



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**  
**INSTITUTO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS**  
**CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL**

**LUCAS COVRE CHIARI**

**CARACTERÍSTICAS DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS AEROSSOIS  
SUBMICROMÉTRICOS DURANTE A ESTAÇÃO SECA NO SÍTIO ATTO DA  
FLORESTA AMAZÔNICA**

Uberlândia,

2018

**LUCAS COVRE CHIARI**

**CARACTERÍSTICAS DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS AEROSSOIS  
SUBMICROMÉTRICOS DURANTE A ESTAÇÃO SECA NO SÍTIO ATTO DA  
FLORESTA AMAZÔNICA**

Trabalho de conclusão de curso  
apresentado como pré-requisito para a  
obtenção do título de Bacharel em  
Engenharia Ambiental pela  
Universidade Federal de Uberlândia.

**Orientadora:** Prof<sup>a</sup>.Dr<sup>a</sup>. Samara  
Carbone

Uberlândia,

2018

Dedico este trabalho aos meus pais, Cleusa e Ivan, ao meu irmão, Leandro, aos meus avós maternos, Armando e Maria Aparecida, aos meus avós paternos, Domingos e Lourdes.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, agradeço a Deus por me proteger, iluminar e me ajudar a superar os desafios.

Aos meus pais, por serem a base dos meus sonhos e objetivos. Pelo carinho e incentivo, agradeço ao meu irmão, que nunca deixou de me apoiar.

À minha namorada, Amanda, pela companhia, carinho e por me ajudar a seguir em frente pensando sempre de maneira positiva.

À Luana Andrade, por me inserir no “mundo” acadêmico e confiar em mim.

À minha orientadora, Samara Carbone, verdadeira inspiração para mim, pela oportunidade de trabalhar em sua área de pesquisa, por me orientar com paciência, disposição e carisma e principalmente, por entender e respeitar os meus limites e imprevistos da vida.

Ao Laboratório de Física Atmosférica (LFA), do Departamento de Física Atmosférica, da Universidade de São Paulo (USP) e ao Professor Doutor Paulo Artaxo por disponibilizarem os dados utilizados nesse trabalho.

À Professora Doutora Luciana Varanda Rizzo da Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP), por participar do processamento dos dados medidos pelo MAAP.

Àqueles que, porventura não foram citados e de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, agradeço pela colaboração.

*"É EXATAMENTE DISSO QUE A VIDA É FEITA: DE MOMENTOS!*

*MOMENTOS OS QUAIS TEMOS QUE PASSAR, SENDO BONS OU*

*NÃO, PARA O NOSSO PRÓPRIO APRENDIZADO, POR ALGUM*

*MOTIVO. NUNCA ESQUECENDO DO MAIS IMPORTANTE: NADA*

*NA VIDA É POR ACASO..." (XICO XAVIER).*

## RESUMO

O desmatamento da Amazônia ocorre a fim de disponibilizar terras para a criação de gado e para a agricultura. A transformação da floresta em pasto ou campo ocorre por meio de derrubadas seguidas da queima da madeira. Os incêndios florestais são geralmente provocados durante a estação seca, quando há condições favoráveis a queima da biomassa. A queima da biomassa é responsável pela emissão de material particulado de diversas modas, no entanto, este trabalho focou nas emissões de aerossóis finos (submicrométricos), partículas com diâmetro aerodinâmico inferior a  $1\ \mu\text{m}$  ( $\text{MP}_1$ ), os quais são compostos principalmente por material orgânico, sulfato, nitrato, amônio e cloreto. As medidas foram feitas no sítio de observação The Amazon Tall Tower Observatory (ATTO) pelo ACSM, o MAAP e o CPC de agosto a dezembro de 2014 (estação seca). Dentro do período de estudo foram selecionados dois episódios de queimada, para os quais a composição química dos aerossóis finos foram investigados em mais detalhe. Os valores médios das componentes desse aerossol encontrado para todo o estudo foram  $5,6\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  para orgânicos,  $0,8\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  para sulfato,  $0,4\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  para BCe,  $0,3\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  para amônio,  $0,2\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  para nitrato e menores que  $0,1\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  para cloreto. Foi possível observar que durante episódios específicos, onde a concentração de  $\text{MP}_1$  apresenta aumento significativo, ocorre grande variabilidade quanto ao valor de concentração de massa e relevante variabilidade em sua composição química (orgânicos e sulfato). Além disso, observou-se que a concentração da fração orgânica é dominante, com 77% em média da massa do material particulado na Bacia Central da Amazônia. Foi verificado que o  $f_{60}$ , um marcador de queima de biomassa típico, não deve ser utilizado isoladamente, mas sim aliado a outras variáveis. Ainda, foi observada uma elevada emissão de sulfatos durante o episódio 2, o que não é típico da queima de biomassa vegetal.

**Palavras-chave:** Aerossóis finos, composição química, levoglucosan,  $f_{60}$ , marcadores de queimada.

## Sumário

1. Introdução.....	1
1.1. Características gerais da Floresta Amazônica .....	1
1.2. Clima na Amazônia .....	2
1.3. A Torre Alta de Observação da Amazônia (The Amazon Tall Tower Observatory - ATTO). .....	4
1.3.1. Características do sítio.....	4
1.3.2. Acesso.....	5
1.3.3. Acampamento.....	6
1.3.4. Torres.....	6
1.4. Desmatamento e focos de queimada.....	7
1.5. Emissões atmosféricas decorrentes da queima de biomassa e seus impactos ...	8
1.6. Aerossol e suas propriedades físicas e químicas .....	10
1.7. Aerossóis na Amazônia .....	13
1.8. Marcadores de Queimada .....	14
2. Objetivos .....	15
2.1. Objetivo geral .....	15
2.2. Objetivos específicos .....	15
3. Metodologia .....	15
3.1. Local e período analisado .....	15
3.1.1. Monitor de Especiação Química de Aerossol ( <i>Aerosol Chemical Speciation Monitor</i> – ACSM).....	16
3.1.2. Contador de Partículas de Condensação ( <i>Condensation Particle Counter</i> – CPC) .....	18
3.1.3. Medição da Absorção de Aerossóis com o Fotômetro de Absorção de Ângulo Múltiplo ( <i>Multi Angle Absorption Photometer</i> – MAAP) .....	19
3.1.4. Fragmentação do levoglucosan .....	20
4. Resultados e discussão .....	20
4.1. Caracterização física e química do MP <sub>1</sub> da estação seca e dos episódios 1 e 2 no sítio ATTO da Floresta Amazônica.....	21
5. Conclusão.....	28
6. Referências bibliográficas.....	29

## Lista de Figuras

FIGURA 1. NORMAIS CLIMATOLÓGICAS DO BRASIL (1961 – 1990) – MANAUS (AM).....	2
FIGURA 2. DISTRIBUIÇÃO SAZONAL DA PRECIPITAÇÃO ACUMULADA (MM) DE MANAUS..	3
FIGURA 3. LOCALIZAÇÃO DO SÍTIO ATTO.....	5
FIGURA 4. TAXAS ANUAIS DE DESMATAMENTO NA AMAZÔNIA LEGAL .....	7
FIGURA 5. SÉRIE HISTÓRICA DOS FOCOS ATIVOS DE QUEIMA NA AMAZÔNIA LEGAL.....	8
FIGURA 6. DESCRIÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCESSO DE ATIVAÇÃO DE NÚCLEOS DE CONDENSAÇÃO DE NUENS (NCN) EM REGIÕES DE FLORESTA.....	10
FIGURA 7. ESQUEMA DA DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DOS AEROSSOIS ATMOSFÉRICOS SUAS MODAS E SEUS PRINCIPAIS CONSTITUINTES QUÍMICOS .....	13
FIGURA 8. ACSM.....	16
FIGURA 9. DIAGRAMA DO ACSM.....	17
FIGURA 10. CPC.....	19
FIGURA 11. MAAP, UTILIZADO PARA MEDIR O BLACK CARBON EQUIVALENTE ATRAVÉS DA ATENUAÇÃO DE UM FEIXE DE LUZ (637 NM) EM UM FILTRO DE PARTÍCULAS .....	20
FIGURA 12. SÉRIE TEMPORAL DO $MP_{1, F_{60}}$ E NÚMERO DE PARTÍCULAS DE AGOSTO A DEZEMBRO DE 2014 NO SÍTIO ATTO.....	22
FIGURA 13. FOCOS DE QUEIMADAS, DURANTE O EP1, NA AMAZÔNIA LEGAL OBSERVADOS POR MEIO DO SATÉLITE AQUA REF .....	24
FIGURA 14. FOCOS DE QUEIMADAS, DURANTE O EP2, NA AMAZÔNIA LEGAL OBSERVADOS POR MEIO DO SATÉLITE AQUA REF .....	24
FIGURA 15. RELAÇÃO ENTRE A FRAÇÃO ORGÂNICA, SULFATO E $F_{60}$ (DIÂMETRO DAS ESFERAS) DURANTE A ESTAÇÃO SECA.....	28

## **Lista de Tabelas**

TABELA 1. LOCALIZAÇÃO DAS TORRES DE MEDIÇÃO .....	7
TABELA 2. VALORES MÉDIOS E MÁXIMO DOS PARÂMETROS ANALISADOS .....	23
TABELA 3. CONCENTRAÇÃO MÉDIA, VALOR MÉDIO E VALOR MÁXIMO DE NITRATO PARA O EP1 .....	25
TABELA 4. CONCENTRAÇÃO MÉDIA, VALOR MÉDIO E VALOR MÁXIMO DE NITRATO PARA O EP2 .....	25

## **Lista de Abreviações**

ACSM: Aerosol Chemical Speciation Monitor (Monitor de Especificação Química de Aerossol)

AMS: Aerosol Mass Spectrometer (Espectrômetro de massa de aerossol)

ATTO: The Amazon Tall Tower Observatory (A Torre Alta de Observação da Amazônia)

BC: Black carbono (carbono negro)

BCe: black carbon equivalente (carbono negro equivalente)

CO: Monóxido de carbono

COVs: Compostos orgânicos voláteis

CPC: Contador de Partículas de Condensação (Condensation Particle Counter)

DMA: Differential Mobility Analyzer (Analisador de Mobilidade Diferencial)

$D_p$ : Diâmetro da partícula

EP1: Primeiro episódio

EP2: Segundo episódio

INPA: Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia

LED: Light Emitting Diode (diodo emissor de radiação)

MAAP: Multi Angle Absorption Photometer (Fotômetro de Absorção de Ângulo Múltiplo)

MP<sub>1</sub>: Aerossóis com diâmetro abaixo de 1  $\mu\text{m}$

NCN: Núcleos de condensação de nuvens

NP: Número de partículas

RGA: Espectrômetro de massa quadrupolo de análise de gás residual

RSU: Reserva Sustentável do Uatumã

UC: Unidade de Conservação

ZCAS: Zona de Convergência do Atlântico Sul

ZCIT: Zona de Convergência Intertropical

## **1. Introdução**

### **1.1. Características gerais da Floresta Amazônica**

A Floresta Amazônica ocupa uma área de aproximadamente 6,3 milhões de km<sup>2</sup> distribuída pelo Brasil, Equador, Colômbia, Peru e Bolívia, devido a isso é considerada a floresta tropical mais extensa do mundo. Dentre todos esses países o Brasil é o que apresenta a maior extensão territorial da floresta, cerca de 5,5 milhões de km<sup>2</sup>, a qual é denominada de Amazônia Legal (RIZZO, 2006). Além disso, a Amazônia é conhecida por sua disponibilidade hídrica e por apresentar uma grande biodiversidade. A Região Hidrográfica Amazônica ocupa uma área total de 6.925.674 km<sup>2</sup>, desde a nascente até sua foz (FILIZOLA et al., 2002). No que diz respeito à cobertura vegetal, há grande variedade de formações florestais e de campos. Esta cobertura se estende por cerca de 5.000.000 km<sup>2</sup>, perfazendo aproximadamente 70% da totalidade da Bacia Hidrográfica continental, indo, inclusive, além da Região Hidrográfica (AMBIENTE, 2006).

Essa rica biodiversidade faz da região uma importante reserva de recursos naturais, medicinais, energéticos e minerais. E, culturalmente, a Amazônia abriga um número considerável de povos indígenas e/ou populações tradicionais, as quais apresentam hábitos relativamente bem preservados (RIZZO, 2006).

Entre os anos de 1960 e 2010, a população vivendo na Amazônia passou de 6 milhões de pessoas para 25 milhões (DAVIDSON et al., 2012). Assim, constatou-se que, nas últimas décadas, a região passou por mudanças nos padrões do uso do solo, devido à ocupação humana (ARTAXO; DA SILVA DIAS; ANDREAE, 2003; DAVIDSON; ARTAXO, 2004; NOBRE; KABAT; WICKLAND, 2001). Estas alterações são responsáveis por emissões de gases traço e aerossóis para a atmosfera, por meio da queima de biomassa (ARTAXO et al., 1998, 2002; ARTAXO; DA SILVA DIAS; ANDREAE, 2003). As concentrações de aerossóis e de gases traços aumentam por fatores de 2 a 8, afetando diversos mecanismos naturais da floresta amazônica (ARTAXO et al., 2002, 2005).

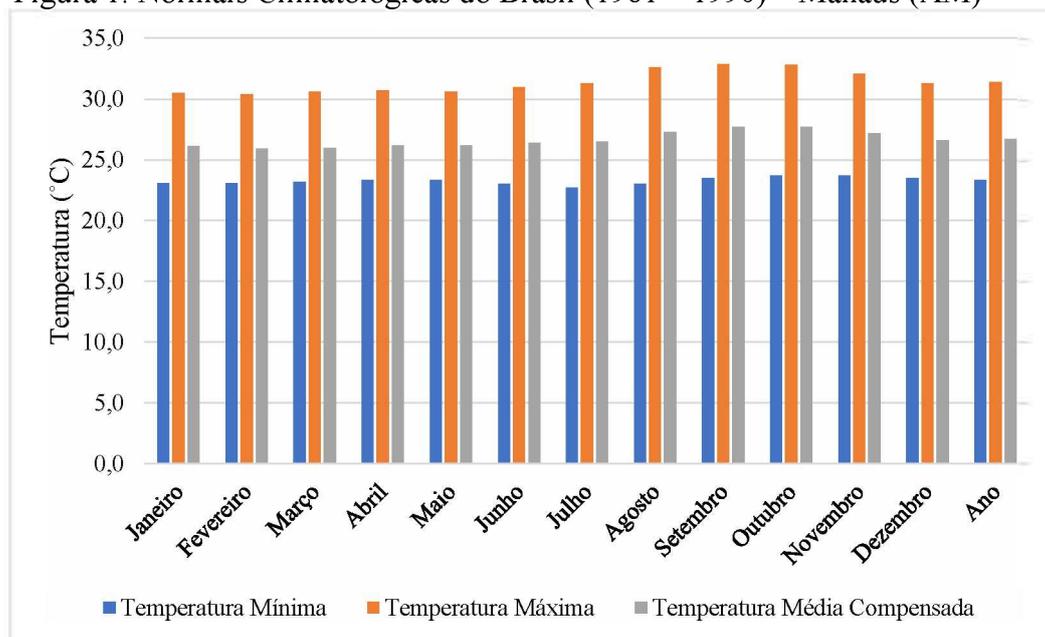
O desmatamento na Amazônia é realizado com o intuito de disponibilizar terras para a criação de gado e para a agricultura (MALHI et al., 2008). A transformação da

floresta em pasto, ou campo, ocorre por meio de derrubadas seguidas de queima da madeira. Na Amazônia, as queimadas são provocadas, quase em sua totalidade, por atividades humanas, as quais são difíceis de serem resolvidas uma vez que são resultados de uma complexa interação de fatores biofísicos e socioeconômico (NEPSTAD et al., 1999). Os incêndios florestais são geralmente provocados durante a estação seca (agosto a dezembro), quando ocorre condições favoráveis a queima de biomassa, tais como, baixa pluviosidade, baixa umidade relativa do ar e elevadas temperaturas do ar (ARTAXO et al., 2013).

## 1.2. Clima na Amazônia

O clima na Amazônia é caracterizado por temperaturas médias altas e elevada disponibilidade de radiação solar (FISCH; MARENGO; NOBRE, 1998). Na bacia central amazônica a temperatura média do ar não mostra fortes variações sazonais ao longo do ano (NOBRE et al., 2009). De acordo com as normais climatológicas na região de Manaus, as maiores temperaturas são observadas durante a estação seca, enquanto as temperaturas mais baixas prevalecem na estação chuvosa (fevereiro a maio), como ilustra a Figura 1, a seguir (INMET, 2018).

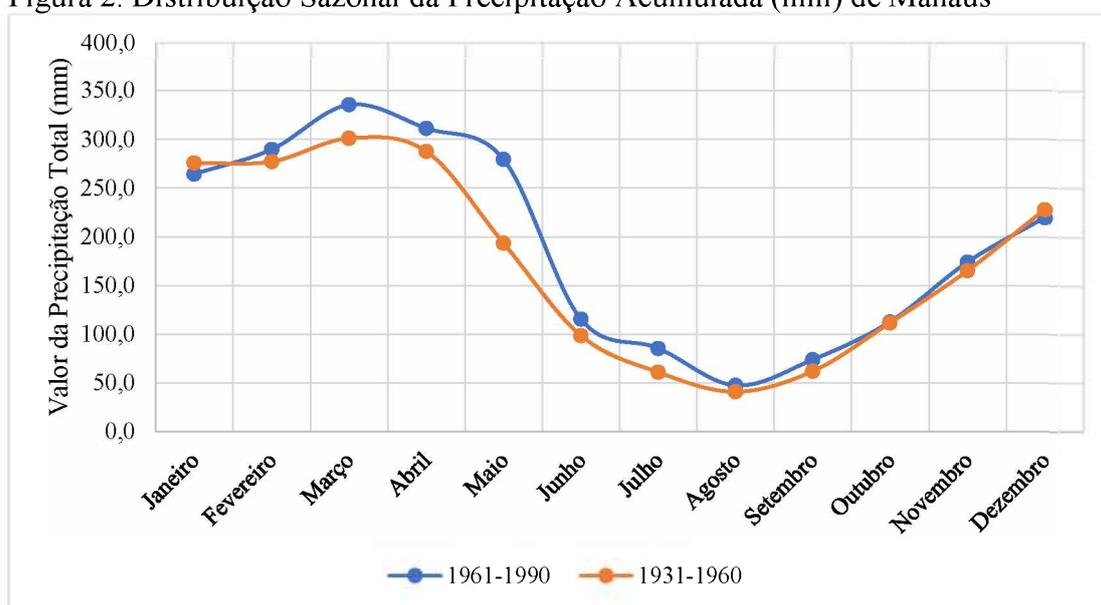
Figura 1. Normais Climatológicas do Brasil (1961 – 1990) – Manaus (AM)



Fonte: INMET (2018)

Como pode-se notar, por meio do gráfico anterior, a região amazônica apresenta uma baixa amplitude térmica anual, sendo os valores médios mantidos em torno de 24 e 26 °C (FISCH; MARENGO; NOBRE, 1998). Além disso, nota-se que a precipitação na região de Manaus apresenta uma acentuada variação sazonal. Historicamente o mês de maior precipitação foi março [1961 – 1991] (335,40 mm) e o menor valor de precipitação ocorreu em agosto [1931 – 1960] (40,80 mm), além disso, foi verificado um valor médio total anual de 2307,40 mm de 1961 a 1991. A Figura 2, a seguir, ilustra a distribuição sazonal da precipitação na região de Manaus.

Figura 2. Distribuição Sazonal da Precipitação Acumulada (mm) de Manaus



Fonte: INMET (2018)

A precipitação na região central da Amazônia segue este ciclo sazonal com valores máximos em torno de março e valores mínimos entre agosto e setembro (ANDREAE et al., 2015).

Essa sazonalidade é influenciada pela migração interanual norte/sul da Zona de Convergência Intertropical (ZCIT), que também rege a quantidade de chuva (ANDREAE et al., 2015). Nos meses de fevereiro e maio a ZCIT apresenta uma posição mais meridional e estimula a formação de nuvens no cocho equatorial. Após um determinado período o ZCIT desloca para o hemisfério norte, acompanhando o movimento zenital do sol, isso faz com que haja menos precipitação na região central da bacia Amazônica, nos meses de julho e setembro, a qual é formada principalmente pela convecção local

(ANDREAE et al., 2015). Nos próximos meses há um aumento na precipitação, o qual coincide com a formação de faixa de nuvens na direção noroeste/sudeste, que está ligada com a convecção na Amazônia devido a Zona de Convergência do Atlântico Sul (ZCAS).

### **1.3. A Torre Alta de Observação da Amazônia (The Amazon Tall Tower Observatory - ATTO).**

Em geral, os padrões de precipitação no sítio ATTO estão de acordo com a sua posição na Amazônia Central, na qual os meses entre fevereiro e maio são os mais úmidos.

Para compreender melhor como as interações entre a biosfera e a atmosfera se relacionam na Floresta Amazônica, existe a necessidade de realizar estudos contínuos e de longo prazo em locais estratégicos. E foi neste contexto que a estação *The Amazon Tall Tower Observatory (ATTO)* foi iniciada em 2008 como uma parceria germano-brasileira. Trata-se de uma estação para medidas contínuas de parâmetros atmosféricos e da floresta, onde uma torre de 325 m de altura foi instalada. Assim, realizar observações em torres altas são úteis para este propósito, porque permitem obter medições em várias alturas ao longo da camada limite planetária, com isso, há a possibilidade de analisar os processos de níveis locais (mais baixos) e a influência de níveis regionais, o qual, são os níveis superiores (ANDREWS et al., 2014; BAKWIN et al., 1995).

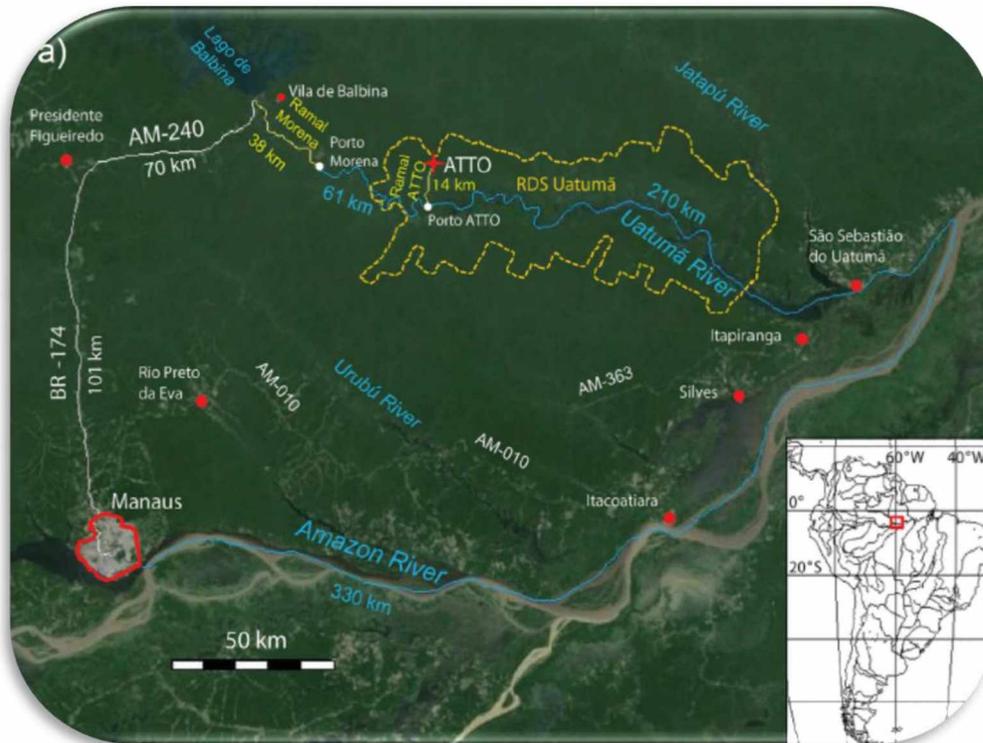
#### **1.3.1. Características do sítio**

O local para instalação da estação foi escolhido conforme os seguintes critérios:

- Grande esforço com mínima perturbação humana, mas com potencial para mudanças futuras no uso do solo em grande escala;
- Topografia relativamente plana, com poucas áreas úmidas na região de busca;
- Local com solo estável, protegido e acesso limitado;
- Possibilidade de chegar ao local em um tempo razoável para facilitar a pesquisa e as demais atividades.

A estação ATTO está localizada a 150 km a nordeste de Manaus, na Reserva Sustentável do Uatumã (RSU), na Amazônia Central, Figura 3. Esta Unidade de Conservação (UC) está sob administração do Departamento de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável do Estado da Amazonas. Essa UC é dividida pelo Rio Uatumã em toda a sua extensão. O clima tropical úmido é caracterizado por uma estação chuvosa, fevereiro a maio, e uma estação mais seca, junho a outubro (IDESAM, 2009).

Figura 3. Localização do sítio ATTO



Fonte: ANDREAE (2015)

### 1.3.2. Acesso

O ponto de coleta de dados pode ser alcançado a partir de Manaus, por meio da Rodovia BR 174 por 101 km para o norte, depois por 70 km para o leste na Rodovia AM – 240 em direção a Balbina. Em seguida, é utilizado uma estrada de terra de 38 km ao longo do rio, a qual leva à comunidade de Porto Morena (ANDREAE et al., 2015).

Posteriormente, utiliza-se uma lancha para navegar 61 km a sudeste do Rio Uatumã até chegar ao porto da ATTO. A princípio utilizava-se uma estrada de terra local, mas em 2012/2013 foi construída uma estrada de terra com 6 metros de largura entre o Rio Uatumã e a estação ATTO. A viagem de Manaus até a ATTO são de 5 horas, já a entrega de equipamentos tem uma viagem de 2 dias, porque, o transporte é feito de forma pluvial (ANDREAE et al., 2015).

### **1.3.3. Acampamento**

O acampamento base foi construído em 2011/2012, tem energia elétrica, água, toaletes e dormitórios com redes com a capacidade de acomodar 20 pessoas. O Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (INPA) planeja construir outro acampamento no desembarque do Rio Uatumã, o qual irá contar com heliporto (ANDREAE et al., 2015).

### **1.3.4. Torres**

As instalações de medições localizam-se no planalto ATTO. Nelas há duas torres de 80 metros implantadas e uma torre de 325 metros de altura, na etapa final de construção. Em 2010, um mastro triangular de 80 metros de altura foi implantado para medições piloto, que é usada atualmente para a medição de aerossóis. Já em 2011, implantou-se uma torre de 80 metros para serviços pesados (ANDREAE et al., 2015).

Os instrumentos de medição são acomodados em três contêineres de 230 cm de largura, 420 cm de comprimento e 200 cm de altura alimentados por 230/135V de energia elétrica.

- Contêiner 1 – Laboratório de gases traços;
- Contêiner 2 – Laboratório de gases efeito estufa;
- Contêiner 3 – Laboratório de Aerossol.

A Tabela 1, a seguir, mostra a localização das torres de acordo Datum WGS84 e as especificações das torres e mastro no sítio da ATTO (ANDREAE et al., 2015).

Tabela 1. Localização das torres de medição

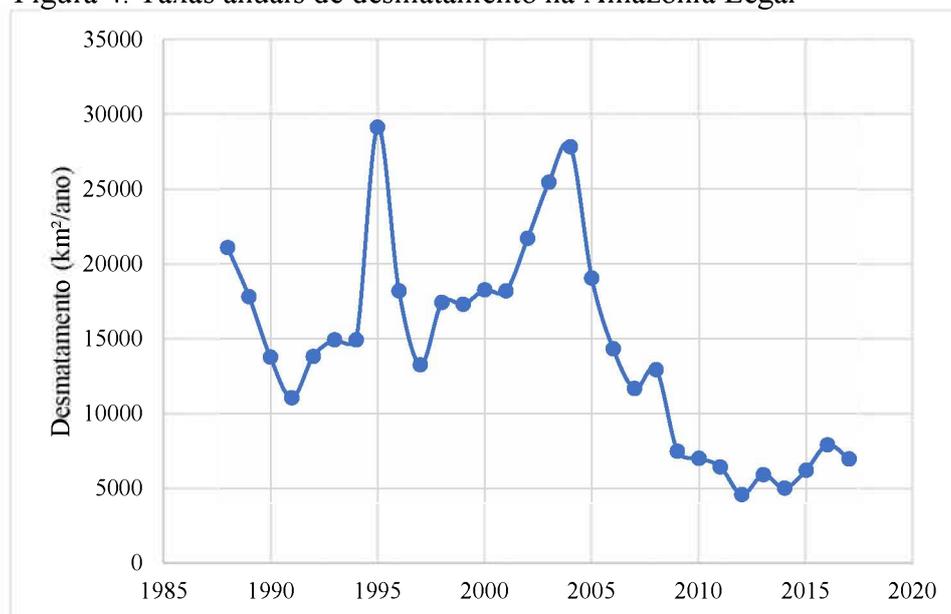
Torres/Mastro	Coordenadas (WGS84)	Elevação de Base (m)	Altura (m)
(Torre Walk-up)	S 02° 08.647' O 58° 59.992'	130	80
Triangular Mast (Mastro Triângular)	S 02° 08.602' O 59° 00.033'	130	81
Torre alta ATTO	S 02° 08.752' O 59° 00.335'	130	325

Fonte: ANDREAE et al., 2015

#### 1.4. Desmatamento e focos de queimada

O desmatamento na Amazônia legal de 1988 a 2017 foi de 428.721 km<sup>2</sup>, a Figura 4, a seguir, mostra o desmatamento da floresta por ano (INPE, 2018).

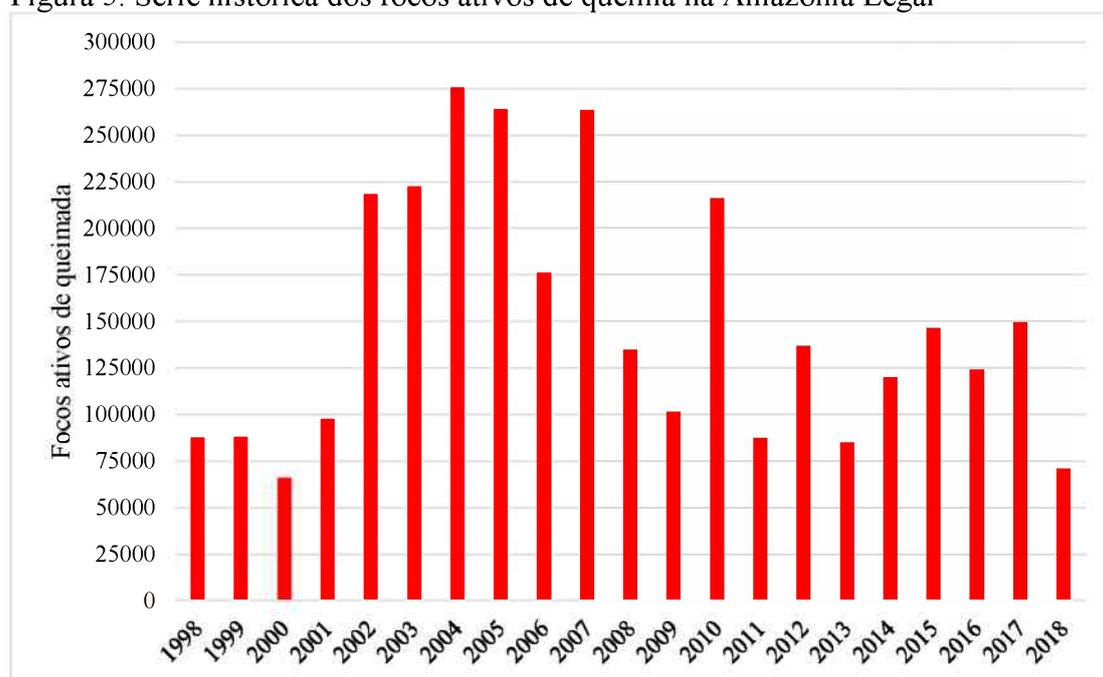
Figura 4. Taxas anuais de desmatamento na Amazônia Legal



Fonte: INMET (2018)

Sabe-se que 80% do desmatamento da Amazônia brasileira ocorrem em regiões onde a estação seca é longa e as atividades agrícolas são intensas (SOARES-FILHO et al., 2005). E após o desmatamento ocorre a queima da biomassa. Estas ocorrem majoritariamente durante a estação seca, porque nessa época há condições favoráveis à queima de biomassa, tais como, baixa pluviosidade, baixa umidade relativa e elevadas temperaturas do ar (ARTAXO et al., 2013). A Figura 5, a seguir, mostra a série histórica dos focos ativos de queimada na Amazônia Legal de 1988 a 2018 (INPE, 2018).

Figura 5. Série histórica dos focos ativos de queimada na Amazônia Legal



Fonte: INPE (2018)

A queima de biomassa é responsável por emissões de gases traço e material particulado para a atmosfera (ARTAXO et al., 1998, 2002; ARTAXO; DA SILVA DIAS; ANDREAE, 2003).

### 1.5. Emissões atmosféricas decorrentes da queima de biomassa e seus impactos

A queima de uma floresta apresenta uma dinâmica muito complexa, e é função das condições e propriedades do combustível, umidade da madeira e muitos outros

parâmetros, tais como meteorológicos. Normalmente a queima pode ocorrer em duas etapas: *o flaming* e *o smoldering*. O *flaming* (que vem da palavra *flame*, chama em inglês) ocorre a elevadas temperaturas e na presença de uma chama intensa, é caracterizada por emitir majoritariamente gás carbônico (CO<sub>2</sub>), por apresentar uma combustão eficiente. Já o *smoldering* (que vem da palavra *smolder*, queimar lentamente em inglês), ocorre a temperaturas baixas e ausência de chamas, isso faz com que o processo de queima seja lento e haja grande emissão de aerossóis (principalmente *black carbon* – BC), monóxido de carbono (CO) e outros produtos da combustão incompleta (GUYON et al., 2005).

Estudar as emissões atmosféricas devido a queima de biomassa é fundamental, porque, elas modificam o funcionamento do ecossistema de diversas maneiras. Essas alterações ocorrem na composição química atmosférica, no balanço de energia, nos ciclos biogeoquímicos e hidrológicos, e por fim, no clima regional (ANDREAE et al., 2002; ARTAXO et al., 2002, 2005; ECK et al., 1998).

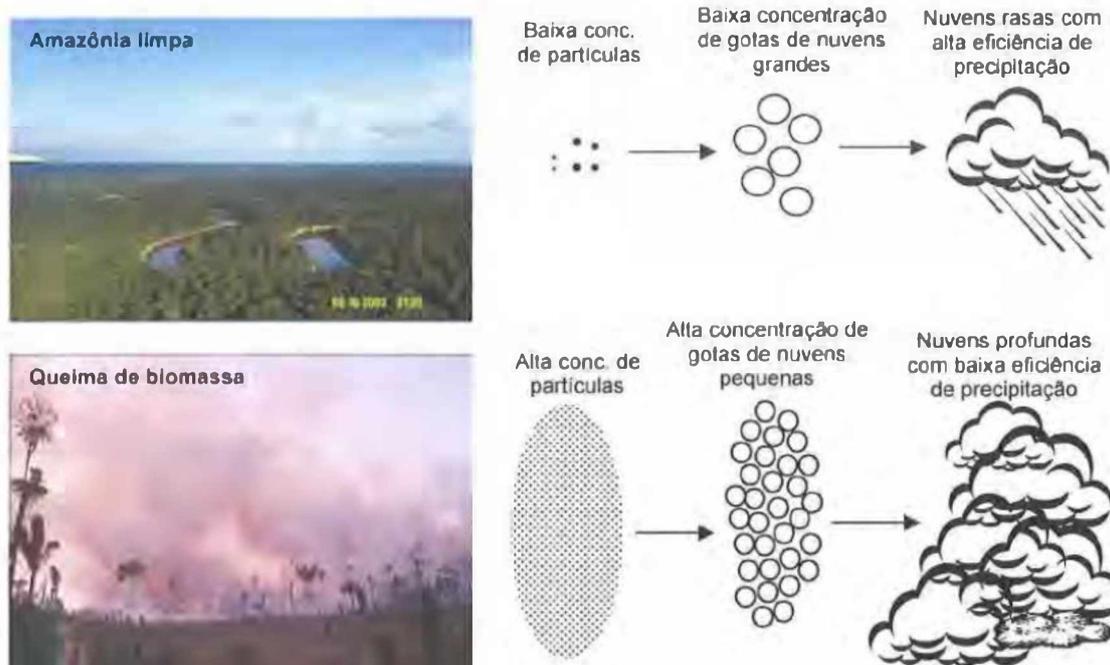
Na Amazônia central estudos mostram que durante os meses da estação chuvosa, a concentração média de número de partículas observada é muito baixa, da ordem de 240 partículas/cm<sup>3</sup> (ARTAXO et al., 2013). Já durante a estação seca, foi observada uma média de 1.419 partículas/cm<sup>3</sup> (STERN, 2015). Valores maiores foram obtidos em outras regiões da Floresta Amazônica, como em Porto Velho (RO), onde a concentração média para a estação seca foi de 5.700 partículas/cm<sup>3</sup> (BRITO et al., 2014).

As partículas de aerossóis apresentam efeito direto no clima, devido ao espalhamento e à absorção da radiação solar na atmosfera causada por elas. Isso faz com que haja uma redução na radiação que incide na superfície, causando assim, uma forçante climática negativa. Estima-se uma forçante média de -26 a -62 W/m<sup>2</sup> na superfície de locais fortemente impactados por queima de biomassa amazônica (PROCOPIO et al., 2004). Há também uma imediata redução no fluxo solar da superfície de até 380 W/m<sup>2</sup>, em locais com elevadas concentrações de aerossóis (RIZZO, 2006).

Além de ser responsável por influenciar no balanço de radiação solar, os aerossóis modificam as propriedades microfísicas das nuvens, alterando assim, seu tempo de vida, suas propriedades radioativas e os mecanismos de formação de precipitação. As nuvens afetam o balanço de radiação de duas maneiras: i) As nuvens mais baixas e espessas refletem a radiação solar de volta ao espaço, resfriando a superfície, ii) as nuvens mais altas e finas permitem a transmissão da radiação solar e dificultam a passagem de radiação

infravermelha emitida na Terra. Após a queima de biomassa na Amazônia, constatou-se que a concentração de núcleos de condensação de nuvens (NCN) passou a ser de  $200 \text{ cm}^{-3}$  durante a estação chuvosa para cerca de  $10.000$  a  $20.000 \text{ cm}^{-3}$  durante a estação seca. Como a disponibilidade de vapor água permanece constante, o tamanho das gotículas das nuvens diminui, alterando a formação, o desenvolvimento, as taxas de precipitação, e conseqüentemente, o ciclo hidrológico local e regional (KAUFMAN et al., 1998; RISSLER et al., 2006; ROSENFELD, 1999). A Figura 6, ilustra a influência do aerossol na formação das nuvens.

Figura 6. Descrição esquemática do processo de ativação de núcleos de condensação de nuvens (NCN) em regiões de floresta



Fonte: RIZZO (2006)

### 1.6. Aerossol e suas propriedades físicas e químicas

O aerossol é definido como uma partícula líquida e/ou sólida em suspensão em um meio gasoso. As partículas dos aerossóis são constituídas por diferentes compostos, podendo ser divididas em dois grupos: aerossóis primários e os secundários.

Os aerossóis primários, geralmente apresentam um diâmetro superior a  $1\ \mu\text{m}$  e são emitidos diretamente pela fonte como partículas, tendo como exemplos, os aerossóis marinhos, poeira de solo, emissões vulcânicas e partículas de origem biogênica. Já os aerossóis secundários, são formados na atmosfera por meio de um processo de conversão de gás para partícula (SEINFELD; PANDIS, 2016).

As partículas de aerossóis variam de nanômetros a dezenas de micrômetros de diâmetro. Por estar em suspensão na atmosfera, podem sofrer processos físico-químicos que alteram a sua propriedade e o seu tamanho, como por exemplo, condensação de vapores, evaporação de líquidos, coagulação de partículas e reações químicas e ativação na presença de supersaturação de vapor de água gerando neblina ou gotas de nuvens (STERN, 2015).

Além desses processos físico-químicos, essas partículas podem ser removidas da atmosfera na forma de deposição seca (deposição direta em superfícies como folhas, solos, deposição úmida, a qual é a incorporação às gotas de chuva durante a precipitação ou sua formação. As deposições contribuem para reduzir o tempo de permanência do aerossol na atmosfera. Os processos anteriores combinados com o tipo de fonte de emissão, concentração, tempo e as relações geográficas e temporal contribuem para uma aleatoriedade da composição das partículas de aerossóis (SEINFELD; PANDIS, 2016).

No caso da Amazônia, as partículas de aerossol são removidas da atmosfera por meio de deposição na superfície da vegetação, deposição úmida ou por advecção para outras regiões (MARTIN et al., 2010).

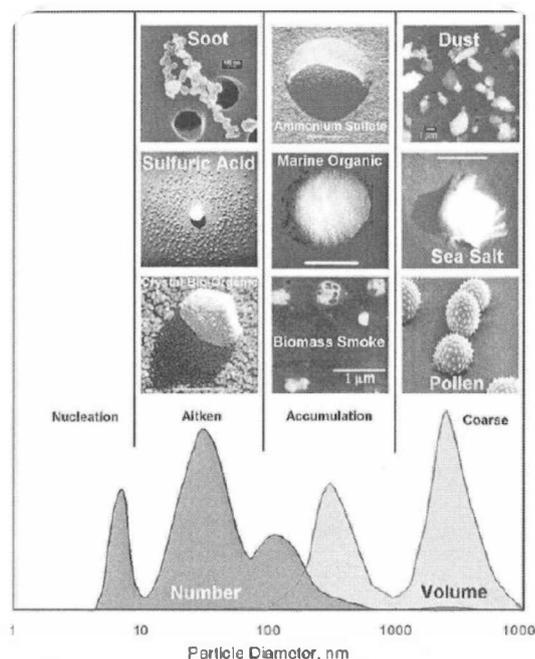
A remoção do aerossol na atmosfera também está relacionada com o seu diâmetro. Desta forma, pode-se classificar os aerossóis como fração fina e fração grossa. É fundamental saber o tamanho de uma partícula de aerossol, porque, a partir do tamanho elas apresentam origem diferentes, se transformam de forma distinta, apresentam composição química e óptica diversas e apresentam efeitos na saúde humana de forma dessemelhante (SEINFELD; PANDIS, 2016).

Assim, partículas com diâmetro superior a  $2,5\ \mu\text{m}$  são consideradas como grossa (fração grossa), enquanto que as menores são consideradas finas (fração fina). Há também a possibilidade de defini-las em quatro modas ou grupos principais, de acordo com o diâmetro das partículas ( $D_p$ ) (SEINFELD; PANDIS, 2016):

- Moda de nucleação: Engloba as partículas de até 10 nm de diâmetro. Elas são formadas a partir de vapores em processos de condensação ou através da nucleação de espécies atmosféricas formando novas partículas. Esses processos são seguidos pela coagulação com partículas maiores, causando a perda das partículas na moda de nucleação;
- Moda de Aitken: Essa moda apresenta  $D_p$  entre 10 nm e 100 nm. Esta moda, junto com a moda de nucleação constituem na maior parte das partículas, mas como apresentam um tamanho reduzido, não contribuem de forma significativa para a carga total de massa de aerossol na atmosfera;
- Moda de acumulação: São as partículas com diâmetro entre 0,1 e 2,5  $\mu\text{m}$ . As fontes para essa moda são coagulação de partículas das modas menores e a condensação de vapores em partículas existentes fazendo com que elas cresçam para essa faixa de tamanho. Como os mecanismos de remoção para essa moda não são eficientes há um acúmulo de partículas;
- Moda Grossa: São as partículas com diâmetro maior do que 2,5  $\mu\text{m}$ . Normalmente, as partículas dessa moda são formadas por partículas naturais de poeira do solo ou grãos de pólen. Por apresentar um diâmetro relativamente grande a sedimentação geralmente é alta, desta forma, o tempo de residência na atmosfera é baixo.

A Figura 7, mostra esquematicamente a distribuição de tamanho dos aerossóis atmosféricos, suas modas e seus principais constituintes químicos.

Figura 7. Esquema da distribuição de tamanho dos aerossóis atmosféricos suas modas e seus principais constituintes químicos



Fonte: BRASSEUR; PRINN; PSZENNY (2003)

### 1.7. Aerossóis na Amazônia

Na Floresta Amazônica, a composição de aerossóis na fração fina é dominada por compostos orgânicos, os quais representam de 70 a 90% da massa total dos aerossóis finos (submicrométricos) (aerossóis com diâmetro menor do que  $1 \mu\text{m}$  -  $\text{MP}_1$ ) (STERN, 2015).

Além da fração orgânica, o  $\text{MP}_1$  é composto por carbono elementar, que aqui será chamado de *black carbon* equivalente (BCe) (devido a metodologia analítica), sulfatos, nitratos, cloretos, amônio, óxidos metálicos, sal marinho e água (CARBONE, 2014).

Estudos mostram que em termos de concentração de massa de  $\text{MP}_1$ , também grandes variações são encontradas nas diferentes estações chuvosa e seca. Por exemplo, um estudo feito no sítio de observação ATTO, Andreae et al. (2015), na bacia central da Amazônia, obteve concentração média de  $\text{MP}_1$  para a estação chuvosa de  $0,6 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$  e  $8,9 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$  durante a estação seca. Concentrações similares foram encontradas também por outros estudos na Amazônia por Chen et al. (2009),  $0,78 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ; Artaxo et al. (2013),  $11,4 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ . Já a composição química fracionária do  $\text{MP}_1$  apresenta-se bastante

estável ao longo das estações, com predominância de material orgânico (70–80%), seguida por sulfato (6 – 15%), BCe (6 –11%), nitrato (3 – 4%), amônio (4 – 5%) e cloreto (1 – 3%) (ANDREAE et al., 2015; ARTAXO et al., 2013; BRITO et al., 2014; STERN, 2015). Alguns componentes podem apresentar variações elevadas devido, principalmente, a episódios de queima de biomassa. Por exemplo, em Rondônia, Brito et al. (2014) observou variação de BCe de 0,2 – 5,5  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ .

### 1.8. Marcadores de Queimada

Sabe-se que episódios de queima de biomassa são identificados por meio de diferentes subprodutos gerados durante o processo de queima. São subprodutos de um processo de combustão incompleta os seguintes compostos: CO, compostos orgânicos voláteis (COVs), e aerossóis finos, entre outros. Além disto, observa-se que a concentração de material orgânico e o número de partículas estão relacionados. Isto ocorre porque grande parte das partículas encontra-se na moda de acúmulo, a qual é bastante significativa em termos de concentração de massa. Estes dois parâmetros foram sugeridos por Decarlo et al. (2008) e Kuhn et al. (2010) como indicadores bastante úteis para a identificação de queima de biomassa. Desta forma, episódios de queima de biomassa são acompanhados por um aumento da concentração de ambos.

Desta forma, utiliza-se modelos de receptores químicos para quantificar a contribuição das emissões de queima de biomassa para as concentrações de aerossóis no ambiente. Esses modelos, normalmente, utilizam compostos orgânicos individuais ou marcadores moleculares como traçadores (HENNIGAN et al., 2010).

Sabe-se que a molécula de levoglucosan (1,6 anidro- $\beta$ -D-glucopiranosose, cuja fórmula é  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ ), presente na constituição vegetal, é conhecida por ser um biomarcador da queima de biomassa, porque, é produzida à partir da pirólise de carboidratos como a celulose (ALFARRA et al., 2007; LEE et al., 2010).

Neste estudo foram investigadas as propriedades físicas, tais como o número de partículas e químicas, assim como composição química,  $\text{MP}_1$  no sítio ATTO na Floresta Amazônica, durante os meses de agosto a dezembro de 2014.

## **2. Objetivos**

### **2.1. Objetivo geral**

Este trabalho de conclusão de curso, tem como objetivo, providenciar uma caracterização detalhada do MP<sub>1</sub> durante a estação seca de 2014 na bacia central amazônica no sítio de observação da ATTO.

### **2.2. Objetivos específicos**

- Investigar a composição química dos aerossóis finos durante a estação seca de 2014 na bacia central amazônica;
- Identificar episódios de queima de biomassa através de critérios distintos presentes na literatura, tais como, concentração do gás CO, número de partículas,  $f_{60}$  e focos de queimadas observados por satélite.

## **3. Metodologia**

### **3.1. Local e período analisado**

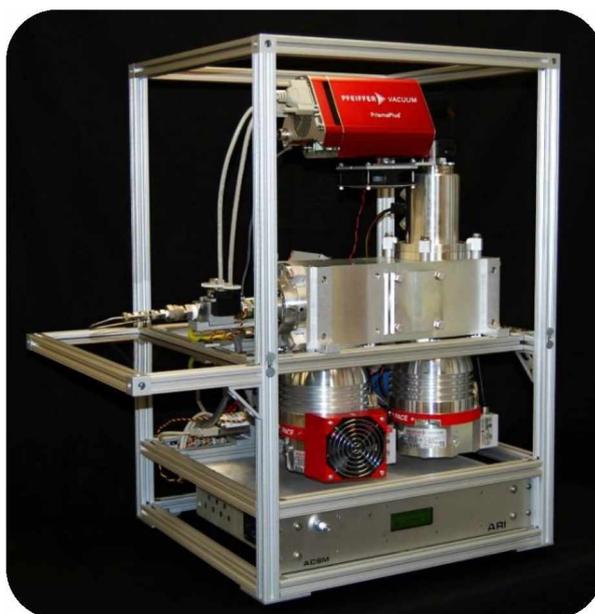
As medidas foram feitas na Tall Tower Amazonian Observatory (ATTO, ANDREAE et al., 2015). Nesse trabalho, foram usados os dados somente da estação seca (agosto a dezembro) do ano de 2014. Dentro desse período, foram selecionados dois episódios de queimada, de 19 a 22 de agosto (episódio 1) e de 20 de setembro à 3 de outubro (episódio 2) de 2014. O sítio ATTO está localizado há, aproximadamente, 150 km a nordeste da cidade de Manaus. Como a direção predominante do vento ao longo do ano é nordeste (ANDREAE et al., 2015), sabe-se que as massas de ar que passam por este sítio possuem pouca ou nenhuma interferência da poluição emitida por Manaus.

### 3.1.1. Monitor de Especiação Química de Aerossol (*Aerosol Chemical Speciation Monitor – ACSM*)

A espectrometria de massa é utilizada para obter informações da massa molecular e das características estruturais de gases e partículas. Aplicando essa técnica nas análises de aerossóis permite a obtenção de informações como: composição orgânica e inorgânica com tamanho menor que 1  $\mu\text{m}$ , estrutura molecular e a composição de misturas complexas presentes no aerossol (SKOOG et al., 2005).

Desta forma, utilizou-se o Monitor de Especiação Química de Aerossol (*Aerosol Chemical Speciation Monitor – ACSM*), Figura 8, o qual é uma versão compacta do espectrômetro de massa de aerossol (*Aerosol Mass Spectrometer – AMS*), ambos os equipamentos são fabricados pela Aerodyne Research Inc. No entanto, diferentemente do AMS, o ACSM não mede informação de distribuição de tamanho das partículas. O ACSM foi projetado para monitor e caracterizar, em tempo real, a concentração de massa e a composição química do material particulado não refratário na fração submicrométrica. As principais espécies medidas pelo ACSM são os **aerossóis orgânicos**, **sulfato**, **nitrato**, **cloro** e **amônio** (NG et al., 2011).

Figura 8. ACSM



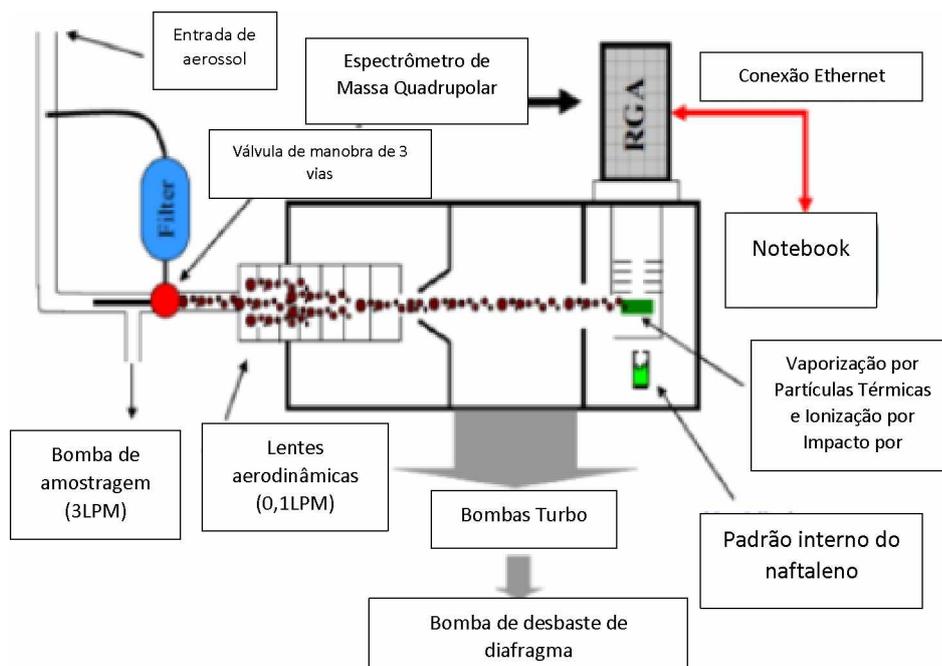
Fonte: Aerodyne Research Inc (<http://www.aerodyne.com/products/aerosol-chemical-speciation-monitor>)

O equipamento apresenta 3 câmaras à vácuo, Figura 9, onde um conjunto de lente aerodinâmica foca as partículas submicrométricas em um feixe fino. Assim um feixe de partículas é formado ao atravessar um orifício de 100  $\mu\text{m}$  de diâmetro e um conjunto de lente aerodinâmica. Este feixe de ar mais partículas de aerossóis é conduzido pelas duas primeiras câmaras até a terceira, a qual é a câmara de detecção. Nesta última câmara, as partículas atingem o coletor e são vaporizadas a uma temperatura de 600 °C e as moléculas, agora na fase gasosa, são ionizadas através da impactação de elétrons com a energia de 70 eV. Os íons gerados são analisados pelo espectrômetro de massa quadrupolo de análise de gás residual (RGA).

A câmara de detecção, contém uma fonte de efusiva de naftaleno, que é utilizada para a calibração e monitoramento de rotina do desempenho do instrumento. Para as contribuições de gases de *background* na região de detecção do instrumento o sinal de íons e o naftaleno da fonte de calibração devem ser corrigidos.

O sistema mede, alternadamente, uma amostra do ar exatamente como vem da atmosfera, e uma amostra de ar que antes passa por um filtro que remove todas as partículas, fornecendo ar livre de material particulado. O sinal das partículas é obtido pela diferença entre as medidas do ar amostrado da atmosfera e do ar livre de partículas (NG et al., 2011). O ACSM tem resolução temporal de 30 minutos.

Figura 9. Diagrama do ACSM



Fonte: NG et al., 2011

O ACSM foi calibrado utilizando partículas de aerossóis gerados a partir de soluções de nitrato e sulfato de amônio ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ). Um atomizador gera partículas de aerossóis de nitrato e sulfato de amônio, que passam por um secador para remoção de água e tem seu tamanho selecionado por um Analisador de Mobilidade Diferencial (*Differential Mobility Analyzer* – DMA) para partículas de 300 nm. Após isso, parte do fluxo é analisada pelo ACSM e parte por um Contador de Partículas de Condensação (*Condensation Particle Counter* – CPC), que mede o número de partículas que estão entrando no sistema, seção 3.1.2 (BRITO et al., 2014; NG et al., 2011).

Por meio do tamanho, densidade e da concentração dos números das partículas de aerossóis é possível calcular sua massa, considerando que os aerossóis sejam aproximadamente esféricos. O sinal medido pelo ACSM, por exemplo, do nitrato e do amônio é comparado com a massa medida com o CPC, onde este é utilizado como referência. Após a calibração, definem-se os fatores obtidos como referência do instrumento (BRITO et al., 2014; NG et al., 2011).

### **3.1.2. Contador de Partículas de Condensação (*Condensation Particle Counter* – CPC)**

O CPC, fabricado pela TSI Inc, Figura 10, conta o número total de partículas na faixa de tamanho de 10 a 1000 nm. Assim, a amostra passa por uma câmara saturada com vapor de butanol, o qual condensa sobre as partículas e aumenta o seu tamanho, independentemente da composição química. Desta forma, as partículas atingem um tamanho suficiente para serem medidas. Ao passar pelo contador ótico, cada partícula individualmente gera um pulso elétrico, registrado pelo instrumento continuamente.

Figura 10. CPC



Fonte: TSI Inc (<http://www.tsi.com/Engine-Exhaust-Condensation-Particle-Counter-3790/>)

### **3.1.3. Medição da Absorção de Aerossóis com o Fotômetro de Absorção de Ângulo Múltiplo (Multi Angle Absorption Photometer – MAAP)**

A absorção de radiação visível pelas partículas de aerossóis é uma propriedade ótica. O MAAP mede em tempo real a concentração de carbono negro (*black carbon*) equivalente [BCe]. O BCe apresenta uma elevada capacidade de absorver a radiação solar na faixa do visível, portanto, este equipamento mede o coeficiente de absorção da radiação solar em 637 nm, o qual será convertido em concentração de massa utilizando o coeficiente de absorção de massa ( $6,6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ). Isso é feito por meio da medida de atenuação de um feixe de radiação transmitido através de um filtro de fibra de vidro, o comprimento de onda do diodo emissor de radiação (Light Emitting Diode – LED) do instrumento (637 nm). O MAAP, desconta o espalhamento ótico que ocorre dentro do filtro e as interações entre as partículas coletadas para medir exclusivamente a absorção. O cálculo de transferência radiativa é realizado no próprio filtro de fibra de vidro (HYVÄRINEN et al., 2013). A Figura 11, a seguir, ilustra o aparelho descrito anteriormente.

Figura 11. MAAP, utilizado para medir o black carbon equivalente através da atenuação de um feixe de luz (637 nm) em um filtro de partículas



Fonte: Thermo Fisher Scientific

(<https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/MODEL5012?SID=srch-srp-MODEL5012>)

#### **3.1.4. Fragmentação do levoglucosan**

Quando o levoglucosan está presente nos aerossóis fragmenta-se nas razões de massa-para-carga ( $m/z$ ) 60 e 73 (ALFARRA et al., 2007; LANZ et al., 2007) no interior do ACSM. Desta forma, o valor da razão entre o  $m/z$  60 pela massa total de orgânicos ( $f_{60}$ ) foi proposta como marcador de queimadas (LEE et al., 2010). Neste trabalho, este marcador será estudado para identificação de eventos de queimadas.

### **4. Resultados e discussão**

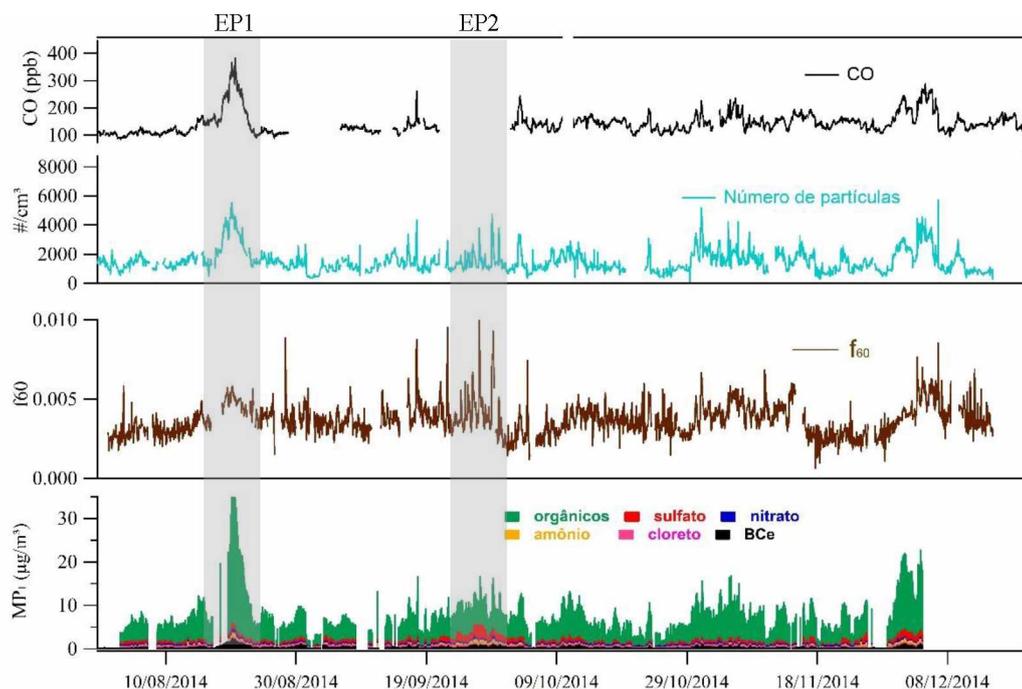
Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos por meio de diferentes medidas feitas pelos instrumentos, descritos anteriormente, e analisados pelo software IGOR PRO, fabricado pela WaveMetrics, durante a estação seca no sítio ATTO da Floresta Amazônica.

#### 4.1. Caracterização física e química do MP<sub>1</sub> da estação seca e dos episódios 1 e 2 no sítio ATTO da Floresta Amazônica

Durante a estação seca do ano de 2014 foi observado, em média, que os MP<sub>1</sub> são constituídos majoritariamente pela fração orgânica (77%), seguidos por sulfato (11%), BCe (5,6%), amônio (4%), nitrato (2%) e cloreto (<1%) (Tabela 2). A predominância da fração orgânica, bem como, os valores médios medidos no ATTO estão em acordo com os resultados encontrados por Martin et al. (2010) e Stern (2015), que apontam uma variação desta fração de 70 – 90% da massa do material particulado na bacia central do Amazonas, na estação ZF2 (aproximadamente 140 km a sudoeste da ATTO). Além disso, Andreae et al., (2015) afirmam que a composição química do MP<sub>1</sub> não varia de forma significativa ao longo do ano, apesar das mudanças nas concentrações dessas partículas entre as estações (seca e úmida), obtendo assim, cerca de 70% para a fração orgânica, o sulfato compreende cerca de 10-15%, seguido pelo BCe (5-11%), amônio (~ 5%), nitrato (~ 4%) e cloreto (1%).

Observa-se ainda, grande variabilidade na série temporal, Figura 12, da composição química de MP<sub>1</sub> e outras variáveis como o f<sub>60</sub> e do número de partículas (NP) medidos durante o período analisado.

Figura 12. Série temporal do MP<sub>1</sub>, f<sub>60</sub> e número de partículas de agosto a dezembro de 2014 no sítio ATTO



Fonte: O Autor

É possível observar na Tabela 2 que o valor de  $f_{60}$  chega a atingir valores de 0,015 (1,5%) o qual é, aproximadamente, quatro vezes maior do que a média de todo o período (a média de toda a estação seca foi de 0,38%). Estudos em ambientes urbanos apresentam valores de  $f_{60}$  de aproximadamente 0,3%, na ausência de impactos de queima de biomassa (AIKEN et al., 2009). Ou seja, somente valores de  $f_{60}$  acima de 0,3% são considerados provenientes da molécula de levoglucosan, e portanto, fonte de queima de biomassa. Já segundo Brito et al., (2014), quando o valor  $f_{60}$  é superior a 0,015 (1,5%), significa que apresenta forte impacto pela combustão. Assim, nota-se que houve locais com uma intensa incineração, já que o valor de  $f_{60}$  foi 5 vezes maior ao valor de um local com a ausência de queimada.

Tabela 2. Valores médios e máximo dos parâmetros analisados

Parâmetros	Média [ $\mu\text{g.m}^{-3}$ ] $\pm$ Sdv	Valor Médio (%)	Valor Máximo [ $\mu\text{g.m}^{-3}$ ]
Orgânicos	5,60 $\pm$ 3,77	76,92	33,09
Nitrato	0,18 $\pm$ 0,12	2,47	1,41
Sulfato	0,79 $\pm$ 0,45	10,85	3,78
Amônio	0,28 $\pm$ 0,23	3,85	1,54
Cloreto	0,02 $\pm$ 0,01	0,27	0,15
BCe	0,41 $\pm$ 0,33	5,63	2,48
CO (ppb)	144,50 $\pm$ 38,70	-	383,23
NP (# $\text{cm}^{-3}$ )	1500,02 $\pm$ 754,48	-	5524,22
f <sub>60</sub>	-	0,38 $\pm$ 0,26	1,5%

Fonte: O Autor

A fim de investigar a estação seca em mais detalhes dois episódios foram selecionados. O primeiro episódio (EP1) escolhido foi de 19-22 de agosto, com duração de 4 dias. Este episódio foi escolhido devido às elevadas concentrações de orgânicos, NP e CO. O segundo episódio (EP2) escolhido foi de 20 de setembro à 3 de outubro, com duração de 14 dias. Este episódio foi escolhido devido às elevadas concentrações de f<sub>60</sub> e de sulfato.

Durante o EP1, a quantidade de BCe emitida na atmosfera foi de 2  $\mu\text{g.m}^{-3}$ , enquanto que no EP2 foi de 0,6  $\mu\text{g.m}^{-3}$ . Essa diferença na quantidade de BCe está, provavelmente, relacionada à queima de biomassa, a qual foi superior no EP1. No entanto, em termos de fração de massa, BCe apresentou-se muito semelhante em ambos os episódios (~6%). Observa-se também que o valor médio de BCe do EP1 está, aproximadamente três (3) vezes maior do que a média de todo período da estação seca, o que sugere que, neste mês, houve vários episódios de queima de biomassa na região. Este fato foi confirmado por satélite. A Figura 13, ilustra a soma de todas as queimadas que ocorreram na região da Amazônia Legal durante o EP1, detectados por satélite e a Figura 14 ilustra a soma de todas as queimadas que ocorreram na região da Amazônia Legal durante o EP2.

Observa-se os focos de queimada de acordo com o satélite Aqua Ref., do banco de dados do INPE. As linhas contínuas vermelha, azul e verde ilustram as massas de trajetórias de ar nesse período nas respectivas alturas de 500, 1000 e 1500 m acima do nível do mar. Pode-se observar que as trajetórias em diferentes alturas são similares, isto é, apresentam o mesmo trajeto. O satélite registrou 1830 focos de queimada por dia

durante o EP1 e aproximadamente 833 focos de queimada por dia durante o EP2. Desta forma, nota-se que a taxa de focos de queima no EP1 foi, aproximadamente, 45 por cento superior ao do EP2.

Figura 13. Focos de queimadas, durante o EP1, na Amazônia Legal observados por meio do satélite Aqua Ref



Fonte: INPE (2018)

Figura 14. Focos de queimadas, durante o EP2, na Amazônia Legal observados por meio do satélite Aqua Ref



Fonte: INPE (2018)

De forma semelhante, observa-se durante o EP1, que o valor da média da concentração dos orgânicos ( $19,6 \mu\text{g.m}^{-3}$ ) foi aproximadamente, 4 vezes maior ao valor do EP2 ( $5,7 \mu\text{g.m}^{-3}$ ). Além disso, nota-se que essa média do primeiro episódio foi superior à média da concentração de orgânicos de toda a estação seca. No entanto, a fração orgânica foi distinta, enquanto que, durante o EP1, a fração de material orgânico foi de 85%, durante o EP2, esta foi menor (66%). Estes resultados sugerem diferenças no processo de queima ou na fonte emissora.

As concentrações de nitrato e amônio, referentes ao EP1 e EP2, encontram-se na Tabela 3 e 4, respectivamente. É possível verificar que os valores a seguir estão acima das médias de nitrato e amônio da estação seca, no entanto são semelhantes à fração média (%). Verifica-se também que a concentração de CO no EP1 e EP2, foi superior a concentração de CO da estação seca (144,50 ppb, Tabelas 3 e 4). Além disso, foi verificado que a concentração de amônio durante o EP1 e EP2 foi superior ao valor determinado por Stern, (2015), a qual foi de  $0,23 \mu\text{g.m}^{-3}$ . Em relação ao nitrato, o EP1 apresentou uma concentração superior a de Stern, (2015),  $0,19 \mu\text{g.m}^{-3}$ , no entanto, o EP2 apresentou uma concentração próxima.

Tabela 3. Concentração média, valor médio e valor máximo de nitrato, amônio, CO e NP para o EP1

EP1			
Parâmetros	Média [ $\mu\text{g.m}^{-3}$ ] $\pm$ Sdv	Valor Médio (%)	Valor Máximo [ $\mu\text{g.m}^{-3}$ ]
Nitrato	$0,51 \pm 0,19$	2,20	1,08
Amônio	$0,54 \pm 0,27$	2,34	1,45
CO (ppb)	$268,53 \pm 53,64$	-	383,23
NP	$3559,54 \pm 939,17$	-	5524,22

Fonte: O Autor

Tabela 4. Concentração média, valor médio e valor máximo de nitrato, amônio, CO e NP para o EP2

EP2			
Parâmetros	Média [ $\mu\text{g.m}^{-3}$ ] $\pm$ Sdv	Valor Médio (%)	Valor Máximo [ $\mu\text{g.m}^{-3}$ ]
Nitrato	$0,22 \pm 0,11$	2,54	1,35
Amônio	$0,50 \pm 0,26$	5,72	1,33
CO (ppb)	$160 \pm 39,6579$	-	243,32
NP	$1467,86 \pm 653,10$	-	4723,16

Fonte: O Autor

As concentrações de cloreto nos dois períodos foram de  $0,03 \mu\text{g.m}^{-3}$  e estão próximas da média da estação seca, sendo assim, pode-se afirmar que não houve mudanças significativas de sua emissão ao longo do período de seca. É importante lembrar que este valor está próximo ao limite de detecção do instrumento ( $0,01 \mu\text{g.m}^{-3}$ , Ng et al., 2010).

O cloreto foi sugerido como marcador para queima de biomassa por alguns estudos, no entanto, neste estudo não foi observado um aumento significativo deste composto durante episódios de queima de biomassa e, portanto, não será usado como marcador. A utilização do cloreto como traçador de queima de biomassa pode estar associada ao tipo de vegetação. Isto é, a maioria dos estudos utilizando este composto como marcador de queima de biomassa foi feito no hemisfério norte, onde certamente a vegetação é diferente da floresta Amazônica (MCMEEKING et al., 2009; SAARIKOSKI et al., 2007).

Em relação ao sulfato, foi possível verificar que a sua concentração emitida no EP2 foi de  $1,60 \mu\text{g.m}^{-3}$ , sendo 2 vezes maior que a concentração de sulfato no EP1. Também, observa-se que a concentração de sulfato no EP1 foi semelhante à média da estação seca ( $0,79 \mu\text{g.m}^{-3}$ ), o que era de se esperar, pois esse composto normalmente não apresenta elevadas concentrações em queimas de biomassa.

Entretanto, verifica-se que, em termos de composição, o sulfato aumentou de 3,4% do material particulado durante o EP1 para 18,4% no EP2. Esta, mudança no padrão da composição química no material particulado sugere uma fonte emissora diferente. Uma das possibilidades seria que as elevadas concentrações de sulfato encontradas durante o EP2 na ATTO, não estejam relacionadas a queima de origem vegetal, mas sim com a queima de diesel de termoelétricas presentes na região, já que a queima de combustíveis, como o diesel, é largamente empregada como fonte alternativa de geração de energia nesta região do país e pode emitir elevadas concentrações de dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ) na atmosfera (COELHO, 2018). Contudo, segundo Saturno et al., (2018), a elevada concentração desse composto é consequência de uma erupção vulcânica no Congo na África.

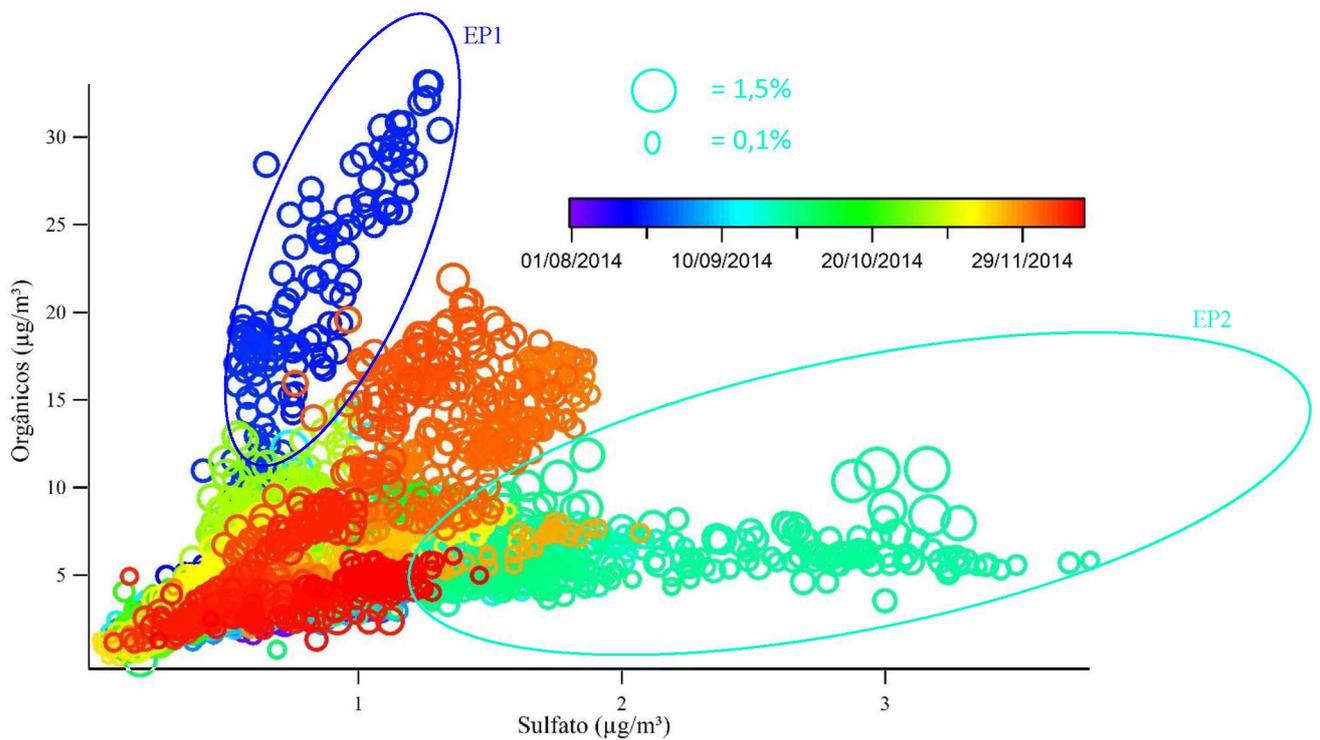
Com relação ao  $f_{60}$ , nota-se que em média o valor para o EP1 (0,38%) foi ligeiramente menor do que o EP2 (0,48%). Sendo o  $f_{60}$  um marcador típico para queima de biomassa, era esperado que apresentasse valores maiores para o EP1, já que este apresenta maiores valores de  $\text{MP}_1$ , NP, CO e focos de queimadas. Contudo, estudos mostram que o levoglucosan, se degrada rapidamente sob a ação da radiação solar

(GRIESHOP; DONAHUE; ROBINSON, 2009; HENNIGAN et al., 2010). Desta forma, é possível que as queimadas observadas durante o EP1 estivessem mais distantes do sítio de observação, assim, o levoglucosan tenha sido degradado na atmosfera. Sendo assim, a utilização do  $f_{60}$  isoladamente como marcador de queimadas pode ser insuficiente para a identificação de episódios de queima de biomassa em locais como a floresta Amazônica, onde a intensidade de radiação solar, temperatura e umidade relativa do ar são elevadas.

No entanto, é possível observar outros seis eventos curtos com elevados valores de  $f_{60}$  durante o EP2. Estes eventos ocorreram durante o dia e duraram de 6 a 7 horas atingindo valores de  $f_{60}$  de 1,0%. Estes eventos de curta duração de queima de biomassa devem, muito provavelmente, ter ocorrido próximos ao sítio de observação, já que apresenta valores elevados de  $f_{60}$ , representando assim uma fonte local. Sendo assim, a molécula de levoglucosan não ficou exposta na atmosfera por tempo suficiente para que fosse significativamente degradada. Portanto, durante o EP2 houve pelo menos duas fontes emissoras presentes, queima de biomassa local e vulcânica.

Como as componentes sulfato e orgânicos são as mais significativas em termos de concentração de massa de  $MP_1$  na estação ATTO, os dados destas duas componentes foram estudados através da Figura 15. A Figura 15, mostra concentrações de sulfato e orgânicos coloridos pelo tempo, onde o tamanho dos marcadores (circunferências) é proporcional aos valores de  $f_{60}$ . Isto é, quanto maior o marcador, maior o valor de  $f_{60}$ . Nesta figura, pode-se identificar o EP1 (marcadores em azul escuro) e o EP2 (marcadores em azul turquesa). Além disto, as diferenças entre os dois episódios podem ser facilmente observadas, por exemplo, enquanto que o EP1 apresentou elevadas concentrações de orgânicos e baixas de sulfato, o EP2 apresentou exatamente o contrário, ou seja, baixas concentrações de orgânicos e elevadas de sulfato. Este tipo de figura poderá ser útil se usada em outras análises para distinguir diferentes fontes de emissão de  $MP_1$ .

Figura 15. Relação entre a fração orgânica, sulfato e  $f_{60}$  (diâmetro das esferas) durante a estação seca



Fonte: O Autor

## 5. Conclusão

Pode-se concluir, a partir dos resultados obtidos nesse trabalho que o  $MP_{10}$  apresenta grande variabilidade quanto ao valor de concentração de massa, e uma considerável variabilidade em sua composição química (principalmente orgânicos e sulfato). Também, observou-se que a concentração da fração orgânica é predominante, com 77% em média da massa de aerossóis finos, na bacia central amazônica durante a estação seca de 2014. Também foi possível constatar que este período é impactado por queima de biomassa nesta região, onde pelo menos dois episódios foram identificados.

Verificou-se que o valor de  $f_{60}$ , apesar de ser considerado um marcador de queima de biomassa, não deve ser utilizado isoladamente, e sim aliado a outras variáveis, tais como concentração de massa de orgânicos, número de partículas, concentração de  $CO$ , entre outros.

## 6. Referências bibliográficas

1. AIKEN, A. C. et al. Mexico City aerosol analysis during MILAGRO using high resolution aerosol mass spectrometry at the urban supersite (T0) - Part 1: Fine particle composition and organic source apportionment. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 9, n. 17, p. 6633–6653, 2009.
2. ALFARRA, M. R. et al. Identification of the mass spectral signature of organic aerosols from wood burning emissions. **Environmental Science and Technology**, v. 41, n. 16, p. 5770–5777, 2007.
3. AMBIENTE, M. DO M. **Caderno da Região Hidrográfica Amazônica**. 2º ed. Brasília: [s.n.].
4. ANDREAE, M. O. et al. Biogeochemical cycling of carbon, water, energy, trace gases, and aerosols in Amazonia: The LBA-EUSTACH experiments. **Journal of Geophysical Research D: Atmospheres**, v. 107, n. 20, 2002.
5. ANDREAE, M. O. et al. The Amazon Tall Tower Observatory (ATTO): Overview of pilot measurements on ecosystem ecology, meteorology, trace gases, and aerosols. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 15, n. 18, p. 10723–10776, 2015.
6. ANDREWS, A. E. et al. CO<sub>2</sub>, CO, and CH<sub>4</sub> measurements from tall towers in the NOAA earth system research laboratory's global greenhouse gas reference network: Instrumentation, uncertainty analysis, and recommendations for future high-accuracy greenhouse gas monitoring efforts. **Atmospheric Measurement Techniques**, v. 7, n. 2, p. 647–687, 2014.
7. ARTAXO, P. et al. Large-scale aerosol source apportionment in Amazonia. **Journal of Geophysical Research**, v. 103, n. D24, p. 31837, 1998.
8. ARTAXO, P. et al. Physical and chemical properties of aerosols in the wet and dry seasons in Rondonia, Amazonia. **Journal of Geophysical Research-Atmospheres**, v. 107, n. D20, 2002.
9. ARTAXO, P. et al. Química atmosférica na Amazônia: a floresta e as emissões de queimadas controlando a composição da atmosfera amazônica. **Acta Amazonica**, v. 35, n. 2, p. 185–196, 2005.
10. ARTAXO, P. et al. Atmospheric aerosols in Amazonia and land use change:

- from natural biogenic to biomass burning conditions. **Faraday Discussions**, v. 165, p. 203, 2013.
11. ARTAXO, P.; DA SILVA DIAS, M. A. F.; ANDREAE, M. O. Partículas de aerossóis liberados pela vegetação agregam gotas d'água, formam nuvens baixas e garantem as chuvas na Amazônia. O mecanismo da floresta para fazer chover. **Scientific American Brasil**, v. Abril 2003, p. 38–45, 2003.
  12. BAKWIN, P. S. et al. Measurements of carbon dioxide on a very tall tower. **Tellus B**, v. 47, n. 5, p. 535–549, 1995.
  13. BRASSEUR, G. P.; PRINN, R. G.; PSZENNY, A. A. **Atmospheric Chemistry in a Changing World**. 1. ed. Heidelberg: Springer Verlag, 2003.
  14. BRITO, J. et al. Ground-based aerosol characterization during the South American Biomass Burning Analysis (SAMBBA) field experiment. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 14, n. 22, p. 12069–12083, 2014.
  15. CARBONE, S. **Chemical characterization and source apportionment of submicron aerosol particles with aerosol mass spectrometers**. [s.l.] University of Helsinki, 2014.
  16. CHEN, Q. et al. Mass spectral characterization of submicron biogenic organic particles in the Amazon Basin. **Geophysical Research Letters**, v. 36, n. 20, p. 1–5, 2009.
  17. COELHO, F. N. **Estimativa das emissões de enxofre pelos sistemas isolados - geradores à diesel - na bacia amazônica central**. 2018. 28 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Ambiental, Instituto de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018. Disponível em: <<https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/22285>>. Acesso em: 5 dez. 2018.
  18. DAVIDSON, E. A. et al. The Amazon basin in transition. **Nature**, v. 481, n. 7381, p. 321–328, 2012.
  19. DAVIDSON, E. A.; ARTAXO, P. Globally significant changes in biological processes of the Amazon Basin: Results of the large-scale Biosphere-Atmosphere Experiment. **Global Change Biology**, v. 10, n. 5, p. 519–529, 2004.
  20. DECARLO, P. F. et al. Fast airborne aerosol size and chemistry measurements above Mexico City and Central Mexico during the MILAGRO campaign. **Atmos. Chem. Phys. Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 8, p. 4027–4048, 2008.

21. ECK, T. F. et al. Measurements of irradiance attenuation and estimation of aerosol single scattering albedo for biomass burning aerosols in Amazonia. **Journal of Geophysical Research Atmospheres**, v. 103, n. D24, p. 31865–31878, 1998.
22. FILIZOLA, N. et al. Caracterização hidrológica da Bacia Amazônica. n. 1, p. 33–53, 2002.
23. FISCH, G.; MARENGO, J. A.; NOBRE, C. A. Uma revisão geral sobre o clima da Amazônia. **Acta Amazonica**, v. 28, n. 2, p. 101–101, 1998.
24. GRIESHOP, A. P.; DONAHUE, N. M.; ROBINSON, A. L. Laboratory investigation of photochemical oxidation of organic aerosol from wood fires 2: analysis of aerosol mass spectrometer data. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 9, p. 2227–2240, 2009.
25. GUYON, P. et al. Airborne measurements of trace gas and aerosol particle emissions from biomass burning in Amazonia. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 5, p. 2989–3002, 2005.
26. HENNIGAN, C. J. et al. Levoglucosan stability in biomass burning particles exposed to hydroxyl radicals. **Geophysical Research Letters**, v. 37, n. 9, p. 2–5, 2010.
27. HYVÄRINEN, A. P. et al. Correction for a measurement artifact of the Multi-Angle Absorption Photometer (MAAP) at high black carbon mass concentration levels. **Atmospheric Measurement Techniques**, v. 6, n. 1, p. 81–90, 2013.
28. IDESAM. **Plano de Gestão da Reserva de Desenvolvimento Sustentável do Uatumã**, 2009.
29. INMET, I. N. DE M. **Normais Climatológicas**. Disponível em: <<http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=clima/normaisClimatologicas>>. Acesso em: 11 out. 2018.
30. INPE, I. N. DE P. E. **Banco de Dados de Queimadas**. Disponível em: <<http://www.inpe.br/queimadas/bdqueimadas#>>. Acesso em: 11 out. 2018.
31. KAUFMAN, Y. J. et al. Smoke , Clouds , and Radiation-Brazil ( SCAR-B ) experiment paper introduces that most of the fires are small measured in SCAR-B than previously modeled due to a lower scattering efficiency. **Journal of Geophysical Research**, v. 103, n. 98, p. 31,783-31,808, 1998.
32. KUHN, U. et al. Impact of Manaus City on the Amazon Green Ocean atmosphere: Ozone production, precursor sensitivity and aerosol load.

- Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 10, n. 19, p. 9251–9282, 2010.
33. LANZ, V. A. et al. Source apportionment of submicron organic aerosols at an urban site by factor analytical modelling of aerosol mass spectra. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 7, n. 6, p. 1503–1522, 2007.
34. LEE, T. et al. Chemical Smoke Marker Emissions During Flaming and Smoldering Phases of Laboratory Open Burning of Wildland Fuels. **Aerosol Science and Technology**, v. 44, n. 9, p. i–v, 2010.
35. MALHI, Y. et al. Climate Change, Deforestation, and the Fate of the Amazon. **Science**, v. 319, n. 5860, p. 169–172, 2008.
36. MARTIN, S. T. et al. An overview of the Amazonian Aerosol Characterization Experiment 2008 (AMAZE-08). **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 10, n. 23, p. 11415–11438, 2010.
37. MCMEEKING, G. R. et al. Emissions of trace gases and aerosols during the open combustion of biomass in the laboratory. **Journal of Geophysical Research Atmospheres**, v. 114, n. 19, p. 1–20, 2009.
38. NEPSTAD, D. C. et al. Large-scale impoverishment of amazonian forests by logging and fire. **Nature**, v. 398, n. 6727, p. 505–508, 1999.
39. NG, N. L. et al. An Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM) for Routine Monitoring of the Composition and Mass Concentrations of Ambient Aerosol. **Aerosol Science and Technology**, v. 45, n. 7, p. 780–794, 2011.
40. NOBRE, C. A. et al. Characteristics of Amazonian Climate: Main Features. **Amazonia and Global Change**, p. 149–162, 2009.
41. NOBRE, C. A.; KABAT, P.; WICKLAND, D. Large Scale Biosphere-Atmosphere Experiment in Amazonia (LBA). **Global Change - International Geosphere-Biosphere Programme (IGBP)**, n. 45, p. 32, 2001.
42. PROCOPIO, A. S. et al. Multiyear analysis of amazonian biomass burning smoke radiative forcing of climate. **Geophysical Research Letters**, v. 31, n. 3, p. 1–4, 2004.
43. RISSLER, J. et al. Size distribution and hygroscopic properties of aerosol particles from dry-season biomass burning in Amazonia. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 6, n. 2, p. 471–491, 2006.
44. RIZZO, L. V. **Os fluxos turbulentos de partículas e de compostos orgânicos voláteis, e a distribuição vertical de aerossóis na baixa troposfera da Amazônia.** [s.l: s.n.].

45. ROSENFELD, D. TRMM observed first direct evidence of smoke from forest fires inhibiting rainfall. **Geophysical Research Letters**, v. 26, n. 20, p. 3105–3108, 1999.
46. SAARIKOSKI, S. et al. Chemical composition of aerosols during a major biomass burning episode over northern Europe in spring 2006: Experimental and modelling assessments. **Atmospheric Environment**, v. 41, n. 17, p. 3577–3589, 2007.
47. SATURNO, J. et al. African volcanic emissions influencing atmospheric aerosols over the Amazon rain forest. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 18, n. 14, p. 10391–10405, 2018.
48. SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. **Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change**. 1. ed. New Jersey: Wiley-Interscience, 2016.
49. SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos de Química Analítica**. 8<sup>a</sup> ed. São Paulo: Thomson, 2005.
50. SOARES-FILHO, B. S. et al. Cenários de desmatamento para a Amazônia. **Estudos Avançados**, v. 19, n. 54, p. 137–152, 2005.
51. STERN, R. **Caracterização química e física dos aerossóis durante a estação seca de 2013 na Amazônia Central** **Caracterização química e física dos aerossóis durante a estação seca de 2013 na Amazônia Central**. [s.l.] Universidade do Estado do Amazonas, 2015.