figura 3.12** é para o elemento Si, com 2% na moda fina para Manaus, 1% em Balbina e 0,4% em Rondônia. A moda grossa apresenta igual distribuição, com percentuais elevados para Manaus e Balbina (2,00% e 1,89%, respectivamente) do que 0,67% em Rondônia. A ocorrência do transporte de poeira do Saara nos sítios de Manaus e Balbina corrobora seus valores percentuais médios mais elevados do que os valores encontrados no sítio de Rondônia, no qual não há interferência desse tipo de transporte atmosférico. O elemento P, traçador de emissão biogênica natural, manteve seu percentual médio constante na moda fina com um baixo valor de 0,04% de contribuição no material particulado total, significando que essa medida é local e não transportada de outras regiões. Dessa forma, o mesmo ocorre com a moda grossa apresentando 0,35% para Manaus e Balbina e com um pequeno aumento de 0,17% para o sítio de Rondônia (0,52%). O elemento S apresentou na moda fina 1,16% em Manaus, 0,93% em Balbina e 1,04% para Rondônia. Na moda grossa em Manaus com 0,57%, em seguida 0,42% para Balbina e 0,38% para Rondônia. Com esses valores quase constantes tanto na moda fina quanto na moda grossa, enfatiza a emissão local desse elemento e sem interferência de outras regiões. A partir da análise da contribuição que a fração fina, fração grossa e percentual dos elementos químicos medidos pelo PIXE detém no material particulado, é possível afirmar que a maior parte dos elementos assume uma assinatura média de composição de aerossóis durante a estação chuvosa nos sítios de Manaus e Balbina.

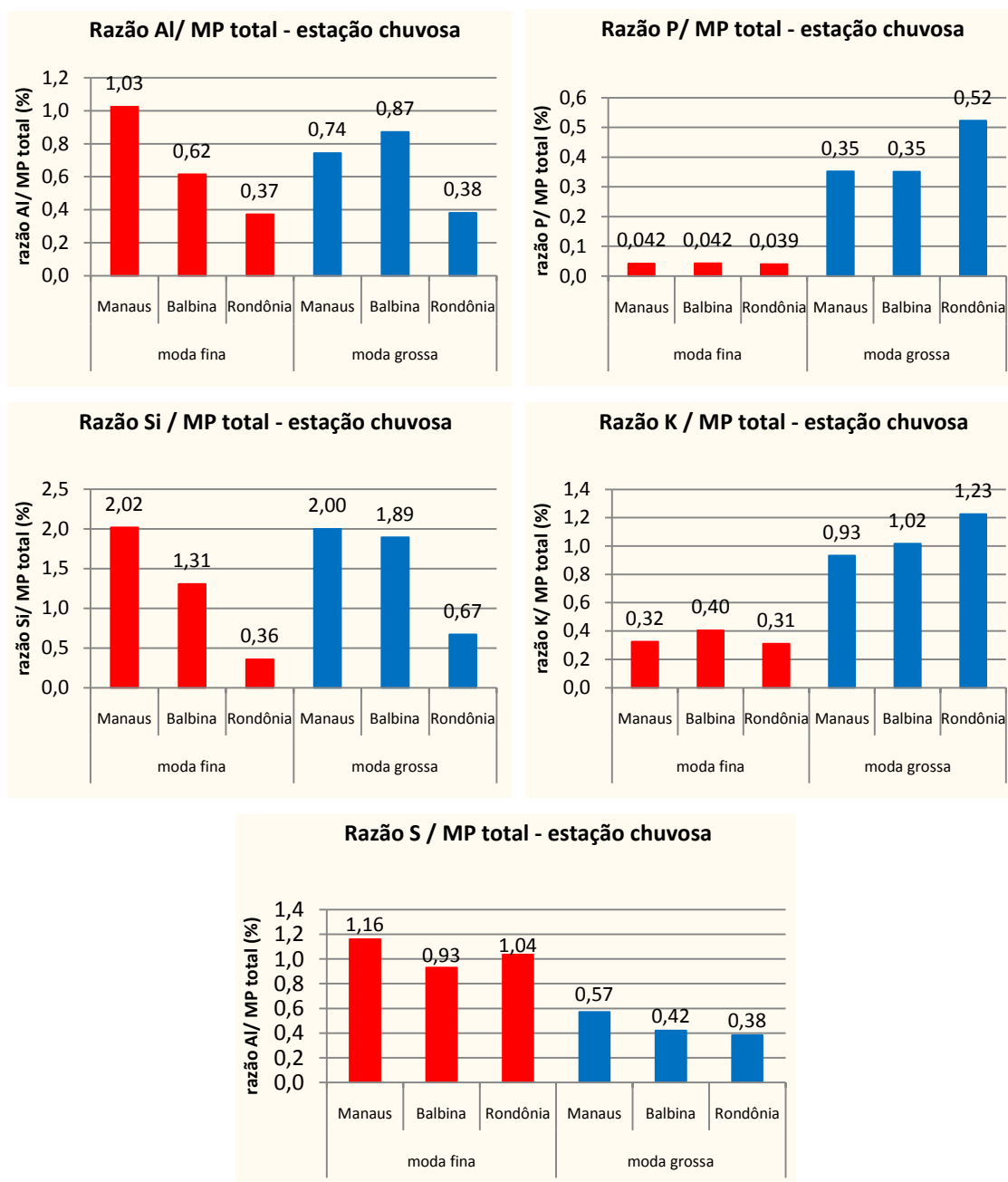


Figura 3.12 – Comparação da razão entre alguns elementos químicos (Al, Si, P, K e S) com a massa de material particulado total durante a estação chuvosa em Manaus, Balbina e Rondônia.

3.1.5. Identificação das fontes de material particulado

A identificação de fontes de material particulado em Manaus e Balbina foi feita aplicando a análise de fatores principais (AFP) às medidas de concentração elementar, obtidas pela análise elementar química (método PIXE e análise de refletância) dos filtros utilizados nos amostradores AFG no período de fevereiro a outubro de 2008 e outubro de 1998 a março de 2002, respectivamente. Os resultados estão apresentados separados para moda fina e grossa.

3.1.5.1. Resultados da AFP e análise de Cluster aplicada nas medidas de material particulado fino de Manaus

Os resultados da aplicação de AFP às medidas feitas na moda fina do material particulado são apresentados na **tabela 3.3**. A análise da tabela permite identificar três fatores principais que, qualitativamente podem ser descritos como: 1º) Emissão biogênica natural associada com impacto de queimadas, com altos valores de *loading* para o BC (traçador de emissões de queimadas) e os elementos Br, S, Cl, K e Zn; 2º) Poeira do solo, devido aos valores altos de *loading* para os elementos Ti, Fe, Al, Si, Mn e Ca, traçadores de emissões de solo; 3º) emissão biogênica natural representada pelo alto valor de *loading* do elemento P, o qual permanece isolado dos outros elementos também associados por emissões biogênicas.

Tabela 3.3 – Resultados da aplicação de AFP às medidas contínuas de material particulado na moda fina obtidas em Manaus. A tabela apresenta valores de factor *loadings* e comunalidades, podendo ser identificadas três fatores principais associadas a: 1º) emissões biogênicas somadas com o BC; 2º) poeira de solo e 3º) o elemento P isolado dos outros elementos associados à emissão biogênica. A abreviação FPM representa a massa do particulado fino.

	Biogênico + BC	Solo	Biogênico	Comunalidade
BC	0.98	0.01	0.10	0.97
Br	0.96	-0.13	0.06	0.95
S	0.94	-0.05	0.14	0.92
Cl	0.94	-0.03	0.02	0.89
FPM	0.93	0.09	0.01	0.88
K	0.93	0.04	0.17	0.89
Zn	0.92	-0.01	-0.05	0.86
Ti	-0.02	0.99	0.06	0.99
Fe	0.04	0.99	-0.00	0.98
Al	-0.05	0.98	0.08	0.98
Si	-0.12	0.98	0.10	0.98
Mn	0.00	0.97	0.14	0.97
Ca	0.07	0.96	0.20	0.97
P	0.24	0.37	0.88	0.98

Observa-se que todos os elementos têm comunalidade muito alta, acima de 0.86, indicando que a AFP aplicada explica satisfatoriamente a variabilidade de cada variável. A **figura 3.13**, a seguir, mostra como os elementos estão plotados no espaço das 3 componentes. Observa-se claramente dois grupos, os dos elementos do solo e dos aerossóis biogênicos. O fósforo destoa completamente destes dois grupos, como pode ser visto na figura abaixo.

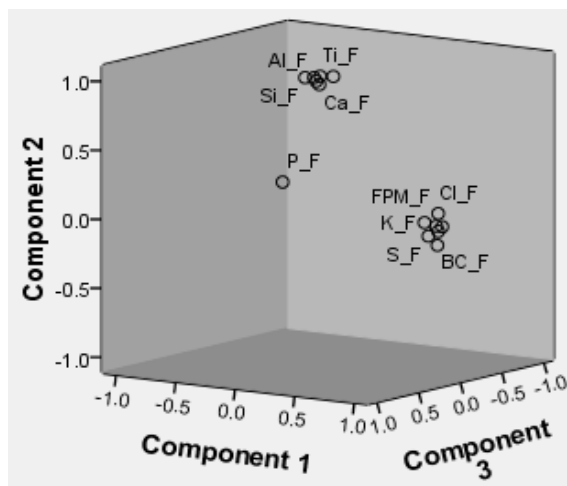


Figura 3.13 – Elementos plotados no espaço dos fatores principais.

A análise de cluster foi aplicada às medidas das propriedades químicas obtidas em Manaus, gerando agrupamentos bastante semelhantes aos encontrados pela AFP. Observa-se que foram gerados três grupos: um grupo com elementos associados à poeira do solo (Al, Si, Ti, Ca, Mn, Fe), um segundo grupo apenas com o elemento P isolado e um terceiro grupo com elementos associados à emissão biogênica (K, S, Zn, Cl, Br) juntamente com o material particulado fino e o BC, elemento associado à emissão de queimadas. É importante salientar que a análise de clusters baseia-se em princípios estatísticos completamente diferentes da AFP. A análise de clusters agrupa a distância entre as variáveis, enquanto a AFP analisa a variabilidade temporal das mesmas.

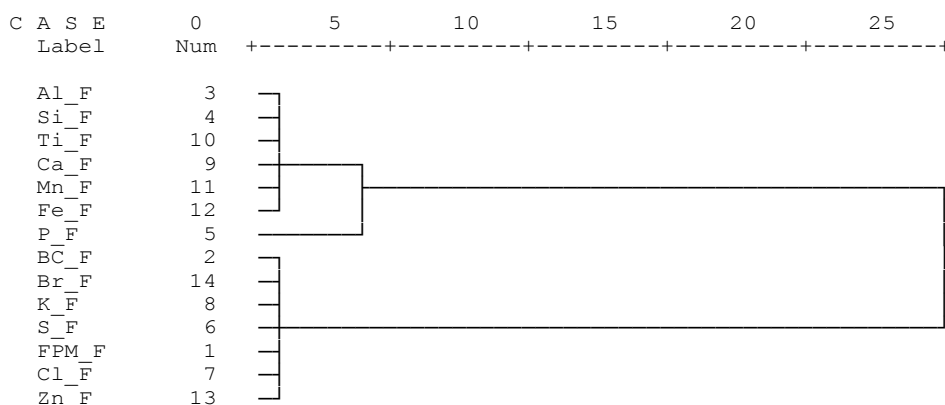


Figura 3.14 – Dendograma da análise de clusters para o aerossol da moda fina em Manaus.

3.1.5.2. Resultados da AFP e análise de Cluster aplicada nas medidas de material particulado grosso de Manaus

Os resultados da aplicação de AFP às medidas feitas na moda grossa do material particulado são apresentados na **tabela 3.4**. A análise da tabela permite identificar três fatores principais que, podem ser descritos qualitativamente como: 1º) Poeira do solo, devido aos valores altos de *loading* para os elementos Ti, Al, Fe, Si, Mn e Ca, traçadores de emissões de poeira de solo; 2º) Emissão biogênica, devido aos valores altos de *loading* para os elementos K, Zn, P, S, juntamente com o BC, traçador de queimadas e 3º) uma componente de transporte de longa distância representada pelo alto valor de *loading* para o elemento Cl . As massas de ar provenientes de leste, após atravessarem grandes extensões de floresta, carregam partículas de origem biogênica, como também as massas de ar oriundas do oceano, que serão apresentadas nos resultados obtidos a partir do modelo de trajetórias de parcelas de ar Hysplit na seção 3.1.7.

Tabela 3.4 – Resultados da aplicação de AFP às medidas contínuas de material particulado na moda grossa obtidas em Manaus. A tabela apresenta valores de factor *loadings* e comunalidades. A abreviação CPM representa a massa do particulado grosso.

	Solo	Biogênico + BC	Transporte	Comunalidade
Ti	0.98	0.05	0.07	0.96
Al	0.97	0.12	0.09	0.97
Fe	0.97	0.13	-0.01	0.96
Si	0.96	0.10	0.15	0.96
Mn	0.95	0.17	0.02	0.94
Ca	0.89	0.22	0.26	0.92
K	0.21	0.95	0.03	0.96
Zn	0.10	0.91	0.07	0.85
P	-0.11	0.91	-0.02	0.85
CPM	0.33	0.90	0.08	0.94
S	0.01	0.89	0.27	0.87
BC	0.34	0.83	0.08	0.81
Cl	0.57	0.42	0.68	0.97

A comunalidade observada para os elementos é maior do que 0.81, indicando que a AFP aplicada explica satisfatoriamente a variabilidade de cada variável. Os fatores principais estão plotados no espaço de acordo com a **figura 3.15**, a seguir.

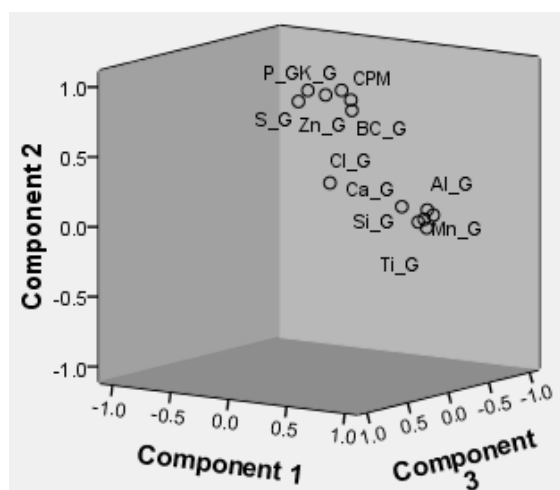


Figura 3.15– Elementos plotados no espaço das 3 componentes.

A análise de cluster foi aplicada às medidas das propriedades químicas obtidas em Manaus, gerando os mesmos agrupamentos encontrados pela AFP. Foram gerados três grupos como observados a seguir. O primeiro grupo contendo elementos associados à poeira do solo (Al, Si, Mn, Ti, Fe, Ca); um segundo grupo apenas com o elemento Cl isolado, caracterizando transporte de longa distância e um terceiro grupo com elementos associados à emissão biogênica (K, Zn, S, P) juntamente com o material particulado grosso e o BC, elemento associado a emissão de queimadas. A dissimilaridade entre estes 3 grupos é muito forte e a separação entre eles é clara.

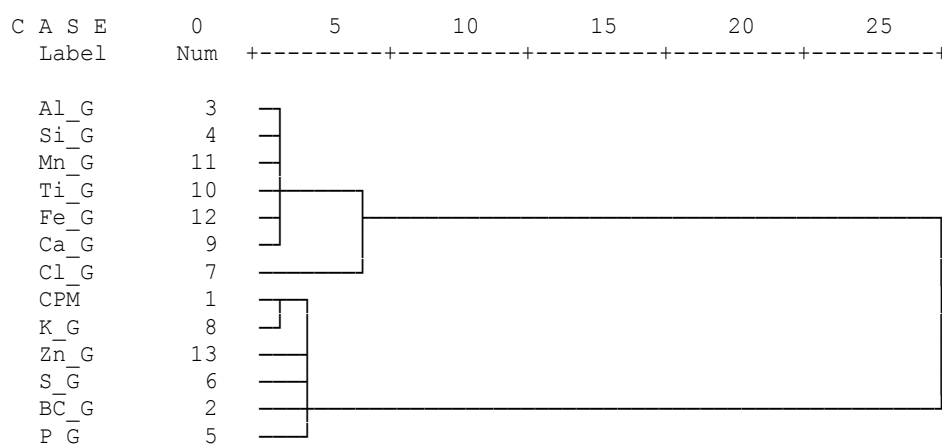


Figura 3.16 – Dendrograma da análise de clusters para o aerossol da moda grossa em Manaus.

3.1.5.3. Resultados da AFP e análise de Cluster aplicada nas medidas de material particulado fino de Balbina

Os resultados da aplicação da AFP às medidas feitas na moda fina do material particulado são apresentados na **tabela 3.5**. A análise da tabela nos permite identificar três fatores principais que, qualitativamente podem ser descritos como sendo: 1°) impacto de emissão de queimadas, com valores altos de *loading* para BC, principal elemento traçador de queimadas, e para os elementos (K, S, Zn); 2°) Poeira do solo, devido aos valores altos de *loading* para os elementos (Al, Si, Fe, Ca), que são elementos traçadores de emissões da crosta e 3°) emissões biogênicas devido ao alto valor de *loading* para o elemento P, cujo elemento é traçador de emissões biogênicas (Artaxo *et al.*, 1988, 1990).

Tabela 3.5 – Resultados da aplicação de AFP às medidas contínuas de material particulado na moda fina obtidas em Balbina. A abreviação FPM representa a massa do particulado fino.

	Queimada	Solo	Biogênico	Comunalidade
BC	0.97	0.06	0.02	0.96
K	0.96	0.12	0.13	0.97
FPM	0.94	0.11	0.18	0.94
S	0.93	0.02	0.26	0.95
Zn	0.78	0.15	0.39	0.80
Al	0.03	0.99	0.02	0.99
Si	0.02	0.99	-0.05	0.98
Fe	0.06	0.98	0.00	0.98
Ca	0.26	0.92	0.07	0.92
P	0.42	-0.02	0.89	0.97

A comunalidade observada para os elementos da moda fina em Balbina é maior do que 0.80, indicando que a AFP aplicada explica satisfatoriamente cada variável. Os elementos estão plotados nos 3 eixos dos 3 fatores principais na **figura 3.17**, a seguir.

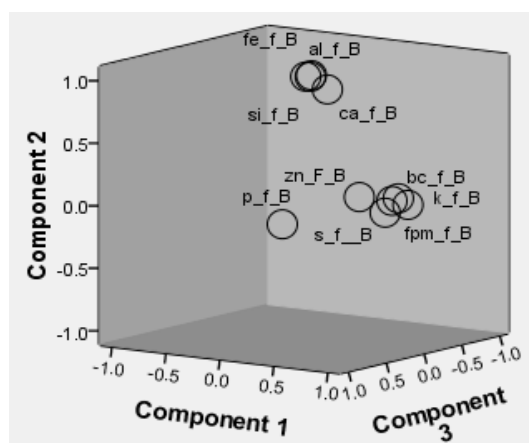


Figura 3.17 – Elementos plotados no espaço dos 3 componentes para a fração fina em Balbina.

A análise de cluster foi aplicada às medidas das propriedades químicas obtidas em Balbina, gerando agrupamentos semelhantes encontrados pela AFP. Observa-se que foram gerados três grupos, um grupo com elementos associados à poeira do solo (Al, Fe, Si, Ca), um segundo grupo com elementos associados à emissão biogênica (K, Zn, S, P) juntamente com o material particulado grosso e o BC, elemento associado à emissão de queimadas. Nota-se que o Zn tem uma proximidade com o grupo que contém os elementos BC, K, FPM e foi o elemento com menor valor de comunalidade, 0.80, ou seja, não foi explicado tão satisfatoriamente comparado aos outros elementos na análise, talvez, por essa razão tenha uma distância ente os elementos do grupo que o compõe; e um terceiro grupo com o elemento P isolado dos elementos que caracterizam emissão biogênica.

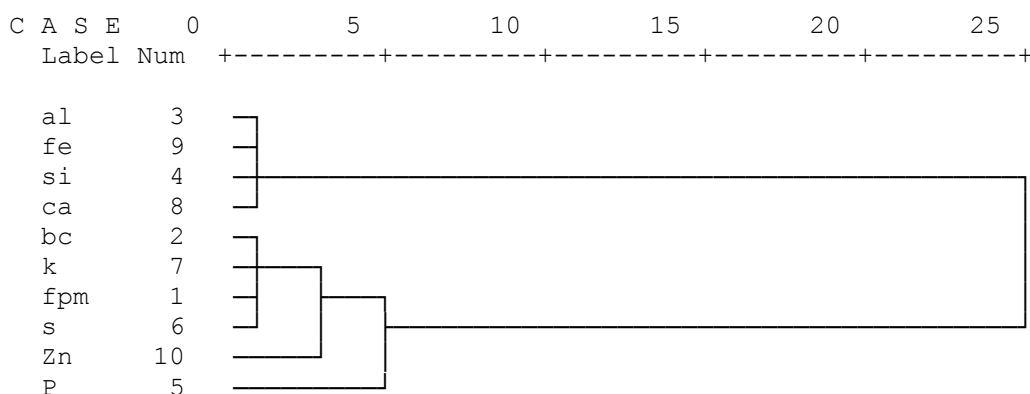


Figura 3.18 – Dendrograma da análise de clusters para o aerossol da moda fina em Balbina.

3.1.5.4. Resultados da AFP e análise de Cluster aplicada às medidas de material particulado grosso de Balbina

A **tabela 3.6** apresenta os resultados da aplicação da análise de fatores principais às medidas feitas na moda grossa do material particulado coletado em Balbina. A análise da tabela permite identificar quatro fatores principais que, qualitativamente podem ser descritos como: 1º) Poeira do solo, devido aos valores altos de *loading* para os elementos (Al, Fe, Si, Zn e Ca); 2º) emissão biogênica, identificadas pelos traçadores (P, K); 3º) uma componente de emissão de queimada representada pelo alto valor de *loading* para o BC e S e uma quarta componente para explicar os altos valores de *loading* para os elementos Ca e Cl, associadas ao transporte oriundas de outras regiões. As massas de ar provenientes de leste, após atravessarem grandes extensões de floresta, carregam partículas de origem biogênica, como também as massas de ar oriundas do oceano, que serão apresentadas nos resultados obtidos a partir do modelo Hysplit.

Tabela 3.6 – Resultados da aplicação de AFP às medidas contínuas de material particulado na moda grossa obtidas em Balbina. A tabela apresenta valores de *component loadings* e comunalidades, podendo ser identificadas 4 fatores .

	Solo	Biogênica	Queimada	Transporte	Comunalidade
Al	0.92	0.13	0.21	0.25	0.98
Fe	0.91	0.10	0.25	0.26	0.99
Si	0.88	0.12	0.23	0.35	0.98
Zn	0.69	0.44	0.40	-0.07	0.85
Ca	0.59	0.01	0.38	0.58	0.85
P	-0.05	0.98	0.07	-0.12	0.98
K	0.45	0.76	0.30	0.26	0.95
CPM	0.55	0.65	0.33	0.27	0.93
S	0.21	0.18	0.82	0.31	0.86
BC	0.38	0.23	0.72	0.16	0.76
Cl	0.27	0.02	0.23	0.88	0.91

A comunalidade observada para os elementos da moda grossa em Balbina é maior do que 0.85, indicando que a AFP aplicada explica satisfatoriamente cada variável, entretanto para o BC a comunalidade foi um pouco menor, 0.76. Os elementos estão plotados no espaço de acordo com os fatores principais na **figura 3.19**, a seguir.

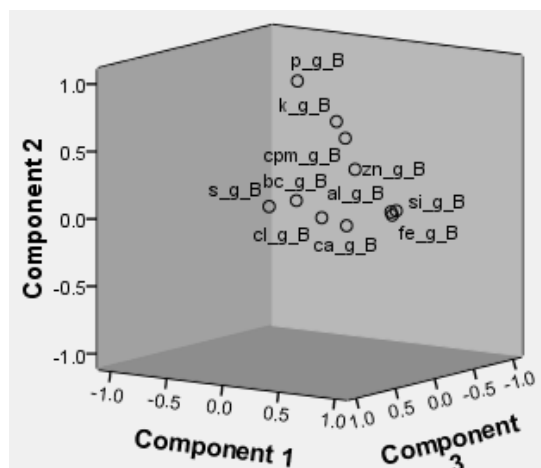


Figura 3.19 – Elementos plotados no espaço de acordo com os fatores principais para a fração grossa em Balbina.

As bases de dados contendo as medidas das propriedades químicas do material particulado de Manaus e Balbina foram submetidas às análises de fatores principais e análise de cluster. Dessa forma, segue abaixo a **figura 3.20** que resume os fatores principais obtidos nos sítios de amostragem. Nota-se que a moda fina em Manaus e Balbina é composta por três fatores principais semelhantes, sendo a primeira componente relativa à emissão biogênica com elementos em comum para ambos os sítios, K, S e Zn, com o BC indicando emissão de queimada, sendo este elemento principal traçador. A segunda componente refere-se à poeira do solo, com elementos comuns, como Al, Si, Fe e Ca, para moda fina tanto para Manaus como para Balbina. A terceira componente é composta apenas pelo elemento P, traçador importante para caracterização de emissão biogênica de aerossóis (Artaxo *et al.*, 1988,1990). Há pequenas diferenças nos elementos que compõem a moda grossa para Manaus e Balbina, mas os fatores foram ordenados de forma semelhante, seguindo com a primeira componente associada à poeira do solo com elementos pertencentes a ambos os sítios de amostragem, como por exemplo, Al, Fe, Si e Ca. A segunda componente é formada pelos elementos comuns P e K que estão associados à emissão biogênica. Observa-se que para o sítio de Balbina uma terceira componente foi formada para explicar os elementos BC e S, no entanto, comparando a segunda componente da moda grossa de Manaus com a junção da segunda e terceira componente de Balbina na moda grossa, têm-se os mesmos elementos presentes em ambos os sítios, com exceção do elemento Zn na moda grossa em Balbina que foi associado à poeira do solo. A terceira componente indica um possível transporte de longa distância, apresentando o elemento Cl isolado dos outros elementos.

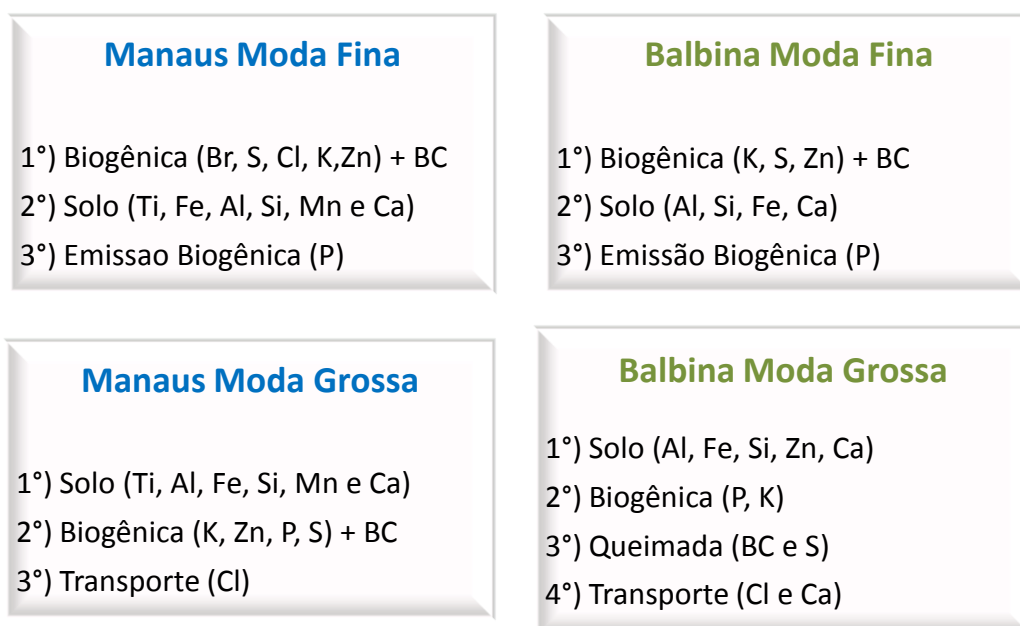


Figura 3.20 – Resumo dos fatores principais formados pela aplicação da AFP na base de dados da composição elementar dos sítios de Manaus (fevereiro a outubro de 2008) e Balbina (outubro de 1998 à março de 2002).

Para comparação, em Guyon *et al.* (2004) foram observados os fatores principais obtidos através de medidas na torre de 54 m de altura, situada na Rebio Jarú – RO, no período de abril a maio de 1999 durante a estação chuvosa. Na moda fina, o primeiro componente obtido foi o BC associado com elementos considerados de emissões biogênicas enriquecidos com aerossóis pirogênicos (P, S e K). Esses fatores também se correlacionam com alguns elementos associados à poeira de solo (Si, Mn e Fe na moda fina e Ca, Mn e Fe na moda grossa), os quais podem ser devido ao aumento de quantidades significativas de poeira durante os incêndios que ocorrem nas regiões circunvizinhas. O segundo componente com emissão biogênica na moda grossa, com valores altos de loading para os elementos (P, S, K, Zn e Cu) associados com a fração grossa do material particulado. O terceiro e quarto fatores apresentam valores de correlação muito baixos com a PM, o que sugere que estes fatores não fornecem contribuições importantes na carga de massa do aerossol (Cu, Cl, K e Ca). Esses resultados indicam que até durante a estação chuvosa, as queimadas podem contribuir substancialmente para o material particulado em Rondônia, enfatizando a influência das atividades antrópicas no “loading” total de aerossol em partes da Bacia amazônica, durante o ano todo.

3.1.6. Considerações finais sobre as propriedades das partículas do aerossol na bacia amazônica

O conjunto de medidas expostos permitiu obter uma série de propriedades químicas das partículas de aerossóis na região central da bacia amazônica. A comparação dos resultados obtidos em Manaus e Balbina, que podem ser considerados como referência de atmosfera não perturbada e com pouca influência significativa de atividades antrópicas, podem ser resumidamente caracterizados como a seguir:

- Baixas concentrações de material particulado inalável (PM_{10}), tipicamente da ordem de $11 \mu\text{g}/\text{m}^3$, concentrada principalmente na moda grossa durante a estação chuvosa.
- O material particulado tem a composição química como resultado da combinação de emissões biogênicas, transporte de longa distância de aerossol marinho e poeira de solo, tanto na moda fina quanto na moda grossa.
- A composição química do material particulado na estação chuvosa foi marcada pela concentração dos elementos associados aos processos naturais, como às emissões biogênicas, transporte de poeira do solo e aerossol marinho.
- Região com impacto de emissão de queimadas, mesmo com pouca intensidade. O maior efeito foi observado na moda fina durante a estação seca, com o material particulado predominante de origem de emissões de queimadas.

3.1.7. Análises das trajetórias de massas de ar através do modelo Hysplit

A partir de observações das séries temporais da concentração elementar determinada pela análise PIXE, para as amostras em Manaus durante o AMAZE 2008, no período de fevereiro a outubro de 2008, são identificados alguns picos nas medidas, ou seja, elevações súbitas nos valores da concentração de alguns elementos durante a estação chuvosa. Para os elementos associados à poeira do solo, Ti, Fe, Al, Si, Mn e Ca, foi observado aumento significativo nos valores das concentrações nos dias 22, 26 e 29 de fevereiro de 2008, 05 e 28 de abril de 2008 e 09 de maio de 2008, para os respectivos elementos que formam a componente de solo.

A análise das trajetórias de massas de ar foi feita usando o modelo de transporte de parcelas de ar Hysplit (NOAA, 2005) para estudarmos a origem espacial das altas concentrações de elementos de solo observados no sítio de amostragem em Manaus. Assim, temos as trajetórias de massas de ar originadas da direita para esquerda, ou seja,

partindo do Saara e carregando consigo elementos associados à poeira do solo, tanto para a moda grossa quanto para a moda fina, coincidindo a sua chegada exatamente no período de coleta da particular amostra em Manaus. A seguir, a **figura 3.21** apresenta o resultado da análise de retrotrajetórias de massas de ar geradas pelo modelo Hysplit entre os meses de fevereiro e maio de 2008. Portanto, de acordo com esta análise, todos os eventos de altas concentrações de elementos associados ao solo observados foram efetivamente devido ao transporte de poeira do Saara. Outro tipo de transporte a longa distância é observado claramente, com as massas de ar oriundas do oceano e trazendo consigo aerossóis com influência marinha, visível no dia 05 de abril de 2008 para a série temporal do elemento Cl. As figuras, em sua parte inferior, mostram a altitude em função do tempo para cada trajetória inicial.

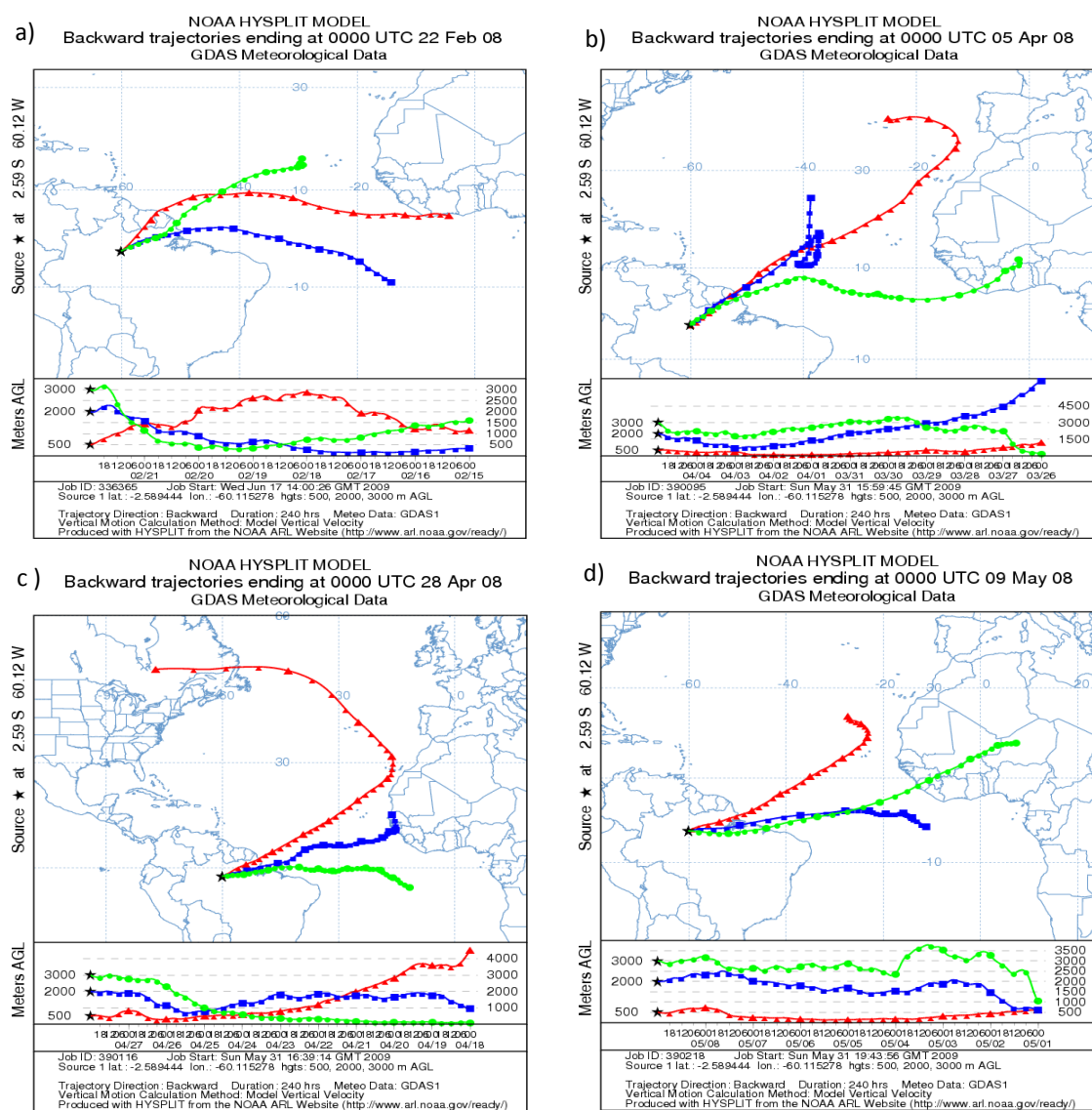


Figura 3.21 – Análise de retrotrajetórias de massas de ar utilizando o modelo Hysplit para os meses de fevereiro (a), abril (b) e (c) e maio (d) de 2008 durante a estação chuvosa na Amazônia. As massas de ar partem do Saara até chegar a Rebio Cuieiras – ZF2 com cerca de 10 dias depois.

Para comparação, foi realizada análise de retrotrajetórias de massas de ar pelo modelo Hysplit para outros períodos, como por exemplo, agosto, setembro, outubro e novembro de 2008 durante a estação seca na Amazônia. Observa-se na **figura 3.22** que as massas de ar são oriundas do Oceano Atlântico ou mesmo de outras regiões da América do Sul. Dessa forma, é clara a ocorrência do transporte do Saara apenas para a estação chuvosa entre os meses de fevereiro a maio de 2008.

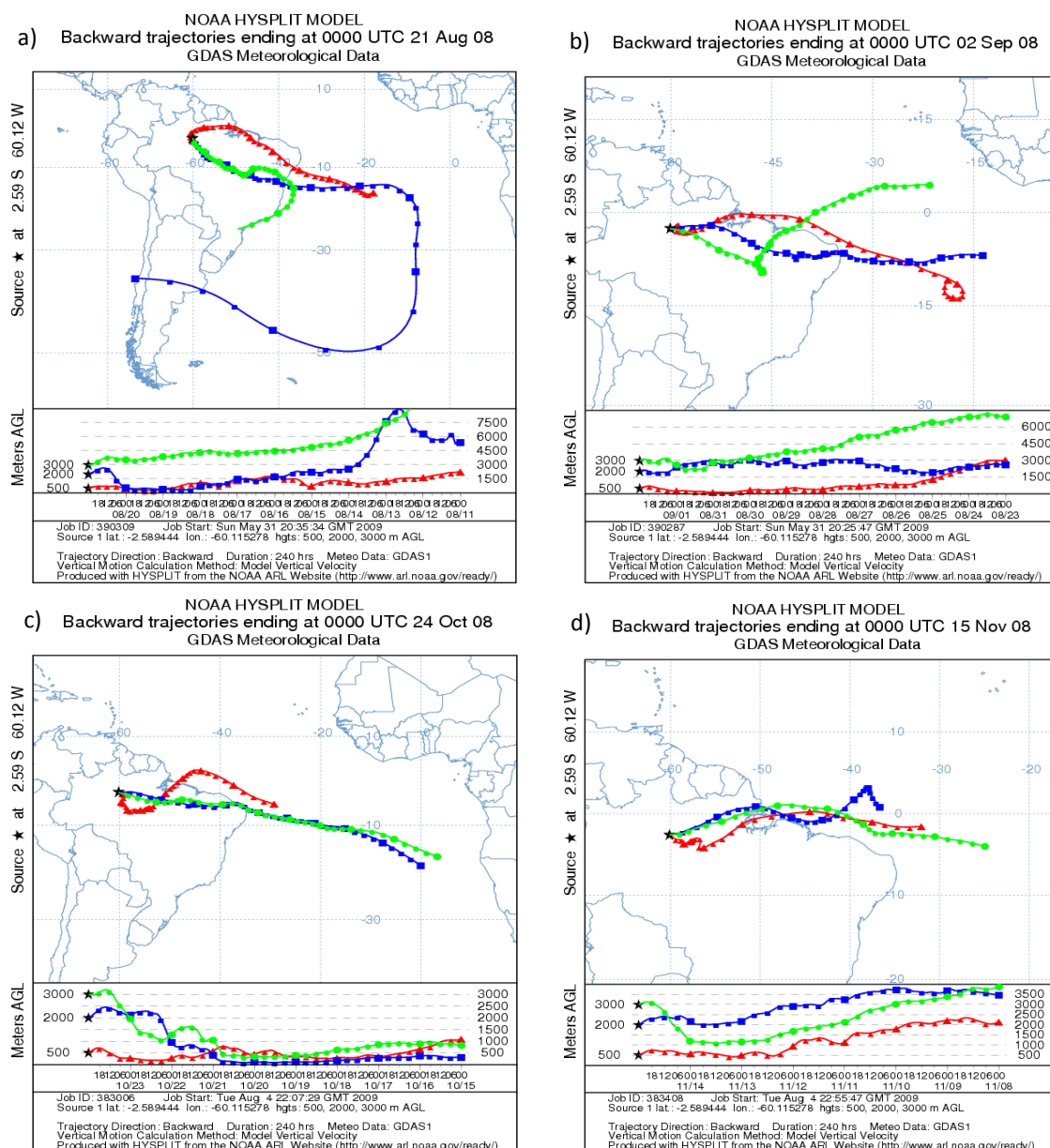


Figura 3.22 – Análise de retrotrajetórias de massas de ar utilizando o modelo Hysplit para os meses de agosto (a), setembro (b), outubro (c) e novembro (d) de 2008 durante a estação seca na Amazônia. As massas de ar são originadas no Oceano Atlântico ou em outras regiões da América do Sul até chegar a Rbio Cuieiras-ZF2 com cerca de 10 dias depois.

Portanto, o modelo de transporte de parcelas de massas de ar mostra que nos períodos de alta concentração de elementos associados ao solo, sua origem foi o deserto do Saara.

4. Conclusões

A Bacia Amazônica pode ser a única região no continente tropical onde ainda existe a possibilidade de observarmos aerossóis não poluídos por atividades antrópicas. As massas de ar que chegam nessa região ocorrem através dos ventos alísios (ventos regulares nas regiões tropicais, vindo do nordeste no Hemisfério Norte e sudeste do Hemisfério sul), carregando consigo aerossóis em trânsito da África, Europa e Ásia. Durante a estação chuvosa (dezembro a março), as partículas da atmosfera são removidas de forma relativamente rápida através da deposição úmida e fontes antrópicas tais como, queimadas são fracas. Essa combinação de circunstâncias resulta num processo natural com a contribuição dominante de aerossóis biogênicos naturais sobre larga extensão da bacia durante uma significativa parte do ano. As concentrações de partículas medidas durante essas condições estão entre as mais baixas encontradas em qualquer área continental e são similares em concentrações àsquelas sobre os oceanos remotos (Andreae, 2008). A Bacia Amazônica tem sido chamada de “oceano verde” por causa das similaridades na concentração de partículas e microfísica de nuvens com as regiões oceânicas remotas (Williams *et al.*, 2002).

A base de dados dos sítios de amostragem de Manaus e Balbina foi obtida através de amostragem usando amostrador AFG, no período de fevereiro a outubro de 2008 e outubro de 1998 a março de 2002, para Manaus e Balbina, respectivamente. As amostras coletadas foram submetidas à análise gravimétrica que quantificou a massa do material particulado e a análise de “black carbon” que quantificou o BC presente nas amostras. O método PIXE foi aplicado para identificar e quantificar a concentração de elementos químicos presentes nas amostras de aerossóis. Após todo o processo de amostragem e análise das partículas de aerossóis, foram construídas bases de dados substanciais dos sítios de amostragem de Manaus e Balbina.

A identidade regional do aerossol biogênico natural foi encontrada a partir da comparação dessas bases de dados, sendo observado que os valores médios para a concentração de material particulado e de “black carbon” foram menores para Manaus do que Balbina. O valor médio observado da concentração do material particulado na moda fina para Manaus é de $1,6 \pm 0,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e para Balbina é de $3,4 \pm 1,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, na moda grossa para Manaus é de $6,2 \pm 2,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $7,8 \pm 3,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para Balbina, durante a estação chuvosa. Na estação seca, os valores médios observados da concentração do material particulado na moda fina são de $4,8 \pm 2,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para Manaus e $5,4 \pm 3,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para Balbina e na moda grossa são de $6,0 \pm 2,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para Manaus e $6,7 \pm 2,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$

para Balbina. Nota-se apenas uma pequena diferença nos valores da moda grossa tanto na estação chuvosa quanto na estação seca e a maior diferença entre os valores estão na moda fina para ambas as estações. A concentração média de “black carbon” apresenta valor maior para as medidas feitas em Balbina na moda fina do que as medidas para a mesma moda em Manaus, tanto para a estação chuvosa (250 ng/m³ em Balbina e 95 ng/m³ em Manaus) quanto na estação seca (418 ng/m³ em Balbina e 325 ng/m³ em Manaus). Observa-se que o sítio de amostragem de Manaus recebe influência de emissões de queimadas pela presença de “black carbon”, mas com um grau menor do que o sítio de Balbina. Outro motivo possível é a presença constante de automóveis muito próximos ao local onde foi realizada a amostragem, mantendo quase que constante os níveis de “black carbon” no local, melhor observado na **figura 3.2**.

A comparação entre a concentração dos elementos químicos mostrou uma distribuição semelhante entre os sítios de amostragem tanto na moda fina quanto na moda grossa e durante a estação chuvosa e seca, com valores menores para o sítio de Manaus com exceção dos elementos Al e Si, na moda fina e durante a estação chuvosa, que foram maiores do que em Balbina.

Uma possível explicação para valores médios menores em Manaus pode ser devido à localização dos “inlets”, uma vez que em Manaus o “inlet” estava posicionado ligeiramente abaixo da copa das árvores, ocorrendo um efeito de redução no MP total amostrado pela deposição no dossel da floresta.

Foi possível identificar processos atmosféricos que atuam na determinação da composição química das partículas de aerossóis, como o transporte de poeira do solo e aerossol marinho, as emissões biogênicas durante a estação chuvosa e as emissões de queimadas mais pronunciadas durante a estação seca. Foram identificados qualitativamente os principais fatores, que afetam a quantidade e composição do material particulado em suspensão na atmosfera Amazônica, como resultado da comparação dos sítios de amostragem de Manaus e Balbina. Os fatores principais foram semelhantes tanto na moda fina quanto na moda grossa. Para a moda fina a primeira componente foi caracterizada por emissões biogênicas naturais com a associação do BC, a segunda componente por poeira do solo e a terceira também por emissão biogênica pela presença do P isolado dos outros elementos. Entretanto, na moda grossa a primeira componente é relacionada com a poeira do solo, a segunda componente sendo emissão biogênica com o BC associado, e uma terceira componente caracterizada pelo transporte atmosférico pela presença do elemento Cl.

As análises de trajetórias de massas de ar realizadas pelo modelo HYSPLIT mostram claramente o transporte de poeira do deserto do Saara, nos períodos onde altas concentrações de elementos associados à poeira do solo foram observados em Manaus. É importante salientar que as significativas concentrações de Al, Si, Ti, Mn e Fe observados nestes episódios de transporte ocorrem apesar da enorme distância de transporte e aos fortes processos de deposição de aerossóis típicos da Amazônia. A alta taxa de precipitação faz o processo de deposição ser muito eficiente, mas isso não impede a forte presença destes episódios de transporte de poeira do Saara para a Amazônia.

Um monitoramento contínuo e de longo prazo da concentração de partículas de aerossóis e sua composição elementar é importante para estudos de ciclagem de nutrientes e estudos dos impactos climáticos de aerossóis na Amazônia. Em uma perspectiva mais ampla, um programa de longo prazo de observação contínua de gases traços, incluindo gases de efeito estufa, VOC's, aerossóis e balanço de radiação podem trazer novas descobertas nesta importante área de pesquisas na Amazônia.

5. 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.
- Andreae, M. O., Artaxo, P., *et al.* Biogeochemical cycling of carbon, water, energy, trace gases, and aerosols in Amazonia: The LBA-EUSTACH experiments, *Journal of Geophysical Research*, Vol. 107, NO.D20, 8066, doi: 10.1029/2001JD000524, 2002.
- Andreae, M. O., D. Rosenfeld, P. Artaxo, A. A. Costa, G. P. Frank, K. M. Longo, and M. A. F. Silva-Dias, Smoking rain clouds over the Amazon. *Science*, Vol.303, (5662) 1337-1342, 2004.
- Andreae, M. O. Aerosols before Pollution, *Science*, Vol. 315, 50-51, 2007.
- Araújo, A. C. et al., Comparative measurements of carbon dioxide fluxes from two nearby towers in a central Amazonian rainforest: The Manaus LBA site, *Journal of Geophysical Research*, 107(D02), 8090, doi: 10.1029/2001JD000676, 2002.
- Artaxo, P.; Orsini, C.; Tabacniks, M.; Bouéres, L.; Leslie, A., "Características dos aerossóis atmosféricos naturais e de queimadas da Bacia Amazônica", *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 54, 299-314, 1982.
- Artaxo, P.; Orsini, C.; "PIXE and receptor models applied to remote aerosol source apportionment in Brazil", *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research*, B22, 259-263, 1987.
- Artaxo, P., Storms, H., Bruynseels, F., Vangrieken, R., Maenhaut, W.: Composition and sources of aerosols from the amazon basin, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 93 (D2): 1605-1615 Feb 20 1988.
- Artaxo, P., Maenhaut, W., Storms, H., Vangrieken, R., Aerosol characteristics and sources for the amazon basin during the wet season, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 95 (D10): 16971-16985 SEP 20 1990.
- 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, 22857-22868, 1994.
- Artaxo, P., H-C Hansson, Size distribution of biogenic aerosol particles from the Amazon basin. *Atmospheric Environment*, Vol. 29, No. 3, pp. 393-402, 1995.
- Artaxo P, Fernandes ET, Martins JV, et al. Large-scale aerosol source apportionment in Amazonia, *Journal of Geophysical Research - Atmospheres* 103 (D24): 31837-31847 DEC 27 1998.
- Artaxo, P., M. O. Andreae, A. Guenther, D. Rosenfeld, LBA Atmospheric Chemistry: Unveiling the lively interactions between the biosphere and the Amazonian atmosphere. *IGBP Global Change Newsletter LBA Special Issue*, Vol. 45, 12-15, 2001.
- Artaxo, P., The atmospheric component of biogeochemical cycles in the Amazon basin, In: The biogeochemistry of the Amazon basin. Editado por M. E. McClain, R. Victória, J. E. Richey. *Oxford University Press*, ISBN 0-19-511143, 42-52, 2001.
- Artaxo, P., *Aerosol sampling and analysis*, in: *Environmental Monitoring Handbook*, Edited by Alex Guenther, McGraw-Hill Professional, New York, USA, ISBN: 0-07-135176-0, 2002.

- Artaxo, P., J. V. Martins, M. A. Yamasoe, A. S. Procópio, T. M. Pauliquevis, M. O. Andreae, P. Guyon, L. V. Gatti, A. M. C. Leal. Physical and chemical properties of aerosols in the wet and dry season in Rondônia, Amazonia. *Journal of Geophysical Research*, Vol. 107, No. D20, 8081 - 8095, doi:10.1029/2001JD000666, 2002.
- Artaxo, P., M. A. F. Silva-Dias, M. O. Andreae, O mecanismo da floresta para fazer chover. *Scientific American Brasil*, Ano 1, número 11, 38-45, 2003.
- 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*, v.21, n.3, 1-22, 2006.
- Artaxo, P., A Amazônia e as mudanças globais. *Ciência Hoje*, Vol. 38, número 224, 21-25, 2006.
- Artaxo, Paulo, M. O. Andreae, T. M. Pauliquevis, B. Holben, J. Schafer, L. L. Lara, M. Paixão, S. de Lucca, P. H. Oliveira. Aerosol particles in Amazonia: Their composition, role in radiation balance, cloud formation and nutrient cycles. LBA Synthesis Book Chapter B6, American Geophysical Union (AGU) *Book Series Amazonia and Global Change series*, número do manuscrito 2008BK000778. 2008.
- Bowman, David M. J. S., Jennifer K. Balch, Paulo Artaxo, William J. Bond, Jean M. Carlson, Mark A. Cochrane, Carla M. D'Antonio, Ruth S. DeFries, John C. Doyle, Sandy P. Harrison, Fay H. Johnston, Jon E. Keeley, Meg A. Krawchuk, Christian A. Kull, J. Brad Marston, Max A. Moritz, I. Colin Prentice, Christopher I. Roos, Andrew C. Scott, Thomas W. Swetnam, Guido R. van der Werf, and Stephen J. Pyne, Fire in the Earth System. *Science*, 324, 481-484, DOI: 10.1126/science.1163886. 2009.
- Claeys, M., Graham, B., Vas, G., Wang, W., Vermeylen, R., Pashynska, V., Cafmeyer, J., Guyon, P., Andreae, M.O., Artaxo, P. and Maenhaut, W.: Formation of secondary organic aerosols through photooxidation of isoprene, *Science*, 303, 1173-1176, 2004.
- Davidson, E. A. and P. Artaxo, Globally significant changes in biological processes of the Amazon Basin: Results of the Large-scale Biosphere-Atmosphere Experiment. Invited paper *Global Change Biology*, Vol. 10, No. 5, pg. 1-11, doi: 1.1111/j.1529-8817.2003.00779.x. 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.
- Draxler, R.R. and Rolph, G.D., 2003. Acesso ao modelo HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) via Website NOAA ARL READY (<http://www.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>). Laboratório de Pesquisas Atmosféricas NOAA, Silver Spring, MD.
- Echalar, F., Artaxo, P., Martins, J.V., Yamasoe, M., Gerab, F. Long-term monitoring of atmospheric aerosols in the Amazon Basin: Source identification and apportionment. *Journal of Geophysical Research*, 103, 31849-31864, 1998.

- Echalar, F., Gaudichet, A., Cachier, H. and Artaxo, P. Aerosol emissions by tropical forest and savanna biomass burning: characteristic trace elements and fluxes. *Geophysical Research Letters* 22, 3039-3042, 1995.
- Eck, T. F.; Holben, B. N.; Reid, J. S.; O'Neill, N. T.; Schafer, J.; Dubovik, O.; Smirnov, A.; Yamasoe, M.A.; Artaxo, P. 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, 2004. doi: 10.1029/2003GL017861.
- Falesi, I.C. *Solos do Distrito Agropecuário da Suframa*. Bol. Instituto de Pesquisa e Experimentação Agropecuária da Amazônia Ocidental. Série: Solos. Manaus, Amazonas.1(1). 99pp. 1971.
- Fisch, G., Marengo, J. A. e Nobre, C.A.: Clima da Amazônia. *Climanálise*, edição comemorativa de 10 anos, seção 3, 1996.
- 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.
- Forster, P., V. Ramaswamy, P. Artaxo, T. Berntsen, R. A. Betts, D. W. Fahey, J. Haywood, J. Lean, D. C. Lowe, G. Myhre, J. Nganga, R. Prinn, G. Raga, M. Schulz, R. Van Dorland. Changes in Atmospheric Constituents and Radiative Forcing. Chapter 2 of the Climate Change 2007: The Physical Science Basis, IPCC – Intergovernmental Panel on Climate Change Book, *Cambridge University Press*, United Kingdom, ISSN 978-0-521-88009-1, 2007.
- Formenti, P., M. O. Andreae, L. Lange, G. Roberts, J. Cafmeyer, I. Rajta, W. Maenhaut, B. N. Holben, P. Artaxo e J. Lelieveld, Saharan dust in Brazil and Suriname during LBA-CLAIRE (March 1998), *Journal of Geophysical Research*, Vol. 106 , D14, 14.919, doi: 10.1029/2000JD900827, 2001.
- Freitas, S. R., K. M. Longo, M. A. F. Silva Dias, P. L. Silva Dias, R. Chatfield, E. Prins, P. Artaxo, F. S. Recuero, Monitoring the Transport of Biomass Burning Emissions in South America. *Environmental Fluid Mechanics*, Vol. 5, No. 1, pg. 135-167, doi: 10.1007/s10652-005-0243-7, 2005.
- Freitas, S. R., *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 defendida no Instituto de Física da USP em 18/10/99.
- 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., Kourchev, 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, *Journal of Geophysical Research*, Vol. 112, (D1), Art. D01201, pg. 1201-1236, doi:10.1029/2005JD006741, 2007.
- 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.
- Gerab, F., *Técnicas Analíticas Nucleares aplicadas à medida em larga escala de aerossóis atmosféricos na região Amazônica*. Tese de Doutorado apresentada no Instituto de Física da Universidade de São Paulo, Universidade de São Paulo, 1996.

- Graham B, Guyon P, Maenhaut W, et al. Composition and diurnal variability of the natural Amazonian aerosol. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 108 (D24): Art. No. 4765 DEC 18 2003b.
- Graham, B., Guyon, P., Taylor, P. E., Artaxo, P., Maenhaut, W., Glovsky, M.M., Flagan, R.C. e Andreae, M.O.: Organic compounds present in the natural Amazonian aerosol: Characterization by gas chromatography-mass spectrometry, *Journal of Geophysical Research* 108, D24, 4766, doi:10.1029/2003JD003990, 2003a.
- Gunthe, S.S., S. M. King, D. Rose, Q. Chen, P. Roldin, D. K. Farmer, J. L. Jimenez, P. Artaxo, M. O. Andreae, S. T. Martin, and U. Poeschl. Cloud condensation nuclei in pristine tropical rainforest air of Amazonia: size-resolved measurements and modeling of atmospheric aerosol composition and CCN activity. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussion*, 9, 3811–3870, 2009.
- Guyon, P., Graham, B., Roberts, G. C., Mayol-Bracero, O. L., Maenhaut, W., Artaxo, P., Andreae, M.O.: In-canopy gradients, composition, sources, and optical properties of aerosol over the Amazon forest, *Journal of Geophysical Research*, 108(D18), 4591, doi:10.1029/2003JD003465, 2003a.
- Guyon, P., B. Graham, J. Beck, O. Boucher, E. Gerasopoulos, O. L. Mayol-Bracero, G. C. Roberts, P. Artaxo, M. O. Andreae. Physical properties and concentration of aerosol particles over the Amazon tropical forest during background and biomass burning conditions. *Atmospheric Chemistry and Physics* 3, 951–967, 2003.
- Guyon, P., B. Graham, G. C. Roberts, O. L. Mayol-Bracero, W. Maenhaut, P. Artaxo, and M. O. Andreae, Sources of optically active aerosol particles over the Amazon forest, *Atmospheric Environment*, 38 (7): 1039-1051 MAR 2004.
- Heymsfield, AJ, McFarquhar, GM. Microphysics of INDOEX clean and polluted trade cumulus clouds. *Journal of Geophysical Research*. 106: 28653-28673, 2001.
- Higuchi, N.; Santos, J. dos ; Ribeiro, J. R.; Freitas, J. V.; Vieira, G.; Coic, A. Minette. Crescimento e incremento de uma floresta amazônica de terra-firme manejada experimentalmente. BIONTE Relatório Final. Manaus: INPA/DIFID.1997.
- Hinds, W. C., *Aerosol Technology: properties, behavior and measurement of airborne particles*, *John Wiley & Sons*, 1999.
- HOPKE, P. K., *Receptor Modeling in Environmental Chemistry*. Wiley, New York, 1985.
- Hopke, P. K., Y. Xie, T. Raunemaa, S. Biegalski, S. Landsberger, W. Maenhaut, P. Artaxo, D. Cohen, Characterization of the Gent Stacked Filter Unit PM10 sampler. *Aerosol Science and Technology*, 27, 726-735, 1997.
- Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC): *Climate change, Third Assessment Report, Scientific Basis*, 2007.
- Koren, I., Y.J. Kaufman, L.A. Remer e J.V. Martins, 2004: Measurement of the Effect of Amazon Smoke on Inhibition of Cloud Formation. *Science*, 303, 1342-1345, 2004.
- Koren, I., Y. J. Kaufman, D. Rosenfeld, L. A. Remer, and Y. Rudich, Aerosol invigoration and restructuring of Atlantic convective clouds, *Geophysical Research Letters*, 32, L14828, 2005.
- Koren, Ilan, J. Vanderlei Martins, Lorraine A. Remer, Hila Afargan. Smoke Invigoration Versus Inhibition of Clouds over Amazonia. *Science* 321, pg. 946-949. DOI: 10.1126/science.1159185. 2008.

- Koren, I., Rudich, Y., Artaxo, P. *Transport of Saharan dust from the Bodélé depression to the Amazon basin: a case study*. Trabalho submetido à Geophysical Research Letters, Julho de 2009.
- Longo, K. M., *Estudo de aerossóis e gases traço na atmosfera da bacia Amazônica: influência das circulações regionais e de larga escala*. Tese de Doutorado defendida no Instituto de Física da Universidade de São Paulo, 1999.
- Magalhães, J.A.; Townsend, C.R.; Costa, N. de L.; Pereira, R.G de A.; Tavares, A C. *Desempenho produtivo de bubalinos em sistemas silvipastoris*. In: *Congresso Brasileiro em Sistemas Agroflorestais*, 2., 1998, Belém, PA. Anais... Belém: EMBRAPA-CPATU. p.210-211. 1998.
- Mahowald, Natalie M., Timothy D. Jickells, Alex R. Baker, Paulo Artaxo, Claudia R. Benitez-Nelson, Gilles Bergametti, Tami C. Bond, Ying Chen, David D. Cohen, Barak Herut, Nilgun Kubilay, Remi Losno, Chao Luo, Willy Maenhaut, Kenneth A. McGee, Gregory S. Okin, Ronald L. Siefert, Seigen Tsukuda. The global distribution of atmospheric phosphorus deposition and anthropogenic impacts. Aceito para publicação em *Global Biogeochemical Cycles*. 2009.
- Malhi, Y., Pegoraro, E., Nobre, A.D., Pereira, M.G.P., Grace, J. e Culf, A.D.: Energy and water dynamics of a central Amazonian rain forest, *Journal of Geophysical Research*, 107 (D20), 8061, doi:10.1029/2001JD000623, 2002.
- Martin, Scot T., Meinrat O. Andreae, Paulo Artaxo, Darrel Baumgardner, Qi Chen, Allen H. Goldstein, Alex Guenther, Colette L. Heald, Olga L. Mayol-Bracero, Peter H. McMurry, Theotonio Pauliquevis, Ulrich Pöschl, Kimberly A. Prather, Gregory C. Roberts, Scott R. Saleska, M. A. Silva Dias, Dominick V. Spracklen, Erik Swietlicki, and Ivonne Trebs. Sources and Properties of Amazonian Aerosol Particles. Submitted to Review of Geophysics, December 2008.
- Martins, J. V.; Artaxo, P.; Liousse, C.; Reid, J. S.; Hobbs, P. V.; Kaufman, Y. J. 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, 1998.
- McMurry, Peter H. A review of atmospheric aerosol measurements. *Atmospheric Environment*, 34, 1959-1999, 2000.
- Miranda, E.V. *Padrão de Desenvolvimento Radial Horário de fuste de três espécies florestais típicas da Amazônia utilizando dendômetros automáticos*. Dissertação de Mestrado INPA/UFAM, Manaus/AM, 2002.
- Maenhaut, W., Fernandez-Jimenez, M.T., Rajta, I.,.:Two-year study of atmospheric aerosols in Alta Floresta, Brazil: Multielemental composition and source apportionment, *Nuclear Instruments & Methods In Physics Research*, Section B-Beam Interactions With Materials and Atoms 189: 243-248 APR, 2002.
- NOAA, 2005. <http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit.4.html>
- Nobre, C., et al., 1996. *The Large Scale Biosphere-Atmosphere Experiment in Amazonia (LBA)*. Concise Experimental Plan. INPE, C. Paulista, SP, Brazil.
- North, G.R., Bell, T.L., Cahalan, R.F. e Moeng, F.J., 1982. Sampling Errors in the Estimation of Empirical Orthogonal Functions. *Monthly Weather Review*, vol.110, pp. 699- 706.
- 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.

- Oliveira, P. H. F.; P. Artaxo, C. Pires Jr, S. de Lucca, A. Procópio, B. Holben, J. Schafer, L. F. Cardoso, S. C. Wofsy, H. R. Rocha. The effects of biomass burning aerosols and clouds on the CO₂ flux in Amazonia. *Tellus Series B-Chemical and Physical Meteorology*, 59B, (3) 338–349, 2007.
- Orsini, C.; Artaxo, P.; Tabacniks, M., "The São Paulo PIXE system and its use on a national monitoring air quality program", *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research*, 231, 462-465, 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 defendida no Instituto de Física da Universidade de São Paulo, Universidade de São Paulo, 2005.
- Prenni, Anthony J., Markus D. Petters, Sonia M. Kreidenweis, Colette L. Heald, Scot Martin, Paulo Artaxo, Rebecca M. Garland, Adam G. Wollny, and Ulrich Poschl. Relative roles of biogenic emissions and Saharan dust as ice nuclei in the Amazon basin. *Nature Geoscience*, Vol. 2, pp. 402-405, doi: doi:10.1038/ngeo517, 2009.
- 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, 2004. doi:10.1029/2003GL018646.
- 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. 2003. doi: 10.1029/2003GL018063.
- Procópio, A. S., *Forçante radiativa direta dos aerossóis na Região Amazônica devido à queima de biomassa*. Tese de Doutorado defendida no Instituto de Física da Universidade de São Paulo, Universidade de São Paulo, 2005.
- Raes, F. et al., Formation and cycling of aerosols in the global troposphere, *Atmospheric Environment*, 34, 4215-4240, 2000.
- 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.
- Rizzo, Luciana V., *Os fluxos turbulentos de partículas e de compostos orgânicos voláteis, e a distribuição vertical de aerossóis na baixa troposfera da Amazônia*. Tese de Doutorado defendida no Instituto de Física da Universidade de São Paulo, Universidade de São Paulo, 2006.
- Rolph, G.D., 2003. *Real-time Environmental Applications and Display sYstem (READY)*. Website (<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>). Laboratório de Pesquisas Atmosféricas NOAA, Silver Spring, MD.
- Salati, E., Ribeiro, M. N. G., Absy, M.L., Nelson, B. W.: *Clima da Amazônia: presente, passado e futuro. Bases científicas para estratégias de preservação e desenvolvimento da Amazônia: Fatos e Perspectivas*. Instituto de Pesquisa da Amazônia. Manaus, AM. Brasil, 1995.
- Satyamurty, P., Nobre, C. A., Silva-Dias, P. L.: Meteorology of the Southern Hemisphere. Ed. por D. J. Karoly and D. G. Vincent. AMS, vol. 27, num. 9, 119-139, 1998.
- Seinfeld, J. H., Pandis, S. N.: *Atmospheric Chemistry and Physics*. John Wiley & Sons Ltd., 1326 p., 2° edição, 2007.

- Schafer, J. S., T. F. Eck, B. N. Holben, P. Artaxo, and A. F. Duarte, Characterization of the optical properties of atmospheric aerosols in Amazonia from long-term AERONET monitoring (1993-1995 and 1999-2006), *J. Geophys. Res.*, 113, D04204, 2008.
- Silva Dias, M. A.F., P. Artaxo, M. O. Andreae, Aerosols impact clouds in the Amazon Basin. *GEWEX Newsletter*, Vol. 14, No. 4, pages 4-6, November 2004.
- SPSS 16.0.1, Programa com Pacote Estatístico para Windows. <http://www.spss.com>.
- Switlicki, E., Puri S., Hansson H.C, Edner H. Urban Air Pollution Source Apportionment using a combination of Aerosol and Gas monitoring Techniques. *Atmospheric Environment*. Vol. 30, N° 15, pp.2795 – 2809, Elsevier Science Ltd. 1996.
- Swietlicki, E., Krejci, R.: Source characterization of the Central European atmospheric aerosol using multivariate statistical methods, *Nuclear Instruments & Methods In Physics Research*, Section B-Beam Interactions With Materials and Atoms 109: 519-525, 1996.
- Van Espen, P., Nullens, H., Maenhaut, W., AXIL: a software package for analysis of X-ray spectra. In: Newbury, D.E., Ed. *Microbeam Analysis*, San Francisco Press, 1979.
- Vitousek, P.M., Stanford Jr, R.L.: Nutrient cycling in moist tropical forest. *Annual Review of Ecology and Systematics* 17:137-167, 1986.
- Wesely, M.L., Hicks, B.B., A review of the current status of knowledge on dry deposition, *Atmospheric Environment*, 34, 2261-2282, 2000.
- Williams, M.R., Fisher, T.R., Chemical composition and deposition of rain in the central Amazon, Brazil, *Atmospheric Environment*, 31(2), 207-217, 1997.
- Williams, E., et al, Contrasting convective regimes over the Amazon: Implications for cloud electrification, *Journal of Geophysical Research*, 108, 8082, 2002.
- Wilks, D.S., Statistical Methods in the Atmospheric Sciences, *International Geophysics Series*, 2ª Ed., Vol. 91, cap. 11, pág. 463-507, Elsevier, 2006.
- Yamasoe, M. A., *Estudo da composição elementar e Iônica de Aerossóis emitidos em queimadas na Amazônia. São Paulo*. Dissertação de Mestrado. Instituto de Física da Universidade de São Paulo, 1994.
- Yamasoe, M. A., *Estudo de propriedades ópticas de partículas de aerossóis a partir de uma rede de radiômetros*. Tese de Doutorado defendida no Instituto de Física da Universidade de São Paulo, 1999.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)