

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**  
**INSTITUTO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUALIDADE AMBIENTAL**  
**MESTRADO EM QUALIDADE AMBIENTAL**

LUCAS COVRE CHIARI

**ESTUDO DE MATERIAL PARTICULADO FINO UTILIZANDO TOF-ACSM**  
**NO SÍTIO ATTO NA BACIA CENTRAL DA AMAZÔNIA DURANTE O**  
**PERÍODO DE JANEIRO A JULHO DE 2017**

UBERLÂNDIA  
MINAS GERAIS - BRASIL  
2022

LUCAS COVRE CHIARI

**ESTUDO DE MATERIAL PARTICULADO FINO UTILIZANDO TOF-ACSM  
NO SÍTIO ATTO NA BACIA CENTRAL DA AMAZÔNIA DURANTE O  
PERÍODO DE JANEIRO A JULHO DE 2017**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Uberlândia como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Qualidade Ambiental - Mestrado, área de concentração em Meio Ambiente e Qualidade Ambiental, para obtenção do título de “Mestre”.

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

UBERLÂNDIA  
MINAS GERAIS - BRASIL  
2022



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**  
 Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Qualidade Ambiental  
 BR 050, Km 78, Bloco 1CCG, Sala 206 - Bairro Glória, Uberlândia-MG, CEP 38400-902  
 Telefone: (34) 2512-6717 - www.ppgmq.iciag.ufu.br - ppgmq@iciag.ufu.br



### ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Qualidade Ambiental (PPGMQ)				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado Acadêmico, 04/2022, PPGMQ				
Data:	04 de março de 2022	Hora de início:	09:30	Hora de encerramento:	12:30
Matrícula da Discente:	11912MQA015				
Nome da Discente:	LUCAS COVRE CHIARI				
Título do Trabalho:	Estudo de material particulado fino em tempo real utilizando ToF-ACSM no sítio ATTO na Bacia Central da Amazônia durante o período de janeiro a julho de 2017				
Área de concentração:	Meio Ambiente e Qualidade Ambiental				
Linha de pesquisa:	Processos Ambientais				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Aerosol Lifecycles				

Reuniu-se por meio de web conferência, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Qualidade Ambiental (PPGMQ), assim composta: Prof.<sup>ª</sup> Dr.<sup>ª</sup> Samara Carbone (orientadora do candidato); Prof.<sup>ª</sup> Dr.<sup>ª</sup> Adalgiza Fornaro (IAG/USP); e Prof.<sup>ª</sup> Dr.<sup>ª</sup> Milena Ponczek (Air Canada).

Iniciando os trabalhos a presidente da mesa Prof.<sup>ª</sup> Dr.<sup>ª</sup> Samara Carbone apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir a senhora presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, às examinadoras, que passaram a arguir o candidato. Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o candidato:

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Samara Carbone, Professor(a) do Magistério Superior**, em 04/03/2022, às 12:43, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Adalgiza Fornaro, Usuário Externo**, em 17/03/2022, às 15:52, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Milena Ponczek, Usuário Externo**, em 19/03/2022, às 15:46, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://www.sei.ufu.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **3356782** e o código CRC **B640F364**.

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU  
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

C532 2022	<p>Chiari, Lucas Covre, 1991- Estudo de material particulado fino utilizando ToF-ACSM no sítio ATTO na Bacia Central da Amazônia durante o período de janeiro a julho de 2017 [recurso eletrônico] / Lucas Covre Chiari. - 2022.</p> <p>Orientadora: Samara Carbone. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Qualidade Ambiental. Modo de acesso: Internet. Disponível em: <a href="http://doi.org/10.14393/ufu.di.2022.157">http://doi.org/10.14393/ufu.di.2022.157</a> Inclui bibliografia. Inclui ilustrações.</p> <p>1. Desenvolvimento sustentável. I. Carbone, Samara, 1982-, (Orient.). II. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Qualidade Ambiental. III. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 502.33</p>
--------------	---

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091

## AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES). Por isso, agradeço à CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pelo fomento, apoio financeiro e consolidação do programa de pós-graduação stricto sensu em qualidade Ambiental e demais programas no Brasil.

Agradeço à Universidade Federal de Uberlândia (UFU), à Pró-reitora de Pesquisa e Pós-graduação (PROPP-UFU), ao Instituto de Ciências Agrárias (ICIAG) e ao Programa de Pós Graduação em Qualidade Ambiental – UFU pelo incentivo à pesquisa e ao desenvolvimento sustentável e ambiental.

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 neste trabalho.

Agradeço imensamente aos meus pais, Ivan e Cleusa, por serem pessoas maravilhosas que sempre me apoiam, orientam e me ajudam a concretizar os meus objetivos. Agradeço ao meu irmão, Leandro, pelas conversas, conselhos e por sempre me distrair jogando um vídeo game e conversando sobre assuntos aleatórios. Sem sombra de dúvidas, sem vocês este trabalho jamais teria sido finalizado.

Sou muito grato aos meus amigos de São Carlos, em especial, ao Guilherme Fracacio, Henrique Adorno, Lucas Ortiz, Mateus Lanzotti, Matheus Armelin e Paulo Daniel, que conseguiram me fazer rir mesmo em um momento de tanto estresse e de isolamento social devido à pandemia (COVID-19).

Agradeço aos meus amigos de Uberlândia, em especial, à Lorrany Marins e Soryane Menezes pelos rolês, conversas e momentos alegres. Amigos que vou levar para sempre. A todos que eu conheci no Instituto de Física (IF) da USP, em especial, ao Bruno Meller, ao Júnior e à Milena Ponczek pela recepção, ajuda e conversas.

À Janaína Nascimento, uma das minhas melhores amigas, o qual o mestrado me deu. Muito obrigado pelo carinho, pelas mensagens, conversas, por sofrer junto comigo assistindo ao jogo do Palmeiras e por sempre estar pronta para me ajudar.

Por fim, e lógico não menos importante, agradeço de todo coração à Samara Carbone por ser uma orientadora incrível. Muito obrigado pelos ensinamentos, pela paciência, pelo carisma, pelo apoio e pela preocupação com o meu bem-estar durante todo o programa de mestrado.

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

“A educação é a arma mais poderosa que  
você pode usar para mudar o mundo  
“(Nelson Mandela)

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>8</b>
<b>2</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO .....</b>	<b>10</b>
2.1	FLORESTA AMAZÔNICA .....	10
2.1.1	Climatologia na Amazônia e na Bacia Central Amazônica .....	12
2.2	AEROSSÓIS .....	16
2.2.1	Composição química de aerossóis na Amazônia.....	18
2.2.2	Aerossóis carbonáceos: Orgânicos e carbono elementar.....	19
2.2.3	Aerossóis Inorgânicos .....	25
2.3	ESPECTROMETRIA DE MASSA .....	27
2.4	TRAÇADORES QUÍMICOS MEDIDOS POR ESPECTRÔMETROS DE MASSA DE AEROSSÓIS UTILIZANDO IONIZAÇÃO DO TIPO EI.....	31
2.5	FATORAÇÃO DE MATRIZ POSITIVA (POSITIVE MATRIX FACTORIZATION, PMF) E DETERMINAÇÃO DOS NÚMEROS DE FATORES.....	34
<b>3</b>	<b>OBJETIVO .....</b>	<b>39</b>
3.1	OBJETIVO GERAL .....	39
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	39
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA.....</b>	<b>40</b>
4.1	PERÍODO CHUVOSO E SECO .....	40
4.2	A TORRE ALTA DE OBSERVAÇÃO DA AMAZÔNIA (THE AMAZON TALL TOWER OBSERVATORY - ATTO). .....	40
4.3	TIME OF FLIGHT AEROSOL CHEMICAL SPECIATION MONITOR (ToF-ACSM, MONITOR DE ESPECIAÇÃO QUÍMICA DE AEROSOL POR TEMPO DE VOÔ).....	42
4.4	MULTIANGLE ABSORPTION PHOTOMETER (MAAP, FOTÔMETRO DE ABSORÇÃO DE ÂNGULO MÚLTIPLO).....	45
4.5	CÁLCULO DA ACIDEZ DOS AEROSSÓIS INORGÂNICOS .....	48
4.6	ANÁLISE POR PMF (FATORAÇÃO DE MATRIZ POSITIVA).....	48
4.7	PROCESSAMENTO DOS DADOS.....	49
4.7.1	Tofware V3.2 – Work Flow 1 .....	50
4.7.2	Tofware V3.2 – Work Flow 2 .....	51
4.7.3	Processamento dos dados por meio do SoFi .....	52

4.8	HYSPLIT BACKWARD TRAJECTORIES .....	53
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>56</b>
5.1	VARIÁVEIS METEOROLÓGICAS .....	56
5.2	COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AEROSSOL SUBMICROMÉTRICO .....	61
5.2.1	Episódios de MP <sub>1</sub> e trajetórias de massas de ar.....	68
5.3	CARACTERIZAÇÃO DOS ORGÂNICOS POR MEIO DO PMF .....	75
5.3.1	Período chuvoso (PC) e período de transição (PT) .....	76
5.3.2	Período chuvoso (PC).....	81
5.3.3	Período de Transição (PT).....	84
5.3.4	Avaliação final a respeito da execução do PMF com o PC+PT juntos ou PC e PT separados .....	87
<b>6</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>91</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>93</b>
<b>8</b>	<b>APÊNDICE A – PASSO A PASSO DO PROCESSAMENTO DOS DADOS POR MEIO DO TOFWARE.....</b>	<b>113</b>
<b>9</b>	<b>APÊNDICE B – PASSO A PASSO DO PROCESSAMENTO DOS DADOS POR MEIO DO SOFI .....</b>	<b>134</b>
<b>10</b>	<b>APÊNDICE C – SÉRIE TEMPORAL E ROSAS DOS VENTOS.....</b>	<b>156</b>
<b>11</b>	<b>APÊNDICE D – SOLUÇÃO ADICIONAIS DE 3 FATORES DO PMF DOS ORGÂNICOS DURANTE O PC+PT, PC E PT.....</b>	<b>168</b>

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

- AMAZE-08: *Amazonian Aerosol Characterization Experiment 2008*
- AMS: Aerosol Mass Spectrometer (Espectrômetro de massa de aerossol)
- ATTO: The Amazon Tall Tower Observatory (A Torre Alta de Observação da Amazônia)
- BBOA: *Biomass burning organic aerosol* (Aerossol orgânico da queima de biomassa)
- BC: *Black carbon* (carbono negro)
- BT: *Backward trajectories* (Retrotrajetórias das massas de ar)
- BVOC: *Nonmethane biogenic volatile organic compounds* (Composto orgânico volátil biogênico não-metânico)
- $C_{\text{brown}}$ : *Brown Carbon* (“Carbono Marrom)
- CE: *Collection efficiency* (Eficiência de coleta)
- CNN: *cloud condensation nuclei* (Núcleos de condensação de nuvens)
- CPC: Contador de Partículas de Condensação (Condensation Particle Counter)
- $C_{\text{soot}}$ : *Soot Carbon* (“Carbono de Fuligem”)
- C-ToF-AMS: *Compact time-of-flight mass spectrometer*, (espectrômetro de massa de aerossóis por tempo de voo compacto)
- DMS: *Dimethyl sulfide* (Sulfeto de dimetil)
- $D_p$ : Diâmetro da partícula
- eBC: *equivalent black carbon* (Carbono negro equivalente)
- EC<sub>a</sub> : Apparent elemental carbono: (Carbono elemental aparente)
- EC: *Elemental carbono* (carbono elementar)
- EI: *Electron impact* (impacto eletrônico)
- ENOS: El Niño Oscilação Sul
- GC: *Graphitic carbono* (“Carbono grafite”)
- HMML: *Hydroxymethylmethyl- $\alpha$ -lactone* (Hidroximetilmetil- $\alpha$ -lactona)
- HR-AMS: *High Resolution Aerosol Mass Spectrometer* (Espectrometria de massa de aerossol em alta resolução)
- HOA: *Hydrocarbon-like organic aerosol* (Aerossol orgânico do tipo hidrocarboneto)
- HR-ToF-MAS: *High-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometer* (espectrômetro de massa de aerossóis por tempo de voo de alta resolução)
- HYSPLIT: *Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory model* (Modelo de Trajetória Integrada Lagrangiana Híbrida de Partícula Única)
- IEPOX: isoprene epoxydiols (Isopreno epoxidiols)

IEPOX-SOA: *Isoprene-epoxydiol-derived secondary organic aerosol* (Aerossóis secundários orgânicos derivados de isopreno epoxdiols).

IN: *ice nuclei* (Núcleos de gelo)

INPA: Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia

INPE: Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

INMET: Instituto Nacional de Meteorologia

ISOPOO: *Isoprene peroxy radicals* (Radicais peroxi de isopreno)

ISOPOOOH: *Hydroperoxides* (Hidroperóxidos de isopreno)

ITCZ: *Intertropical Convergence Zone* (Zona de Convergência Intertropical)

LAC: *Light-absorbing carbon* (“Carbono absorvente de luz”)

LED: *Light Emitting Diode* (diodo emissor de radiação)

LRT: *Long range transport* (Transporte de longo alcance)

LV-OOA: *Low volatility oxygenated organic aerosol* (Aerossol orgânico oxigenado de baixa volatilidade)

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

MACR: *Methacrolein* (Metacroleína)

MAE: *Methacrylic acid epoxide* (Epóxido de ácido metacrílico)

MP: Material particulado

MP<sub>1</sub>: Aerossóis com diâmetro abaixo de 1 µm

MP<sub>2,5</sub>: Aerossóis com diâmetro abaixo de 2,5 µm

MP<sub>10</sub>: Aerossóis com diâmetro abaixo de 10 µm

MPAN: *Peroxymethacrylic nitric anhydride* (Anidrido nítrico peroximetacrílico),

MS: *Mass spectrometry* (Espectrometria de massa)

MVK: *Methyl vinyl ketone* (Metil vinil cetona)

m/z: *Mass-to-charge ratio* (razão massa para carga)

NOOA: *National Oceanic and Atmospheric Administration*

NR: Não refratários

OA: *Organic aerosol* (Aerossol orgânico)

OC: *Organic carbono* (Carbono orgânico)

OOA: *Oxygenated organic aerosol* (Aerossol orgânico oxigenado)

PBA: *Primary biological aerosol(s)* (aerossóis biológicos primário(s))

PBL: *Planetary boundary layer* (Camada limite planetária)

PC: Período Chuvoso

PMF: *Positive Matrix Factorization* (Fatoração de matriz positiva)

POA: *Primary organic aerosol* (aerossol orgânico primário)

PS: Período Seco

PT: Período de Transição

Q-ACSM: *Quadrupole aerosol chemical speciation monitor* monitor de especiação química de aerossol quadripolar

RIE: *Relative ionization efficiency* (Eficiência relativa de ionização)

RSU: Reserva Sustentável do Uatumã

SAMBBA: *South American Biomass Burning Analysis* (Análise de Queima de Biomassa da América do Sul)

SACZ: *South Atlantic Convergence Zone* (Zona de Convergência do Atlântico Sul).

SOA: *Secondary organic aerosol* (aerossol orgânico secundário)

SV-OOA: *Semi-volatile oxygenated organic aerosol* (Aerossol orgânico oxidado semivolátil)

ToF-ACSM: *Time of Flight Aerosol Chemical Speciation Monitor* (Monitor de especiação química de aerossol por tempo de vôo)

UC: Unidade de Conservação

VOCs: *Volatile organic compounds* (Compostos orgânicos voláteis)

WF1: *Work Flow 1* (Fluxo de trabalho 1)

WF2: *Work Flow 2* (Fluxo de trabalho 2)

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. REPRESENTAÇÃO DA FLORESTA AMAZÔNICA INTERNACIONAL E LEGAL.....	10
FIGURA 2. DISTRIBUIÇÃO DA POPULAÇÃO INDÍGENA POR REGIÃO EM PORCENTAGEM (ESQ.) E POR VALOR ABSOLUTO (DIR.).....	11
FIGURA 3. O GRADIENTE CLIMÁTICO NA BACIA AMAZÔNICA. ....	13
FIGURA 4. SOMA MENSAL DA PRECIPITAÇÃO NO ATTO PARA OS ANOS DE 2012 A 2014, COMPARANDO-A COM OS DADOS DA ESTAÇÃO CONVENCIONAL DE MANAUS DE 1961 A 1990. .....	14
FIGURA 5. MÉDIAS CLIMATOLÓGICAS DE TEMPERATURA (°C) (ESTAÇÃO DE MANAUS – 82331). .....	15
FIGURA 6. ESQUEMA DA DISTRIBUIÇÃO DA ÁREA SUPERFICIAL DAS PARTÍCULAS DE UM AEROSSOL ATMOSFÉRICO, COM SEUS PRINCIPAIS MODELOS, FONTES E MECANISMOS DE FORMAÇÃO E REMOÇÃO DAS PARTÍCULAS. ....	17
FIGURA 7. DIAGRAMA ESQUEMÁTICO PARA A PRODUÇÃO DE MP DERIVADO DE EPÓXIDÓIS DE ISOPRENO (IEPOX) PRODUZIDOS DURANTE A FOTO-OXIDAÇÃO DO ISOPRENO.....	23
FIGURA 8. ESPECTRO DE MASSA DE UM HIDROCARBONETO POR EI.....	29
FIGURA 9. ESPECTRO DE MASSA TÍPICO DO MP <sub>1</sub> PARA O PERÍODO DE FEVEREIRO A MARÇO DE 2017 NO SÍTIO ATTO. ....	31
FIGURA 10. RELAÇÃO ENTRE F <sub>44</sub> E F <sub>43</sub> PARA TODOS OS OOA DE DIFERENTES LOCAIS, INCLUINDO DADOS DE MEDIDOS NA CIDADE DO MÉXICO. ....	33
FIGURA 11. ABORDAGENS PARA ESTIMAR CONTRIBUIÇÕES DE FONTES DE POLUIÇÃO USANDO MODELOS DE RECEPTORES. ....	34
FIGURA 12. ESQUEMA DA FATORAÇÃO DO PMF. AS SÉRIES TEMPORAIS DA CONTRIBUIÇÃO DOS FATORES CONSTITUEM A MATRIZ G, OS ESPECTROS DE MASSA CONSTITUEM A MATRIZ F E A MATRIZ RESIDUAL CONSTITUI A MATRIZ E NA EQUAÇÃO 1.....	36
FIGURA 13. LOCALIZAÇÃO DO SÍTIO ATTO.....	41
FIGURA 14. ESQUEMA DO FUNCIONAMENTO DO ToF-ACSM, O QUAL ILUSTRA O ORIFÍCIO DE ENTRADA, AS LENTES AERODINÂMICAS, AS CÂMARAS A VÁCUO, O IONIZADOR/VAPORIZADOR E O DETECTOR.....	44

FIGURA 15. DIFERENTES METODOLOGIAS PARA A ANÁLISE ÓPTICA DE FILTROS CARREGADOS DE PARTÍCULAS: TRANSMITÂNCIA DO FILTRO (ESQUERDA), REFLETÂNCIA DO FILTRO (MEIO) E MAAP (DIREITA). .....	45
FIGURA 16. MAAP, UTILIZADO PARA MEDIR O BLACK CARBON EQUIVALENTE ATRAVÉS DA ATENUAÇÃO DE UM FEIXE DE LUZ (637 NM) EM UM FILTRO DE PARTÍCULAS.....	46
FIGURA 17. ESQUEMA DO FUNCIONAMENTO DO MAAP. ....	47
FIGURA 18. MEDIÇÕES EM 3 ÂNGULOS DIFERENTES NO HEMISFÉRIO ANTERIOR E POSTERIOR DO FILTRO EM FITA.....	47
FIGURA 19. FLUXOGRAMA DO PROCESSAMENTO DOS DADOS. ....	49
FIGURA 20. WORK FLOW 1 PANEL.....	51
FIGURA 21. WORK FLOW 2 PANEL.....	52
FIGURA 22. PAINEL PRINCIPAL DO SoFi COM AS PRINCIPAIS ABAS DE TAREFAS.....	53
FIGURA 23. PRECIPITAÇÃO ACUMULADA (MM) NO ATTO PARA OS ANOS DE 2014 A 2016, COMPARANDO-A COM AS MÉDIAS CLIMATOLÓGICAS (1931-1960; 1960-1990; 1981-2010) DE MANAUS.....	56
FIGURA 24. DETERMINAÇÃO DA ESTAÇÃO SECA, CHUVOSA E TRANSIÇÃO NA BACIA CENTRAL AMAZÔNICA EM 2017 CONFORME SATYAMURTY ET AL. (2010). ....	57
FIGURA 25. CONDIÇÕES METEOROLÓGICAS NO ATTO EM 2017: TEMPERATURA (°C), UMIDADE RELATIVA (%), VELOCIDADE DO VENTO (M/S). ....	59
FIGURA 26. ROSA DOS VENTOS INDICANDO AS DIREÇÕES PREDOMINANTES DO VENTO NO PC+PT, PC E PT. ....	61
FIGURA 27. SÉRIE TEMPORAL, COMPOSIÇÃO QUÍMICA E MÉDIA DO AEROSSOL SUBMICROMÉTRICO (MP1) NO SÍTIO ATTO DURANTE O PC+PT, PC E PT.....	62
FIGURA 28. PERFIS DIURNOS EM FORMA DE BOX PLOT DOS ORGÂNICO, EBC, SULFATO, AMÔNIO, NITRATO E CLORETO, EM $\mu\text{G.M}^{-3}$ , DURANTE O PC+PT. ....	66
FIGURA 29. GRÁFICO DE DISPERSÃO DA FRAÇÃO DO SINAL ToF-ACSM EM M/Z 44 (F44) E EM M/Z 43 (F43) COM SEU RESPECTIVO VALOR MÉDIO DURANTE O PERÍODO ANALISADO. ....	68
FIGURA 30. SÉRIE TEMPORAL DOS ORGÂNICOS, EBC, SULFATO E NITRATO DURANTE OS EP1 E EP2 DURANTE O PC.....	69
FIGURA 31. BACKWARD TRAJECTORIES DAS MASSAS DE AR DOS EP1 E EP2 NO SÍTIO ATTO. ....	72
FIGURA 32. BACKWARD TRAJECTORIES DAS MASSAS DE AR QUE PASSARAM SOBRE AS USINAS TERMOELÉTRICAS E DOS FOCOS DE QUEIMADAS AO REDOR DO SÍTIO ATTO.....	73
FIGURA 33. BACKWARD TRAJECTORIES DAS MASSAS DE AR NO SÍTIO ATTO DURANTE O PT. ....	74

FIGURA 34. RESULTADOS DA ANÁLISE DE PMF DOS ORGÂNICOS DURANTE O PC+PT. (A) ESPECTRO DE MASSA EM FRAÇÃO DE SINAL. (B) PERFIS DIURNOS DA CONCENTRAÇÃO ASSOCIADA A CADA FATOR, SENDO A MÉDIA REPRESENTADA PELA LINHA SÓLIDA E OS DESVIOS PADRÕES (+ DP E -DP) REPRESENTADOS PELA REGIÃO SEMITRASPARENTE. (C) SÉRIE TEMPORAL DOS FATORES ( $\mu\text{G.M}^{-3}$ ). .....	77
FIGURA 35. RESULTADOS DA ANÁLISE DE PMF DOS ORGÂNICOS DURANTE O PC. (A) ESPECTRO DE MASSA EM FRAÇÃO DE SINAL. (B) PERFIS DIURNOS DA CONCENTRAÇÃO ASSOCIADA A CADA FATOR, SENDO A MÉDIA REPRESENTADA PELA LINHA SÓLIDA E OS DESVIOS PADRÕES (+ DP E -DP) REPRESENTADOS PELA REGIÃO SEMITRASPARENTE. (C) SÉRIE TEMPORAL DOS FATORES ( $\mu\text{G.M}^{-3}$ ). .....	82
FIGURA 36. RESULTADOS DA ANÁLISE DE PMF DOS ORGÂNICOS DURANTE O PT. (A) ESPECTRO DE MASSA EM FRAÇÃO DE SINAL. (B) PERFIS DIURNOS DA CONCENTRAÇÃO ASSOCIADA A CADA FATOR, SENDO A MÉDIA REPRESENTADA PELA LINHA SÓLIDA E OS DESVIOS PADRÕES (+ DP E -DP) REPRESENTADOS PELA REGIÃO SEMITRASPARENTE. (C) SÉRIE TEMPORAL DOS FATORES ( $\mu\text{G.M}^{-3}$ ). .....	85

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1. LOCALIZAÇÃO DAS TORRES DE MEDIÇÃO. ....	41
TABELA 2. ESTATÍSTICA DESCRITIVA DOS DADOS DE TEMPERATURA, UMIDADE RELATIVA E VELOCIDADE DO VENTO PARA O PERÍODO TOTAL E ESTAÇÕES. ....	60
TABELA 3. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS AEROSSÓIS SUBMICROMÉTRICOS NA BACIA CENTRAL AMAZÔNICA. ....	63
TABELA 4. COMPARAÇÃO DAS MÉDIAS DOS ORGÂNICOS, EBC, SULFATO E NITRATO EM CADA OCORRÊNCIA DOS EP1 E EP2 EM RELAÇÃO A LITERATURA. ....	70
TABELA 5. CONCENTRAÇÃO E CONTRIBUIÇÃO DOS FATORES DURANTE O PC+PT, PC E PT E SUAS RESPECTIVAS CORRELAÇÕES DE PEARSON (R) COM SULFATO, NITRATO E EBC. ....	76
TABELA 6. CORRELAÇÕES DE PEARSON (R) DOS ESPECTROS DE MASSA ENTRE OS FATORES DO PC+PT COM PC E PT. ....	88
TABELA 7. CONTRIBUIÇÃO DE MASSA (%) ENTRE OS FATORES DO PC E PT, SEPARADOS, COM AS RESPECTIVAS SÉRIES TEMPORAIS NO PC E PT DO PMF PC+PT. ....	89

## LISTA DE QUADROS

QUADRO 1. PREENCHIMENTO DOS CAMPOS TYPE OF TRAJECTORY (IES), METEOROLOGY & STARTING LOCATION (S), METEOROLOGY FILE, MODEL RUN DETAILS E DISPLAY OPTIONS .....	54
QUADRO 2. CORRELAÇÕES DE PEARSON (R) ENTRE AS SÉRIES TEMPORAIS DOS FATORES DO PC E PT, SEPARADOS, COM AS RESPECTIVAS SÉRIES TEMPORAIS NO PC E PT DO PMF PC+PT. .....	89

## RESUMO

A Bacia Amazônica desempenha papéis importantes nos ciclos biogeoquímicos, nas mudanças climáticas, na química atmosférica e na biodiversidade. Além disso, durante a estação chuvosa, ela serve como um local ideal para estudar a formação de partículas atmosféricas, já que muitas vezes representa condições quase naturais, pré-industriais, mas também pode vivenciar períodos de influência antropogênica e/ou pelo Continente Africano por *long range transport* (LRT). Este trabalho teve como objetivo analisar a composição química do aerossol submicrométrico (MP<sub>1</sub>) e identificar as classes químicas presentes na fração orgânica do MP<sub>1</sub>, por meio *positive matrix factorization* (PMF), durante o período chuvoso (PC) e de transição (PT) de 2017, na bacia central amazônica, no sítio de observação ATTO. Com intuito de compreender melhor as propriedades dos aerossóis, o *Time-of-Flight Aerosol Chemical Speciation Monitor* (ToF-ACSM) foi utilizado para caracterizar a fração não refratária do aerossol submicrométrico, e o *multiangle absorption photometer* (MAAP) foi utilizado para mensurar a concentração do *equivalent black carbono* (eBC). A composição química dos aerossóis submicrométricos foi majoritariamente de orgânicos (67% e 81%), sulfato (9% e 8%) e eBC (14% e 4%) nos períodos PC e PT, respectivamente. Foi observado uma boa correlação no perfil diurno dos orgânicos, sulfato, eBC e nitrato, sendo que há uma maior concentração em torno das 15h00 (hora local), o que pode estar relacionado à produção fotoquímica de aerossóis secundários. Foram identificados por meio do PMF dois fatores na fração orgânica do aerossol, sendo estes OOA e IEPOX-SOA. Durante todo o período (PC+PT), o OOA foi o que apresentou a maior contribuição (63%), seguido pelo IEPOX-SOA (37%). No entanto, quando os períodos foram rodados de forma separada (PC+PT, PC e PT), o PC apresentou uma contribuição de OOA e IEPOX-SOA distribuída de forma mais homogênea (55% e 45%), enquanto a contribuição durante o PT foi parecida com os resultados do período PC+PT (76% e 24%, respectivamente). Em ambos os casos (PC+PT e PC, PT) o número de fatores para as soluções foi o mesmo (2) e os espectros de massa encontrados foram semelhantes, sugerindo que a solução PC+PT é adequada.

**Palavras-chave:** Amazônia; Aerossóis submicrométricos (MP<sub>1</sub>); Composição química; Espectrometria de massa (ToF-ACSM); MAAP; Fatoração de Matriz Positiva (PMF).

## ABSTRACT

The Amazon Basin plays important roles in biogeochemical cycles, climate change, atmospheric chemistry and biodiversity. In addition, during the wet season it serves as an ideal place to study the formation of atmospheric particles, as it often represents quasi-natural, pre-industrial conditions, however, it can also experience long periods of anthropogenic and/or African Continent influence, range transport (LRT). This work aimed to analyze the chemical composition of the submicrometric aerosol ( $PM_{1}$ ) and identify the chemical classes present in the organic fraction of  $PM_{1}$ , by means of positive matrix factorization (PMF) during the wet (WP) and transition (TP) period of 2017, in the central Amazon basin, at the ATTO observation site. In order to better understand the properties of aerosol particles, the Time-of-Flight Aerosol Chemical Speciation Monitor (ToF-ACSM) was used to characterize its non-refractory fraction of the submicrometer aerosol and the Multiangle Absorption Photometer (MAAP) was used to measure the concentration of equivalent black carbon (eBC). The chemical composition of submicron aerosol particles was mostly organic (67% and 81%), sulfate (9% and 8%) and eBC (14% and 4%) in the PC and PT periods, respectively. A good correlation was observed in the diurnal profile of organics, sulfate, eBC and nitrate, with a higher concentration around 15h00 (local time), which must be related to the photochemical production of secondary aerosol particles. Two factors were identified through the PMF in the organic fraction of the aerosol, namely, OOA and IEPOX-SOA. During the entire period (WP+TP) OOA presented the largest contribution (63%), followed by IEPOX-SOA (37%). However, when the periods were run separately (WP+TP, WP and TP), the WP presented a contribution of OOA and IEPOX-SOA distributed more homogeneously (55% and 45%), while the contribution during the TP was similar to the results of the PC+PT period (76% and 24%, respectively). In both cases (WP+TP and WP, TP) the number of factors for the solutions was the same (2) and the mass spectra found were similar, suggesting that the PC+PT solution is adequate.

**Keywords:** Amazon; Submicrometric aerosols ( $PM_{1}$ ); Chemical composition; Mass spectrometry (ToF-ACSM); MAAP; Positive matrix factorization (PMF).

## 1 INTRODUÇÃO

A Bacia Amazônica é uma das poucas áreas continentais no mundo onde a atmosfera se aproxima às condições primitivas durante alguns períodos do ano, além disso durante a estação chuvosa os aerossóis atmosféricos sobre esse local é minimamente influenciado pelas atividades antrópicas na região (ANDREAE *et al.*, 2015; MARTIN, Scot T. *et al.*, 2010; PÖHLKER *et al.*, 2018).

Segundo Artaxo *et al.* (2013), as condições quase naturais durante a estação chuvosa tornam o local ideal para compreender a origem, a natureza, a ocorrência e o transporte das partículas de aerossóis, os quais podem afetar o clima na Terra diretamente, ao interagir com a radiação solar absorvendo-a ou espalhando-a, e indiretamente como núcleos condensadores de nuvens (em inglês *cloud condensation nuclei*, CNN) e núcleos de gelo (em inglês *ice nuclei*, IN). Assim, estudar os aerossóis durante esse período ajuda a prever os efeitos antrópicos sobre essas partículas e a determinar a influência sobre o meio ambiente, o clima e a saúde humana.

Por isso, desde o final da década de 1980 inúmeras campanhas de campo têm sido realizadas na região amazônica com intuito de caracterizar os aerossóis atmosféricos na Amazônia por meio de estudos intensivos (MARTIN, S. T. *et al.*, 2010) como, por exemplo, os projetos *Amazonian Aerosol Characterization Experiment* (AMAZE-08), *South American Biomass Burning Analysis* (SAMBA) e *The Observations and Modeling of Green Ocean Amazon* (GoAmazon2014/15). No entanto, mesmo com diversos estudos realizados sobre as características do aerossol na bacia amazônica, a formação e os processos dinâmicos dos aerossóis amazônicos ainda não são completamente compreendidos (FAN *et al.*, 2018).

Neste estudo, os aerossóis submicrométricos ( $MP_1$ ) medidos no ano de 2017 no sítio ATTO foram caracterizados por meio de análise da composição química da fração não refratária pelo ToF-ACSM, e a obtenção do eBC se deu por meio do MAAP. O uso desses instrumentos *online* são importantes na caracterização do aerossol, porque suas elevadas resoluções temporais tornam possível a obtenção de resultados rápidos, detalhados e com possibilidade de verificar as variações que ocorrem ao longo do tempo, as tendências e a dinâmica atmosférica (TIMONEN *et al.*, 2010).

Além disso, o estudo aqui apresentado é um dos primeiros a realizar medidas com o ToF-ACSM no sítio ATTO. Desta forma, os resultados obtidos através deste estudo poderão auxiliar nas comparações de outras campanhas no sítio ATTO usando o mesmo instrumento.

A identificação das fontes de emissão de aerossol foi feita utilizando a Fatoração de Matriz Positiva (em inglês, *Positive Matrix Factorization*, PMF), que busca identificar as diferentes classes químicas presentes no aerossol.

O presente trabalho teve como objetivo analisar a composição química do aerossol submicrométrico ( $MP_1$ ) durante a estação chuvosa de 2017, na bacia central amazônica, no sítio de observação ATTO. E identificar as classes químicas presentes na fração orgânica do  $MP_1$ , por meio do PMF.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 Floresta Amazônica

As florestas tropicais representam 7% da superfície terrestre, contudo elas sustentam mais de 60% de todas as espécies de plantas e animais conhecidos no planeta Dirzo; Raven, (2003). A Floresta Amazônica é considerada a maior floresta tropical do mundo e engloba nove países da América do Sul: Brasil, Bolívia, Peru, Equador, Colômbia, Venezuela, Guiana, Guiana Francesa e Suriname. Isso equivale a aproximadamente 7,0 milhões de km<sup>2</sup> e apresenta uma bacia hidrográfica de aproximadamente 7,3 milhões de km<sup>2</sup>. Dentre todos esses países o Brasil é o que possui a maior extensão territorial da floresta, cerca de 5,5 milhões de km<sup>2</sup>, a qual é denominada de Amazônia Legal (MYNENI *et al.*, 2007), conforme apresenta a Figura 1.

FIGURA 1. Representação da Floresta Amazônica Internacional e Legal.

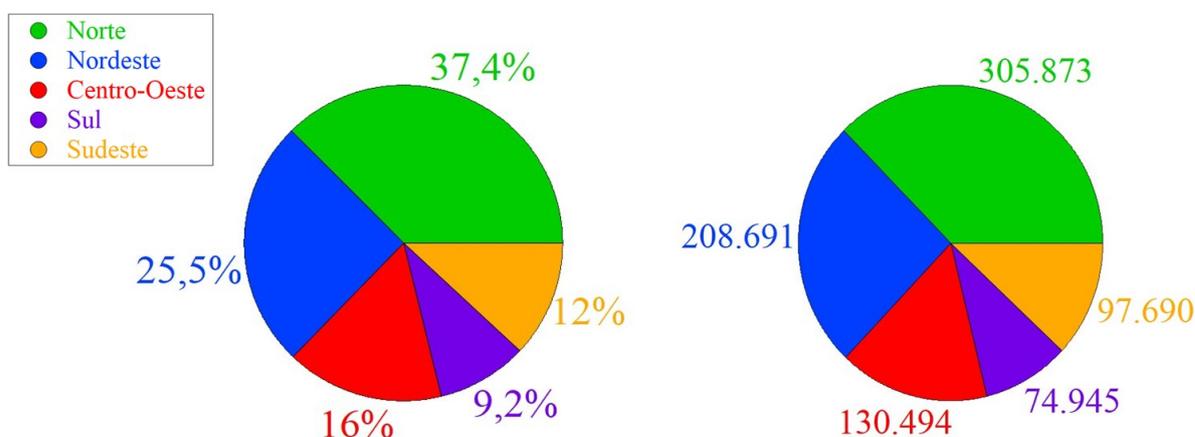


Fonte: CropLife Brasil.

Biologicamente a Floresta Amazônica é a região mais rica da terra, já que abriga aproximadamente 25% da biodiversidade global, além de ser o local que mais contribui para o funcionamento do sistema biogeoquímico da Terra (COX *et al.*, 2004). Sendo assim, essa rica

biodiversidade faz da região uma importante reserva de recursos naturais, energéticos, minerais e medicinais. Além disso, culturalmente, a Floresta Amazônica abriga uma quantidade considerável de povos indígenas e populações tradicionais, já que 304.873 (37,4%) índios vivem na região norte do país, Figura 2 (IBGE, 2012). Ambientalmente a região é fundamental, pois apresenta o maior número de unidades de conservação (UC) do Brasil, totalizando 351 UC e abrangendo uma área de aproximadamente 1,2 milhão de km<sup>2</sup> (MMA, 2020).

FIGURA 2. Distribuição da população indígena por região em porcentagem (esq.) e por valor absoluto (dir.).



Fonte: (IBGE, 2012).

A urbanização tem evoluído sobre a Amazônia Legal, com o surgimento de cidades de porte intermediário e com a multiplicação de pequenos centros urbanos, os quais seguem os traços das principais rodovias e dos rios da região (SATHLER; MONTE-MÓR; CARVALHO, 2009). Essa urbanização pode ser dividida em duas fases: (i) anterior aos anos de 1960, o qual era caracterizada por um processo que nascia e se desenvolvia predominantemente pelos rios; (ii) após os anos de 1960, o qual é marcado pela exploração mineral e pelos grandes projetos que estimulam o crescimento urbano com o auxílio das rodovias (SOUZA, 2000).

Além disso, através da diversidade interna da Amazônia, tanto relativa às suas características naturais quanto ao seu processo de ocupação, a região foi dividida em três macrorregiões (BECKER, 2005):

1ª) Arco do Povoamento Adensado: Corresponde aos Estados do Mato Grosso, de Rondônia e do Tocantins, e as partes do Sudeste e do Nordeste do Pará, do Sudeste do Acre e do Sul do Amapá;

2<sup>a</sup>) Amazônia Central: Compreende o Oeste e o Norte do Estado do Pará, o Norte do Estado do Amapá e o Vale do Rio Madeira, no Estado do Amazonas;

3<sup>a</sup>) Amazônia Ocidental: Congrega o Estado de Roraima, todo o restante do Estado do Amazonas e as partes Central e Oeste do Estado do Acre.

Essa conformação territorial e ocupacional está relacionada direta e indiretamente aos meios de acesso à região, os quais são os canalizadores do processo migratório, do crescimento demográfico e dos adensamentos urbanos decorrentes (BECKER, 2006).

Entre os anos de 1960 e 2010, a população que vive na Amazônia passou de 6 milhões de habitantes para 25 milhões (DAVIDSON *et al.*, 2012). Devido a essa explosão demográfica, a região passou por mudanças nos padrões do uso do solo acarretadas pela ocupação humana (DAVIDSON; ARTAXO, 2004; NOBRE; KABAT; WICKLAND, 2001). Esse tipo de alteração é uma das responsáveis pelas emissões de gases traço e aerossóis para a atmosfera, por meio da queima antropogênica de biomassa (ARTAXO; SILVA DIAS; ANDREAE, 2003; ARTAXO *et al.*, 2002).

### **2.1.1 Climatologia na Amazônia e na Bacia Central Amazônica**

O entendimento do clima amazônico pode ser considerado recente, pois as observações do clima voltadas para a compreensão de perguntas específicas como, por exemplo, por que, onde, como chove e qual a relação da floresta com a chuva e com a temperatura, iniciaram-se na década de 1980 (ARTAXO *et al.*, 2014).

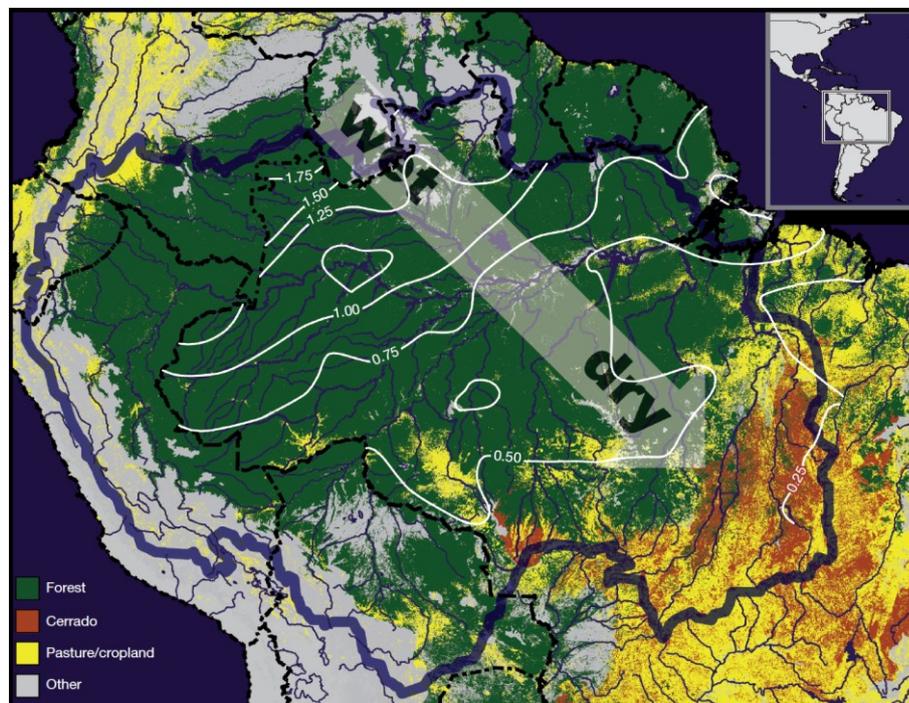
Para compreender o clima na Amazônia deve-se levar em consideração o ecossistema, o solo, altitude, latitude, temperatura, umidade, pressão atmosférica e etc. Além disso, o clima nessa região não é isolado do resto do nosso planeta e passa por evoluções em função de alterações climáticas de caráter global como, por exemplo, a ocorrência de *El Niño* e *La Niña* (ARTAXO *et al.*, 2014; CIRINO, 2015).

De forma geral, sabe-se que há um gradiente climático na bacia Amazônica de noroeste a sudeste que induz as áreas de clima úmido nas regiões sul e leste, enquanto as regiões de cerrado e de transição floresta-cerrado no sudeste são secas. Além disso, essa característica climática pode ser intensificada pela mudança do uso do solo nas regiões orientais e meridionais

mais secas na bacia Amazônica, onde se observam as maiores áreas de conversão para a agricultura indicando a interligação de processos biofísicos e socioeconômicos na área alterada.

A Figura 3, a seguir, mostra o gradiente climático para toda a bacia Amazônica. A linha azul (grossa) demarca a bacia hidrográfica, as linhas brancas representam a precipitação média diária (em mm) durante os três meses mais secos do ano de 1997, considerando floresta, cerrado, áreas agrícolas e outras (EMBRAPA, 2007; EVA *et al.*, 2004). A seta enfatiza a tendência de condições continuamente úmidas ao noroeste e de longas e pronunciadas estações secas na porção sudeste; as fronteiras nacionais são demarcadas por linhas pretas pontilhadas (DAVIDSON *et al.*, 2012).

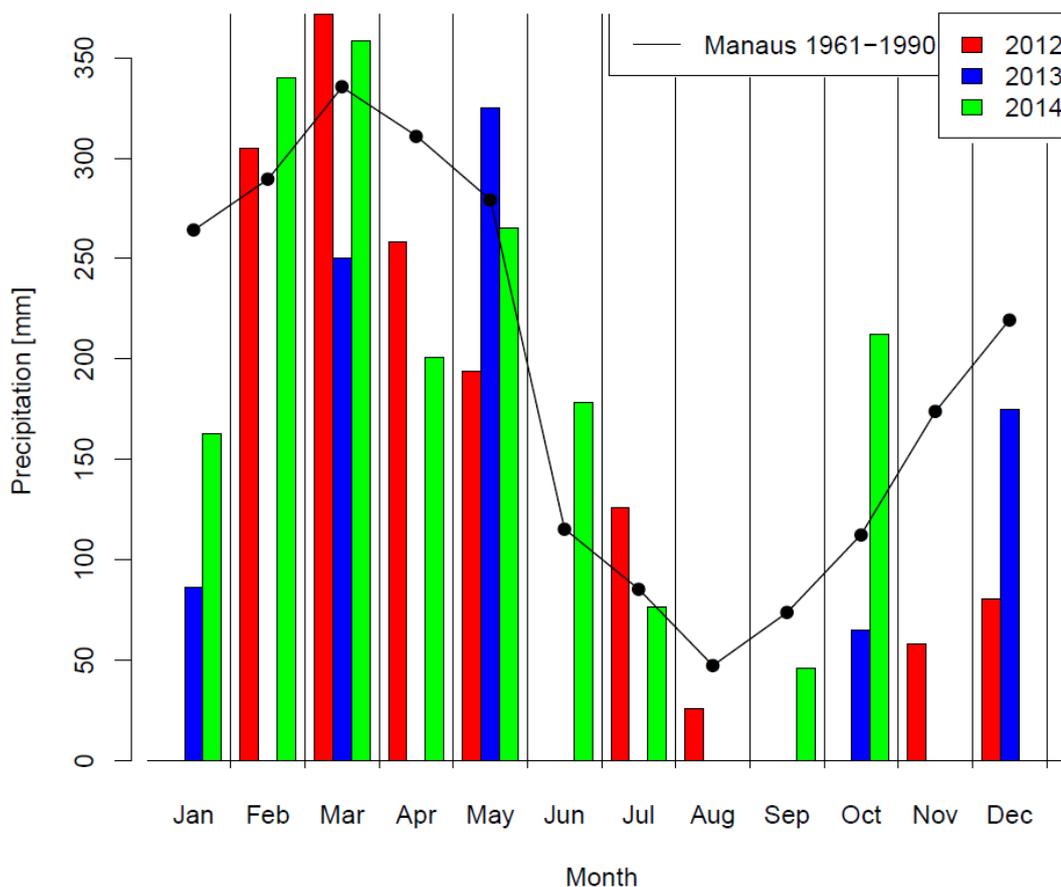
FIGURA 3. O Gradiente climático na bacia Amazônica.



Fonte: (DAVIDSON *et al.*, 2012).

Segundo Andreae *et al.* (2015), os padrões de precipitação na Torre Alta de Observação da Amazônia (em inglês *The Amazon Tall Tower Observatory*, ATTO), a qual é o local de estudo deste trabalho, estão de acordo com a sua posição na Amazônia Central, sendo comparados com Manaus. Dessa forma, a Figura 4 a seguir mostra o comportamento da precipitação no sítio ATTO de 2012 a 2014, com a precipitação média de 1961 à 1990 de Manaus (ANDREAE *et al.*, 2015).

FIGURA 4. Soma mensal da precipitação no ATTO para os anos de 2012 a 2014, comparando-a com os dados da estação convencional de Manaus de 1961 a 1990.



Fonte: (ANDREAE *et al.*, 2015).

A precipitação na região central da Amazônia segue esse 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 (em inglês, *Intertropical Convergence Zone*, ITCZ), que também rege a quantidade de chuva (ANDREAE *et al.*, 2015).

A ITCZ pode ser definida como uma região próxima ao equador de convergência dos ventos alísios, ar ascendente, baixa pressão atmosférica, nuvens convectivas profundas e precipitação intensa (ROBINSON; HENDERSON-SELLERS, 2014).

A oscilação anual norte-sul da ITCZ define os padrões de circulação dos ventos alísios em grande escala na região do Atlântico, que regem a sazonalidade atmosférica na Amazônia central (ANDREAE *et al.*, 2012, 2015, 2018; PÖHLKER *et al.*, 2019).

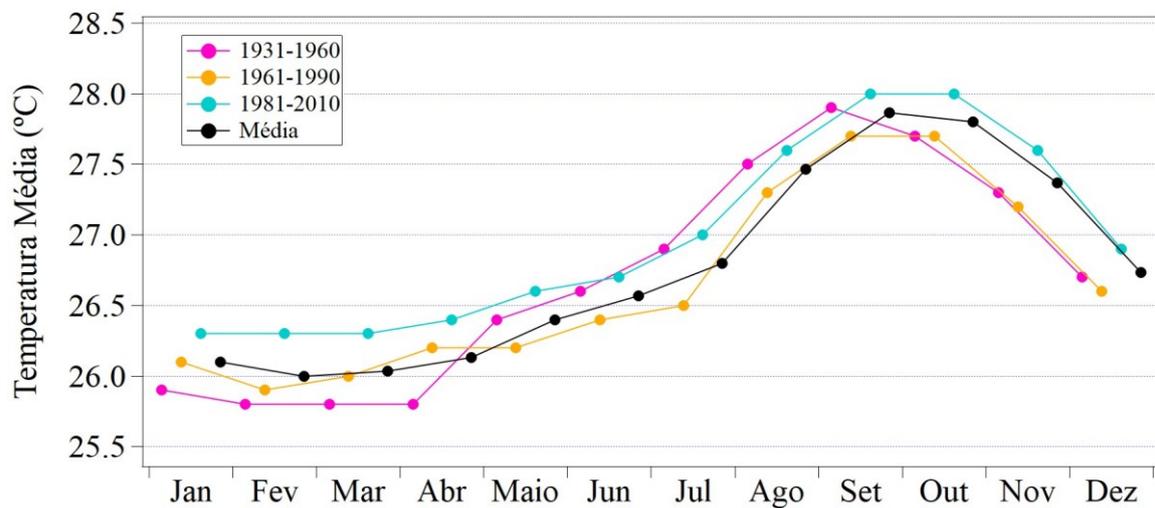
Nos meses de fevereiro a maio, a ITCZ apresenta uma posição mais meridional e estimula a formação de nuvens na região do Equador. Após um determinado período, o ITCZ

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 a 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 nuvens na direção noroeste-sudeste, que está ligada com a convecção na Amazônia devido à Zona de Convergência do Atlântico Sul (em inglês, *South Atlantic Convergence Zone*, SACZ).

A SACZ pode ser definida como uma banda convectiva alongada tipicamente originada na bacia amazônica, estendendo-se em direção ao sudeste do Brasil e se projetando para o sudeste da parte subtropical do Oceano Atlântico (CARVALHO; JONES, 2001; SATYAMURTY; NOBRE; SILVA DIAS, 1998).

Já a temperatura na bacia central amazônica não apresenta uma variação sazonal acentuada devido à elevada incidência de radiação solar ao longo do ano (NOBRE *et al.*, 2009). Climatologicamente, na região de Manaus, as menores temperaturas são observadas durante a estação chuvosa, com média mensal de março de 26,0 °C, enquanto as maiores prevalecem na estação seca, com média mensal de 27,8 °C em setembro, Figura 5.

FIGURA 5. Médias climatológicas de temperatura (°C) (estação de Manaus – 82331).



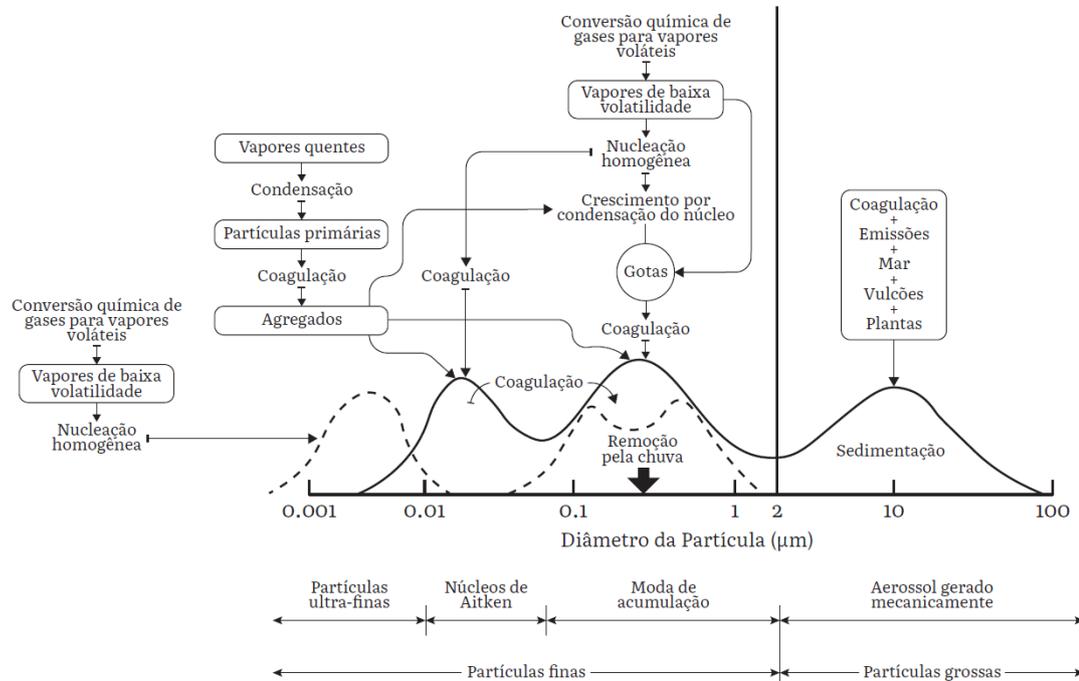
Fonte: (INMET, 2018).

## 2.2 Aerossóis

Os aerossóis na atmosfera originam-se de fontes naturais como, por exemplo, poeira transportada pelos ventos, sais marinhos, vulcões e por atividades antropogênicas como queima de combustíveis fósseis e biomassa. Os aerossóis são definidos como a suspensão de partículas sólidas finas ou líquidas em um gás, o diâmetro dessas partículas varia de nanômetros (nm) para dezenas de micrômetros ( $\mu\text{m}$ ) (SEINFELD; PANDIS, 2016). Essas partículas podem ser primárias ou secundárias. Os aerossóis primários são emitidos diretamente pela fonte como partículas, tendo como exemplos os aerossóis marinhos, emissões veiculares e industriais, poeira do 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 a partir da emissão de primários (STEINFELD; PANDIS, 2016).

De maneira geral, partículas menores do que  $2,5 \mu\text{m}$  de diâmetro são referidas como finas e as maiores do que  $2,5 \mu\text{m}$  de diâmetro como grossas (STEINFELD; PANDIS, 2016). A Figura 6 mostra os principais processos que influenciam no tamanho das partículas, o qual retrata na típica distribuição da área superficial de um aerossol atmosférico.

FIGURA 6. Esquema da distribuição da área superficial das partículas de um aerossol atmosférico, com seus principais modelos, fontes e mecanismos de formação e remoção das partículas.



Fonte: (SEINFELD; PANDIS, 2016) adaptado.

Há também a possibilidade de defini-las em quatro modas ou grupos principais, de acordo com o diâmetro das partículas ( $D_p$ ):

- **Moda de nucleação:** Engloba as partículas de até 0,01  $\mu\text{m}$  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:** Apresenta  $D_p$  entre 0,01  $\mu\text{m}$  e 0,1  $\mu\text{m}$ . Essa moda junto com a moda de nucleação constituem a 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 µm. 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, dessa forma, o tempo de residência na atmosfera é baixo.

### 2.2.1 Composição química de aerossóis na Amazônia

As fontes de aerossóis localizadas na bacia da floresta amazônica são dominadas, com exceção das áreas urbanizadas e por corredores de transporte, por emissões naturais e antropogênicas na biosfera. Em ambas as fontes há elevadas, mas intermitentes, emissões por queima de biomassa e baixas, mas consistentes, produções de partículas de aerossóis biogênicos primários e secundários (MARTIN, S. T. *et al.*, 2010).

Os aerossóis biológicos primários (em inglês, *primary biological aerosols*, PBA) são partículas que incluem pólen, bactérias, esporos de fungos e samambaias, vírus e fragmentos de plantas e animais (ELBERT *et al.*, 2007). A moda grossa do PBA apresenta tamanhos variando em dezenas de micrômetros e inclui plantas e insetos, grãos de pólen, algas e etc (GRAHAM *et al.*, 2003). Os componentes da PBA como carboidratos, proteínas e lipídeos, bem como elementos traços, têm sido detectados na fração fina (ANDREAE; CRUTZEN, 1997; ARTAXO; GRAHAM *et al.*, 2003). Contudo, observações realizadas por Chen *et al.* (2009), durante a AMAZE-08 (*Amazonian Aerosol Characterization Experiment 2008*), sugerem que os componentes da PBA contribuem menos para as partículas com 1 µm de diâmetro.

Já as partículas de aerossóis antropogênicos são geradas em grande número e concentração em massa durante os episódios de queima de biomassa. Os aerossóis emitidos durante a queima de biomassa, na Floresta Amazônica, são predominantemente submicrométricos (finos), com características da moda de acumulação (ARTAXO; HANSSON, 1995).

Os aerossóis finos têm um tamanho próximo ao comprimento de onda do visível, assim, espera-se que essas partículas apresentem um impacto climático maior do que as partículas de modas mais grossas. Além disso, como os aerossóis finos são transportados por longas

distâncias de suas fontes, os seus impactos climáticos e ambientais são, portanto, descentralizados, comparados às suas áreas de emissões (NOVAKOV; CORRIGAN, 1996; NOVAKOV; PENNER, 1993).

As partículas resultantes da queima de biomassa são predominantemente carbonáceas, constituindo-se principalmente por carbono orgânico e, também, por carbono de fuligem, quase elementar, e por pequenas quantidades de material inorgânico, as quais consistem em sais inorgânicos ( $KCl$ ,  $K_2SO_4$ ,  $KNO_3$ ,  $(NH_4)_2SO_4$  e etc), cinzas e partículas de carvão (ALLEN; MIGUEL, 1995; FERREK *et al.*, 1998; PÓSFAL *et al.*, 2003, 2004; YAMASOE *et al.*, 2000).

Assim, a composição inorgânica e os fatores de emissões das queimadas têm sido determinados em inúmeros estudos (ANDREAE *et al.*, 1998; ARTAXO *et al.*, 1998, 2000, 2002; FORMENTI *et al.*, 2003; REID *et al.*, 1998). No entanto, há poucas informações a respeito da composição orgânica do aerossol, a qual consiste em 70% a 90% da massa total dos aerossóis finos na bacia da floresta amazônica (ARTAXO; HANSSON, 1995; FUZZI *et al.*, 2007).

Apesar da fração orgânica dos aerossóis submicrométricos na bacia central amazônica ser majoritária, os aerossóis finos são compostos também por carbono elementar, que aqui será chamado de carbono negro equivalente (em inglês *equivalent black carbon*, eBC), devido à metodologia analítica ótica (ANDREAE; GELENCSEK, 2006), sulfato, nitrato, cloreto, amônio, óxidos metálicos, sal marinho e água (ANDREAE *et al.*, 2015).

## **2.2.2 Aerossóis carbonáceos: Orgânicos e carbono elementar**

Os aerossóis carbonáceos são constituídos por material orgânico de forma majoritária e, também, por carbono elementar. O material orgânico contribui com aproximadamente 20-50% para a massa total do aerossol fino das latitudes médias continentais Putaud *et al.* (2004) e Saxena; Hildemann (1996) e superior a 90% em áreas com florestas tropicais (FUZZI *et al.*, 2007; GRAHAM *et al.*, 2003).

A Floresta Amazônica, durante a estação chuvosa, fornece um ambiente ideal, por apresentar características de um local primitivo para os estudos das fontes e evolução das partículas naturais dos aerossóis nas interações entre a biosfera-atmosfera (ANDREAE, 2007; MARTIN, Scot T. *et al.*, 2010). Durante essa estação, a concentração das partículas de aerossóis

provém de transportes de longas distâncias e emissões biológicas, já que a queima de biomassa é suprimida pelas chuvas abundantes nesta época do ano (MARTIN, Scot T. *et al.*, 2010).

Os aerossóis carbonáceos, os quais são constituídos majoritariamente por compostos orgânicos (ALVES, 2005), quanto à emissão podem ser: (i) decorrentes da emissão direta em forma de partículas, conhecidos como aerossol orgânico primário (em inglês, *primary organic aerosol*, POA); e (ii) decorrentes da oxidação de compostos orgânicos voláteis (em inglês, *volatile organic compounds*, VOCs) presentes na atmosfera, também conhecidos como aerossol orgânico secundário (em inglês, *secondary organic aerosol*, SOA) (KANAKIDOU *et al.*, 2005; SEINFELD; PANDIS, 2016). Tanto os POA como os SOA podem ser de origem natural e/ou antropogênica. Os SOA são uma mistura complexa de compostos resultantes de diversas vias químicas e de processos subjacentes, os quais são pouco compreendidos (SEINFELD; PANDIS, 2016).

Graham *et al.* (2003) observaram, por meio de análises químicas de amostragem diurna e noturna em filtros no final da estação chuvosa (julho) na bacia central amazônica, que a matéria orgânica do aerossol fino foi dominada por ácidos carboxílicos de cadeia curta (68% durante o dia e 42% durante a noite), em seguida por açúcares/álcool de açúcares (19% e 39%), açúcares anidros (7% e 10%) e ácidos graxos (10% e 9%). Exemplos dos açúcares identificados são trealose, sacarose, glicose e frutose, e álcoois de açúcar como, por exemplo, glicerol, eritritol, arabitol, manitol e inositol. Os autores também sugeriram que os ácidos carboxílicos de cadeia curta encontrados na moda fina no período diurno podem estar amplamente associados à formação biogênica de SOA. Além disso, álcoois graxos, como octacosanol e ácido oxálico, também foram detectados pela técnica de espectrometria de massa por cromatografia gasosa (GC-MS), porém não quantificados.

Uma outra fonte de aerossóis orgânicos é os provenientes da queima de biomassa os quais são significativamente dominados pela fração carbonácea (DECESARI *et al.*, 2006; FUZZI *et al.*, 2007). Essas partículas constituem uma importante fonte na moda fina e grossa do aerossol na floresta amazônica, sendo que são emitidas na maioria das vezes por fontes antrópicas e estão relacionadas ao desmatamento e atividades agrícolas dentro e fora da bacia amazônica. Essas atividades são mais comuns durante a estação seca, quando ocorre a maioria dos episódios de queima de biomassa (ANDREAE; ANDREAE, 1988; ARTAXO *et al.*, 1998; LAWRENCE; VANDECAR, 2015).

Na Floresta Amazônica, o ciclo de vida dos aerossóis é fortemente influenciado por processos secundários que produzem material particulado orgânico (MARTIN *et al.*, 2010a;

PÖSCHL et al., 2010). A emissão biogênica da Floresta Amazônica é alta e as condições ambientais nessa região favorecem processos como a foto-oxidação. Por isso, as reatividades químicas e a importância relativa dos caminhos que levam à geração dos aerossóis são fortemente guiadas por espécies direcionadoras de reação, tal como, sulfato, óxido de nitrogênio (NO) e radica hidroxila (OH\*) (LIU et al., 2016; SURRETT et al., 2007; WORTON et al., 2013).

Um exemplo dessa emissão biogênica é o isopreno (2-metil-1,3-butadieno, C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>), que é um composto orgânico volátil biogênico não-metânico (em inglês, *nonmethane biogenic volatile organic compounds*, BVOC) emitido em abundância pelas florestas tropicais, sua emissão é de aproximadamente 440 – 600 TgC/ano (GUENTHER et al., 2012). Na bacia central do Amazonas, a razão de mistura de isopreno é em média 7 ppb durante a estação seca (YÁÑEZ-SERRANO et al., 2015).

Os isopreno epoxdiols (em inglês, *isoprene epoxydiols*, IEPOX) têm sido identificados como importantes intermediários na produção de material particulado a partir do isopreno (LIN et al., 2012; PAULOT et al., 2009; SURRETT et al., 2010). Uma sequência química para a produção de aerossol derivado de IEPOX a partir da foto-oxidação do isopreno na atmosfera é representado na Figura 7.

A sequência é iniciada quando radicais peroxi de isopreno (em inglês, *isoprene peroxy radicals*, ISOPOO) são produzidos na fase gasosa, isso ocorre por meio de reações entre o isopreno e os radica hidroxila (OH\*), as quais são gerados fotoquimicamente. Na atmosfera, o ISOPOO será afetado pela competição entre o NO e o radical hidroperóxido (HO<sub>2</sub>\*), sendo que as reações com o NO são dominantes em regiões poluídas e urbanas, já as florestas tropicais apresentam baixas concentrações de NO<sub>x</sub> e dominante presença de HO<sub>2</sub>\* (HEWITT et al., 2010; LELIEVELD et al., 2008). De acordo com Crouse et al., (2011), o HO<sub>2</sub>\* é responsável globalmente por metade do destino reativo do ISOPOO.

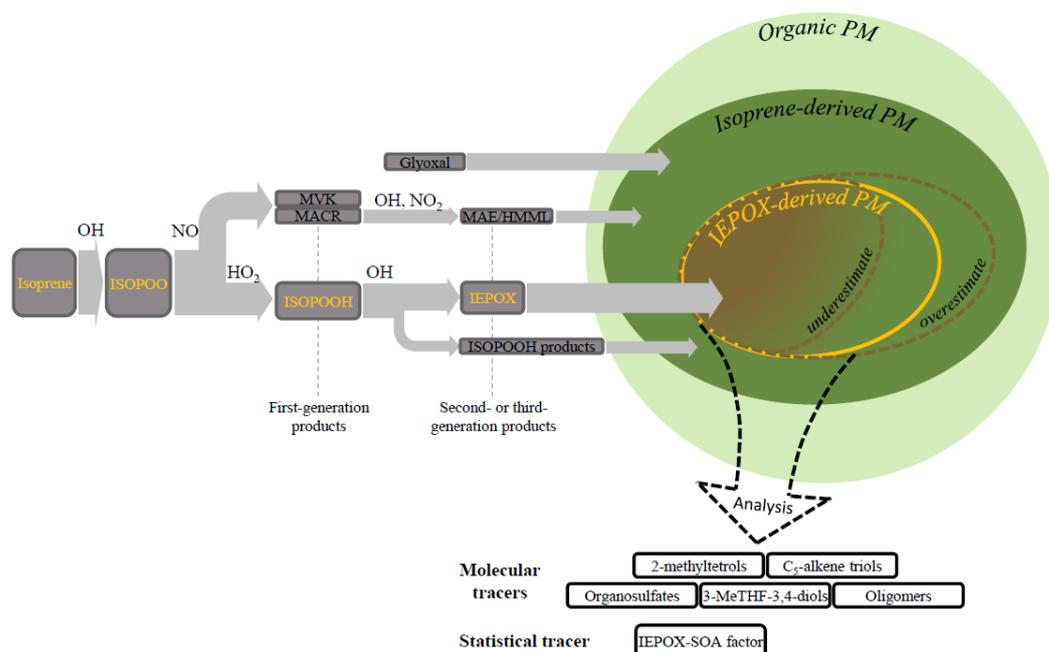
Dessa forma, a reação por meio do HO<sub>x</sub> faz com que os radicais de ISOPOO produzam hidroperóxidos de isopreno (em inglês, *hydroperoxides* – ISOPOOOH) (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>) como principal produto da primeira geração e, posteriormente, IEPOX como principal produto da segunda geração (CARLTON; WIEDINMYER; KROLL, 2009; LIU et al., 2013, 2016; PAULOT et al., 2009; ST. CLAIR et al., 2016). Nessa sequência química, o IEPOX pode particionar, ou seja, ser incorporado para a fase de aerossol por condensação ou reações captativas, o que por sua vez pode contribuir com uma fração significativa da concentração do material particulado orgânico submicrométrico das florestas tropicais, então chamado de

aerossóis secundários orgânicos derivados de isopreno epoxidiols (IEPOX-SOA) (CLAEYS *et al.*, 2004; HU *et al.*, 2015).

Já sob condições poluídas, a sequência reativa do isopreno e a produção de SOA pode ser alterada, conforme evidenciado na Figura 7. Se as concentrações de NO forem suficientemente altas para que os radicais ISOPOO reajam quase que inteiramente com o NO, ao invés do HO<sub>2</sub><sup>\*</sup>, esta reação produzirá metacroleína (em inglês, *methacrolein*, MACR) (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O) e metil vinil cetona (em inglês, *methyl vinyl ketone*, MVK) (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O) no lugar de ISOPOOH (LIU *et al.*, 2016). Com isso, a produção de IEPOX é reduzida e, conseqüentemente, reduz-se a produção de SOA pelas vias de IEPOX. Segundo Jacobs; Burke e Elrod (2014), há uma possibilidade de produção de IEPOX ao longo da via de NO, mas com uma eficiência muito menor.

Além disso, o MACR pode sofrer oxidação e produzir anidrido nítrico peroximetacrílico (em inglês, *peroxymethacrylic nitric anhydride*, MPAN), que é um precursor do epóxido de ácido metacrílico (em inglês, *methacrylic acid epoxide*, MAE) e hidroximetilmetil- $\alpha$ -lactona (em inglês, *hydroxymethylmethyl- $\alpha$ -lactone*, HMML), e esses compostos podem sofrer absorção reativa para produzir aerossóis (KJAERGAARD *et al.*, 2012; LIN *et al.*, 2013; NGUYEN *et al.*, 2015). O isopreno pode produzir glioxal (em inglês, *glyoxal*), o qual irá contribuir com a produção de SOA (ERVENS; VOLKAMER, 2010; MARAIS *et al.*, 2016; MCNEILL *et al.*, 2012; VOLKAMER *et al.*, 2007).

FIGURA 7. Diagrama esquemático para a produção de MP derivado de epóxidos de isopreno (IEPOX) produzidos durante a foto-oxidação do isopreno.



Fonte: (DE SÁ *et al.*, 2017).

Medidas de laboratório e ambientais utilizando instrumentos como o AMS, tem identificado o SOA produzido a partir do IEPOX (IEPOX-SOA) por meio dos fragmentos  $C_4H_5^+$  ( $m/z$  53,04) e  $C_5H_6O^+$  ( $m/z$  82,04). Esse último foi relatado pela primeira vez como indicador para SOA por HU *et al.* (2015), que introduziu o  $f_{82}$  ( $[m/z 82]/OA$ ), valor da razão entre a  $m/z$  82 pela massa total do aerossol orgânicos, como marcador para IEPOX-SOA em áreas de influência do isopreno.

O  $f_{82}$  no espectrômetro de massa de aerossol AMS e/ou  $f_{C_5H_6O}$  no espectrômetro de massa de aerossol de elevada resolução (HR-AMS) são dominados pelo IEPOX-SOA, sendo assim, o  $f_{82}$  seria um marcador conveniente de alta resolução e potencialmente quantitativo para o IEPOX-SOA (FRÖHLICH *et al.*, 2015).

Allan *et al.* (2014) apresentaram pela primeira vez medições aéreas (realizadas por meio de aviões) do IEPOX-SOA e utilizou o  $f_{82}$  como traçador desse marcador, as quais foram possíveis devido às medições realizadas como parte da campanha de Análise de Queima de Biomassa da América do Sul (em inglês *South American Biomass Burning Analysis*, SAMBBA). Hu *et al.* (2015) apresentaram diversos resultados do IEPOX-SOA relatados em várias campanhas de campo e foram resumidos e comparadas às concentrações previstas de

IEPOX na fase gasosa de um modelo global para ajudar a confirmar a robustez da identificação pelo AMS desse tipo de SOA. Além disso, foi desenvolvido um método simplificado para estimar rapidamente IEPOX-SOA utilizando  $f_{C_5H_6O}$  e  $f_{82}$ . Já Schulz et al. (2018) apresentou medições da composição química dos aerossóis submicrométricos e focou na presença de IEPOX-SOA em diferentes altitudes na Amazônia. Por fim, De Sá *et al.* (2018) investigaram as influências da poluição urbana na concentração e composição de partículas finas no centro da Amazônia, com foco nos aerossóis orgânicos e suas diversas classes de fatores como, por exemplo, IEPOX-SOA. Neste estudo foi determinado que o IEPOX-SOA contribuiu com 17% da concentração em massa média dos orgânicos.

Além dessas fontes carbonáceas no material particulado, tem-se em menor fração o carbono elementar (em inglês, *elemental carbono*, EC) e o eBC. O EC também chamado de carbono negro (em inglês, *black carbon*, BC) é emitido diretamente na atmosfera durante as combustões de materiais orgânicos (SEINFELD; PANDIS, 2016), enquanto que o eBC é definido operacionalmente como a quantidade de carbono fortemente absorvedor de radiação solar com as propriedades ópticas próximas da fuligem, as quais dariam o mesmo sinal da amostra em um instrumento óptico (por exemplo, o Aetalômetro).

A contribuição da EC foi estimada ser, em média, 5% e 20% do carbono total nos períodos chuvoso e seco, respectivamente (DECESARI *et al.*, 2006). Em termos de modas de aerossol, EC representa 5% do aerossol fino e 1% da moda grossa. Durante a estação chuvosa, a concentração média de massa do BC é de aproximadamente  $0,07 \mu\text{gm}^{-3}$  e se aproxima de zero durante episódios com a ausência de contribuição de fontes antropogênicas e de fora da bacia (ANDREAE; GELENCSEK, 2006; PÖHLKER *et al.*, 2018). Enquanto que, durante a estação seca (agosto a novembro), devido às intensas e persistentes emissões por queima de biomassa, a concentração média de massa do BC, na Amazônia central, é de aproximadamente  $0,4 \mu\text{gm}^{-3}$  e apresenta momentos que alcança  $0,9 \mu\text{gm}^{-3}$  (ARTAXO *et al.*, 2013; PÖHLKER *et al.*, 2018; RIZZO *et al.*, 2013; SATURNO *et al.*, 2018). Além disso, em regiões próximas ao arco do desmatamento (sul), a concentração de eBC pode atingir  $2,8 \mu\text{gm}^{-3}$  (ARTAXO *et al.*, 2013).

Além disso, durante a estação seca as concentrações de eBC maiores que a EC foram relacionadas à presença de carbono marrom (em inglês *brown carbono*, BrC) (GILARDONI *et al.*, 2011; RIZZO *et al.*, 2011). O BrC pode ser definido como sendo a matéria orgânica absorvedora de luz, ele pode ser encontrado em aerossóis emitidos pelas florestas, materiais de combustão e em substâncias húmicas (HULIS), etc. Foi demonstrado que a queima de biomassa

dominou a absorção de Carbono Marrom no sudeste rural dos Estados Unidos (WASHENFELDER *et al.*, 2015). A fração do BrC permanece indeterminada na floresta amazônica.

### 2.2.3 Aerossóis Inorgânicos

Os aerossóis finos na Floresta Amazônica tipicamente se constituem por 10-20% de compostos inorgânicos, enquanto que a fração grossa nessa região apresenta uma percentagem menor e eventualmente se encontram-se nessa moda poeira e queima de biomassa da África e da América do Sul. Segundo Martin, Scot T. *et al.* (2010), a composição química da fração dos compostos inorgânicos, na moda fina e grossa, dos aerossóis durante as estações chuvosa e seca na Bacia Amazônica foram sulfato ( $\text{SO}_4^{-2}$ ), nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) e os elementos químicos K, P, Ca, Zn, Cl, Na, Al, Si, Ti, Mn, Fe.

Esses compostos são analisados utilizando metodologias diferentes de espectrometria de massa, cromatografia iônica *off-line* e *proton-induced X-ray emission* (emissão de raios X induzidos por prótons). Embora o amônio, o nitrato, o cloreto, o potássio e o sulfato apresentem uma fração em massa pequena dos aerossóis da Amazônia, eles desempenham um papel importante na nucleação e crescimento de gotículas de nuvens (ROBERTS, 2002).

Os aerossóis inorgânicos primários são constituídos de sal marinho (NaCl) e cátions ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ), os quais são originados por emissões marinhas, do solo (poeiras) e por queima de biomassa. Essas espécies de aerossóis estão presentes, predominantemente, nos aerossóis de moda grossa ( $D_p > 2,5 \text{ mm}$ ), enquanto que aerossóis finos derivados da queima de biomassa (pirogênicos),  $D_p \leq 2,5 \text{ mm}$ , normalmente contêm uma quantidade considerável de  $\text{K}^+$  (ANDREAE, 1983). Os outros componentes inorgânicos dos aerossóis (amônio, nitrato, sulfato e uma certa quantidade do cloreto) são formados pelo processo de conversão de gás para partículas (PIO; HARRISON, 1987; STELSON; FRIEDLANDER; SEINFELD, 1979).

As espécies de aerossóis inorgânicos primários estabelecem a composição inicial do aerossol formando sais não voláteis como, por exemplo, cloreto de potássio (KCl), nitrato de sódio ( $\text{NaNO}_3$ ) e sulfato de cálcio ( $\text{CaSO}_4$ ). Já os compostos semivoláteis, como nitrato de amônio ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) e cloreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), podem ser formados por meio de amônia

gasosa ( $\text{NH}_3$ ), ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) e ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ) (PIO; HARRISON, 1987; STELSON; FRIEDLANDER; SEINFELD, 1979).

O sulfato é o principal ânion inorgânico e encontra-se principalmente na fração fina dos aerossóis. Ele é formado pelas reações de sulfeto de dimetil (em inglês, *dimethyl sulfide*, DMS), sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ) e dissulfeto de carbono ( $\text{CS}_2$ ) emitidas por plantas e microrganismos na Bacia Amazônica, sendo que a bacia contribui com aproximadamente  $0,05 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  para a concentração de massa de sulfato (ANDREAE *et al.*, 1990). CHEN *et al.* (2009), obtiveram uma concentração média de sulfato de  $0,15 \pm 0,03 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  durante a estação chuvosa de 2008 na bacia amazônica, enquanto que Chen *et al.* (2015) determinaram uma concentração média de sulfato de  $0,19 \pm 0,06 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  durante o período de 7 fevereiro a 13 de março de 2008 na Floresta Amazônica.

Contudo, mesmo sob condições naturais, a concentração média de sulfato pode ser de 3 a 5 vezes maior em relação à contribuição da bacia (ARTAXO *et al.*, 1990, 2002; FORMENTI *et al.*, 2001; FUZZI *et al.*, 2007). Uma das explicações para esse aumento na concentração de sulfato é devido à presença de DMS marinho proveniente do Oceano Atlântico. Além disso, o aumento do sulfato pode estar relacionado à poeira e queimadas africanas, as quais chegam na Floresta Amazônica; esse aumento pode ser na ordem de 2 a 3 vezes (FORMENTI *et al.*, 2001; TALBOT *et al.*, 1990).

Já o nitrato é encontrado predominantemente na fração grossa das partículas naturais de aerossóis da Amazônia e, comparado ao sulfato, é um componente menor em massa (FUZZI *et al.*, 2007; GRAHAM *et al.*, 2003; TALBOT *et al.*, 1988, 1990). As concentrações ambientais de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) são muito baixas e as temperaturas típicas na bacia são muito altas para favorecer concentrações elevadas de nitrato na fase de partículas. Entretanto, pode ocorrer enriquecimento significativo de nitrato para a fração fina em locais afetados pela queima de biomassa na bacia, que pode ser atribuída ao aumento das emissões de  $\text{NO}_x$ , seguido por oxidação e subsequente condensação de  $\text{HNO}_3$  (TREBS *et al.*, 2004).

As concentrações de amônio nas frações fina e grossa são tipicamente mais que suficientes, durante as estações chuvosa e seca, através da amônia neutralizar o nitrato e o sulfato em cada fração de tamanho durante o período noturno (FUZZI *et al.*, 2007; GRAHAM *et al.*, 2003; MACE, 2003; TALBOT *et al.*, 1988). Trebs *et al.* (2005) concluíram que os ânions orgânicos, como formato, acetato e oxalato, equilibram o amônio nas partículas, implicando a presença de espécies como o oxalato de amônio. Em locais com forte influência de queima de biomassa, as concentrações de amônio, juntamente com as de nitrato, são elevadas na fração

final durante a noite Trebs *et al.* (2004), o que pode ser explicado por maiores concentrações de  $\text{HNO}_3$  e  $\text{NH}_3$  nas proximidades da queima de biomassa e particionamento favorável de gás para partícula, para maior umidade relativa e temperaturas mais baixas.

### 2.3 Espectrometria de massa

O princípio básico da espectrometria de massa (em inglês, *mass spectrometry*, MS) é gerar íons para separá-los por meio de suas razões massa sobre carga (em inglês, *mass-to-charge ratio*,  $m/z$ ) e detectá-los qualitativamente e quantitativamente utilizando metodologias adequadas. O analito pode ser ionizado por meio de diferentes metodologias, tais como campos elétricos ou por impacto por elétrons (em inglês, *electron impact*, EI), impacto por íons (em inglês, *ions impact*) ou impacto por fótons (em inglês, *photons impact*).

Por isso, de acordo com John Bennett Fenn, ganhador do Prêmio Nobel em Química no ano de 2002:

Espectrometria de Massas é a arte de medir átomos e moléculas para determinar suas massas moleculares. Tal informação sobre a massa ou peso é muitas vezes suficiente, frequentemente necessária, e sempre útil na determinação da identidade de uma espécie. Para praticar esta arte, colocamos carga nas moléculas de interesse, isto é, os analitos, e então medimos como as trajetórias dos íons resultantes respondem, sob vácuo, a várias combinações de campos elétricos e magnéticos. Claramente, a condição “sine qua non” deste método é a conversão de moléculas neutras de um analito em íons.

Segundo Hanneman e Reinhold (2004), plotar um espectro de massa em uma escala física de massa por carga elétrica ( $\text{kg}\cdot\text{C}^{-1}$ ) seria inconveniente de usar. Por isso, os espectrometristas de massa adotaram o uso de uma escala de massa atômica por número de cargas elementares do respectivo íon e a denominaram razões massa sobre carga (em inglês *mass-to-charge ratio*,  $m/z$ ). O número de cargas elementares é normalmente, mas não necessariamente, igual a 1. Enquanto apenas íons carregados individualmente são observados

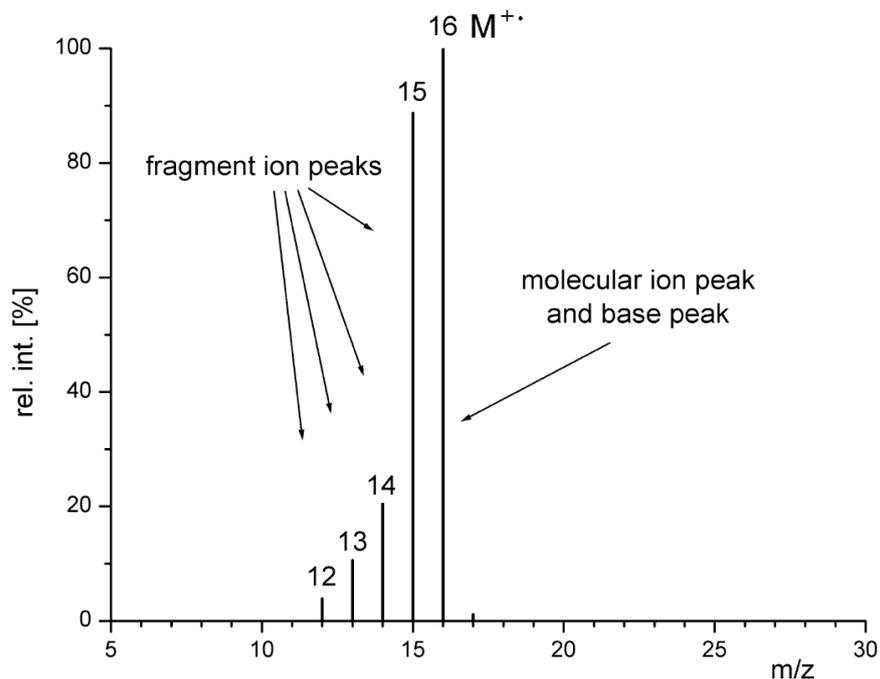
( $z = 1$ ), a escala  $m/z$  reflete diretamente a escala de massa atômica. No entanto, pode haver condições em que íons duplamente, triplamente ou mesmo altamente carregados sejam criados a partir do analito, dependendo do método de ionização empregado (HANNEMAN; REINHOLD, 2004).

Dentre as metodologias de ionização, tem-se o EI, um dos primeiros métodos a serem amplamente aplicados (HOFFMANN; STROOBANT, 2007). O EI é um método de ionização em que elétrons de alta energia interagem com átomos ou moléculas em fases sólidas ou gasosas para produzir íons. Os fragmentos observados são geralmente comparados a um banco de dados espectral de massa para identificação do analito. A ausência de íon molecular (íon representando o analito carregado) nos espectros por EI é bastante comum e, portanto, seria difícil identificar um analito para o qual um espectro no banco de dados não esteja disponível. Dessa forma, o EI geralmente não é adequado para a identificação de moléculas grandes (LASKIN; LASKIN; NIZKORODOV, 2018)

As análises de espectrometria de massa fornecem um espectro de massa (em inglês, *mass spectrum*), o qual é a representação bidimensional da intensidade do sinal (eixo y) versus  $m/z$  (eixo x). A posição de um pico (em inglês, *peak*), como os sinais são geralmente chamados, reflete a  $m/z$  de um íon que foi criado a partir do analito dentro da fonte de íons. A intensidade desse pico se correlaciona com a abundância desse íon, conforme mostra a Figura 8 (HANNEMAN; REINHOLD, 2004).

A Figura 8 mostra um exemplo de um espectro de massa de um hidrocarboneto por EI. Normalmente o pico em  $m/z$  mais alto resulta da detecção da molécula ionizada intacta, neste caso, o íon molecular  $M^{+\bullet}$  ( $m/z$  16). Os picos do íon molecular geralmente são acompanhados por vários picos inferiores causados pela fragmentação do íon molecular para produzir fragmentos de íons (em inglês, *fragment ions*). Conseqüentemente, os respectivos picos no espectro de massa podem ser referidos como picos de fragmento de íon (em inglês, *fragment ion peaks*).

FIGURA 8. Espectro de massa de um hidrocarboneto por EI



Fonte: (HANNEMAN; REINHOLD, 2004).

Como os aerossóis apresentam propriedades físicas e químicas complexas que estão alterando constantemente, isso faz com que a sua quantificação seja uma tarefa desafiadora (PRATT; PRATHER, 2012).

Com isso, muitos estudos têm sido realizados com o intuito de compreender melhor a relação entre os aerossóis atmosféricos, o meio ambiente, as mudanças climáticas e a saúde da população. Isso impulsionou o desenvolvimento de técnicas de medições off-line e on-line de aerossóis atmosféricos (CHOW, 1995).

Os métodos de espectrometria de massa off-line são frequentemente utilizados para a identificação e quantificação de elementos específicos e espécies de marcadores para a distribuição de fonte de aerossóis ambientais (PRATT; PRATHER, 2012). Tradicionalmente, utiliza-se filtros para realizar amostragens de aerossóis por técnicas de medições off-line. Esses métodos apresentam tempo de resolução de horas a dias, dependendo da concentração dos compostos atmosféricos no local amostrado (CHENG *et al.*, 2010; CHOW, 1995; KANTPATHAK; CHAN, 2005; TSAI; PERNG, 1998; VECCHI *et al.*, 2009; VIANA *et al.*, 2006).

Os métodos on-line surgiram com a necessidade de monitorar a qualidade do ar com maior detalhamento na resolução temporal (uma hora ou menos), para assim compreender

melhor os processos químicos e físicos envolvidos na formação dos compostos atmosféricos. Muitos instrumentos foram desenvolvidos para identificar a concentração de massa de aerossóis de forma on-line, utilizando diferentes princípios físicos como, por exemplo, atenuação beta, ópticos e gravimetria (PATASHNICK; RUPPRECHT, 1991; U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA), 2000).

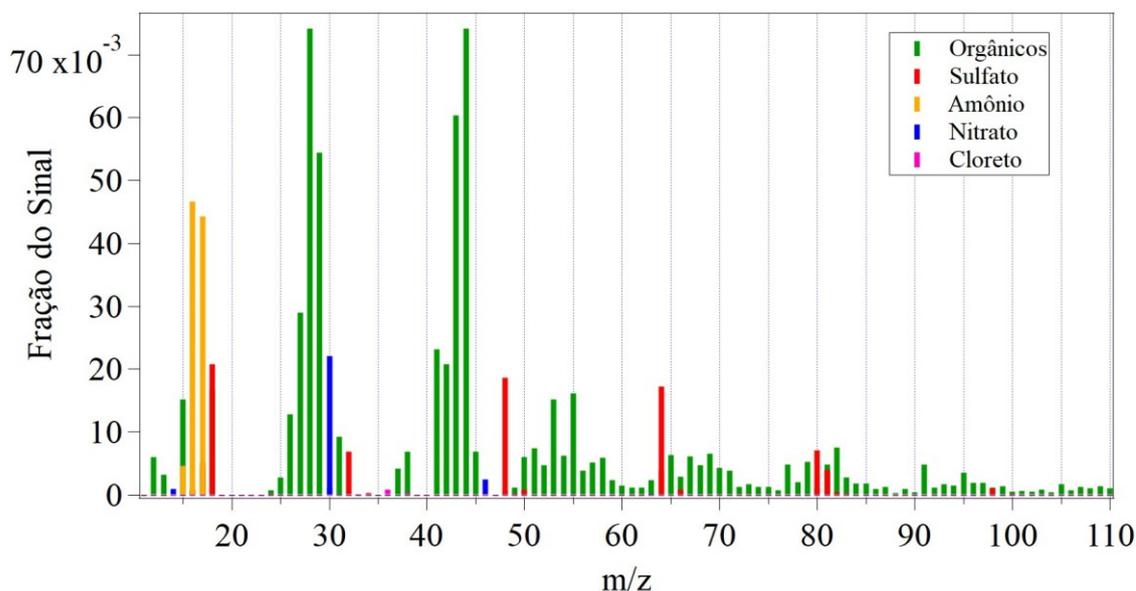
O uso de espectrometria de massa para identificar a composição química do aerossol tem apresentado uma longa tradição. Cautreels e Van Cauwenberghe (1975) utilizaram um espectrômetro de massa acoplado a um cromatógrafo para identificar mais de 100 compostos orgânicos nos aerossóis. Exemplos mais recentes utilizando espectrômetro de massa para medições de aerossóis são os de Jayne *et al.* (2000) que descrevem a operação e a calibração de um espectrômetro de massa de aerossóis (em inglês, *aerosol mass spectrometer*, AMS).

Enquanto que Decarlo *et al.* (2006) e Drewnick *et al.* (2005) utilizaram um espectrômetro de massa de aerossóis por tempo de voo compacto (em inglês, *compact time-of-flight mass spectrometer*, C-ToF-MAS) e um espectrômetro de massa de aerossóis por tempo de voo de alta resolução (em inglês, *high-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometer*, HR-ToF-MAS) para obter informações sobre a composição química dos aerossóis no meio ambiente.

Já Fröhlich *et al.* (2015) utilizaram pela primeira vez a longo prazo (14 meses) um monitor de especiação química de aerossol por tempo de voo (em inglês, *time of flight aerosol chemical speciation monitor*, ToF-ACSM).

A Figura 9 mostra um exemplo de espectro de massa médio de aerossóis, mensurado na bacia central amazônica com um espectrômetro de massa (ToF-ACSM). É possível observar os fragmentos típicos dos aerossóis submicrométricos dessa região que são compostos por orgânicos, sulfato, nitrato, amônio e cloretos.

FIGURA 9. Espectro de massa típico do MP<sub>1</sub> para o período de fevereiro a março de 2017 no sítio ATTO.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Assim, a vantagem desses métodos de espectrometria on-line (AMS, Q-ACSM, ToF-ACMS, HR-ToF-AMS e etc) é que eles minimizam alguns dos *artifacts* (artefatos limitantes) presentes em metodologias off-line que podem aumentar as incertezas associadas às medidas. São exemplos de *artifacts* em métodos off-line: condensação de água na amostra, perdas devido à volatilização de aerossóis mais voláteis, formação de moléculas por meio de adsorção ou reações químicas no substrato, contaminação da amostra, entre outros (DILLNER; PHUAH; TURNER, 2009; SUBRAMANIAN *et al.*, 2004). Contudo, os métodos on-line também apresentam *artifacts* como, por exemplo, menor especiação molecular e estrutural do que os métodos off-line, degradação dos compostos durante a vaporização e durante a ionização (LANÇAS, 2009; PRATT; PRATHER, 2012).

#### 2.4 Traçadores químicos medidos por espectrômetros de massa de aerossóis utilizando ionização do tipo EI

Os traçadores podem ser definidos como uma espécie (química ou biológica) que serve para caracterizar uma fase específica ou parte de um sistema (solo, água, ar). Especificamente,

um traçador pode ser qualquer substância, partícula, entidades químicas (íons, moléculas), entidades biológicas (vírus, protozoários, esporos) que sejam estáveis, atóxicos, não gerem resíduos, devem apresentar detecção inequívoca e quantificação em concentrações mínimas, etc. (AGENCY, 2001; BAENA; GALLEGOS; VALCÁRCEL, 2002; MACEDO, 2016).

Já os traçadores químicos são compostos não radioativos, tais como ânions e moléculas orgânicas que são detectáveis por análises químicas as quais apresentam limitações de estabilidade térmica, reatividade em potencial e altos limites de detecção. A análise dos traçadores químicos pode ser realizada por meio, por exemplo, de cromatografia líquida de alta eficiência, ressonância magnética nuclear e espectrometria de massas (CHRYSIKOPOULOS; KRUGER, 1986).

Em estudos de aporte de fontes de aerossóis atmosféricos, utilizando espectrometria de massa on-line, é comum o uso de determinados parâmetros, como por exemplo,  $f_{44}$ ,  $f_{43}$ ,  $f_{57}$ ,  $f_{60}$ ,  $f_{82}$ , entre outros, como traçadores químicos de fontes e/ou classes químicas de aerossóis submicrométricos. Assim, esses traçadores são determinados a partir das assinaturas ( $m/z$ ) dos espectros de massa do aerossol orgânicos (em inglês, *organic aerosol*, OA).

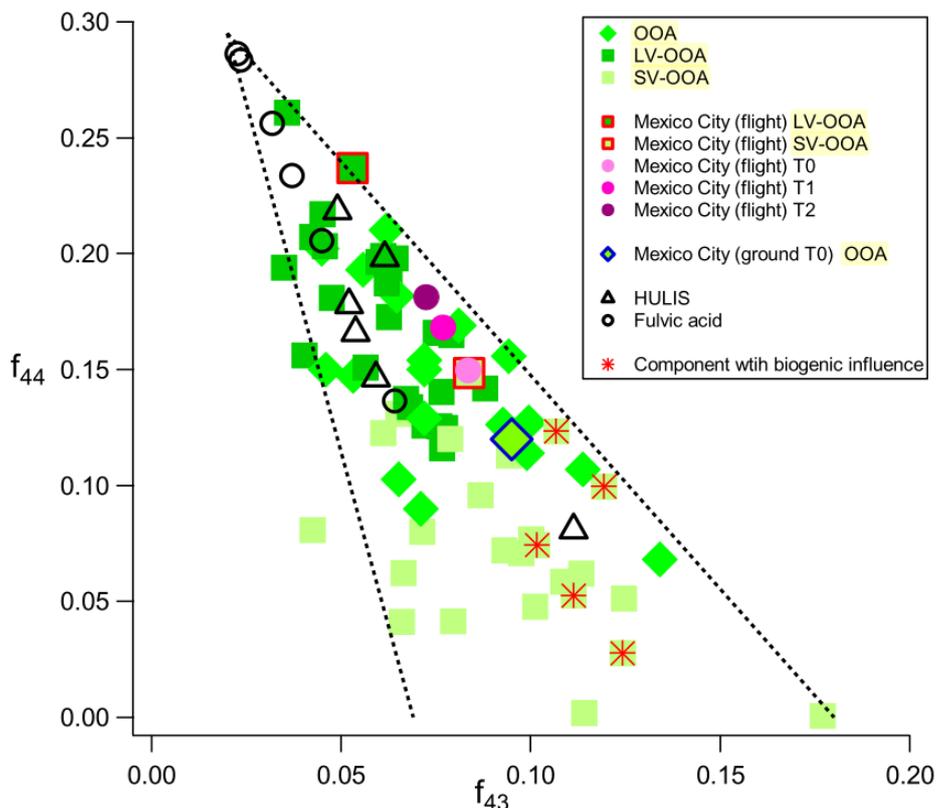
Determinou-se, por análises multivariadas, que algumas classes químicas de OA em diversos locais podem ser descritas por razões de fragmentos de moléculas. Entre essas classes químicas estão: aerossol orgânico do tipo hidrocarboneto (em inglês, *Hydrocarbon-like organic aerosol*, HOA), aerossol orgânico de queima de biomassa (em inglês, *biomass burning*, BBOA) e o aerossol orgânico oxigenado (em inglês, *oxygenated organic aerosol*, OOA). O HOA consiste em uma classe química de aerossóis distinguida por assinaturas de hidrocarbonetos no espectro de massa, que é dominado por íons com a fórmula molecular  $C_nH_{2n+1}^+$  e  $C_nH_{2n-1}^+$  como, por exemplo,  $m/z$  27 ( $C_2H_3^+$ ), 29 ( $C_2H_5^+$ ), 41 ( $C_3H_5^+$ ), 43 ( $C_3H_7^+$  e  $C_2H_3O^+$ ), 55 ( $C_4H_7^+$ ), 57 ( $C_4H_9^+$ ), 69 ( $C_5H_9^+$ ), 71 ( $C_5H_{11}^+$ ), 83 ( $C_6H_{11}^+$ ), 85 ( $C_6H_{13}^+$ ), 97, 99, etc. (ZHANG *et al.*, 2005). Muitos estudos têm observado que a  $m/z$  57 apresenta contribuição significativa dentro do HOA e sugerem que essa  $m/z$  seja usada como traçador de tráfego veicular na forma de  $f_{57}$ ; onde  $f_{57}$  consiste em uma razão entre a  $m/z$  57 e os OA ( $f_{57}$  ( $[m/z 57]/OA$ )) (NG *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2007).

No caso do OOA, ele pode ser dividido em: aerossol orgânico oxigenado de baixa volatilidade (em inglês, *low volatility oxygenated organic aerosol*, LV-OOA) e aerossol orgânico oxigenado semivolátil (em inglês, *semi-volatile oxygenated organic aerosol*, SV-OOA). Também, muitos estudos mostram que a LV-OOA apresenta uma boa correlação com o sulfato e com emissões antropogênicas, já o SV-OOA é observado em massas de ar menos

processadas e correlaciona melhor com o nitrato (NG *et al.*, 2010; ZHANG *et al.*, 2005). O SV-OOA, em alguns estudos, foi verificado que apresentou origem biogênica (NG *et al.*, 2010). Essas duas classes de OOAs se distinguem pelas razões de m/z 44 e 43.

Uma das formas de classificar esses dois subcomponentes (LV-OOA e SV-OOA) é por meio da m/z 44 (majoritariamente  $\text{CO}_2^+$ ) e m/z 43 ( $\text{C}_3\text{H}_7^+$  e  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$ ). Assim, Ng *et al.* (2010) utilizaram os traçadores  $f_{44}$  ( $[\text{m/z } 44]/\text{OA}$ ) e  $f_{43}$  ( $[\text{m/z } 43]/\text{OA}$ ) para ilustrarem as diferenças entre eles, conforme mostra a Figura 10, que permite definir o grau de oxidação dos aerossóis orgânicos.

FIGURA 10. Relação entre  $f_{44}$  e  $f_{43}$  para todos os OOA de diferentes locais, incluindo dados de medidos na cidade do México.



Fonte: Ng *et al.* (2010).

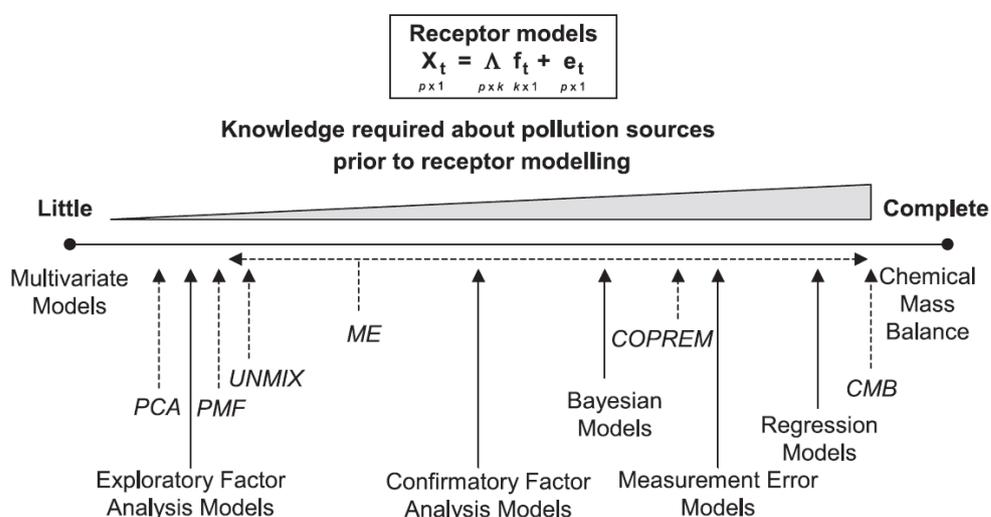
Assim, outros traçadores  $f_i$  podem ser definidos de forma semelhante para outros sinais de m/z  $i$ . Como, por exemplo, o  $f_{60}$  ( $[\text{m/z } 60]/\text{OA}$ ) pode ser determinado quando o levoglucosan (1,6 anidro- $\beta$ -D-glucopiranosose, cuja fórmula é  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ ) está presente nos aerossóis e fragmenta-se nas m/z 60 ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2^+$ ), e m/z 73 ( $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2^+$ ) (ALFARRA *et al.*, 2007; LANZ *et al.*, 2007). Dessa forma, o  $f_{60}$  foi proposto como um traçador de queima de biomassa,

porque o levoglucosan, presente na constituição vegetal, é conhecido por ser um biomarcador da queima de biomassa, já que é produzido a partir da pirólise de carboidratos como a celulose (ALFARRA *et al.*, 2007; LEE *et al.*, 2010). Outro marcador importante na identificação de aerossóis biogênicos em florestas tropicais é o  $f_{82}$ , conforme apresentado no capítulo 2.2.2.1.

## 2.5 Fatoração de Matriz Positiva (*Positive Matrix Factorization*, PMF) e determinação dos números de fatores

A fatoração de matriz positiva (PMF) foi introduzida por Paatero e Tapper (1994) e pertence ao grupo de análise de fatores, esses são frequentemente interpretados como perfis de fontes de emissão. O PMF é um modelo receptor/bilinear que não requer informações a priori sobre os perfis dos fatores dos compostos medidos, conforme evidenciado na Figura 11, e segue certas regras para ser fisicamente significativo (HENRY, 1991; PAATERO, 1999; ULBRICH *et al.*, 2009). Esse modelo de fatoração tem sido aplicado para longos períodos de análise com um conjunto de dados com uma resolução temporal baixa. Além disso, há a possibilidade de aplicá-lo em diferentes áreas para investigar a variabilidade dos dados de diversos fenômenos (ANTTILA *et al.*, 1995; HOPKE *et al.*, 1998; JUNTTO; PAATERO, 1994).

FIGURA 11. Abordagens para estimar contribuições de fontes de poluição usando modelos de receptores.



Fonte: (VIANA *et al.*, 2008).

O modelo receptor, segundo Hopke (1985, 1991), é uma metodologia embasada na conservação da massa, a qual pode ser assumida, enquanto que a análise do balanço de massa pode ser usada para determinar e separar as fontes de poluição. Uma das aplicações do PMF é na identificação das fontes de material particulado no ambiente (HOPKE *et al.*, 1998; VIANA *et al.*, 2008). Esse tipo de análise é utilizado com frequência na investigação de fontes de íons inorgânicos (nitrato, amônio, sulfato e cloretos), elementos traços e sais marinhos medidos de forma off-line, como por exemplo, MP<sub>2,5</sub> e MP<sub>10</sub> amostrados por filtros. Com o desenvolvimento e uso de instrumentos on-line, como espectrômetros de massa, essa metodologia passou também a ser utilizada com os dados obtidos por esses instrumentos. Em especial, a fração orgânica dos aerossóis submicrométricos tem sido amplamente investigada usando o PMF a partir do início dos anos 2000. Por haver menos informações sobre fontes de OA, LANZ *et al.* (2007) aplicaram o PMF nas frações submicrométricas de aerossóis orgânicos provenientes do AMS e encontrou diferentes frações, ou componentes, orgânicas com características químicas distintas.

Segundo, Belis *et al.* (2015), deve-se considerar o conjunto de restrições a seguir para o desenvolvimento correto do PMF para a identificação das fontes de aerossóis:

- Os dados gerados pelo *software* WF2 devem ser reproduzidos pelo modelo.
- As composições das fontes prognósticas devem ser positivas. A fonte não deve ter uma percentagem negativa de um elemento.
- As contribuições das fontes prognosticadas para os aerossóis atmosféricos devem ser todas não negativas, pois uma fonte não pode emitir massa negativa.
- A soma das contribuições de massa elementar prevista para cada fonte deve ser menor ou igual à massa total medida para cada elemento

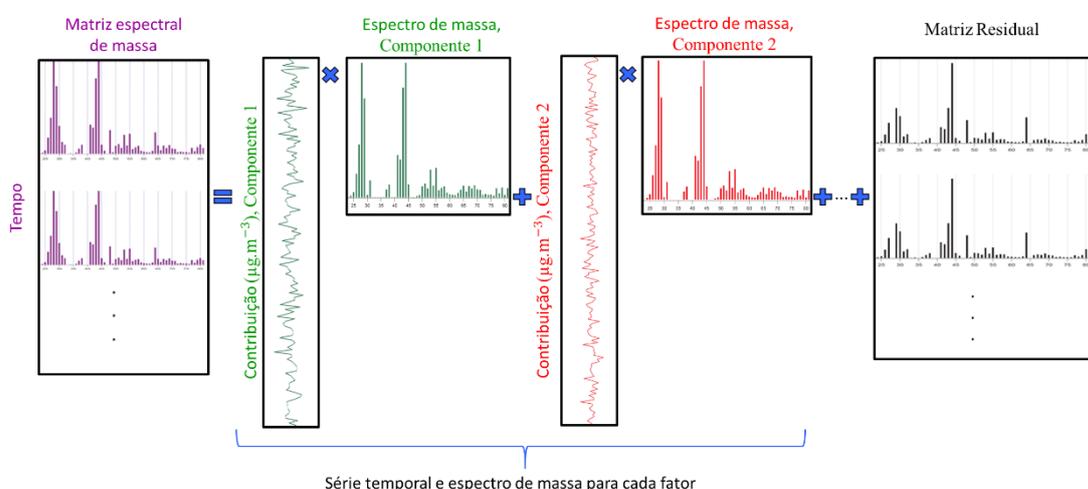
Assim, no PMF presume-se que a matriz de dados de entrada seja composta pela combinação linear de fatores com perfis constantes que têm contribuições variadas no conjunto de dados, representando pela Equação 1. No entanto, o número de fontes,  $p$ , que têm impacto nos dados é geralmente desconhecido

$$x_{ij} = \sum_p g_{ip} \cdot f_{pj} + e_{ij} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde  $i$  e  $j$  referem-se, respectivamente, aos índices de linha e coluna na matriz e  $p$  ao número de fatores da solução. Já  $x_{ij}$  é um elemento da matriz  $\mathbf{X}$ , o qual corresponde ao conjunto dos espectros de massa (em inglês, *mass spectrum*, MS) em concentração de massa ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )

medida em séries temporais (em inglês, *time series*, TS) e com dimensão  $m \times n$  ( $m$  = linhas e  $n$  = colunas). Já o  $g_{ip}$  é um elemento da matriz  $\mathbf{G}$  ( $m \times p$ ), o qual as colunas são as séries temporais dos fatores, já  $f_{ij}$  é um elemento da matriz  $\mathbf{F}$  ( $p \times n$ ) cujas linhas são os perfis de fator (MS). Por fim,  $e_{ij}$  é um elemento da matriz  $\mathbf{E}$  ( $m \times n$ ), a qual representa os resíduos não ajustados pelo modelo para cada ponto de dados experimental ( $\mathbf{E} = \mathbf{X} - \mathbf{GF}$ ), Figura 12.

FIGURA 12. Esquema da fatoração do PMF. As séries temporais da contribuição dos fatores constituem a matriz  $\mathbf{G}$ , os espectros de massa constituem a matriz  $\mathbf{F}$  e a matriz residual constitui a matriz  $\mathbf{E}$  na Equação 1.



Fonte: (ULBRICH *et al.*, 2009) (adaptado).

Dessa forma, a equação anterior pode ser descrita como a Equação 2, a seguir.

$$\mathbf{X}_{(m \times n)} = \mathbf{G}_{(m \times p)} \times \mathbf{F}_{(p \times n)} + \mathbf{E}_{(m \times n)} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde  $\mathbf{G}$  é conhecida pela contribuição relativa de “p” fontes para “m” amostras (*fator score*).  $\mathbf{G}$  é a variação temporal de cada fonte, no caso  $\mathbf{F}$  é a matriz de composição química dos perfis das fontes e  $\mathbf{E}$  representa os resíduos.

Como o algorítmico do PMF não requer informações a priori sobre  $\mathbf{G}$  e  $\mathbf{F}$ , há um ajuste de  $\mathbf{F}$  e  $\mathbf{G}$  aos dados utilizando mínimos quadrados, o que minimiza a soma dos mínimos quadrados da função  $Q$ . Assim, o PMF pode ser representado como:

Em que,

$$Q = \left\| \frac{(X - GF)}{\sigma} \right\|_F^2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n \left( \frac{e_{ij}}{\sigma_{ij}} \right)^2 \quad (\text{Equação 3})$$

$$e_{ij} = x_{ij} - \sum_p g_{ip} \cdot f_{pj} \quad (\text{Equação 4})$$

Assim,  $g_{ip} \geq 0$  e  $f_{pj} \geq 0$  para qualquer valor de “p”, e  $\sigma$  é a matriz de incertezas de  $\mathbf{X}$ . A função Q é a soma dos quadrados da razão entre ajuste residual “e” e a estimativa de erros de cada ponto de dado  $\sigma$  (COHEN *et al.*, 2011). O valor teórico de Q é dado por:

$$Q = nm - p(n + m) \quad (\text{Equação 5})$$

Em que “n” é o número de espécies químicas medidas, “m” o número total de amostras e “p” é o número de fatores.

Cada fator no PMF pode representar uma fonte emissora ou, no caso específico dos dados de espectrometria de massa de aerossóis (AMS, Q-ACSM, ToF-ACSM, entre outros), uma classe química. Cada classe química apresenta, por exemplo, diferentes estados de oxidação do aerossol orgânico, com contribuições variáveis. Assim, a determinação do número de fatores na solução do PMF deve ser realizada pelo usuário (PAATERO; TAPPER, 1994). Segundo Ulbrich *et al.* (2009), por essa razão o parâmetro de ajuste de Q normalizado em função do número de fatores é útil na estimativa do número mínimo de fatores em uma solução.

Além disso, segundo Hopke (1991), para determinar o número de fatores deve-se observar, em primeiro lugar, o valor do Q teórico. Segundo o autor, esse valor deverá ser próximo ao grau de liberdade ou aproximadamente igual ao número total dos pontos da matriz principal ( $x_{ij}$ ). Além disso, a matriz das incertezas deve ser gerada corretamente, caso contrário, as observações de Q podem se tornar incorretas (NORRIS *et al.*, 2008), pois quando isso ocorre a escolha do número de fatores torna-se empírica, já que, dependendo da quantidade de fatores escolhidos, pode resultar em fontes sem significado físico (ARANA, 2014).

Outro fator relevante para a determinação do número de fatores da solução é o uso de dados auxiliares paralelos como, por exemplo, gases, variáveis meteorológicas e medidas de outras componentes presentes no aerossol. Muitos estudos mostram que essas informações são

úteis para encontrar significado físico e químico nas soluções (CARBONE, 2014; HOPKE, 1991; PAATERO; TAPPER, 1994; ULBRICH *et al.*, 2009).

### **3 OBJETIVO**

#### **3.1 Objetivo Geral**

Este trabalho teve como objetivo analisar a composição química do aerossol submicrométrico ( $MP_1$ ) durante a estação chuvosa de 2017, na bacia central amazônica, no sítio de observação ATTO. E, também, identificar as classes químicas presentes na fração orgânica do  $MP_1$ , por meio da fatoração de matriz positiva (em inglês, *Positive Matrix Factorization*, PMF).

#### **3.2 Objetivos específicos**

- Identificar o período chuvoso e seco de 2017, por meio do método de Satyamurty *et al.* (2010);
- Identificar a composição química do  $MP_1$  com base nos dados medidos pelo ToF-ACSM e MAAP;
- Caracterizar as classes químicas da componente dos orgânicas utilizando método PMF.

## **4 METODOLOGIA**

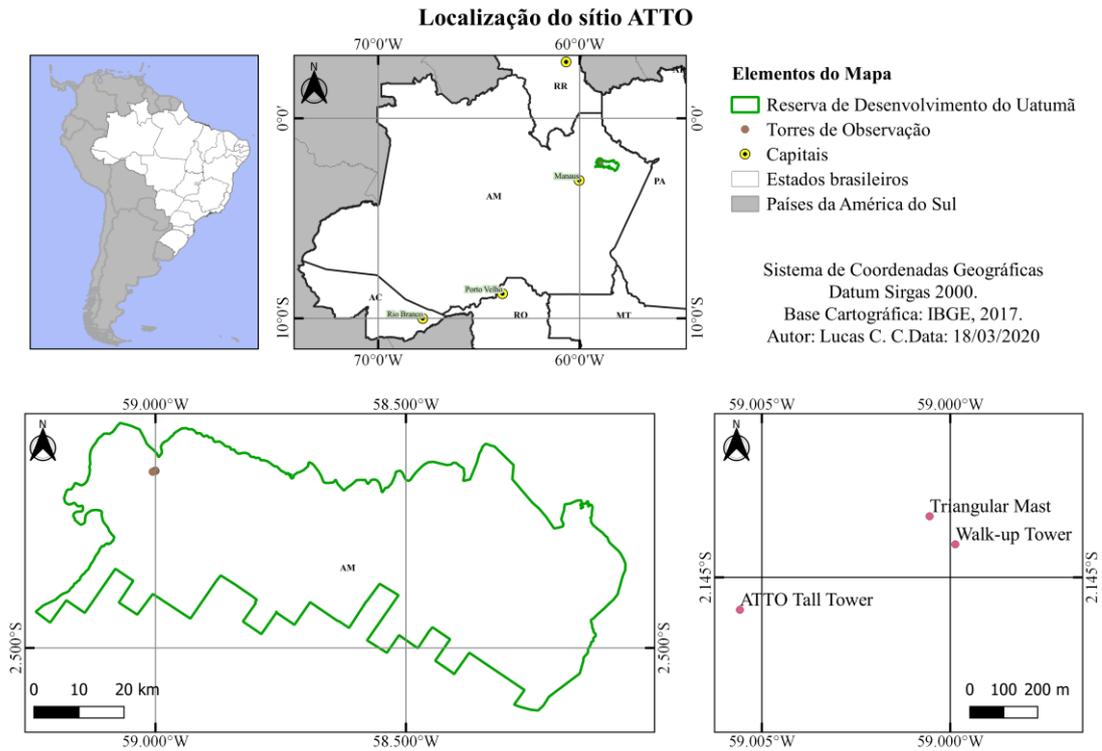
### **4.1 Período chuvoso e seco**

Para determinar a período chuvoso, considera-se os quatro meses consecutivos com maiores precipitações acumuladas e, para o período seco, considera-se os quatro meses consecutivos com as menores precipitações acumuladas. Além disso, os meses entre esses períodos são considerados como transição (SATYAMURTY *et al.*, 2010).

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

O sítio ATTO está localizado a cerca de 150 km do nordeste de Manaus, na Reserva de Desenvolvimento Sustentável do Uatumã (RSU), na Amazônia Central, conforme evidenciado na Figura 13. Essa Unidade de Conservação (UC) está sob administração do Departamento de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável do Estado do Amazonas (ANDREAE *et al.*, 2015).

FIGURA 13. Localização do sítio ATTO.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

O sítio ATTO foi iniciado em 2008 como uma parceria germano-brasileira. Trata-se de uma estação de medidas contínuas de parâmetros atmosféricos e da floresta. Esse sítio de observação contém duas torres de 80 metros implantadas e uma torre de 325 metros de altura, localizadas de acordo com a Tabela 1.

TABELA 1. Localização das torres de medição.

Torres/Mastro	Coordenadas (WGS84)	Elevação de Base (m)	Altura (m)
(Torre Walk-up)	S 02° 08.647'	130	80
(“C1”)	O 58° 59.992'		
<i>Triangular Mast</i>	S 02° 08.602'	130	81
(Mastro Triângular)	O 59° 00.033'		
(“C4”)			
Torre Alta ATTO	S 02° 08.752'	130	325
(“A1” /t0a)	O 59° 00.335'		

Fonte: (ANDREAE *et al.*, 2015).

Os instrumentos de medições de aerossóis estão acomodados no container 4 (C4) (Laboratório de Aerossóis) os quais estão interligados com a torre de mastro triangular. As medidas de aerossóis foram realizadas a 60 m da superfície, o que significa que o ponto de medição estava ~20-30 m acima da copa das árvores. Além disso, foi utilizado um ciclone na linha, o qual removeu partículas maiores do que 2,5  $\mu\text{m}$ . Importante mencionar que os aerossóis passam por um secador de sílica gel instalado no tipo do container. Esse secador tem a função de remover o excesso de umidade absoluta dos aerossóis, permitindo que as partículas de aerossóis que cheguem aos instrumentos apresentem umidade relativa abaixo de 40% (ANDREAE *et al.*, 2015).

Já os instrumentos de medições dos parâmetros meteorológicos e de gases traços encontram-se junto ao container 1 (Laboratório de gases traços) os quais estão acoplados na torre walk-up (C1). Todos os containeres apresentam 2,30 m de largura, 4,20 m de comprimento e 2,00 m de altura e são alimentados por 230/135 V de energia (ANDREAE *et al.*, 2015). Mais informações técnicas a respeito dos equipamentos e linhas de medição podem ser encontradas em Andreae *et al.*, 2015.

Realizar observações em torres altas é importante, porque, elas permitem obter medições em diversas alturas ao longo da camada limite planetária (em inglês, *planetary boundary layer*, PBL), com isso, há a possibilidade de analisar os processos de níveis locais (mais baixos) e a influência de níveis regionais, os quais são os níveis superiores (ANDREWS *et al.*, 2014; BAKWIN *et al.*, 1995).

#### **4.3 Time of Flight Aerosol Chemical Speciation Monitor (ToF-ACSM, Monitor de especiação química de aerossol por tempo de vô)**

Foi utilizado um monitor de especiação química de aerossol por tempo de voo (em inglês, *Time-of-Flight Aerosol Chemical Speciation Monitor*, ToF-ACSM), desenvolvido pela Aerodyne Inc.. Os princípios e as características desse instrumento foram descritos e utilizados pela primeira vez por Fröhlich *et al.* (2013, 2015). Segundo Fröhlich *et al.* (2013, 2015), o ToF-ACSM é aplicado para as medições da composição química do aerossol. Assim como o monitor de especiação química de aerossol quadripolar (em inglês *quadrupole aerosol chemical speciation monitor*, Q-ACSM) (NG *et al.*, 2011), o ToF-ACSM é baseado na tecnologia de

espectrometria de massa de aerossol (em inglês *aerosol mass spectrometer*, AMS), porém é menor, mais barato e desenvolvido para operar em longos períodos com a mínima necessidade de manutenção.

Além disso, o ToF-ACSM apresenta uma resolução (R) de massa/carga (m/z) aprimorada,  $R = (M/\Delta M) = 500$ , onde M é a massa nominal e  $\Delta M$  a diferença de massa que pode ser minimamente resolvida, isto é, uma resolução de 500 significa que uma unidade de massa (5 Da) pode ser distinguida em uma massa nominal de 500 (FRÖHLICH *et al.*, 2015; SKOOG *et al.*, 2005). Dessa forma, o ToF-ACSM permite a separação de alguns componentes isobáricos, de massa unitária, no espectro de massa usando ajustes de picos, caso haja necessidade, e a sensibilidade do equipamento foi melhorada. Também, o equipamento oferece a possibilidade de abranger uma faixa de m/z maior como, por exemplo,  $m/z \cong 300$  Th (FRÖHLICH *et al.*, 2015).

O ToF-ACSM, irá fornecer os espectros de massa quantitativo do aerossol não refratário (NR) submicrométrico ( $MP_1$ ). O instrumento é montado em um rack retangular de 0,65 m x 0,51 m x 0,60, pesando 75 kg e com consumo aproximado de 330W de energia. A Figura 14, a seguir, mostra um esquema do ToF-ACSM com os principais componentes.

O aerossol entra no instrumento, através do sistema de entrada localizado na parte frontal da câmara de vácuo. Esse consiste em um sistema automático de chave de válvula de 3 vias, lente aerodinâmica e orifício crítico. Esta lente e o sistema vaporizador/ionizador são idênticos aos utilizados nos Q-ACSM (NG *et al.*, 2011) e AMS (JAYNE *et al.*, 2000), exceto o fato de o vaporizador e o ionizador do ToF-ACSM serem divididos em duas partes para que o flange do filamento seja removido com mais facilidade.

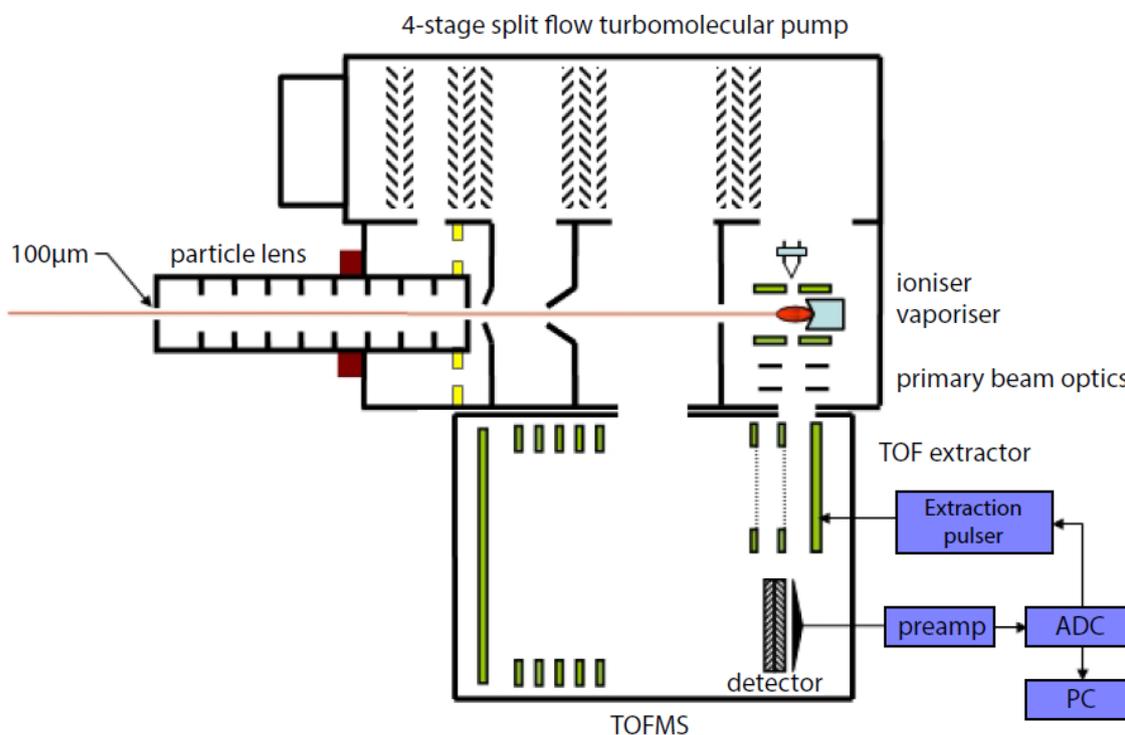
O diâmetro do orifício para operação em condições normais e de pressão é de 100  $\mu\text{m}$ , admitindo um fluxo de 1,4  $\text{cm}^3/\text{s}$ . Em seguida, a lente aerodinâmica, a qual consiste em uma série de aberturas com diâmetros decrescentes, concentra as partículas submicrométrica do aerossol em um feixe estreito na câmara de vácuo (FRÖHLICH *et al.*, 2013). As moléculas mais leves são retiradas do feixe do aerossol por meio dos “escumadores”, que separam as quatro câmaras com bombeamento diferencial (LIU *et al.*, 1995, 2007; ZHANG, X. *et al.*, 2004).

No final da câmara, o feixe de partículas atinge uma superfície de tungstênio poroso aquecida por uma resistência ( $T \cong 600$  °C), além disso, essas partículas são ionizadas pelo impacto de elétrons ( $E_{\text{kin}} = 70$  eV) emitidos pelo filamento de tungstênio disposto perpendicularmente ao feixe de partículas na região do vaporizador.

Por fim, as espécies químicas detectáveis pelo ToF-ACSM (orgânicos, sulfato, amônio, nitrato e cloreto) são detectadas a partir dos fragmentos de moléculas que compõem os aerossóis que se fragmentam durante a vaporização e ionização. Os fragmentos são então analisados por meio de um computador e algoritmos no *software* Igor *Wavemetrics* Inc. (ALLAN *et al.*, 2004; FRÖHLICH *et al.*, 2013).

O LD de determinadas espécies químicas (como, por exemplo, orgânicos, amônio, etc) podem ser influenciadas pelos sinais originados por íons de gases ambientais (principalmente  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2O$ , etc), o que pode interferir no LD de uma espécie selecionada fazendo com que tenha um valor mais elevado (FRÖHLICH *et al.*, 2013). No caso deste estudo, não foi possível determinar o LD do instrumento devido a um vazamento durante o período de zero, com isso adotou-se os LD determinados por Fröhlich *et al.* (2013). Assim, os valores do LD para os orgânicos, sulfato, amônio, nitrato e cloreto, em  $\mu g \cdot m^{-3}$ , foram respectivamente iguais a: 0,198; 0,018; 0,182; 0,021 e 0,011.

FIGURA 14. Esquema do funcionamento do ToF-ACSM, o qual ilustra o orifício de entrada, as lentes aerodinâmicas, as câmaras a vácuo, o ionizador/vaporizador e o detector.

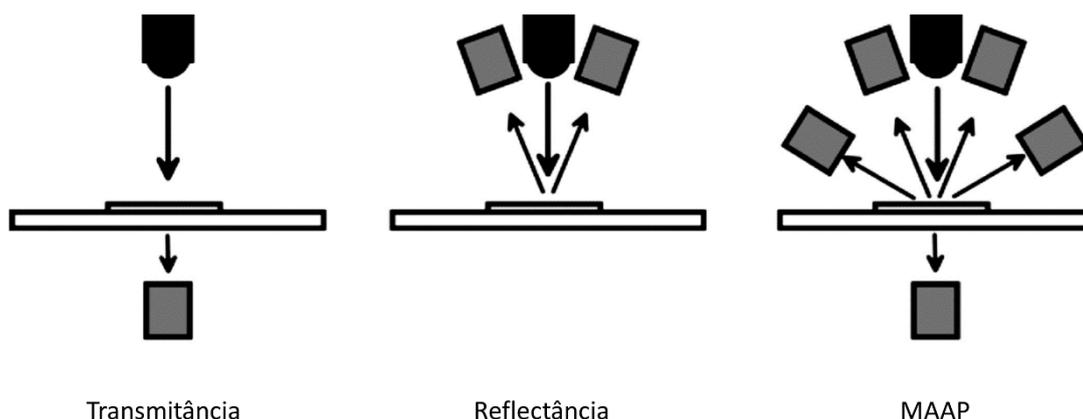


Fonte: (FRÖHLICH *et al.*, 2013).

#### 4.4 *Multiangle Absorption Photometer* (MAAP, Fotômetro de absorção de ângulo múltiplo)

O fotômetro de absorção de ângulo múltiplo (em inglês, *multiangle absorption photometer*, MAAP) é um instrumento que combina transmitâncias simultâneas e medidas de refletância com as análises dos filtros, este método foi introduzido por Petzold e Schönlinner (2004). Além disso, o MAAP é um instrumento baseado em medidas simultâneas da radiação penetrante e no retro espalhamento das partículas no filtro, Figura 15 (PETZOLD *et al.*, 2005).

FIGURA 15. Diferentes metodologias para a análise óptica de filtros carregados de partículas: transmitância do filtro (esquerda), refletância do filtro (meio) e MAAP (direita).



Fonte: (PETZOLD *et al.*, 2005).

O MAAP mede em tempo real (a cada 1 min.) a concentração de eBC e foi aplicado uma correção de +5% nos dados para o ajuste do comprimento de onda conforme Müller *et al.* (2011).

Como o eBC apresenta uma elevada capacidade de absorver a radiação solar na faixa do visível, este instrumento mede o coeficiente de absorção (M/m) da radiação solar em 637 nm, o qual será convertido em concentração de massa ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) utilizando o coeficiente de absorção de massa ( $6,6 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) (PETZOLD; SCHÖNLINNER, 2004). Isso é feito por meio da medida de atenuação de um feixe de radiação transmitido através de um filtro de fibra de vidro. 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 16, a seguir, ilustra o aparelho descrito anteriormente.

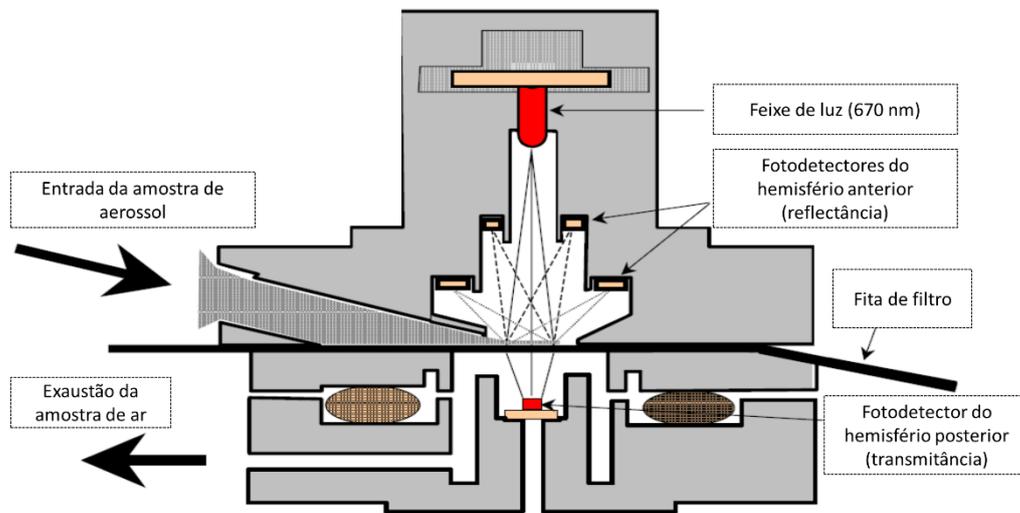
FIGURA 16. MAAP, utilizado para medir o *black carbon* equivalente através da atenuação de um feixe de luz (637 nm) em um filtro de partículas.



Fonte: Thermo Fisher Scientific.

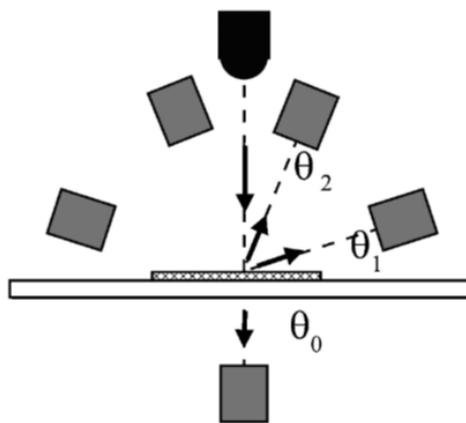
A Figura 17 mostra um esquema do funcionamento do MAAP. Assim, observa-se que o fluxo de ar passa através de um filtro de fibra de vidro em forma de fita, fazendo com que o aerossol seja coletado. A luz transmitida a 670 nm é medida em 3 ângulos diferentes no hemisfério anterior e posterior da fita e registrada com um fotodetector em  $\theta_0 = 0^\circ$  (transmitância), e a luz refletida com os fotodetectores em  $\theta_1 = 130^\circ$  e  $\theta_2 = 165^\circ$  (reflectância), Figura 18. Em seguida, a fita de filtro se move para o próximo ponto de amostragem e é coletada uma amostra livre de partículas (HYVÄRINEN *et al.*, 2013).

FIGURA 17. Esquema do funcionamento do MAAP.



Fonte: Manual MAAP Modelo 5012 (Thermo Scientific).

FIGURA 18. Medições em 3 ângulos diferentes no hemisfério anterior e posterior do filtro em fita.



Fonte: (PETZOLD *et al.*, 2005).

#### 4.5 Cálculo da acidez dos aerossóis inorgânicos

Para os instrumentos de espectrometria de massa on-line como o ToF-ACSM, a acidez do aerossol pode ser estimada a partir da razão entre a concentração de amônio e amônio predito, este pode ser definido como sendo a concentração teórica prevista e necessária para neutralizar os ânions inorgânicos no aerossol (MIDDLEBROOK *et al.*, 2012). Essa razão pode ser utilizada na estimativa da acidez dos aerossóis inorgânicos porque apresenta uma boa correlação com outros parâmetros usados na representação da acidez, como por exemplo, o pH. O amônio predito é determinado pela Equação 6.

$$\text{Amônio predito} = 18 \cdot \left( 2 \cdot \left( \frac{\text{Sulfato}}{96} \right) + \frac{\text{Nitrato}}{62} + \frac{\text{Cloreto}}{35,45} \right) \quad (\text{Equação 6})$$

No numerador da Equação 6, estão as concentrações das respectivas espécies químicas e, no denominador, está a massa molar de cada ânion. É importante notar que essa metodologia abrange apenas as espécies/componentes medidas pelo ToF-ACSM e que esse cálculo não leva em consideração a possibilidade de o amônio ser necessário para neutralizar ácidos orgânicos, além de desconsiderar a possibilidade do sulfato e do nitrato serem de origem orgânica (organosulfatos e organonitratos, respectivamente).

#### 4.6 Análise por PMF (Fatoração de Matriz Positiva)

A análise por fatoração positiva (PMF) será realizada por meio do SoFi (*Source Finder*), o qual foi desenvolvido com intuito de facilitar as análises dos resultados e as escolhas das condições iniciais do mecanismo ME-2 (*multilinear engine algorithm*), utilizado com a finalidade de solucionar covariações temporais (eventos meteorológicos, ambiguidades rotacionais dos fatores) e os perfis de fatores pré-determinados (CANONACO *et al.*, 2013; PAATERO, 1999; PAATERO; HOPKE, 2009). O SoFi funciona no Igor Pro, desenvolvido pela WaveMetrics®. A análise será realizada para a fração orgânica do aerossol submicrométrico, no sítio ATTO, durante o período chuvoso e de transição de 2017. A matriz

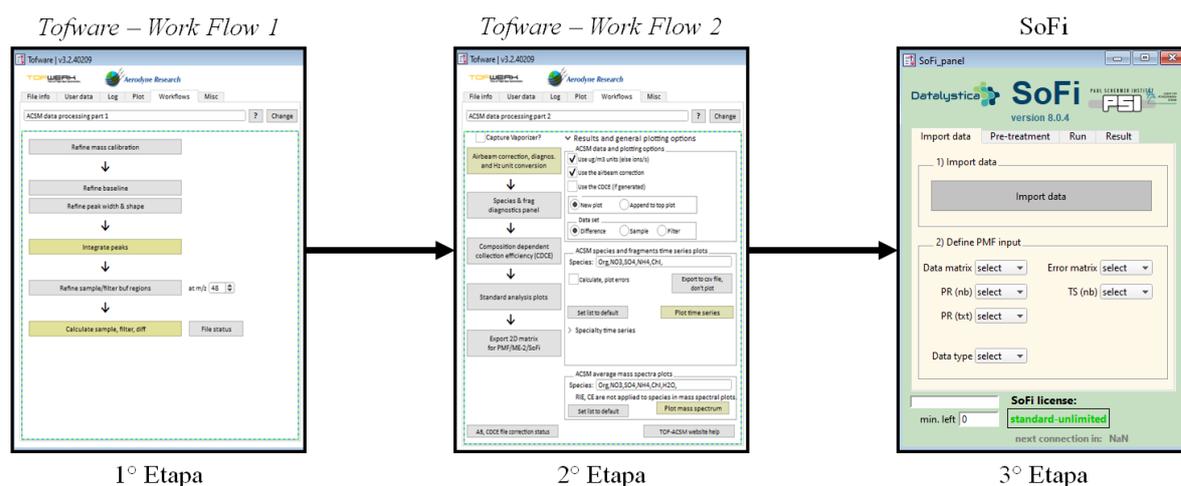
de entrada dos orgânicos (X) utilizada neste trabalho apresenta 17.720 linhas e 96 colunas, as quais correspondem respectivamente à concentração de massa ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) e ao conjunto dos espectros de massa ( $m/z$ ).

#### 4.7 Processamento dos dados

Os processamentos dos dados neste estudo foram realizados em três etapas através do *Tofware* e *SoFi*, como mostra o fluxograma da Figura 19. Primeiramente as concentrações e os espectros de massa do  $\text{MP}_1$  foram processados a partir dos dados brutos do ToF-ACSM pelo *Tofware V3.2*, o qual é um *software* de análise de dados ACSM padrão baseado no Igor Pro (versão 8.04). Os processamentos neste programa foram realizados em dois momentos: 1<sup>o</sup>) *Work Flow 1*; 2<sup>o</sup>) *Work Flow 2*. Após o *Work Flow 2* ser finalizado, gerou-se arquivos do tipo *h5.dif*, os quais foram utilizados para realizar o PMF pelo *software* *SoFi*.

Além disso, recomenda-se que os dados brutos estejam no mesmo disco rígido (HD) dos *softwares*, para que não haja erros no processamento. As seções 4.7.1, 4.7.2 e 4.7.3 descrevem com mais detalhes o passo a passo realizado em cada etapa do processamento.

Figura 19. Fluxograma do processamento dos dados.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

#### 4.7.1 *Tofware V3.2 – Work Flow 1*

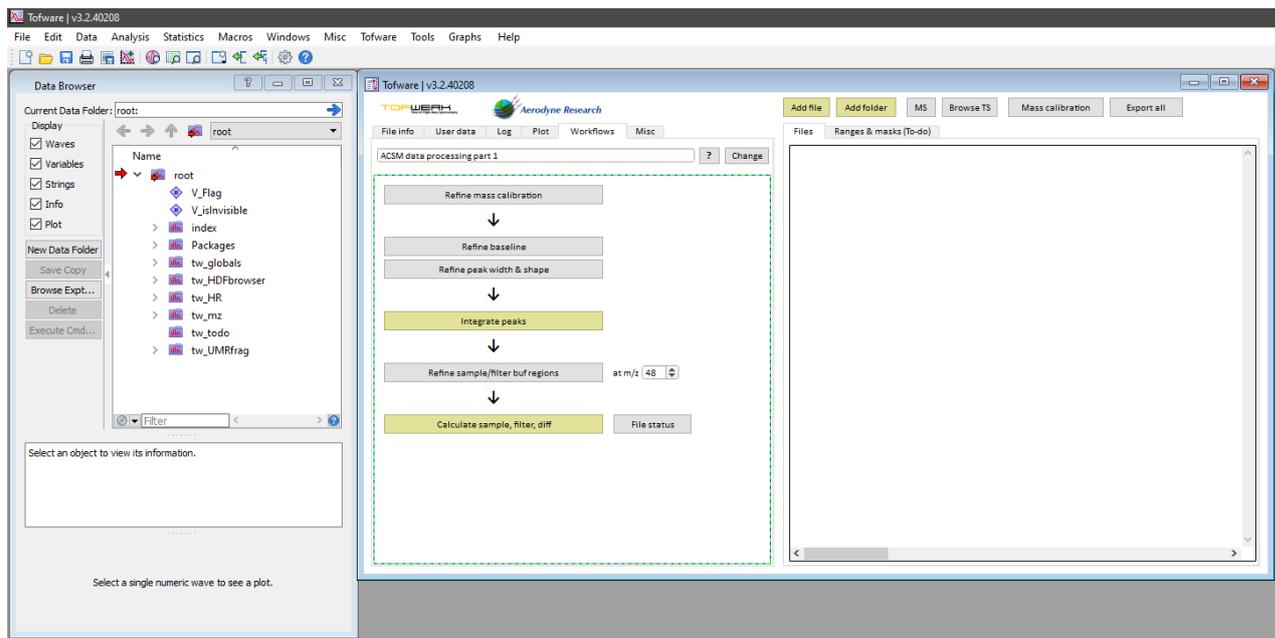
Primeiramente, deve-se adquirir a licença e instalar a versão 8.04 do Igor Pro pelo endereço eletrônico da WaveMetrics®. Com o Igor 8.04 instalado e com o *Tofware* 3.2 40209 adquirido, foi inicializado o arquivo “Tofware\_v3\_2\_40209\_ACSM\_part1” (*work flow 1 – WF1*) do tipo “.pxt”. Caso todos os procedimentos de instalação e aquisição tenham sido realizados corretamente, o painel do WF1 será exibido, conforme mostra a Figura 20.

Como se pode observar, através do WF1 foram realizadas 6 etapas de processamento, as quais estão detalhadas no Apêndice A:

- Carregamento dos arquivos .h5 (*Add file*);
- Refinamento na calibração de massa (*Refine mass calibration*);
- Refinamento na linha de base (*Refine baseline*);
- Refinamento na largura e na forma dos picos (*Refine peak width & shape*);
- Integração dos picos (*Integrate peaks*);
- Cálculo do sample, filter e diff (*Calculate sample, filter, diff*)

Dentre todos esses procedimentos, os *Add file*, *Integrate peaks* e *Calculate sample, filter, diff* são considerados os mais importantes, por isso, o *Tofware* os destaca dentro de um botão dourado (*gold button*). Contudo, isso não significa que os demais passos não sejam importantes ou possam ser ignorados.

FIGURA 20. *Work flow 1 panel.*



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

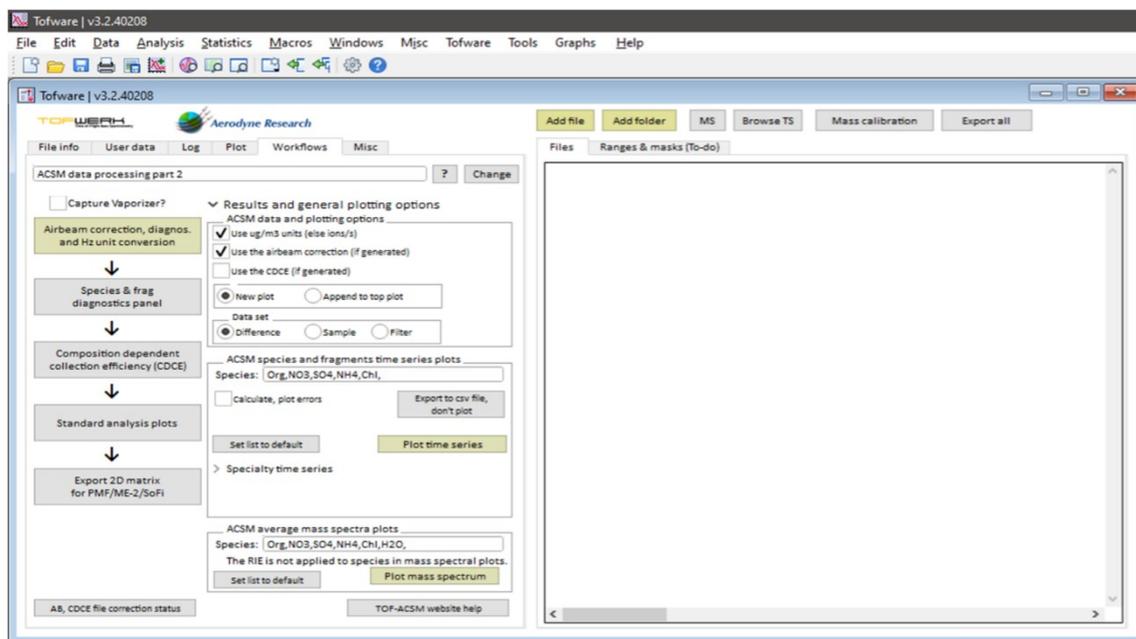
#### 4.7.2 *Tofware V3.2 – Work Flow 2*

Após finalizar o WF1, foi executado o arquivo “Tofware\_v3\_2\_40209\_ACSM\_part2” (*work flow 2 – WF2*) do tipo “.pxt”. Como se pode observar na Figura 21, o *WF2* foi realizado de acordo com os procedimentos a seguir:

- Carregamento dos arquivos dif.h5 (*Add file*);
- Correção do feixe de ar, diagnósticos e conversão de unidades (*Airbeam correction, diagnos. and Hz unit conversion*);
- Espécies e painel de diagnósticos da “frag” (*Species & frag diagnostics panel*);
- Eficiência de coleta dependente da composição (*Composition Dependent collection efficiency - CDCE*);
- Plotes de análises padrão (*Standard analysis plots*);
- Plotar a série temporal (*Plot time series*);
- Plotar a espectro de massa (*Plot mass spectrum*);
- Exportar matriz 2D para PMF/ME-2/SoFi (Export 2D matrix for PMF/ME-2/SoFi).

Por meio dos procedimentos anteriores, notou-se que o WF2 além de ser uma etapa de processamento, também é uma etapa de análise de dados. Os 8 procedimentos anteriores foram detalhados no Apêndice A.

FIGURA 21. *Work flow 2 panel.*



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

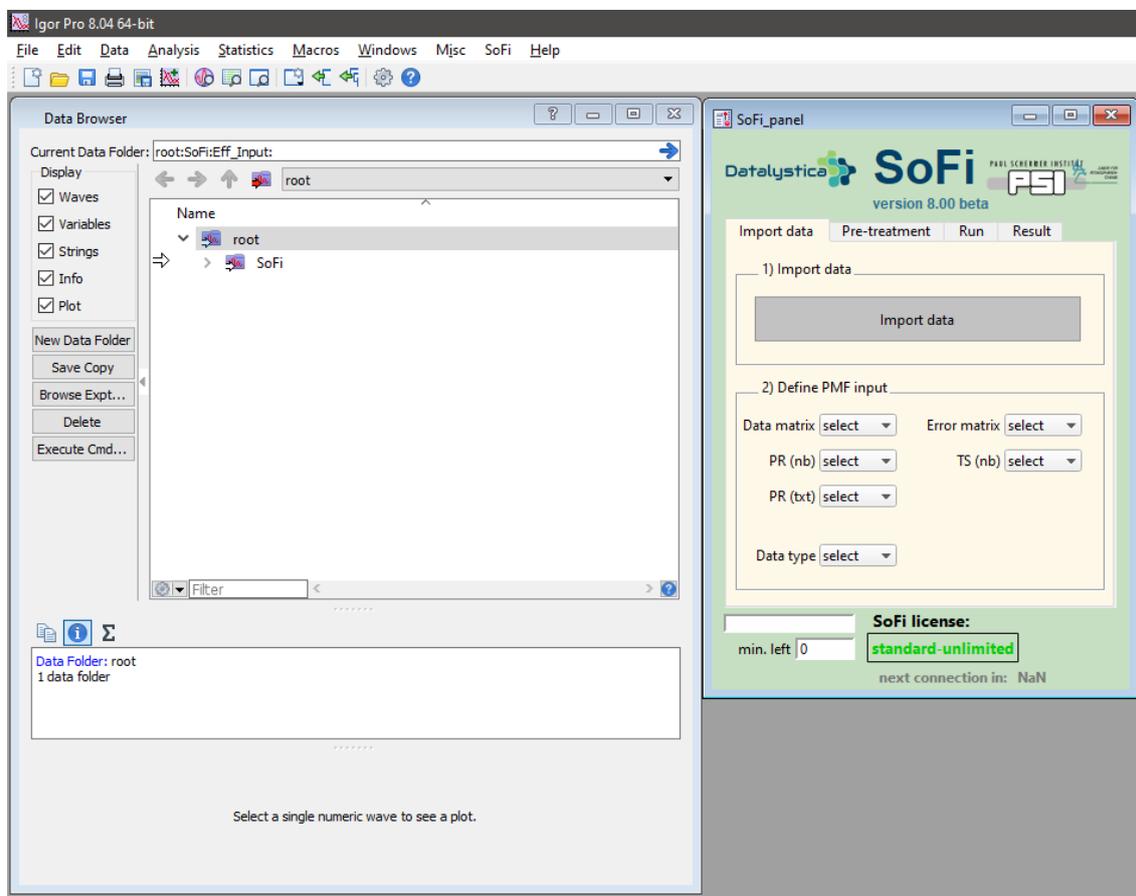
#### 4.7.3 Processamento dos dados por meio do SoFi

O SoFi é um *software* que pode ser usado em todos os tipos de dados multivariados (ambientais, laboratoriais, reatores, econômicos, etc.) sempre que a preservação da massa desempenha um papel central e os dados podem ser descritos usando um modelo de fatoração simples, ou seja, uma regressão multilinear em dados multivariados. Assim, o SoFi utiliza essa deconvolução em seus dados aplicando o algoritmo de PMF Paatero e Tapper (1994) governado por meio do *multilinear engine* (ME-2, PAATERO, 1999).

O SoFi está estruturado em um sistema de painéis de tarefas. O painel principal (SoFi *panel*) é mostrado na Figura 22. Este painel controla todas as principais tarefas no SoFi, como exemplo, *import data* (Importação de dados), *pre-treatment* (Pré-tratamento), *run* (Execução)

e *result* (resultados). O processamento detalhado dos dados gerados pelo *WF2* por meio do SoFi encontra-se no Apêndice B.

FIGURA 22. Painel principal do SoFi com as principais abas de tarefas.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

#### 4.8 HYSPLIT backward trajectories

O transporte atmosférico neste estudo foi investigado por meio das retrotrajetórias das massas de ar (em inglês, *backward trajectories*, BT) baseado no modelo de Trajetória Integrada Lagrangiana Híbrida de Partícula Única (em inglês, *Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory model*, HYSPLIT) desenvolvido pela *National Oceanic and Atmospheric Administration* (NOAA) no departamento *Air Resources Laboratory* (ARL).

O Sistema Global de Assimilação de Dados (em inglês, *Global Data Assimilation System*, GDAS) foi selecionado com 0,5° de resolução, pois ele apresentava o período de estudo

de interesse e com um grau de resolução desejado. Além disso, a escala de tempo das retrotrajetórias foi de 10 dias, pois nessa escala de tempo é possível obter informações sobre potenciais regiões de origem de aerossol de transporte de longo alcance (em inglês, *long-range transport*, LRT) do continente africano (PÖHLKER *et al.*, 2019).

As retrotrajetórias das massas de ar neste trabalho foram geradas no endereço eletrônico: <https://www.ready.noaa.gov/hypub-bin/trajtype.pl?runtype=archive>. No site, cinco campos distintos foram preenchidos: i) *Type of Trajectory (ies)* (Tipos de Trajetórias); ii) *Meteorology & Starting Location (s)* (Meteorologia e Localização (ões) de início; iii) *Meteorology File* (Arquivo meteorológico); iv) *Model Run Details* (Detalhes da execução do modelo) e v) *Display options* (Opções de exibição). As escolhas realizadas para esse trabalho foram resumidas na Quadro 1.

Quadro 1. Preenchimento dos campos *Type of Trajectory (ies)*, *Meteorology & Starting Location (s)*, *Meteorology File*, *Model Run Details* e *Display options*

i) Type of Trajectory (ies)		
Number of trajectory	1	
Type of Trajectory	Normal	
ii) Meteorology & Starting Location		
Meteorology	GDAS (0.5 degree, global, 09/2007 – 06/2019)	
Decimal Degrees Latitude	-2.143367 S	-59.000550 W
iii) Meteorology File		
Choose an archived meteorological file	Selecionou o dia desejado	
iv) Model Run Details		
Trajectory direction	Backward	
Vertical Motion	Model Vertical Velocity	
Start time (UTC)	Dia selecionado em Meteor. File e Hour: 00	
Total run time (hours)	244	
Start a new trajectory every	0	
Maximum number of trajectories	24	
Automatic mid-boundary layer height	No	
Level 1 height (meters AGL)	500	
Level 2 height (meters AGL)	1000	

Quadro 1. Preenchimento dos campos Type of Trajectory (ies), Meteorology & Starting Location (s), Meteorology File, Model Run Details e Display options (cont.)

Level 3 height (meters AGL)	1500
v) Display Options	
GIS output of contours	Gis Shapefile
Plot resolution (dpi)	96
Zoom factor	70
Plot Projection	Default
Vertical plot height units	Meters AGL
Label Interval	12 hours
Plot color trajectories	Yes
Use same colors for each source location	Yes
Plot source location symbol	Yes
Distance circle overlay	None
U.S. county borders	No
Postscript file	No
PDF file	Yes
Plot meteorological field along trajectory	No

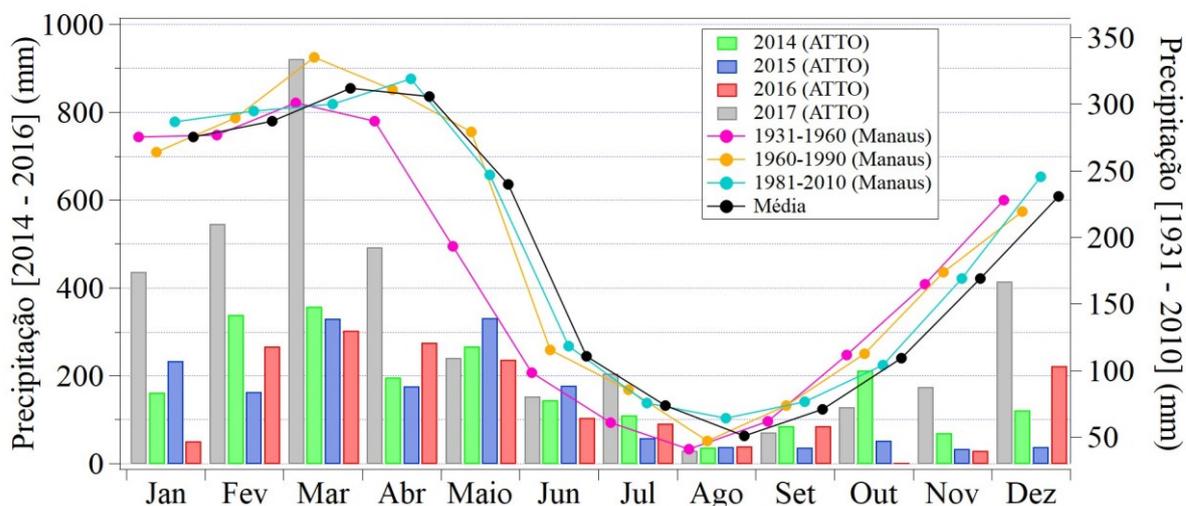
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Variáveis Meteorológicas

A Figura 23 mostra o comportamento da precipitação acumulada (mm) no sítio ATTO de 2014 a 2017 com as médias climatológicas da distribuição sazonal da precipitação acumulada (mm) de Manaus. Nota-se que não houve uma alteração acentuada nos padrões de precipitação em relação aos observados por Andreae *et al.* (2015). Assim, observa-se que climatologicamente o mês de maior precipitação foi março (média, 312 mm) e o menor valor de precipitação ocorreu em agosto (média, 50 mm).

Figura 23. Precipitação acumulada (mm) no ATTO para os anos de 2014 a 2016, comparando-a com as médias climatológicas (1931-1960; 1960-1990; 1981-2010) de Manaus.



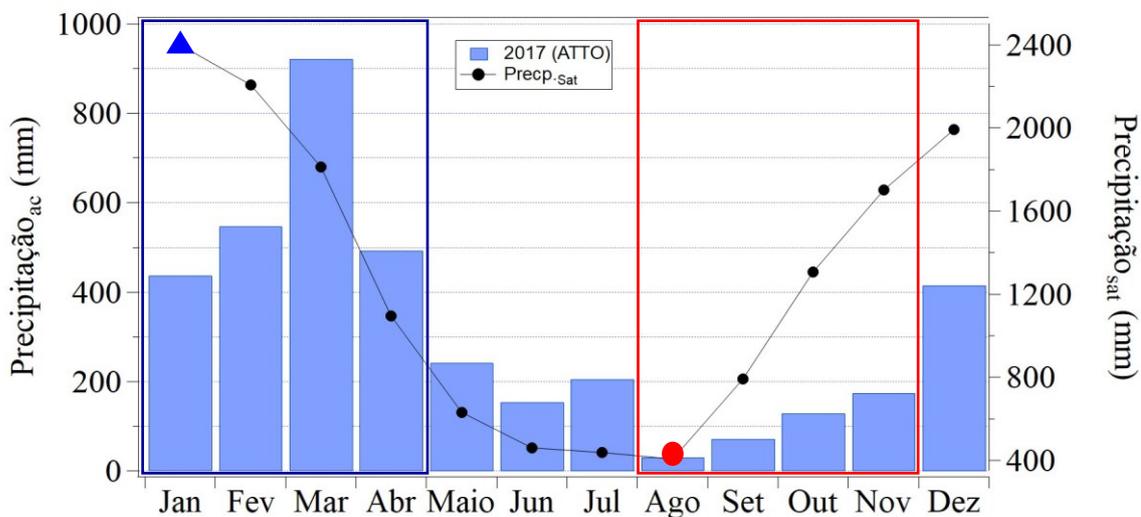
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

O período chuvoso (PC) e seco (PS), assim como o período de transição (PT) foram definidos de acordo com o método de Satyamurty *et al.* (2010). O PC, que é composto pelos meses de janeiro, fevereiro, março e abril, apresentou uma precipitação acumulada de quatro meses consecutivos igual a 2400 mm, marcador triangular azul na Figura 24, enquanto que o PS, definido pelos meses de agosto, setembro, outubro e novembro, teve uma precipitação

acumulada de quatro meses consecutivos igual a 407 mm, marcador esférico vermelho na Figura 24. O polígono azul escuro e vermelho na Figura 24 mostra os meses que compõem o PC e o PS, respectivamente. Por fim, os meses de maio, junho, julho e dezembro serão considerados neste estudo como PT.

A Figura 24 apresenta uma boa correlação com a precipitação acumulada no ATTO em relação aos anos de 2012 a 2014 e Manaus de 1961-1990, Figura 4. Isso ocorre porque os locais de amostragem se encontram na bacia central amazônica, dessa forma, estão sob influência da ITCZ (fevereiro a maio), precipitações locais (junho a setembro) e pela SACZ (outubro a janeiro). Então, observa-se que, para ambas as figuras, há máxima precipitação acumulada em março e a mínima precipitação acumulada em agosto, assim como é descrito por Andreae *et al.* (2015). Contudo, nota-se que a precipitação acumulada ao longo dos meses na Figura 24 foi superior a precipitação acumulada determinada por Andreae *et al.* (2015).

FIGURA 24. Determinação da estação seca, chuvosa e transição na bacia central amazônica em 2017 conforme Satyamurty *et al.* (2010).



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Esse aumento na precipitação do ATTO em 2017 pode estar relacionado com o *El Niño* e *La Niña*, os quais são partes de um mesmo fenômeno atmosférico-oceânico que ocorre no Oceano Pacífico Tropical, denominado de *El Niño* Oscilação Sul (ENOS); o ENOS refere-se às situações nas quais o oceano está mais quente (*El Niño*) ou mais frio (*La Niña*) do que a

média normal histórica (CAI *et al.*, 2020; NOBRE *et al.*, 2009; POVEDA; WAYLEN; PULWARTY, 2006).

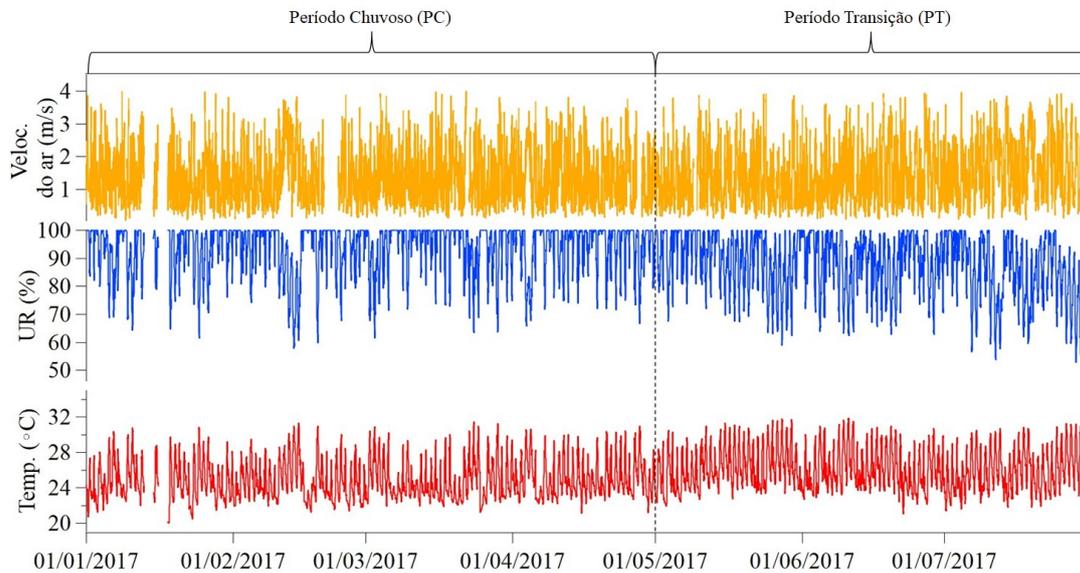
De forma geral em anos de *El Niño* criam-se condições que promovem chuvas fortes e inundações em todo o sul do Brasil, Uruguai e norte da Argentina. Enquanto que, em anos de *La Niña* tendem a gerar anomalias na temperatura da superfície do oceano na região tropical do Atlântico Norte, reforçando a mudança para o sul da ITCZ e trazendo chuvas anormalmente altas para o norte da América do Sul (CAI *et al.*, 2020).

Assim, de acordo com o Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), os anos de 2015-2016 foram um período de *El Niño* forte, enquanto que durante os anos de 2017-2018 foram um período de *La Niña* moderada. Portanto, a presença do ENOS nesses anos pode ter causado a diferença nos padrões de precipitação.

Os dados de temperatura (T, °C), umidade relativa do ar (UR, %), velocidade do vento ( $V_v$ , m/s) obtidos a cada 30 minutos no sítio de observação ATTO, em 2017, durante o PC e PT estão representados na Figura 25. Assim, de maneira geral pode se observar que há uma variabilidade na temperatura, na UR e na velocidade do vento com perfis praticamente homogêneos ao longo do período analisado.

Espera-se que a temperatura não apresente uma variação elevada, já que, de acordo com Nobre *et al.* (2009), em escalas de tempo sazonais (anuais) a temperatura média ( $\bar{T}$ ) do ar não apresenta muita variação em grande parte da região da Bacia Amazônica, exceto na Amazônia meridional (Rondônia, Mato Grosso). Esse comportamento se deve aos altos valores de radiação solar incidente ao longo do ano. Além disso, Nobre *et al.* (2009) afirmam que os valores da  $\bar{T}$  do ar estão entre 24° e 26°C com amplitude anual de 1° a 2°C.

FIGURA 25. Condições meteorológicas no ATTO em 2017: temperatura (°C), umidade relativa (%), velocidade do vento (m/s).



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Pode-se observar, por meio da Tabela 2, que a  $\bar{T}$  do ar durante o PC + PT ( $\bar{T} = 25,43$ ), PC ( $\bar{T} = 24,87$ ) e PT ( $\bar{T} = 26,14$ ) estão dentro do intervalo descrito por Nobre *et al.* (2009). Essa estabilidade na  $\bar{T}$  ocorre porque a influência do ENOS na temperatura superficial do ar é relativamente modesta. Isso acontece porque os impactos sobre a temperatura variam sazonalmente e são governados por uma variedade de processos operando em regiões tropicais e extratropicais (CAI *et al.*, 2020). Além disso, a temperatura mínima ( $\cong 20$  °C) e máxima ( $\cong 32$  °C) ao longo dos períodos analisados estão de acordo com as temperaturas de (ANDREAE *et al.*, 2015).

Em relação à velocidade do vento ( $V_v$ ) nota-se, por meio da Tabela 2, que elas apresentaram uma pequena variação entre PC+PT ( $V_v = 1,41$  m/s), PC ( $V_v = 1,37$  m/s) e PT ( $V_v = 1,46$  m/s). A velocidade do vento apresentou uma variação de 0 – 4 m/s para todos os períodos analisados (PC + PT, PC e PT).

TABELA 2. Estatística descritiva dos dados de temperatura, umidade relativa e velocidade do vento para o período total e estações.

		Vel. do vento (V <sub>v</sub> ) (m/s)	UR (%)	Temperatura (T) (°C)
PC+PT	Média ± sdev	1,41 ± 0,82	90,76 ± 10,54	25,43 ± 2,36
	Mediana	1,27	94,57	24,93
	Mínimo	0,04	52,29	20
	Máximo	4,00	100	31,85
PC	Média ± sdev	1,37 ± 0,80	93,55 ± 8,94	24,87 ± 2,20
	Mediana	1,24	98,53	24,32
	Mínimo	0,04	57,7	20
	Máximo	4,00	100	31,5
PT	Média ± sdev	1,46 ± 0,85	87,24 ± 11,33	26,14 ± 2,36
	Mediana	1,31	89,71	25,74
	Mínimo	0,07	52,29	21,05
	Máximo	3,96	100	31,85

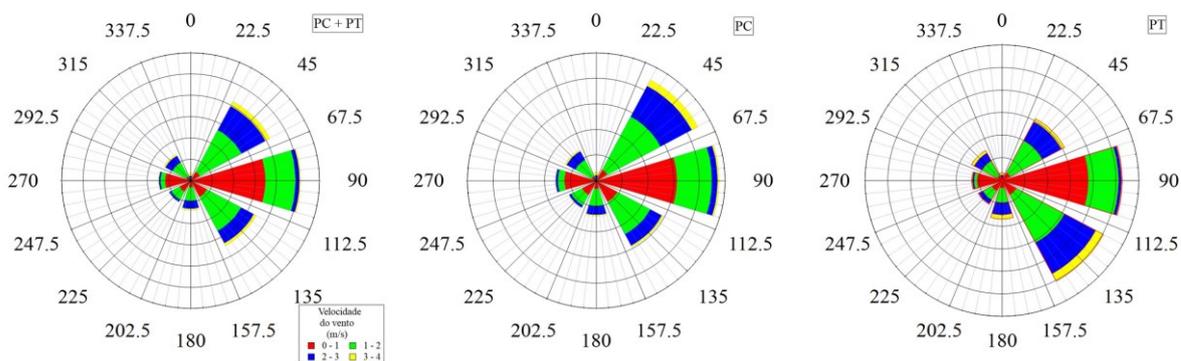
PC: Período Chuvoso; PT: Período de Transição

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

A Figura 26 mostra as rosas dos ventos para o PC+PT, PC e o PT com medições realizadas a cada 30 minutos da velocidade e direção do vento no sítio ATTO em 2017. Observa-se, por meio da Figura 26, que durante o PC+PT tem-se ventos provenientes do nordeste (NE) (45°) e do sudeste (SE) (135°), contudo se nota que os ventos são predominantes do leste (L) (90°), já que há uma maior frequência nessa direção.

Já no PC verifica-se que também há uma predominância dos ventos para L (90°), contudo se observa que durante esse período há com menor frequência ventos vindo de nordeste (NE) (45°) e SE (135°). Por fim, durante o PT também há uma predominância dos ventos para L (90°), contudo se observa que durante esse período há ventos provenientes do SE e NE com uma menor frequência.

FIGURA 26. Rosa dos ventos indicando as direções predominantes do vento no PC+PT, PC e PT.



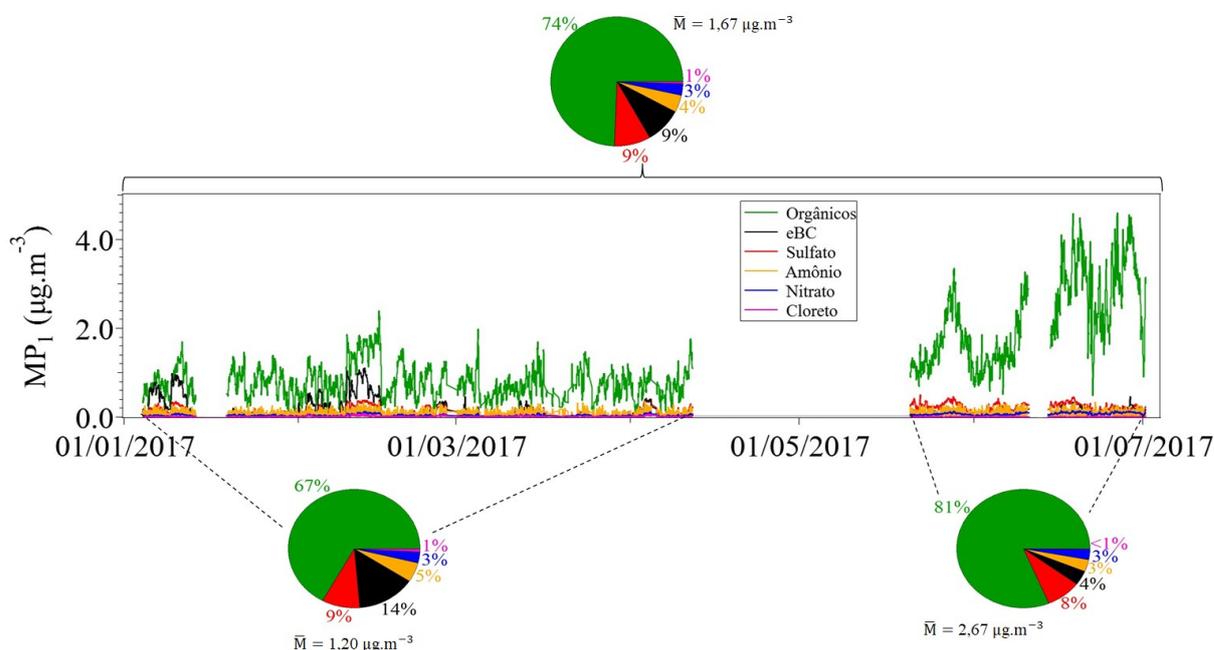
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Os dados de velocidade e direção do vento neste estudo podem ser relacionados com os dados de Andreae *et al.* (2015), que afirma haver uma predominância dos fluxos de ventos alísios (leste para oeste) no sítio ATTO e uma ligeira mudança na direção do vento, principalmente em direção à lés-nordeste (ENE) durante a estação chuvosa, enquanto os fluxos são principalmente do leste durante a estação seca. Assim, apesar de ser verificado, houve uma pequena alteração na direção do vento durante o PC no ano de 2017 em relação ao estudo de Andreae *et al.* (2015), pode-se afirmar que há uma predominância dos fluxos de ventos alísios no sítio ATTO durante o PC e PT de 2017.

## 5.2 Composição química do aerossol submicrométrico

A Figura 27 mostra série temporal da composição química do aerossol submicrométrico ( $MP_1$ ) no sítio ATTO durante todo o período analisado (PC+PT), durante o período chuvoso (PC) e de transição (PT) de 2017. Durante todos os períodos estudados os componentes majoritários foram os orgânicos (74%, 67% e 81%), sulfato (9%, 9% e 8%) e eBC (9%, 14% e 4%) nos períodos PC+PT, PC e PT, respectivamente. Com o intuito de melhorar a visualização do comportamento de todas as espécies químicas apresentadas nesta figura, encontra-se no Apêndice C um plote de cada espécie separadamente.

FIGURA 27. Série temporal, composição química e média do aerossol submicrométrico ( $MP_1$ ) no sítio ATTO durante o PC+PT, PC e PT.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

De acordo com Graham *et al.* (2003) os aerossóis finos e grossos na bacia amazônica apresentam uma contribuição de 70 – 80% por compostos orgânicos. Enquanto que Andreae *et al.* (2015) afirmam que a composição química do  $MP_1$  não varia de forma significativa ao longo do ano, apesar das mudanças que ocorrem nas concentrações dessas partículas entre as estações (seca e chuvosa), obtendo assim cerca de 70% para a fração orgânica, em que o sulfato compreende cerca de 10-15%, seguido pelo eBC (5-11%), amônio (~ 5%), nitrato (~ 4%) e cloreto (1%).

Para o período de maio de 2014 a abril de 2015, Andreae *et al.* (2015) determinaram, no sítio ATTO com um Q-ACSM, a composição do aerossol para a estação chuvosa (EC) e seca (ES), conforme mostra a Tabela 2. Além disso, Chen *et al.* (2015) realizaram medições na estação “TT34”, localizada 60 km a noroeste de Manaus, utilizando um AMS durante a estação chuvosa e foi determinado que, em termos de composição química, o aerossol nesse local de estudo também é dominado pela fração orgânica (63%) com uma concentração média de aerossol de  $1,2 \mu\text{g.m}^{-3}$ . A Tabela 2 resume os resultados deste e dos demais estudos.

TABELA 3. Composição química dos aerossóis submicrométricos na bacia central amazônica.

	Período Chuvoso (PC)	Período de Transição (PT)	ANDREAE et al. (2015)		CHEN et al. (2015a)
			EC	ES	EC
Orgânicos	67%	81%	65%	71%	63%
Sulfato	9%	8%	12%	15%	15%
eBC	14%	4%	11%	6%	10%
Amônio	5%	3%	4%	5%	2%
Nitrato	3%	3%	4%	3%	1%
Cloreto	1%	<1%	4%	<1%	<1%
MP <sub>1</sub> (µg.m <sup>-3</sup> )	1,20	2,67	0,6	8,9	1,2

EC: Estação Chuvosa; ES: Estação Seca

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Observa-se que a composição química durante o PC não variou de forma significativa em relação à estação chuvosa (EC) descrita em Andreae *et al.* (2015) e Chen *et al.* (2015). Isto é, todos apresentaram a fração orgânica como dominante, seguidos de sulfato ou eBC. Importante lembrar que as medidas de Chen *et al.* (2015) foram feitas durante um intervalo de tempo mais curto (~5 semanas), enquanto que os resultados apresentados aqui e os resultados apresentados por Andreae *et al.* (2015) são de um período mais longo para o PC e a EC, o que significa que ambos estão susceptíveis a transportes locais e regionais semelhantes, já que, além de terem sido realizadas no mesmo sítio de observações, estão sujeitas às mesmas condições meteorológicas.

Observa-se que o PT está mais parecido com a ES do que a EC (ANDREAE *et al.*, 2015). Embora a composição química também fosse dominada por orgânicos, observa-se que a fração orgânica é maior (82%) do que durante o PC e o eBC foi menor (4%), enquanto que o sulfato permaneceu constante (8%).

A concentração em massa do sulfato associadas aos processos físico-químicos atmosféricos na bacia central amazônica é em média menor que 0,1 µg.m<sup>-3</sup>. A concentração de fundo (em inglês, *background*) de sulfato, a qual pode ser definida como sendo um valor que apresenta ausência de episódios que alterem as concentrações no local de estudo, raramente ultrapassam 0,5 µg.m<sup>-3</sup> (ANDREAE *et al.*, 1990; CHEN *et al.*, 2009). Já De Sá *et al.* (2017) determinaram, na bacia central amazônica, um *background* de sulfato de 0,3 – 0,4 µg.m<sup>-3</sup> e

obteve uma concentração 0,3 – 0,6  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  no sítio T3 localizado a 70 km ao oeste de Manaus, que se encontra na mesma bacia, na presença de poluição atmosférica.

Já neste estudo foi observado uma variação de concentração de sulfato entre 0 – 0,5  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , como ilustra a Figura 27, e um valor médio de 0,15  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  ( $M_d = 0,13 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ). Dessa forma, observa-se que a concentração média de sulfato neste estudo foi inferior aos valores de *background* determinados por De Sá *et al.* (2017), Andreae *et al.* (1990) e Chen *et al.* (2009). Isso não significa que não houve a contribuição de episódios fora da bacia de estudo, pois houve momentos em que a concentração de sulfato foi superior aos valores de *background*. Sendo assim, a análise de PMF irá averiguar essa possibilidade.

Além disso, foi observado que entre os dias 10/02 – 13/02 a concentração de cloreto foi quatro vezes maior que a sua concentração média durante o PC, sendo assim o cloreto nesses dias chegou a 3% do  $\text{MP}_1$ . A presença de cloreto sugere a presença de cloreto de sódio nos aerossóis, o qual já foi medido na bacia central do Amazonas durante a estação chuvosa por meio de medidas off-line (OVADNEVAITE *et al.*, 2011), no entanto, essa medida com o ToF-ACSM é incomum. Isso porque o cloreto de sódio necessita de temperaturas acima de 600 °C para volatilizar. No entanto, há estudos mostrando medidas de cloreto de sódio e de alguns metais utilizando o instrumento AMS, o qual utiliza o mesmo vaporizador e ionizador que o Q-ACSM (OVADNEVAITE *et al.*, 2012; SALCEDO *et al.*, 2010). Isso é possível devido a um processo de volatilização lenta de alguns compostos, tais como o cloreto de sódio. A presença de sal marinho nos aerossóis finos na bacia central do Amazonas está relacionada à chegada de massas de ar oceânicas durante o PC favorecidas devido à localização do sítio em relação à ITCZ, que será discutida na próxima seção.

As diferenças nas concentrações de massa do PC para o PT podem estar relacionadas à deposição úmida, já que os orgânicos, o sulfato, amônio, nitrato e o cloreto são bastante solúveis em água e sabe-se, por meio da Figura 23 e 24, que o ano de 2017 apresentou maior precipitação (ZAPPOLI *et al.*, 1999). Apesar do eBC ser pouco solúvel em água e sofrer menos influência desse processo de remoção, não significa que essa espécie não sofra deposição úmida (COOKE *et al.*, 1999). As médias, medianas, quartis e os desvios padrões (DP) da concentração de massa das espécies químicas para o período completo (PC + PT), PC e para o PT (todos em  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) encontram-se no Apêndice C.

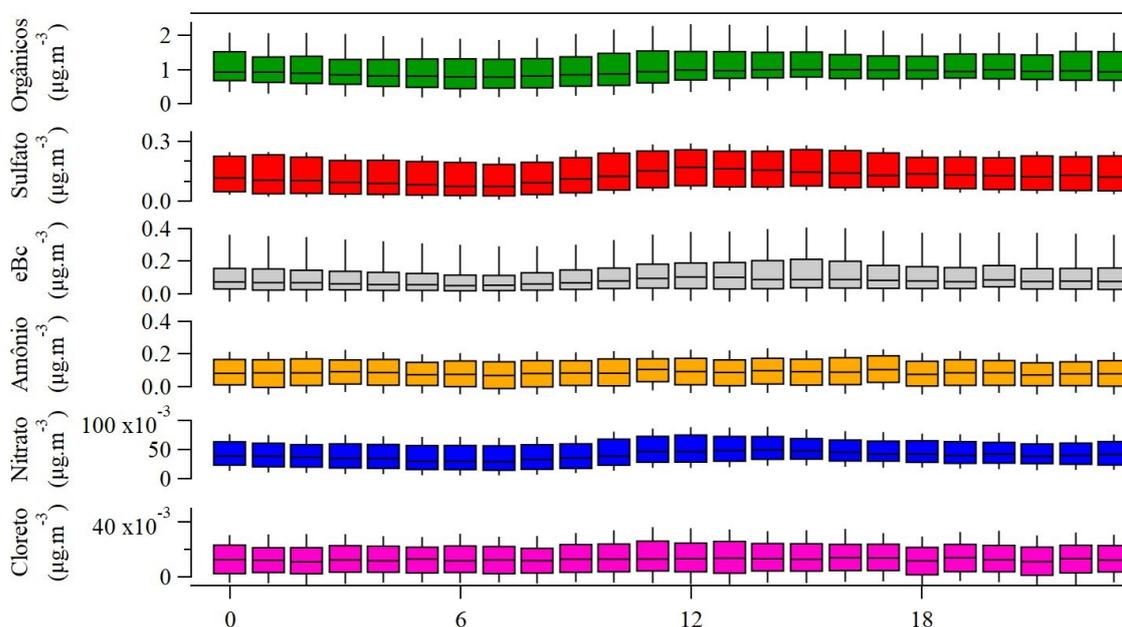
As variações apresentadas na composição química do aerossol entre o PC e PT estão relacionadas com a posição da ITCZ. Durante o PC a ITCZ está localizada levemente ao sul do sítio ATTO, o que implica na intrusão de massas de ar de leste e nordeste, conforme mostra a

Figura 26. Enquanto que, durante o PT, a ITCZ está localizada ao norte do sítio ATTO, o que prevalece a intrusão de massas de ar na direção leste e sudeste, Figura 26. Sendo assim, a diferença na direção das massas de ar de um período para outro implica na contribuição de fontes de aerossóis diferentes como, por exemplo, queima de biomassa de origem do Continente Africano, poeira do deserto do Saara, poluição antropogênica, etc. (BAARS *et al.*, 2011; BEN-AMI *et al.*, 2010; MORAN-ZULOAGA *et al.*, 2018).

Em relação aos perfis diurnos das espécies químicas, em  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , durante o período analisado neste estudo (PC+PT, Figura 28) foi observado uma boa correlação nas tendências temporais dos orgânicos, sulfato, eBC e nitrato, isto é, observa-se menor concentração de massa próximo ao amanhecer e maior concentração entre 12h00 e 15h00 (hora local). Esse aumento na concentração de massa das 12h00 as 15h00 deve estar relacionado à produção fotoquímica de aerossóis secundários. Enquanto que o amônio e o cloreto apresentaram perfis diurnos constante ao longo do tempo.

Além disso, verificou-se que a correlação entre o amônio e o sulfato durante o PC+PT foram baixas ( $R = 0.31$ ), o que pode estar relacionado às baixas concentrações do amônio, com certa frequência abaixo do limite de detecção do instrumento. Devido à baixa disponibilidade de amônio, é possível que o sulfato se encontre nas formas ácidas de bissulfato de amônio e ácido sulfúrico neste estudo. Isso pode ser verificado por meio da Equação 5, que verificou que o valor do amônio predito médio é de  $0,083 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , valor esse 3% menor do que o medido. Esse valor indica que, em média, não houve amônio suficiente para neutralizar todo o sulfato presente nos aerossóis.

FIGURA 28. Perfis diurnos em forma de box plot dos orgânico, eBC, sulfato, amônio, nitrato e cloreto, em  $\mu\text{g.m}^{-3}$ , durante o PC+PT.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

A acidez do aerossol neste estudo foi verificada por meio da relação entre o amônio medido pelo ToF-ACSM com o amônio predito, já que amônio predito busca informar a concentração que seria necessária para a neutralização dos compostos (ZHANG, Q. *et al.*, 2004). Ao relacionar o amônio medido com o amônio predito foi observado em alguns momentos que os pontos que apresentaram uma tendência de correlação 1:1 são aqueles que os aerossóis estão mais próximos da neutralização, levando em consideração apenas o amônio como cátion para neutralizar o sulfato, nitrato e cloreto (ânions). Contudo, houve determinados momentos em que o amônio predito foi maior que o amônio medido, assim isso mostra que, nesses pontos, o aerossol apresenta um caráter ácido, Apêndice C. É importante salientar que é possível que outros cátions ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ) neutralizem total ou parcialmente ânions como sulfato, nitrato e cloreto, no entanto, foi observado por Arana (2014) na reserva ZF2, localizada a aproximadamente 80 km ao norte de Manaus, uma baixa concentração para o  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Ca}^{++}$  (0,061, 0,013 e 0,0068  $\mu\text{g.m}^{-3}$ , respectivamente). No caso da metodologia adotada pelo ToF-ACSM, dificulta a medida dos mesmos.

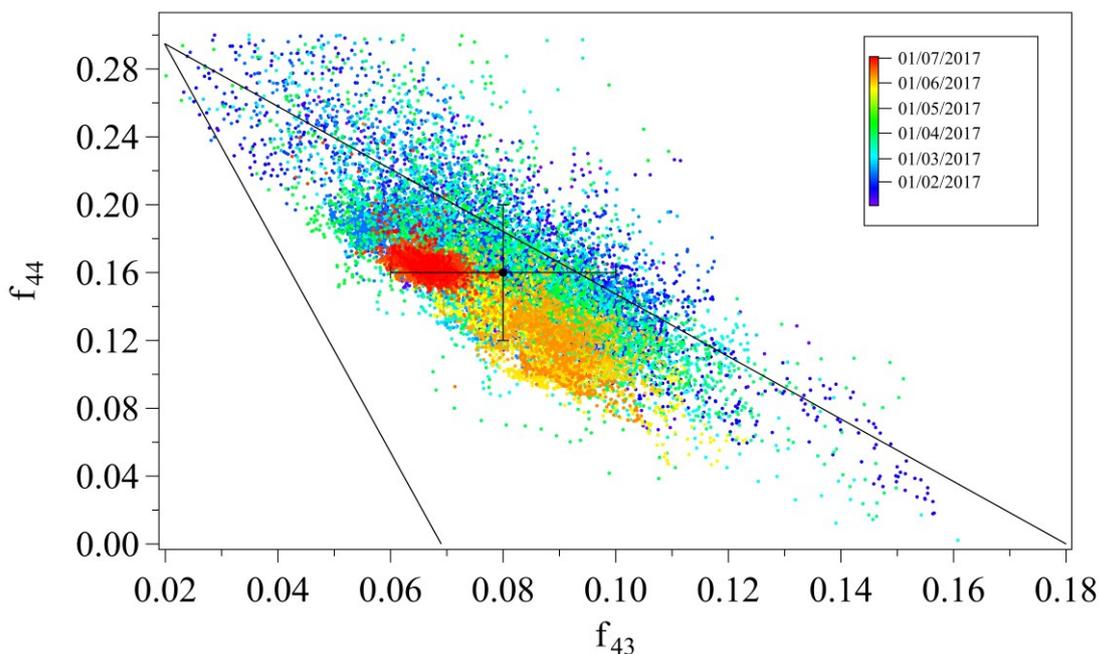
Uma característica importante dos aerossóis orgânicos refere-se à oxigenação das moléculas constituintes dessa fração. Uma forma de investigar é usando as razões  $f_{44}$  vs  $f_{43}$ . A razão  $f_{44}$  apresenta características de um aerossol orgânico oxigenado menos volátil (tal como

o LV-OOA), possivelmente mais processado na atmosfera. Já a razão  $f_{43}$  apresenta características de um aerossol orgânico oxigenado semivolátil (tal como o SV-OOA), o qual é menos processado na atmosfera Ng *et al.* (2010), conforme descrito no subcapítulo 2.4. A Figura 29 mostra a relação entre  $f_{44}$  e  $f_{43}$  na bacia central amazônica, no período analisado. Observa-se que, durante o mês de fevereiro e abril, os aerossóis encontram-se mais oxigenados em relação aos outros meses. Já durante o mês de março, nota-se que o aerossol orgânico apresenta menor grau de oxigenação, assim como, nos meses de maio e junho.

Os valores médios de  $f_{44}$  e de  $f_{43}$  estão representados pelo ponto em preto na Figura 29, com seus respectivos desvios padrões,  $0,16 \pm 0,04$  e  $0,08 \pm 0,02$ . Dessa forma, a posição do ponto em preto sugere que os aerossóis orgânicos submicrométricos durante todo o período analisado apresentam, em média, um baixo grau de oxidação. De acordo com o estudo realizado por Ng *et al.* (2010), em regiões hemisfério norte, LV-OOA apresentam valores de  $f_{44}$  de  $0,17 \pm 0,04$ , enquanto que o SV-OOA apresentam valores de  $f_{43}$  de  $0,07 \pm 0,04$  indicando assim que o aerossol nesse estudo apresenta características mais voltadas para os SV-OOA, os quais são menos oxidados.

Esses resultados podem ser comparados com o encontrado por De Sá *et al.* (2018), na estação T2, que serve como referência de um local com poluição, situada a cerca de 8 km da borda sudoeste de Manaus e tipicamente a favor do vento das emissões urbanas durante o dia. O estudo obteve valores médios de  $f_{44}$  e de  $f_{43}$ , respectivamente, iguais a aproximadamente 0,15 e 0,06. Enquanto que na estação T3 localizada a 70 km a oeste de Manaus, na bacia central amazônica, obtiveram-se valores médios de  $f_{44}$  e de  $f_{43}$ , respectivamente, iguais a aproximadamente 0,17 e 0,06. Assim, de acordo com De Sá *et al.* (2018), observa-se que tanto o aerossol na torre T2 como na T3 encontram-se mais oxidados com características de um LV-OOA. Por fim, comparando esses resultados com os valores determinados neste estudo de  $f_{44}$  e de  $f_{43}$ , há o indicativo de que esse aerossol apresenta baixo grau de oxigenação. Essa diferença pode estar em variáveis meteorológicas como radiação solar e precipitação, que promovem a foto-oxidação e limpeza atmosférica.

FIGURA 29. Gráfico de dispersão da fração do sinal ToF-ACSM em m/z 44 ( $f_{44}$ ) e em m/z 43 ( $f_{43}$ ) com seu respectivo valor médio durante o período analisado.

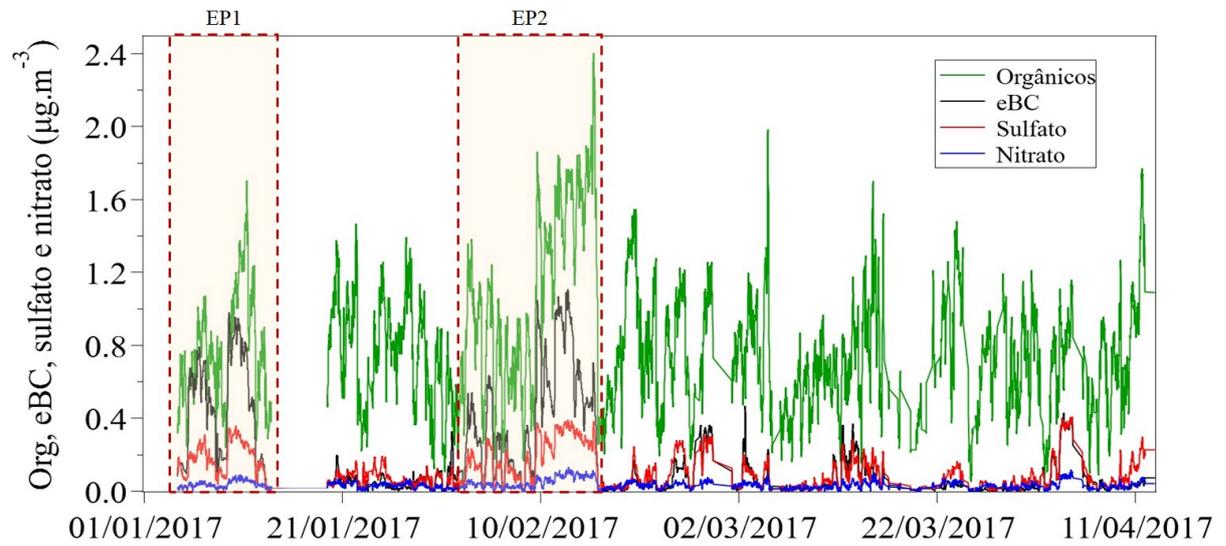


Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

### 5.2.1 Episódios de $MP_1$ e trajetórias de massas de ar

Foi utilizado a metodologia descrita por Freitas (2019) para identificar LRT dos aerossóis durante o PC. Assim, utilizando o P90, foi determinado a ocorrência (OC) de sete episódios de LRT, sendo eles agrupados em dois episódios (EP1 e EP2), como mostra a Tabela 4. Assim, ao observar a série temporal dos orgânicos, eBC, sulfato e do nitrato durante essas sete OC, foi possível visualizar que apresentaram, simultaneamente, um aumento em suas concentrações em relação a esse período, Figura 30. A concentração média de cada espécie química dessas OC bem como a do PC, de Andreae *et al.* (2015), Chen *et al.* (2015) e de De Sá *et al.* (2018) encontram-se na Tabela 4.

FIGURA 30. Série temporal dos orgânicos, eBC, sulfato e nitrato durante os EP1 e EP2 durante o PC.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

TABELA 4. Comparação das médias dos orgânicos, eBC, sulfato e nitrato em cada ocorrência dos EP1 e EP2 em relação à literatura.

		Duração	Orgânicos	eBC	Sulfato	Nitrato
EP1	OC1	09/01/2017 12:20 - 09/01/2017 17:20	0,87	0,89	0,32	0,05
	OC2	09/01/2017 20:00 - 11/01/2017 11:10	1,22	0,82	0,29	0,07
EP2	OC3	09/02/2017 13:50 - 10/02/2017 01:20	1,57	0,90	0,34	0,07
	OC4	10/02/2017 08:00 - 11/02/2017 02:00	1,36	0,64	0,27	0,06
	OC5	11/02/2017 10:00 - 13/02/2017 10:20	1,60	0,93	0,35	0,09
	OC6	13/02/2017 12:10 - 14/02/2017 07:50	1,63	0,61	0,30	0,09
	OC7	14/02/2017 09:30 - 15/02/2017 15:00	1,81	0,48	0,27	0,08
	PC	Jan/17 - Abri/17	0,80	0,17	0,11	0,03
	ANDREAE et al. (2015)	EC	0,42	0,03 - 0,07	0,06 - 0,09	0,02
	CHEN et al. (2015a)	EC	0,76	0,12	0,18	0,01
	DE SÁ et al. (2018)	EC	0,96	0,05	0,15	0,03

EP: Episódio; OC: Ocorrência; PC: Período Chuvoso e EC: Estação Chuvosa

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Foi verificado que as concentrações médias das espécies químicas de cada OC foram superiores ao limite de detecção do ToF-ACSM deste trabalho, dessa forma tem-se que as concentrações determinadas em cada OC apresentam uma elevada confiabilidade.

O aumento na concentração das espécies químicas pode ser confirmado comparando as médias das OC com as concentrações médias durante o PC, de acordo com Andreae *et al.* (2015) e de Chen *et al.* (2015). Observa-se, por meio da Tabela 4, que todas as espécies químicas foram superiores aos estudos citados anteriormente e ao PC. As diferenças nas concentrações de cada OC podem estar relacionadas à origem e à trajetória das massas de ar por LRT, já que para cada OC, há condições meteorológicas semelhantes e foi verificado que houve precipitação apenas durante a OC3 e OC4, a qual foi de 0,98 e 0,04 mm, respectivamente, sendo assim não houve a influência local por deposição úmida.

Com o intuito de analisar as massas de ar por LTT, foram analisadas as retrotrajetórias das massas de ar (HYSPLIT) desenvolvidas pela *National Oceanic and Atmospheric*

*Administration* (NOOA). Como as retrotrajetórias durante as OC foram semelhantes à retrotrajetórias dos EP, resolveu-se utilizar o HYSPLIT para EP1 e o EP2 como representações para o HYSPLIT das OC, sendo assim, a Figura 31 mostra o HYSPLIT a 500, 1000 e 1500 m para o EP1 e EP2. Pelas retrotrajetórias, observa-se que as massas de ar vieram e/ou passaram por Cabo Verde, Deserto do Saara e Marrocos 244 horas antes de atingir o sítio ATTO. Dessa forma, verifica-se que houve o transporte de longas distâncias durante o PC e que as retrotrajetórias desses episódios estão de acordo com a posição da ITCZ (ligeiramente ao sul do ATTO) (MARTIN, Scot T. *et al.*, 2010; MORAN-ZULOAGA *et al.*, 2018).

Além disso, foi analisado, por meio das rosas dos ventos se a direção do vento durante cada ocorrência (OC) estava de acordo com o apresentado na seção 5.1. Com isso, as Figuras 10C a 16C no Apêndice C mostram as rosas dos ventos para cada OC com medições realizadas a cada 30 minutos no sítio ATTO em 2017.

Foi observado que, durante a OC1 houve uma predominância de ventos de leste (L) (90°). A OC2 apresentou uma predominância dos ventos para L (90°), contudo observa-se que durante esse período há, com menor frequência, ventos de lés-nordeste (ENE) (45°) e SE (135°). Já ao observar as OC3 a OC6, notou-se que a direção do vento é prevalente de ENE (45°). Assim, foi verificado que, durante a OC1 a OC6, as direções dos ventos estão de acordo com o PC deste estudo e de Andreae *et al.* (2015).

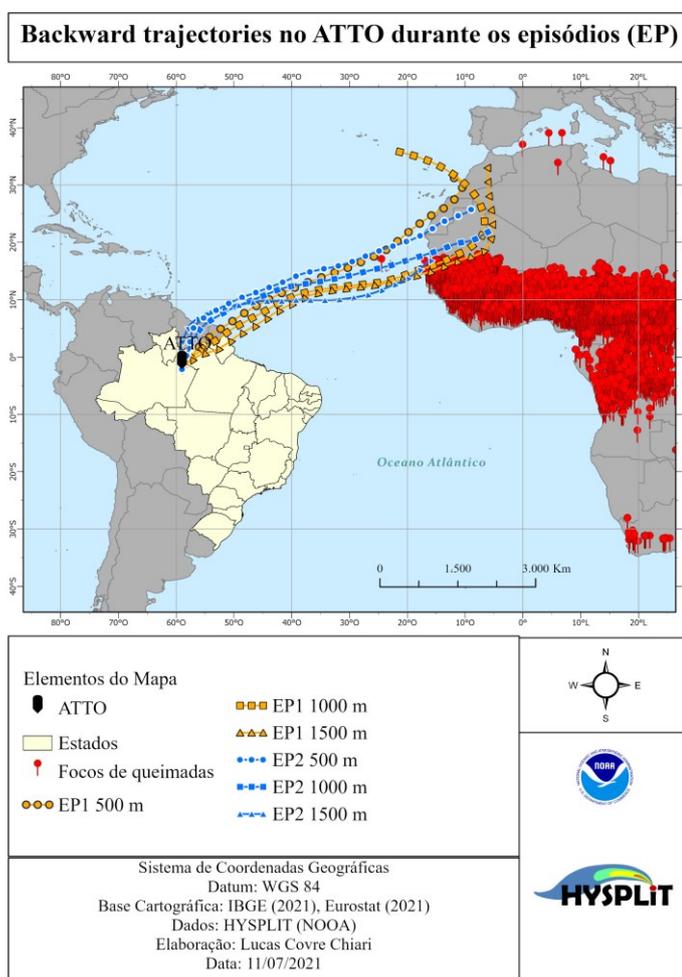
Contudo, ao observar a Figura 16C da OC7, notou-se que há uma mudança em relação à direção dos ventos ao comparar com o PC e aos dados Andreae *et al.* (2015). Nessa figura tem-se que os ventos são predominantes de ENE (45°), sudeste (SE) (135°) e sul (S) (180°). Assim, mesmo havendo a presença de usinas termoeletricas a biomassa e a petróleo ao sul e sudeste do sítio ATTO há uma baixa possibilidade dessas terem afetado a composição química durante essa ocorrência, já que as concentrações de eBC, sulfato e nitrato foram inferiores e ou próximas as demais OCs.

Além disso, ao utilizar o HYSPLIT a 500, 1000 e 1500 m de altura para observar a contribuição por LRT durante a OC7, foi constatado a partir da Figura 17C, Apêndice C, que elas apresentam características semelhantes à da Figura 31 para o EP1 e EP2, ou seja, ambas alcançaram a parte noroeste do Continente Africano e apresentam direções semelhantes. Contudo, durante essa OC, nota-se que as retrotrajetórias estão mais próximas de Cabo Verde e Marrocos, podendo assim ter tido uma contribuição antropogênica mais intensa. Além disso, foi possível observar na Figura 16C que as retrotrajetórias a 1500 m durante o dia 14/02/17 e

15/02/17 passaram por focos de queimadas em Roraima, o que pode ter contribuído para essa OC devido à sua proximidade com o sítio ATTO.

Sendo assim, a diferença nas composições químicas deve estar relacionada com a duração de cada episódio e pela intensidade de poluição e de queima de biomassa do Continente Africano, além de poeira do Deserto do Saara. Além disso, considerando as retrotrajetórias, é pouco provável que as emissões de geradores de pequenas estações termelétricas tenham interferido nas concentrações dos EP medidos no ATTO.

FIGURA 31. *Backward trajectories* das massas de ar dos EP1 e EP2 no sítio ATTO.

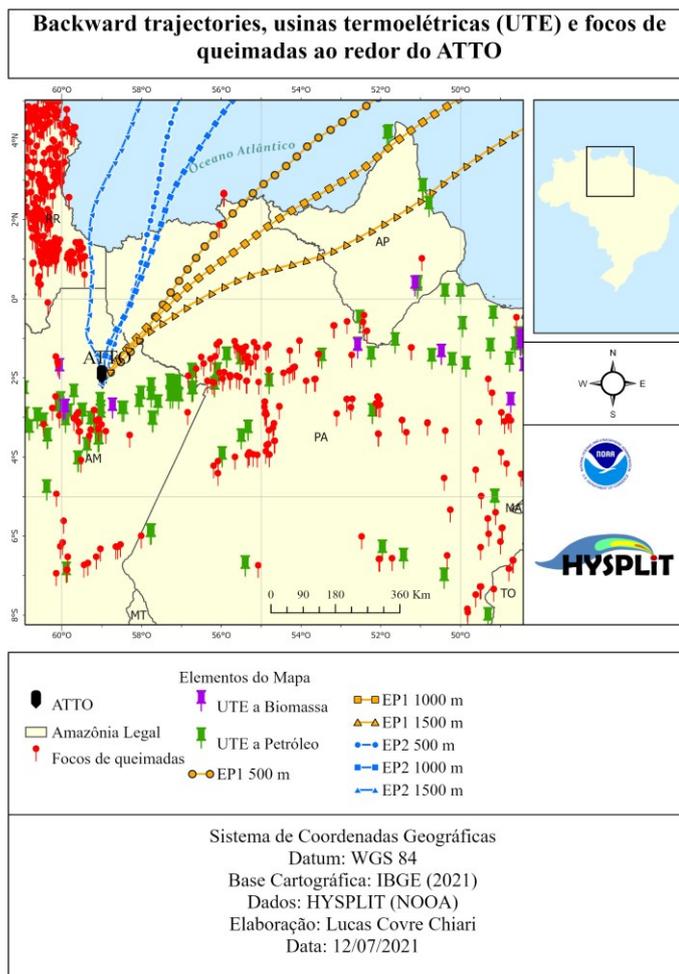


Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

A fim de verificar se essas espécies químicas estão sendo influenciadas por algum episódio dentro da bacia como, por exemplo, queima de biomassa e/ou por usinas termelétricas (UTE), foi elaborado o mapa da Figura 32, que mostra a disposição dessas ao redor do sítio ATTO durante os episódios analisados. Como pode-se observar, há poucos focos de queimadas

e UTE na direção das retrotrajetórias, sendo assim há pouca influência dessas ocorrências sobre as espécies durante o PC.

FIGURA 32. *Backward trajectories* das massas de ar que passaram sobre as usinas termoeletricas e dos focos de queimadas ao redor do sítio ATTO.

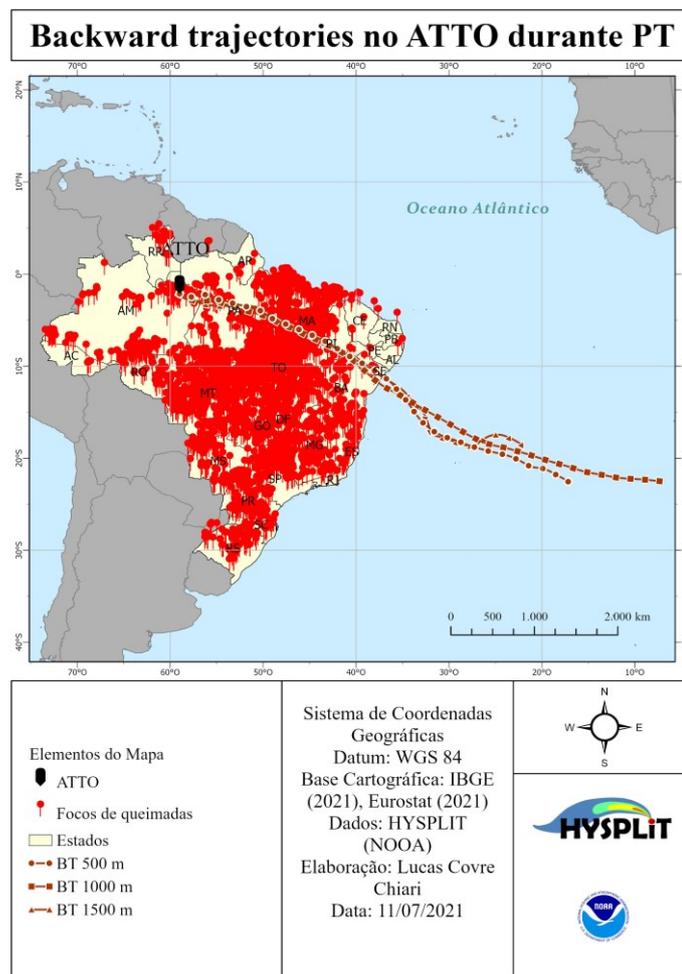


Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Mesmo sendo verificado que provavelmente o aumento do eBC, bem como das demais espécies químicas são devido à influência de massas de ar ricas em poluentes de incêndios florestais do Continente Africano no sítio ATTO, é possível que parte do eBC seja composto por BrC, carbono orgânico com características de absorção da radiação solar (ANDREAE; GELENCSÉR, 2006), já que Saturno *et al.* (2018) constataram, em suas medições realizadas de 2012 – 2017 no sítio ATTO, que o BrC contribui de 17-27% do eBC, sendo que essa contribuição pode aumentar (27-47%) durante eventos de incêndio em condições de seca relacionadas ao *El Niño*.

Outro fato interessante é que a concentração de massa praticamente duplicou do PC ( $1,32 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) para o PT ( $2,80 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ). Esse aumento na concentração da massa de  $\text{MP}_1$  pode estar relacionado à chegada da estação seca na bacia amazônica, período esse em que a precipitação diminui drasticamente e quando a contribuição de queima de biomassa passa a ser mais significativa, Figura 33. Além disso, ao comparar a Figura 31 com a Figura 33, foi observado que há uma mudança na direção das retrotrajetórias das massas de ar, o que está relacionado com a posição da ITCZ.

FIGURA 33. *Backward trajectories* das massas de ar no sítio ATTO durante o PT.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

### 5.3 Caracterização dos orgânicos por meio do PMF

Para o estudo das classes químicas de aerossóis orgânicos, foram utilizados o PMF e os dados dos fragmentos de orgânicos medidos pelo ToF-ACSM. No entanto, como o período estudado abrange tanto a estação chuvosa quanto parte do período de transição, optou-se por testar os resultados em duas configurações distintas: PC+PT juntos e PC e PT separadamente. Os resultados desses testes serão avaliados ao final. As soluções de fatores do PMF durante o PC+PT, PC e PT que explicaram as diferentes classes químicas na fração orgânica do MP<sub>1</sub> foram avaliadas de acordo com o valor de  $Q/Q_{exp}$ , e comparações dessas soluções com medidas em paralelo de aerossóis e parâmetros meteorológicos, conforme sugerido por (ULBRICH *et al.*, 2009). Com intuito de facilitar a visualização, a Tabela 5 resume as concentrações de todos os fatores determinados durante o PC+PT, PC e PT, bem como as suas correlações com o sulfato, nitrato e eBC.

Com base nestes resultados, foi adotada a solução de três fatores para cada estudo (PC+PT, PC e PT), onde dois dos fatores foram somados resultando em apenas dois fatores (ou classes químicas) para cada estudo. A solução com três fatores está disponível no Apêndice D, Figura 1D a Figura 3D. O motivo que levou a soma de fatores foi porque, nas soluções com três fatores, observou-se em todas elas o efeito chamado de “*split*” (ULBRICH *et al.*, 2009). O “*split*” dos fatores implica que houve uma divisão inapropriada dos fatores. Isso foi constatado pela ausência das *m/zs* 43 e 44 em alguns fatores. Considerando: i) a importância destas *m/zs*, em termos de abundância, ii) resultados anteriores para a bacia central amazônica (CHEN *et al.*, 2009, 2015; DE SÁ *et al.*, 2018, 2019), e iii) a ausência de evidências para existência de fontes locais antropogênicas, é improvável que um fator apresente nenhuma contribuição destas *m/zs*. Logo, a combinação de fatores, também observada em outros estudos como em Timonen *et al.* (2013), foi feita levando em consideração também a semelhança em termos de série temporal.

TABELA 5. Concentração e contribuição dos fatores durante o PC+PT, PC e PT e suas respectivas correlações de Pearson (R) com sulfato, nitrato e eBC.

PC + PT				
R de Pearson				
	Sulfato	Nitrato	eBC	Concentração ( $\mu\text{g.m}^{-3}$ )
OOA	0,47	0,71	0,14	0,75 (63%)
IEPOX-SOA	0,65	0,72	-	0,44 (37%)
PC				
R de Pearson				
	Sulfato	Nitrato	eBC	Concentração ( $\mu\text{g.m}^{-3}$ )
OOA	0,55	0,57	0,48	0,34 (45%)
IEPOX-SOA	0,60	0,65	-	0,42 (55%)
PT				
R de Pearson				
	Sulfato	Nitrato	eBC	Concentração ( $\mu\text{g.m}^{-3}$ )
OOA	0,19	0,70	0,69	1,63 (76%)
IEPOX-SOA	0,58	0,29	-	0,50 (24%)

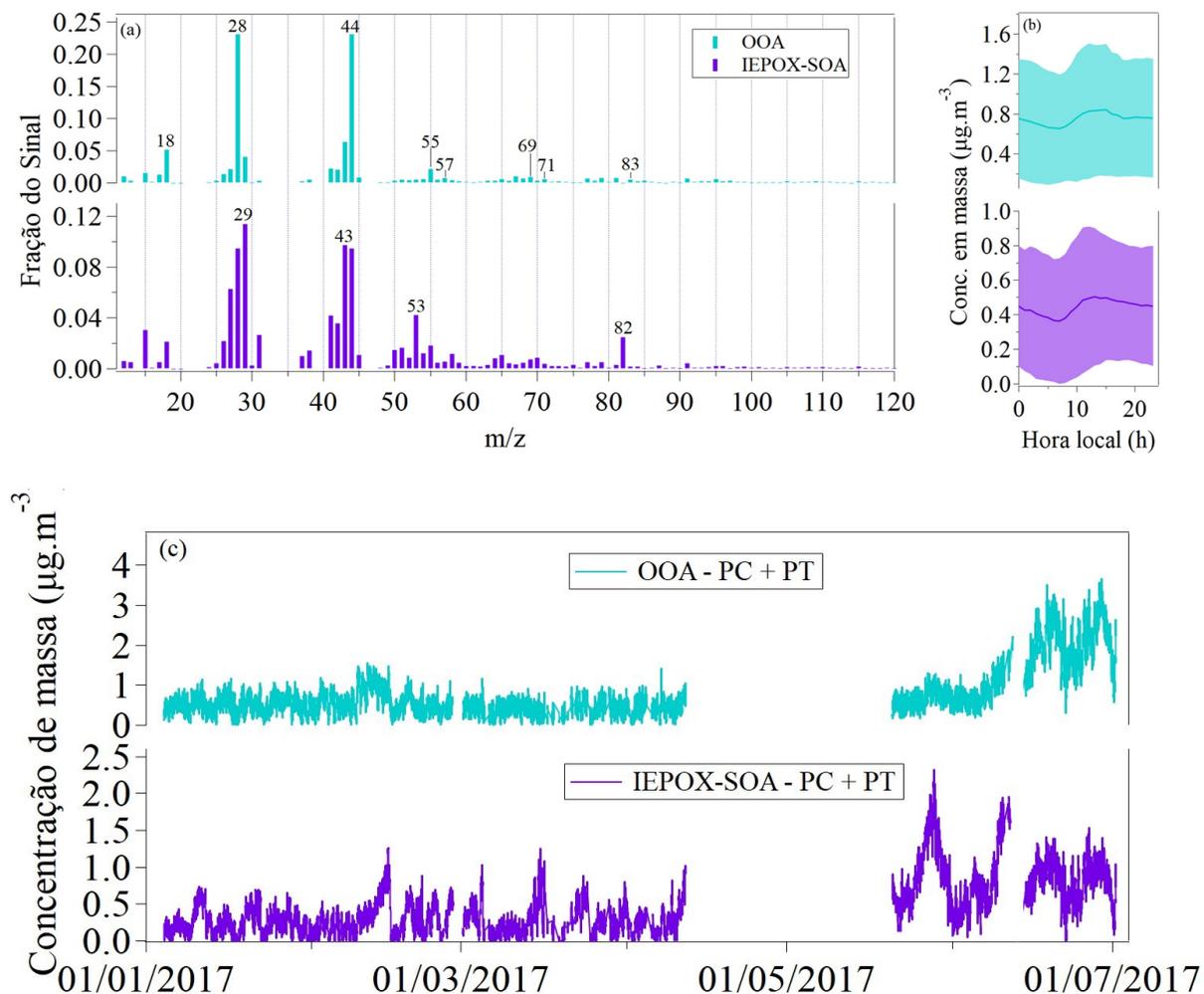
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

### 5.3.1 Período chuvoso (PC) e período de transição (PT)

Verificou-se que a solução de dois fatores do PMF foi a que melhor explicou as diferentes classes químicas presentes na fração orgânica do  $\text{MP}_1$ , ao longo de todo o período analisado (PC + PT), sendo elas: OOA e IEPOX-SOA.

Desses dois fatores o OOA foi o que apresentou maior contribuição na fração orgânica 63%, em seguida o IEPOX-SOA com 37%. A Figura 34 mostra o espectro de massa (a), a série temporal (c) e o perfil diurno (b) de cada fator durante o período de análise.

FIGURA 34. Resultados da análise de PMF dos orgânicos durante o PC+PT. (a) Espectro de massa em fração de sinal. (b) Perfis diurnos da concentração associada a cada fator, sendo a média representada pela linha sólida e os desvios padrões (+ DP e -DP) representados pela região semitransparente. (c) Série temporal dos fatores ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ).



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

O OOA é um fator constituído principalmente pelas m/zs 44 (majoritariamente  $\text{CO}_2^+$ ) e respectivos fragmentos associados à fragmentação de funções orgânicas bastante oxigenadas, tais como, ácidos carboxílicos e dicarboxílicos ( $m/z$  28 e 18,  $\text{CO}^+$  e  $\text{H}_2\text{O}^+$ ), e de acordo com Zhang *et al.* (2007), esse fator pode representar em média 95% da fração orgânica do aerossol em localizações rurais/remotas. A  $m/z$  44 tem sido relacionada à materiais orgânicos que passaram por um processo oxidativo durante um longo período na atmosfera, portanto, está ligado a processos secundários de formação de partículas (ALFARRA *et al.*, 2007; LAMBE *et*

*al.*, 2011; NG *et al.*, 2010), assim, como a razão entre o  $f_{44}:f_{43}$  (23%:6%) apresenta uma quantidade maior do  $f_{44}$  em relação ao  $f_{43}$ , tem-se que o OOA apresenta características de um aerossol orgânico oxigenado menos volátil (LV-OOA), com isso mais oxidado (NG *et al.*, 2010).

Além disso, observa-se por meio da Figura 34a que o OOA apresenta assinaturas de hidrocarbonetos em seu espectro de massa, as quais foram dominadas por íons com a fórmula  $C_nH_{2n+1}^+$  e  $C_nH_{2n-1}^+$  como, por exemplo, a  $m/z$  55, 57, 69, 71 e 83. Essas  $m/z$ s podem estar relacionadas aos VOCs emitidos pela floresta que sofrem processos de conversão de gás para partícula, mas provavelmente essas  $m/z$ s estão relacionadas à presença de uma classe química menos processada na atmosfera que está misturada nesse fator.

Como pode-se observar pela Figura 34c, há uma variabilidade na concentração e no comportamento da série temporal ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) do OOA e uma concentração de massa média de  $0,75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (63%) do aerossol orgânico nesse período. Sendo que, ao longo da série temporal desse fator, observa-se valores de concentração de massa maiores durante os meses de maio e junho (PT), quando comparados aos valores de janeiro a abril (PC), que estão frequentemente abaixo de  $1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . A mudança nesse período pode estar relacionada a mudanças nas trajetórias de massas de ar que chegam na bacia e aspectos meteorológicos que serão discutidos na sequência.

O caráter secundário do OOA pode apresentar correlações (R) com as frações de aerossóis secundários inorgânicos sulfato e nitrato (LANZ *et al.*, 2007; ULBRICH *et al.*, 2009; ZHANG *et al.*, 2007). Ao relacionar a série temporal do OOA com a série temporal do sulfato e nitrato, foram observados valores de correlação forte apenas para o nitrato ( $R = 0,71$ ), Tabela 5. De Sá *et al.* (2018) verificaram uma moderada correlação com o fator OOA mais oxidado (denominado, MO-OOA) em relação ao nitrato, e uma forte correlação entre o MO-OOA e o sulfato, enquanto que De Sá *et al.* (2019) observaram uma correlação moderada entre o MO-OOA com o sulfato e o nitrato.

Durante as medidas do AMAZE-08, Chen *et al.* (2015) identificaram três OOAs, uma OOA com influência das componentes biogênicas de IEPOX-SOA (chamada de OOA-2) e duas OOAs com diferentes padrões de oxigenação (OOA-1 e OOA-3). Visto que a OOA neste estudo está sob elevado grau de oxidação, foi observado por Chen *et al.* (2009), durante alguns períodos do AMAZE-08, que é provável que os aerossóis que compõem esse fator tenham sido emitidos por regiões mais distantes de fora da Bacia Amazônica. Por exemplo, a queima de biomassa do continente Africano ou os processos industriais no Marrocos e costa oeste do

Saara, já que a queima de biomassa durante a estação chuvosa no Brasil é pouco significativa (ANDREAE; MERLET, 2001; BAARS *et al.*, 2011; MARTIN, S. T. *et al.*, 2010).

Um estudo mostra que a maior parte do eBC medido no sítio ATTO durante a PC vem de fora da bacia (Holanda *et al.*, em preparo). Por isso, correlacionou-se o OOA com o eBC para verificar se há indícios de contribuição de fontes de fora da bacia. Foi obtido uma fraca correlação ( $R = 0,14$ ) possivelmente em função dos dados de OOA vs eBC se agruparem em dois conjuntos de pontos com dois coeficientes angulares muito diferentes entre si, Apêndice D. Sendo assim, foram determinados os coeficientes de correlação de Pearson ( $R$ ) para cada conjunto, os quais apresentam valores de uma correlação moderada (0,68 e 0,57). Isso provavelmente está relacionado com a diferença nas características meteorológicas, físicas/químicas e os diferentes tipos de fontes que contribuem na composição química dos aerossóis durante o período chuvoso e durante o período de transição, já que um conjunto de dados vai de janeiro a abril e o outro de maio a julho, evidenciando exatamente os períodos chuvoso e de transição.

Como não se espera nenhuma fonte local ou regional de eBC, isso porque não há fontes emissoras conhecidas deste tipo de aerossóis vento acima do sítio ATTO, tem-se um indicativo da existência da influência de aerossóis de LRT e contribuição de eBC por fontes diferentes no PC e de PT do sítio ATTO em 2017. Assim, de acordo com o espectro de massa do OOA, Figura 34a, é provável que esse fator seja composto por aerossóis de caráter regional e LRT com elevado grau de oxidação.

Em relação ao perfil diurno (Figura 34b), o aumento na concentração apresenta um máximo em torno das 15h00 (hora local), o que sugere que esse fator está sob influência do desenvolvimento vertical da PBL e atividade fotoquímica.

O fator IEPOX-SOA foi identificado a partir dos picos proeminentes nas  $m/z$  53 ( $C_4H_5^+$ ) e  $m/z$  82 ( $C_5H_6O^+$ ) (HU *et al.*, 2015; LIN *et al.*, 2012; XU, Lu *et al.*, 2015), os quais apresentaram, respectivamente, uma contribuição de 4,2% e 2,5% desse fator. O IEPOX é encontrado com frequência nas florestas tropicais devido à elevada emissão do VOCs isopreno ( $C_5H_8$ ) pela vegetação para a atmosfera (DE SÁ *et al.*, 2017). Além disso, observa-se que nesse fator há uma contribuição menor da  $f_{44}$  em relação à  $f_{43}$  (9,4%: 9,7%), sendo assim por meio da razão  $f_{44}:f_{43}$ , há um indicativo de que esse fator apresenta um menor grau de oxidação.

De Sá *et al.* (2018) determinaram, durante a estação chuvosa do projeto GoAmazon 2014/15, que o IEPOX-SOA contribui com 17% da concentração em massa média dos orgânicos, enquanto que neste estudo o IEPOX-SOA contribuiu com 37%. Essa diferença se

deve principalmente pelos locais diferentes de medidas de cada estudo. Isto é, as medidas do estudo de De Sá *et al.* (2018) em um local susceptível à interceptação da pluma de poluentes de Manaus, que ocorre 40% do tempo, pelo sítio T3 que é o local de estudo de De Sá *et al.* (2018), ou seja, o sítio T3 é diretamente afetado pelos poluentes emitidos por Manaus, o que não acontece no sítio ATTO.

O IEPOX-SOA apresenta uma concentração média de  $0,44 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  durante o período analisado, conforme mostra a Tabela 5, e assim como no OOA também há uma variabilidade na concentração e no comportamento da série temporal ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ). Contudo a diferença entre as duas séries temporais é nítida, enquanto o OOA não apresentou uma grande variação durante o início do período, o IEPOX-SOA apresentou alguns picos que superaram  $1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  durante o PC, enquanto que, durante o PT, a concentração se manteve na maior parte do tempo acima  $1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Além disso, nota-se que a concentração IEPOX-SOA durante os meses de maio a julho (PT) foram em média três vezes maior que a concentração de IEPOX-SOA durante os meses de janeiro a abril (PC).

Como os meses do PT apresentam características na fonte de emissão semelhantes a do período seco (PS), não se esperava que a concentração de IEPOX-SOA fosse superior durante esses meses, já que sob condições poluídas, os óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ) na pluma de poluição podem suprimir a produção de hidroxí-hidroperóxidos de isopreno (LIU *et al.*, 2016), levando a uma diminuição na produção de fase gasosa IEPOX e subsequentemente de IEPOX-SOA. Enquanto que, na ausência de poluição (elevada concentração de radical  $\text{HO}_2$  e baixo  $\text{NO}_x$ ), os IEPOX são produzidos na fase gasosa, por meio de reações heterogêneas envolvendo sulfato. Muitos estudos têm apontado uma melhor correlação desse fator com a fração de sulfato, uma vez que esse íon pode servir como doador de elétrons para a formação do IEPOX (XU, L. *et al.*, 2015).

Sendo assim, foi verificada a correlação entre o IEPOX-SOA com o sulfato e com o nitrato, Tabela 5. Como pode-se observar por meio da Tabela 5, o IEPOX-SOA apresentou uma correlação semelhante com o sulfato ( $R = 0,65$ ) e com o nitrato ( $R = 0,72$ ).

Uma possibilidade para a elevada correlação com nitrato pode ser devido ao fato de que grande parte dos nitratos sejam na verdade nitratos orgânicos, isto é, compostos orgânicos contendo o grupo  $-\text{ONO}_2$  ligado covalentemente (ROBERTS, 1990), ao invés de nitrato inorgânico, tais como nitrato de amônio. Medidas de nitratos orgânicos no OA utilizando AMS e ACSMs é bastante desafiadora, visto as pequenas concentrações de massa dos mesmos (FARMER *et al.*, 2010). Medidas utilizando AMS em outras regiões com influências

biogênicas, tais como Cabauw e Riverside, mostram que o nitrato orgânico pode ser estimado utilizando razões das  $m/z$ s 30 ( $\text{NO}^+$ ) e 46 ( $\text{NO}_2^+$ ). Durante o PC+PT, foi observado uma contribuição de 0,25% da  $m/z$  30 e a ausência da  $m/z$  46. No entanto, é importante levar em consideração que a baixa resolução do ToF-ACSM em relação ao AMS pode influenciar no resultado de forma ainda não investigada. Outro aspecto interessante é que a série temporal dos nitratos orgânicos costuma acompanhar a dos orgânicos (KIENDLER-SCHARR *et al.*, 2016), neste estudo as séries temporais dos orgânicos e o nitrato apresentam  $R = 0,91$ , o que sugere que parte do nitrato poderia ser orgânica. Um estudo em paralelo mais detalhado está sendo realizado para investigar a presença de nitrato orgânico na estação ATTO.

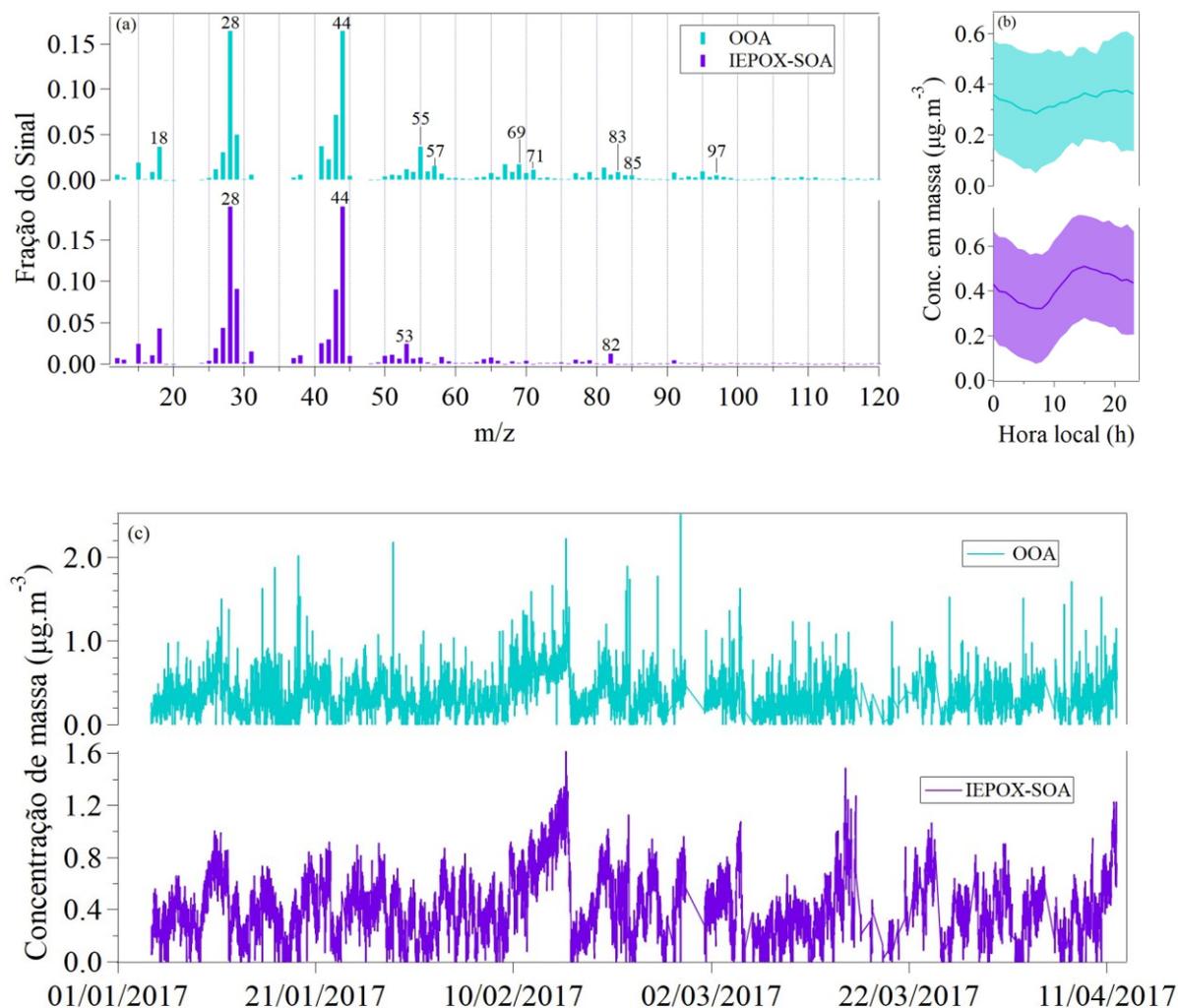
Já em relação ao perfil diurno (Figura 34b), o IEPOX-SOA apresenta um perfil diferente daquele encontrado por De Sá *et al.* (2019), o qual observou pouca variação em sua concentração ao longo do dia, e diferente de Hu *et al.* (2015), onde o IEPOX-SOA teve uma elevação no período da tarde em torno das 18h00.

### 5.3.2 Período chuvoso (PC)

Ao analisar o período chuvoso (PC) separadamente foi verificado, assim como no PC+PT, que a solução de dois fatores do PMF foi a que melhor explicou as diferentes classes químicas presentes na fração orgânica do  $\text{MP}_1$  ao longo PC, sendo elas: OOA e IEPOX-SOA.

Desses três fatores, o IEPOX-SOA foi a que apresentou maior contribuição na fração orgânica 55,3%, enquanto que o OOA apresentou 44,7%. O espectro de massa de cada fator, o perfil diurno ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) e a série temporal ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) de cada fator durante o PC estão na Figura 35 (a), (b) e (c), respectivamente. Como pode-se observar, há uma diferença na contribuição das  $m/z$ s de cada fator e, conseqüentemente, diferentes concentrações e comportamento das séries temporais de cada fator.

FIGURA 35. Resultados da análise de PMF dos orgânicos durante o PC. (a) Espectro de massa em fração de sinal. (b) Perfis diurnos da concentração associada a cada fator, sendo a média representada pela linha sólida e os desvios padrões (+ DP e -DP) representados pela região semitransparente. (c) Série temporal dos fatores ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ).



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Assim como no PC+PT, o IEPOX-SOA foi identificado a partir dos picos proeminentes nas  $m/z$  53 e  $m/z$  82, os quais apresentaram, respectivamente, uma contribuição de 2,5% e 1,2%. Sendo assim, as contribuições dessas  $m/z$ s foram inferiores em comparação ao do PC+PT, o que pode estar relacionado com a menor concentração de sulfato, nitrato e emissão biogênica durante esse período que pode influenciar a formação do IEPOX-SOA. Nota-se, por meio da Figura 35a, que nesse fator há uma grande diferença entre a contribuição da  $m/z$  44 (19%) e 43

(9%), isso nos indica que esse fator está com um grau de oxidação superior ao IEPOX-SOA do PC+PT, já que apresentou uma razão  $f_{44}:f_{43}$  maior do que do PC+PT.

Esperava-se que o IEPOX-SOA durante o PC fosse menos oxidado que o do PC+PT, já que o PC é influenciado pelas emissões biogênicas e, durante esse período, a queima de biomassa é suprimida pela chuva Martin, Scot T. *et al.* (2010) e os aerossóis biogênicos, por serem formados pela emissão de VOCs da floresta, estiveram na atmosfera por um período de tempo mais curto, sendo assim, menos processados e oxigenados. Contudo, a relação entre as  $m/z$ s 44 e 43 no IEPOX-SOA foram semelhantes ao espectro de massa do IEPOX-SOA de Chen *et al.* (2015) e De Sá *et al.* (2018, 2019).

Já ao observar a série temporal do IEPOX-SOA, Figura 35c, nota-se uma grande semelhança com a série temporal desse fator durante os meses de janeiro a abril do PC+PT, com a principal diferença na magnitude da concentração. A concentração do IEPOX-SOA variou de 0 a  $1,62 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  e apresentou uma concentração média de  $0,42 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (55%) durante o PC, conforme indica a Tabela 5.

Foi verificado a correlação entre o IEPOX-SOA com o sulfato e com o nitrato, Tabela 5. Como pode-se observar por meio dessa tabela, o IEPOX-SOA apresentou uma moderada correlação com o sulfato ( $R = 0,60$ ) e com o nitrato ( $R = 0,65$ ). Assim como no PC+PT, a melhor correlação com o nitrato deve estar relacionada à presença de nitratos orgânicos no aerossol.

A Figura 35b mostra que, assim como o perfil diurno do IEPOX-SOA do PC+PT, há um aumento na concentração do IEPOX-SOA na parte da tarde com um pico às 15h00, o qual pode estar relacionado às sequências químicas relacionadas ao processo de formação do IEPOX-SOA.

Já o fator OOA, assim como no PMF do PC+PT, tem como principal  $m/z$  a 44, a qual representa 16% desse fator, 7% menor em relação à  $m/z$  44 do fator OOA durante o PC + PT. A partir da Figura 35a, observa-se que há maior contribuição da  $m/z$  44 (16%) em relação à  $m/z$  43 (7%), indicando por meio da razão entre o  $f_{44}:f_{43}$  que esse OOA, assim como o OOA do PC+PT, apresenta características de um LV-OOA, com isso mais oxidado.

Além do grau de oxidação, outra similaridade entre a OOA do PC com a do PC+PT são algumas  $m/z$ s no espectro de massa que caracterizam os hidrocarbonetos ( $m/z$  55, 57, 69, 71, 83). Assim como no PMF do PC+PT, essas  $m/z$ s podem estar relacionadas a VOC emitidos pela floresta, mas com a possibilidade de contribuição por LRT.

Em relação à série temporal, Figura 35c, do OOA, essa variou de 0 a  $2,5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  e apresentou uma concentração média de  $0,34 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (45%). A menor contribuição de OOA em relação ao PMF do PC+PT (18% menor) pode estar relacionada ao fato do PC apresentar condições que favorecem os processos de formação do IEPOX-SOA, aumentando assim a contribuição desse fator durante o PC. Na Figura 35c foi observado, assim como na série temporal da seção 5.2.1, os dois episódios (EP1 e EP2) com as sete ocorrências (OC) de LRT, já que há um aumento na concentração do OOA no mesmo período que foi definido os EP1 e EP2.

Devido ao caráter secundário do OOA, foi realizada a correlação entre a série temporal do OOA com a série temporal do sulfato e nitrato e, assim, foram observados valores de correlação moderado tanto para o sulfato quanto para o nitrato,  $R = 0,55$  e  $R = 0,57$ , respectivamente, assim como De Sá *et al.* (2019) observaram em seu estudo. Nenhuma correlação significativa foi observada entre OOA e eBC ( $R = 0,38$ ).

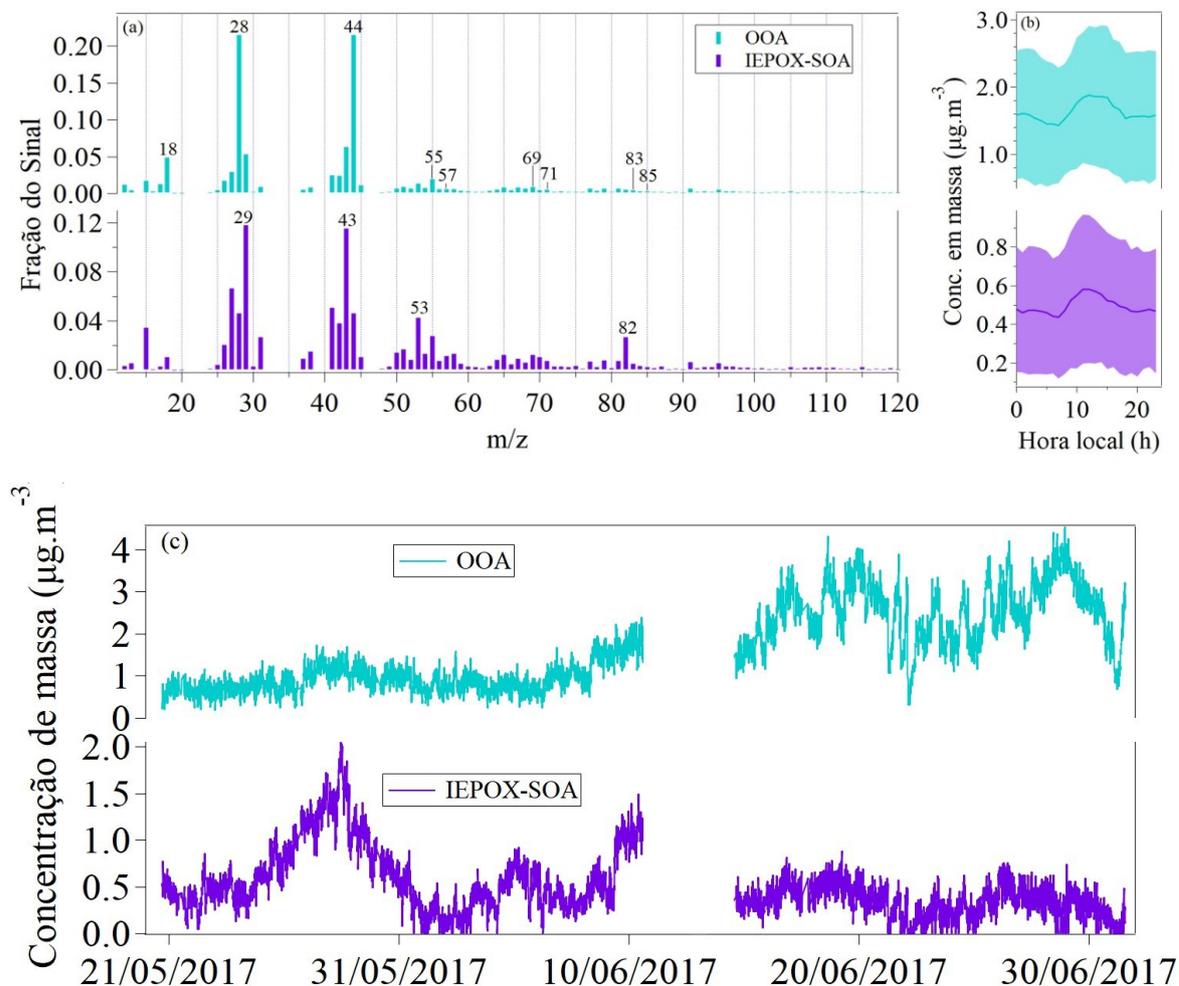
Por fim, o perfil diurno (Figura 35b) não apresentou um aumento significativo na concentração do OOA ao longo do dia, permanecendo a concentração bastante estável.

### 5.3.3 Período de Transição (PT)

Foi verificado, ao analisar o período de transição (PT) separadamente, que a solução de dois fatores do PMF foi a que melhor definiu as diferentes classes químicas presentes na fração orgânica do  $\text{MP}_1$ , sendo elas: OOA e o IEPOX-SOA.

O OOA foi o que apresentou a maior contribuição na fração orgânica 76,5%, em seguida IEPOX-SOA com 23,5%. Bem como nas seções anteriores os painéis (a), (b) e (c) da Figura 36 mostram, respectivamente, o espectro de massa médio ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ), o perfil diurno e a série temporal ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) de cada fator.

FIGURA 36. Resultados da análise de PMF dos orgânicos durante o PT. (a) Espectro de massa em fração de sinal. (b) Perfis diurnos da concentração associada a cada fator, sendo a média representada pela linha sólida e os desvios padrões (+ DP e -DP) representados pela região semitransparente. (c) Série temporal dos fatores ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ).



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Assim como nos PMFs anteriores, o OOA é um fator constituído principalmente pelas  $m/z$ s 44, 28 e 18. Com o auxílio da Figura 36a, observa-se que há maior contribuição da  $m/z$  44 (21%) em relação à  $m/z$  43 (6%), indicando por meio da razão entre o  $f_{44}:f_{43}$  que esse OOA, assim como o OOA do PC+PT e do PC, apresenta características de um LV-OOA, com isso mais oxidado. Ao comparar as razões  $f_{44}:f_{43}$  de cada PMF, tem-se que o grau de oxidação da OOA durante o PC+PT e o PT foram praticamente os mesmos, isso pode ser um indicativo da influência do PT sobre o PC+PT.

Bem como nas OOA das seções anteriores, também foram observadas as assinaturas de hidrocarbonetos no espectro de massa do OOA do PC, podendo destacar as  $m/z$  55, 57, 69, 71, 83 e 85. Assim, essas  $m/z$ s também podem estar relacionadas aos VOC emitidos pela floresta que sofreram um processo de conversão de gás para partícula, mas por se tratar de um período que apresenta características da fonte de emissão semelhantes à do PS não se pode descartar a possibilidade de ocorrer a contribuição de queimas de biomassa regionais, além do LRT.

A Figura 36c mostra que a série temporal do OOA variou de 0 a  $4,5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  e apresentou uma concentração média de  $1,63 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (76,5%). O fato de o OOA apresentar aproximadamente 32% a mais em relação ao PMF do PC provavelmente está relacionado aos diferentes tipos de fontes que contribuem na composição química dos aerossóis durante esses períodos e à menor precipitação acumulada durante o PT (Figura 24). Além disso, o fato do OOA durante o PT apresentar uma elevada contribuição no aerossol orgânico pode ser um dos motivos desse fator ter contribuído com 63% durante o PMF do PC+PT.

Além disso, assim como no PMF do PC+PT, ao relacionar a série temporal do OOA com a série temporal do sulfato e nitrato, foi observado valores de correlação forte apenas para o nitrato ( $R = 0,71$ ), o que deve estar relacionado às demissões regionais e fora da Bacia Amazônica (CHEN *et al.*, 2009). De acordo com a Figura 33, é provável a contribuição de queimas de biomassa de caráter regional.

Então, com o intuito de verificar se há a contribuição de fontes fora da bacia central amazônica, a série temporal do OOA com a do eBC, ao contrário do PMF do PC+PT e PC, houve uma forte correlação entre o OOA e o eBC durante o PT ( $R = 0,70$ ). Com isso há indícios que durante o PT haja maior contribuição, em massa, de fontes fora da bacia como, por exemplo, queima de biomassa do Continente Africano, poeira do deserto do Saara, poluição antropogênica, etc.

Em relação ao perfil diurno (Figura 36b) foi observado que a concentração máxima ocorreu às 12h00, o que deve estar relacionado com o desenvolvimento vertical da PBL e atividade fotoquímica.

O IEPOX-SOA foi identificado a partir dos picos proeminentes nas  $m/z$  53 e  $m/z$  82, os quais apresentaram, respectivamente, uma contribuição de 4,3% e 2,6%. Essas  $m/z$ s apresentaram uma contribuição semelhante ao IEPOX-SOA do PC, mas inferiores em comparação ao PC+PT. Pressupõe-se que a diferença nas contribuições dessas  $m/z$ s durante esses períodos esteja relacionada com as concentrações químicas de certas moléculas que

influenciam na formação do IEPOX-SOA, tais como, NO, HO<sub>2</sub><sup>\*</sup>, OH<sup>\*</sup>, sulfato, etc. Por exemplo, de acordo com De Sá *et al.* (2017), sabe-se que a presença de sulfato pode favorecer a formação do IEPOX-SOA, e como os dados da seção 5.2, tem-se que a concentração de sulfato no PT foi 52% maior do que no PC.

Observa-se, por meio da Figura 36a, que nesse fator há uma contribuição da m/z 44 em 6% e da m/z 43 em 11%, isso nos indica que esse fator está com um grau de oxidação inferior ao IEPOX-SOA do PC+PT e PC, já que apresentou uma razão f<sub>44</sub>:f<sub>43</sub> menor que nesses períodos. Esperava-se que o IEPOX-SOA durante o PC apresentasse um grau de oxidação como o do PT, já que o PC é influenciado pelas emissões biogênicas e durante esse período a queima de biomassa é suprimida pela chuva (MARTIN, S. T. *et al.*, 2010), e os aerossóis biogênicos, por serem formados pela emissão de VOCs da floresta, estiveram na atmosfera por um período de tempo mais curto, sendo assim, menos processados e oxigenados.

Além disso, o IEPOX-SOA apresentou uma variação em sua concentração de 0 a 2,05 µg.m<sup>-3</sup> e, também, apresentou uma concentração média de 0,50 µg.m<sup>-3</sup> (23,5%) durante o PT, Tabela 5. Foi verificada a correlação entre o IEPOX-SOA com o sulfato e com o nitrato, Tabela 5. Como pode-se observar por meio dessa tabela, o IEPOX-SOA apresentou uma moderada correlação com o sulfato (R = 0,58) e uma fraca com o nitrato (R = 0,29). Essa correlação do IEPOX-SOA com o sulfato e com o nitrato foram parecidas com a de De Sá *et al.* (2019).

Por fim, a Figura 36b mostra que o perfil diurno apresentou uma concentração máxima às 11h00, uma hora a menos em relação à concentração máxima do perfil diurno do OOA durante o PT. Há assim um indício de que movimento vertical da PBL e a atividade fotoquímica esteja influenciando de forma semelhante os dois fatores.

#### **5.3.4 Avaliação final a respeito da execução do PMF com o PC+PT juntos ou PC e PT separados**

Como os aerossóis primários e secundários podem ter uma composição dependente do tempo como, por exemplo, as fontes de SOA podem ser afetadas por mudanças sazonais (CANONACO *et al.*, 2021). Além disso, como o PMF é um modelo embasado na conservação da massa, optou-se por testar a análise de PMF com o PC+PT juntos e o PC e o PT

separadamente, já que a concentração dos orgânicos é, aproximadamente, três vezes maior do que no PC, o que poderia influenciar na determinação dos fatores.

Contudo, foi verificado que tanto para o PC+PT quanto para o PC e PT, os fatores que melhor explicaram as classes químicas presentes na fração orgânica do MP<sub>1</sub> foram o OOA e o IEPOX-SOA. Como os fatores obtidos nessas duas configurações foram os mesmos há indícios de que a sazonalidade não esteja influenciando de forma determinante no período analisado.

Uma forma de verificar a influência dos episódios separadamente em relação ao período como um todo foi correlacionar os espectros de massa dos fatores, as suas respectivas séries temporais durante os períodos analisados e verificar as contribuições em massa de cada fator.

Sendo assim, observa-se por meio da Tabela 6, que ao correlacionar os espectros de massa dos fatores do PC+PT com os espectros de massa dos fatores do PC e do PT, têm-se correlações de Pearson (R) fortes. Isso mostra que não há uma diferença significativa entre as OOAs e os IEPOX-SOAs encontrados. Vale salientar que a principal diferença entre os fatores se encontra nas m/z 43 e 44.

TABELA 6. Correlações de Pearson (R) dos espectros de massa entre os fatores do PC+PT com PC e PT.

		PC		PT	
		OOA	IEPOX-SOA	OOA	IEPOX-SOA
PC+PT	OOA	0,98	-	1,00	-
	IEPOX-SOA	-	0,89	-	0,94

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Outro fato que mostra que há poucas diferenças ao executar o PMF nas duas configurações testadas é as correlações entre as séries temporais dos fatores durante o PC e PT separados, com as séries temporais do OOA e do IEPOX-SOA durante o PC+PT selecionando apenas o PC e PT, Quadro 2. Nota-se, a partir do Quadro 2, que as séries temporais também apresentam uma correlação forte, isso significa que as séries temporais dos fatores apresentam poucas diferenças ao analisar os períodos de forma juntas ou separadas.

QUADRO 2. Correlações de Pearson (R) entre as séries temporais dos fatores do PC e PT, separados, com as respectivas séries temporais no PC e PT do PMF PC+PT.

			PC		PT	
			OOA	IEPOX-SOA	OOA	IEPOX-SOA
PC+PT	PC	OOA	0.72	-	-	-
		IEPOX-SOA	-	0.91	-	-
	PT	OOA	-	-	1.00	-
		IEPOX-SOA	-	-	-	0.88

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Por fim, a Tabela 7 mostra a contribuição dos fatores, em concentração de massa, durante o PC+PT, selecionando apenas o PC e PT e o PC e o PT, separados. Observa-se que o OOA durante o PC apresentou uma contribuição de massa 31% menor em relação ao OOA do PT. Enquanto que, no caso do IEPOX-SOA, há uma inversão ao observado anteriormente, nesse caso o IEPOX-SOA durante o PC contribuiu com 31% a mais em relação ao PT. Essa diferença pode estar relacionada com as diferenças entre um período e o outro.

Enquanto que, ao selecionar os OOAs durante o PC e PT do PC+PT, eles não apresentaram uma diferença significativa na contribuição de massa (2%), isso também foi observado para o IEPOX-SOA durante o mesmo período (2%). Contudo, há uma diferença de 18% entre o OOA do PC do PC+PT e o OOA do PC, e uma diferença de 15% do OOA do PT do PC+PT e OOA do PT. As mesmas diferenças na contribuição podem ser verificadas em relação ao IEPOX-SOA.

TABELA 7. Contribuição de massa (%) entre os fatores do PC e PT, separados, com as respectivas séries temporais no PC e PT do PMF PC+PT.

	PC+PT		PC (%)	PT (%)
	PC (%)	PT (%)		
OOA	63	61	45	76
IEPOX-SOA	37	39	55	24

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Assim, pode-se concluir, a partir da análise de PMF da fração orgânica do MP<sub>1</sub> para este estudo, que há diferenças pequenas ao rodar o PMF nas configurações: PC+PT juntos e PC e

PT separados. Já que não foi observado diferenças significativas nos espectros de massa e na série temporal dos fatores. No caso dos espectros de massa obtidos, foi verificado uma diferença apenas com relação às  $m/z$ s 43 e 44, isto é, diferenças no padrão de oxigenação dos aerossóis, no entanto, essas diferenças não são suficientes para evidenciar um espectro diferente. Ou seja, as principais características de cada fator foram preservadas em todas as soluções. Além disso, mesmo o PT apresentando uma concentração de massa de OA média três vezes maior do que no PC, não foi observado uma diferença significativa em termos de perfis dos espectros de massa, no entanto, uma diferença de contribuição em massa está presente. Com isso, a análise de PMF com os períodos juntos será menos onerosa em termos de processamento, demandando assim menos tempo de máquina e de análise, facilitando assim para o usuário. No entanto, é importante lembrar que este estudo foi realizado para um período de medidas relativamente curto e com menor representatividade do PT (5418 pontos) em relação ao PC (12.302 pontos).

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho buscou caracterizar quimicamente os aerossóis submicrométrico ( $MP_1$ ) durante a estação chuvosa de 2017, na bacia central amazônica, no sítio de observação ATTO. As classes químicas presentes na fração orgânica do  $MP_1$  foi identificada por meio da fatoração de matriz positiva (em inglês, *Positive Matrix Factorization*, PMF) e o período chuvoso, seco e de transição de 2017 foram determinados por meio do método de Satyamurty *et al.* (2010). De acordo com esse critério, o PC foi composto pelos meses de janeiro a abril, o PT pelos meses de maio a julho e o PS pelos meses de agosto a novembro. A composição química dos aerossóis submicrométricos foram majoritariamente compostos por orgânicos (74%, 67% e 81%), sulfato (9%, 9% e 8%) e eBC (9%, 14% e 4%) nos períodos PC+PT, PC e PT, respectivamente. As diferenças nas concentrações de massa do PC para o PT podem estar relacionadas à deposição úmida e estão relacionadas com a posição da ITCZ.

A concentração média de sulfato neste estudo ( $0,15 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) foi inferior aos valores da concentração de fundo (em inglês, *background*) determinados pela literatura. Além disso, foi observado que apesar do cloreto, em média, não apresentar uma contribuição significativa, foram observados episódios onde sua concentração representou até 3% do  $MP_1$ .

Em relação aos perfis diurnos dos orgânico, eBC, sulfato, amônio, nitrato e cloreto, em  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , foi observado uma boa correlação nas tendências temporais de todas as espécies químicas, sendo que há uma menor concentração de massa próximo ao amanhecer e maior concentração entre 12h00 e 15h00 (hora local), o que deve estar relacionado à produção fotoquímica de aerossóis secundários.

Foi verificado que, em 52% do tempo, o amônio predito foi maior que o amônio medido, isso sugere um provável caráter ácido dos aerossóis. E comparando a relação entre o  $f_{44}$  e o  $f_{43}$ , há o indicativo de que esse aerossol apresenta baixo grau de oxigenação na maior parte do tempo, quando comparado aos aerossóis medidos em outro sítio sob influência antropogênica, T3.

Por meio da análise de PMFs durante o PC+PT juntos e PC e PT separadamente, foi verificado que uma há diferença pouco significativa em rodar o PMF nessas configurações. Já que mesmo havendo uma diferença de contribuição em massa dos fatores, não foi observado diferenças significativas nos perfis dos espectros de massa e na série temporal dos fatores.

Outra contribuição deste estudo consta nos Apêndices A – B, onde procurou-se descrever com detalhes as etapas de processamento dos dados nos softwares *Tofware* e *SoFi*. Embora, esse não fosse um dos objetivos específicos deste estudo, o registro deverá auxiliar demais interessados no processamento dos mesmos.

Como perspectivas futuras de estudos, salientamos a importância de realizar a análise de *a-value* e *f-peaks* para tentar reduzir a variabilidade de algumas *m/zs* chaves como, por exemplo, as *m/zs* 43 e 44. Além disso, acentuamos a importância no método que será utilizado para definir os PC, PT e PS, já que o conjunto de dados de cada período pode influenciar de forma significativa na análise de PMF. Sendo assim, uma forma de evitar esse tipo de variação temporal dos perfis dos fatores seria aplicar o *Rolling PMF*, o qual é uma abordagem sugerida por Canonaco *et al.* (2021) e Parworth *et al.* (2015) para dados ambientais utilizando o AMS, ToF-ACSM e Q-ACSM. A estratégia envolve abranger uma janela PMF e movê-la/rolá-la sobre todo o conjunto de dados, a janela do PMF deve ser menor em comparação com todo o conjunto de dados, por exemplo, vários dias, se a entrada total do PMF compreende 1 a 2 anos. Mais importante, é o comprimento da janela deve ser escolhido como tal, para que a suposição de perfis de fatores estáticos seja legítima.

Por fim, uma análise a ser realizada futuramente seria introduzir os fragmentos de sulfato dentro da matriz de entrada de dados juntamente com os fragmentos orgânicos. Essa análise objetiva identificar as possíveis diferentes origens do sulfato por meio de diferentes padrões de fragmentação.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGENCY, International Atomic Energy. **Radiotracer technology as Applied to Industry**. Viena: [s. n.], 2001. Disponível em: <https://www.iaea.org/publications/6369/radiotracer-technology-as-applied-to-industry>. Acesso em: 26 maio 2019.

ALFARRA, M. Rami *et al.* Identification of the Mass Spectral Signature of Organic Aerosols from Wood Burning Emissions. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 41, n. 16, p. 5770–5777, 2007. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es062289b>. Acesso em: 18 jun. 2019.

ALLAN, James D. *et al.* A generalised method for the extraction of chemically resolved mass spectra from Aerodyne aerosol mass spectrometer data. **Journal of Aerosol Science**, Oxford, v. 35, n. 7, p. 909–922, 2004. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021850204000229>. Acesso em: 29 jun. 2020.

ALLAN, J. D. *et al.* Airborne observations of IEPOX-derived isoprene SOA in the Amazon during SAMBBA. **Atmospheric Chemistry and Physics**, Katlenburg-Lindau, v. 14, n. 20, p. 11393–11407, 2014. Disponível em: <https://acp.copernicus.org/articles/14/11393/2014/>. Acesso em: 30 jul. 2019.

ALLEN, Andrew G.; MIGUEL, Antonio H. Biomass Burning in the Amazon: Characterization of the Ionic Component of Aerosols Generated from Flaming and Smoldering Rainforest and Savannah. **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 29, n. 2, p. 486–493, 1995. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es00002a026>. Acesso em: 16 abr. 2019.

ALVES, Célia. Aerossóis atmosféricos: perspectiva histórica, fontes, processos químicos de formação e composição orgânica. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 5, p. 859–870, 2005. Disponível em: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422005000500025&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422005000500025&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt). Acesso em: 16 maio 2019.

ANDREAE, Meinrat O. *et al.* Aerosol characteristics and particle production in the upper troposphere over the Amazon Basin. **Atmospheric Chemistry and Physics**, Katlenburg-Lindau, v. 18, n. 2, p. 921–961, 2018. Disponível em: <https://acp.copernicus.org/articles/18/921/2018/>. Acesso em: 26 mar. 2019.

ANDREAE, Meinrat O. Aerosols Before Pollution. **Science**, New York, v. 315, n. 5808, p. 50–51, 2007. Disponível em: <https://www.science.org/doi/10.1126/science.1136529>. Acesso em: 12 maio 2019.

ANDREAE, M O *et al.* Airbone Studies Africa: 2. Aerosol Chemical Composition. **Journal of Geophysical Research**, Washington, v. 103, n. D24, p. 119–128, 1998. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1029/JD093iD02p01487>. Acesso em: 10 mar. 2019.

ANDREAE, M. O. *et al.* Carbon monoxide and related trace gases and aerosols over the Amazon Basin during the wet and dry seasons. **Atmospheric Chemistry and Physics**, Katlenburg-Lindau, v. 12, n. 13, p. 6041–6065, 2012. Disponível em:

<https://acp.copernicus.org/articles/12/6041/2012/>. Acesso em: 25 mar. 2019.

ANDREAE, Meinrat O. Soot Carbon and Excess Fine Potassium: Long-Range Transport of Combustion-Derived Aerosols. **Science**, New York, v. 220, n. 4602, p. 1148–1151, 1983. Disponível em: <https://www.science.org/doi/10.1126/science.220.4602.1148>. Acesso em: 20 jun. 2019.

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**, Katlenburg-Lindau, v. 15, n. 18, p. 10723–10776, 2015. Disponível em: <https://acp.copernicus.org/articles/15/10723/2015/>. Acesso em: 4 jan. 2019.

ANDREAE, M. O. *et al.* The atmospheric sulfur cycle over the Amazon Basin: 2. Wet season. **Journal of Geophysical Research**, Richmond, v. 95, n. D10, p. 16813, 1990. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1029/JD095iD10p16813>. Acesso em: 22 jul. 2019.

ANDREAE, M. O.; ANDREAE, T W. The cycle of biogenic sulfur compounds over the Amazon Basin: 1. Dry season. **Journal of Geophysical Research**, Washington, v. 93, n. D2, p. 1487, 1988. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1029/JD093iD02p01487>. Acesso em: 16 maio 2019.

ANDREAE, Meinrat O.; CRUTZEN, Paul J. Atmospheric Aerosols: Biogeochemical Sources and Role in Atmospheric Chemistry. **Science**, New York, v. 276, n. 5315, p. 1052–1058, 1997. Disponível em: <https://www.science.org/doi/10.1126/science.276.5315.1052>. Acesso em: 3 abr. 2019.

ANDREAE, M. O.; GELENCSEÉR, A. Black carbon or brown carbon? The nature of light-absorbing carbonaceous aerosols. **Atmospheric Chemistry and Physics**, Katlenburg-Lindau, v. 6, n. 10, p. 3131–3148, 2006. Disponível em: <https://acp.copernicus.org/articles/6/3131/2006/>. Acesso em: 30 abr. 2019.

ANDREAE, M O; MERLET, P. Emission of trace gases and aerosols from biomass burning. **Global Biogeochemical Cycles**, Washington, v. 15, n. 4, p. 955–966, 2001. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/2000GB001382>. Acesso em: 20 jul. 2021.

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. **Atmospheric Measurement Techniques**, Katlenburg-Lindau, v. 7, n. 2, p. 647–687, 2014. Disponível em: <https://amt.copernicus.org/articles/7/647/2014/>. Acesso em: 27 jun. 2019.

ANTTILA, P *et al.* Source identification of bulk wet deposition in Finland by positive matrix factorization. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 29, n. 14, p. 1705–1718, 1995. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/135223109400367T>. Acesso em: 30 jun. 2019.

ARANA, Andréa Araújo. **Aerossóis Atmosféricos na Amazônia : Composição orgânica e inorgânica em regiões com diferentes usos do solo**. 2014. 153 f. - Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, São Paulo, 2014. Disponível em:

<http://bdtd.inpa.gov.br/handle/tede/2258>. Acesso em: 10 maio 2019.

ARTAXO, Paulo *et al.* Aerosol characteristics and sources for the Amazon Basin during the wet season. **Journal of Geophysical Research**, Richmond, v. 95, n. D10, p. 16971, 1990. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1029/JD095iD10p16971>. Acesso em: 26 abr. 2019.

ARTAXO, Paulo *et al.* Atmospheric aerosols in Amazonia and land use change: from natural biogenic to biomass burning conditions. **Faraday Discussions**, Londres, v. 165, p. 203, 2013. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3fd00052d>. Acesso em: 17 jan. 2019.

ARTAXO, Paulo *et al.* Large-scale aerosol source apportionment in Amazonia. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, Washington, v. 103, n. D24, p. 31837–31847, 1998. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1029/98JD02346>. Acesso em: 22 mar. 2019.

ARTAXO, Paulo *et al.* Large scale mercury and trace element measurements in the Amazon basin. **Atmospheric Environment**, Londres, v. 34, n. 24, p. 4085–4096, 2000. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1352231000001060>. Acesso em: 19 abr. 2019.

ARTAXO, Paulo *et al.* Perspectivas de pesquisas na relação entre clima e o funcionamento da floresta Amazônica. **Ciência e Cultura**, São Paulo, v. 66, n. 3, p. 41–46, 2014. Disponível em: [http://cienciaecultura.bvs.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0009-67252014000300014&lng=pt&tlng=pt](http://cienciaecultura.bvs.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0009-67252014000300014&lng=pt&tlng=pt). Acesso em: 26 mar. 2019.

ARTAXO, Paulo *et al.* Physical and chemical properties of aerosols in the wet and dry seasons in Rondônia, Amazonia. **Journal of Geophysical Research**, Richmond, v. 107, n. D20, p. 8081, 2002. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1029/2001JD000666>. Acesso em: 20 mar. 2019.

ARTAXO, Paulo; HANSSON, Hans-Christen. Size distribution of biogenic aerosol particles from the amazon basin. **Atmospheric Environment**, Londres, v. 29, n. 3, p. 393–402, 1995. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/135223109400178N#aep-keywords-id7>. Acesso em: 6 abr. 2019.

ARTAXO, P.; SILVA DIAS, M. A. F.; ANDREAE, Meinrat O. O mecanismo da floresta para fazer chover. **Scientific American Brasil**, [s. l.], v. 1, n. January, p. 38–45, 2003. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/257875022\\_O\\_mecanismo\\_da\\_floresta\\_para\\_fazer\\_chover](https://www.researchgate.net/publication/257875022_O_mecanismo_da_floresta_para_fazer_chover). Acesso em: 18 mar. 2019.

BAARS, H. *et al.* Further evidence for significant smoke transport from Africa to Amazonia. **Geophysical Research Letters**, Washington, v. 38, n. 20, p. 6, 2011. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1029/2011GL049200>. Acesso em: 20 jul. 2021.

BAENA, J.R.; GALLEGO, M.; VALCÁRCEL, M. Fullerenes in the analytical sciences. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 21, n. 3, p. 187–198, 2002. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165993602003060>. Acesso em: 28 maio 2019.

BAKWIN, PETER S. *et al.* Measurements of carbon dioxide on a very tall tower. **Tellus B**, [s.

l.], v. 47, n. 5, p. 535–549, 1995. Disponível em: <http://www.tellusb.net/index.php/tellusb/article/view/16070>. Acesso em: 2 jun. 2019.

BECKER, Bertha K. **Amazônia, Geopolítica na Virada do III Milênio**. 1. ed. Manaus: [s. n.], 2006. *E-book*. Disponível em: <https://www.amazon.com.br/Amazônia-Geopolítica-Virada-III-Milênio/dp/8576170426>. Acesso em: 6 ago. 2019.

BECKER, Bertha K. Geopolítica da Amazônia. **Estudos Avançados**, [s. l.], v. 19, n. 53, p. 71–86, 2005. Disponível em: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0103-40142005000100005&lng=pt&tlng=pt](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-40142005000100005&lng=pt&tlng=pt). Acesso em: 4 mar. 2019.

BELIS, C.A. *et al.* A new methodology to assess the performance and uncertainty of source apportionment models II: The results of two European intercomparison exercises. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 123, p. 240–250, 2015. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231015304854>. Acesso em: 21 jun. 2019.

BEN-AMI, Y. *et al.* Transport of North African dust from the Bodélé depression to the Amazon Basin: a case study. **Atmospheric Chemistry and Physics**, Katlenburg-Lindau, v. 10, n. 16, p. 7533–7544, 2010. Disponível em: <https://acp.copernicus.org/articles/10/7533/2010/>. Acesso em: 7 jul. 2021.

CAI, Wenju *et al.* Climate impacts of the El Niño–Southern Oscillation on South America. **Nature Reviews Earth & Environment**, Londres, v. 1, n. 4, p. 215–231, 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/s43017-020-0040-3>. Acesso em: 3 maio 2021.

CANONACO, Francesco *et al.* A new method for long-term source apportionment with time-dependent factor profiles and uncertainty assessment using SoFi Pro: application to 1 year of organic aerosol data. **Atmospheric Measurement Techniques**, Katlenburg-Lindau, v. 14, n. 2, p. 923–943, 2021. Disponível em: <https://amt.copernicus.org/articles/14/923/2021/>. Acesso em: 1 dez. 2021.

CANONACO, F. *et al.* SoFi, an IGOR-based interface for the efficient use of the generalized multilinear engine (ME-2) for the source apportionment: ME-2 application to aerosol mass spectrometer data. **Atmospheric Measurement Techniques**, Katlenburg-Lindau, v. 6, n. 12, p. 3649–3661, 2013. Disponível em: <https://amt.copernicus.org/articles/6/3649/2013/>. Acesso em: 30 jul. 2019.

CARBONE, Samara. **Chemical characterization and source apportionment of submicron aerosol particles with aerosol mass spectrometers**. 2014. 60 f. - University of Helsinki, Helsinki, 2014. Disponível em: <https://helda.helsinki.fi/handle/10138/43109>. Acesso em: 1 jan. 2019.

CARLTON, A. G.; WIEDINMYER, C.; KROLL, J. H. A review of Secondary Organic Aerosol (SOA) formation from isoprene. **Atmospheric Chemistry and Physics**, Katlenburg-Lindau, v. 9, n. 14, p. 4987–5005, 2009. Disponível em: <https://acp.copernicus.org/articles/9/4987/2009/>. Acesso em: 14 jun. 2019.

CARVALHO, Leila M. V.; JONES, Charles. A Satellite Method to Identify Structural Properties of Mesoscale Convective Systems Based on the Maximum Spatial Correlation Tracking Technique (MASCOTTE). **Journal of Applied Meteorology**, [s. l.], v. 40, n. 10, p.

1683–1701, 2001. Disponível em: [http://journals.ametsoc.org/doi/10.1175/1520-0450\(2001\)040%3C1683:ASMTIS%3E2.0.CO;2](http://journals.ametsoc.org/doi/10.1175/1520-0450(2001)040%3C1683:ASMTIS%3E2.0.CO;2).

CAUTREELS, W.; VAN CAUWENBERGHE, K. Determination of organic compounds in airborne particulate matter by gas chromatography-mass spectrometry. **Atmospheric Environment** (1967), [s. l.], v. 10, n. 6, p. 447–457, 1976. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0004698176900251>. Acesso em: 23 jun. 2019.

CHEN, Q. *et al.* Mass spectral characterization of submicron biogenic organic particles in the Amazon Basin. **Geophysical Research Letters**, Hoboken, v. 36, n. 20, p. L20806, 2009. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1029/2009GL039880>. Acesso em: 2 abr. 2019.

CHEN, Q. *et al.* Submicron particle mass concentrations and sources in the Amazonian wet season (AMAZE-08). **Atmospheric Chemistry and Physics**, Katlenburg-Lindau, v. 15, n. 7, p. 3687–3701, 2015. Disponível em: <https://acp.copernicus.org/articles/15/3687/2015/>. Acesso em: 26 out. 2019.

CHENG, Y. *et al.* Improved measurement of carbonaceous aerosol: evaluation of the sampling artifacts and inter-comparison of the thermal-optical analysis methods. **Atmospheric Chemistry and Physics**, Katlenburg-Lindau, v. 10, n. 17, p. 8533–8548, 2010. Disponível em: <https://acp.copernicus.org/articles/10/8533/2010/>. Acesso em: 2 dez. 2019.

CHOW, Judith C. Measurement Methods to Determine Compliance with Ambient Air Quality Standards for Suspended Particles. **Journal of the Air & Waste Management Association**, Londres, v. 45, n. 5, p. 320–382, 1995. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/10473289.1995.10467369>. Acesso em: 20 maio 2019.

CHRYSIKOPOULOS, Constantinos V; KRUGER, Paul. **Chelated Indium Activable Tracers for Geothermal Reservoirs**. Stanford, 1986. Disponível em: <https://pangea.stanford.edu/ERE/pdf/SGPreports/SGP-TR-099.pdf>. Acesso em: 10 jun. 2019.

CIRINO, Glauber Guimarães. **Caracterização físico-química de aerossóis no experimento GOAMAZON2014/15: A interação entre emissões urbanas de Manaus com emissões naturais da floresta**. 2015. 158 f. - Universidade do Estado do Amazonas, [s. l.], 2015. Disponível em: <https://repositorio.inpa.gov.br/handle/1/12681>.

CLAEYS, Magda *et al.* Formation of Secondary Organic Aerosols Through Photooxidation of Isoprene. **Science**, New York, v. 303, n. 5661, p. 1173–1176, 2004. Disponível em: <https://www.science.org/doi/10.1126/science.1092805>. Acesso em: 19 jul. 2019.

COHEN, David D. *et al.* Fine particle characterisation, source apportionment and long-range dust transport into the Sydney Basin: a long term study between 1998 and 2009. **Atmospheric Pollution Research**, Izmir, v. 2, n. 2, p. 182–189, 2011. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S130910421530502X>. Acesso em: 17 fev. 2020.

COOKE, W F *et al.* Construction of a 1° × 1° fossil fuel emission data set for carbonaceous aerosol and implementation and radiative impact in the ECHAM4 model. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, Washington, v. 104, n. D18, p. 22137–22162, 1999. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1029/1999JD900187>. Acesso em: 16 jul. 2020.

COX, Peter M. *et al.* Amazonian forest dieback under climate-carbon cycle projections for the 21st century. **Theoretical and Applied Climatology**, Viena, v. 78, n. 1–3, p. 137–156, 2004. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s00704-004-0049-4>. Acesso em: 15 fev. 2019.

CROUNSE, John D. *et al.* Peroxy radical isomerization in the oxidation of isoprene. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Easton, v. 13, n. 30, p. 13607, 2011. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c1cp21330j>. Acesso em: 6 jul. 2019.

DAVIDSON, Eric A. *et al.* The Amazon basin in transition. **Nature**, Londres, v. 481, n. 7381, p. 321–328, 2012. Disponível em: <http://www.nature.com/articles/nature10717>. Acesso em: 15 jun. 2018.

DAVIDSON, Eric A.; ARTAXO, Paulo. Globally significant changes in biological processes of the Amazon Basin: results of the Large-scale Biosphere-Atmosphere Experiment. **Global Change Biology**, [s. l.], v. 10, n. 5, p. 519–529, 2004. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1529-8817.2003.00779.x>. Acesso em: 26 mar. 2019.

DE SÁ, Suzane S. *et al.* Contributions of biomass-burning, urban, and biogenic emissions to the concentrations and light-absorbing properties of particulate matter in central Amazonia during the dry season. **Atmospheric Chemistry and Physics**, Katlenburg-Lindau, v. 19, n. 12, p. 7973–8001, 2019. Disponível em: <https://acp.copernicus.org/articles/19/7973/2019/>. Acesso em: 17 mar. 2020.

DE SÁ, Suzane S. *et al.* Influence of urban pollution on the production of organic particulate matter from isoprene epoxydiols in central Amazonia. **Atmospheric Chemistry and Physics**, Katlenburg-Lindau, v. 17, n. 11, p. 6611–6629, 2017. Disponível em: <https://acp.copernicus.org/articles/17/6611/2017/>. Acesso em: 29 out. 2019.

DE SÁ, Suzane S. *et al.* Urban influence on the concentration and composition of submicron particulate matter in central Amazonia. **Atmospheric Chemistry and Physics**, Katlenburg-Lindau, v. 18, n. 16, p. 12185–12206, 2018. Disponível em: <https://acp.copernicus.org/articles/18/12185/2018/>. Acesso em: 24 jul. 2020.

DECARLO, Peter F. *et al.* Field-Deployable, High-Resolution, Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 78, n. 24, p. 8281–8289, 2006. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ac061249n>. Acesso em: 22 set. 2020.

DECESARI, S. *et al.* Characterization of the organic composition of aerosols from Rondônia, Brazil, during the LBA-SMOCC 2002 experiment and its representation through model compounds. **Atmospheric Chemistry and Physics**, Katlenburg-Lindau, v. 6, n. 2, p. 375–402, 2006. Disponível em: <https://acp.copernicus.org/articles/6/375/2006/>. Acesso em: 16 maio 2019.

DILLNER, Ann M.; PHUAH, Chin H.; TURNER, Jay R. Effects of post-sampling conditions on ambient carbon aerosol filter measurements. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 43, n. 37, p. 5937–5943, 2009. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231009007158>. Acesso em: 3 jul. 2019.

DIRZO, Rodolfo; RAVEN, Peter H. Global State of Biodiversity and Loss. **Annual Review of**

**Environment and Resources**, [s. l.], v. 28, n. 1, p. 137–167, 2003. Disponível em: <https://www.annualreviews.org/doi/10.1146/annurev.energy.28.050302.105532>. Acesso em: 6 fev. 2019.

DREWNICK, Frank *et al.* A New Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer (TOF-AMS)—Instrument Description and First Field Deployment. **Aerosol Science and Technology**, New York, v. 39, n. 7, p. 637–658, 2005. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/02786820500182040>. Acesso em: 19 maio 2019.

ELBERT, W. *et al.* Contribution of fungi to primary biogenic aerosols in the atmosphere: wet and dry discharged spores, carbohydrates, and inorganic ions. **Atmospheric Chemistry and Physics**, Katlenburg-Lindau, v. 7, n. 17, p. 4569–4588, 2007. Disponível em: <https://acp.copernicus.org/articles/7/4569/2007/>. Acesso em: 1 abr. 2019.

EMBRAPA. **Mapeamento de cobertura vegetal do Bioma Cerrado: estratégias e resultados**. Planaltina: Serviço Gráfico da Embrapa Cerrado, 2007. Disponível em: <https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/570887/1/doc190.pdf>.

ERVENS, B.; VOLKAMER, R. Glyoxal processing by aerosol multiphase chemistry: towards a kinetic modeling framework of secondary organic aerosol formation in aqueous particles. **Atmospheric Chemistry and Physics**, Katlenburg-Lindau, v. 10, n. 17, p. 8219–8244, 2010. Disponível em: <https://acp.copernicus.org/articles/10/8219/2010/>.

EVA, Hugh D. *et al.* A land cover map of South America. **Global Change Biology**, Illinois, v. 10, n. 5, p. 731–744, 2004. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1529-8817.2003.00774.x>. Acesso em: 20 mar. 2019.

FAN, Jiwen *et al.* Substantial convection and precipitation enhancements by ultrafineaerosol particles. **Science**, New York, v. 359, n. 6374, p. 411–418, 2018. Disponível em: <https://www.science.org/doi/10.1126/science.aan8461>. Acesso em: 21 jan. 2019.

FARMER, D. K. *et al.* Response of an aerosol mass spectrometer to organonitrates and organosulfates and implications for atmospheric chemistry. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, Washington, v. 107, n. 15, p. 6670–6675, 2010. Disponível em: <http://www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.0912340107>. Acesso em: 18 jan. 2022.

FEREK, Ronald J. *et al.* Emission factors of hydrocarbons, halocarbons, trace gases and particles from biomass burning in Brazil. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, Washington, v. 103, n. D24, p. 32107–32118, 1998. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1029/98JD00692>. Acesso em: 12 abr. 2019.

FORMENTI, P. *et al.* Inorganic and carbonaceous aerosols during the Southern African Regional Science Initiative (SAFARI 2000) experiment: Chemical characteristics, physical properties, and emission data for smoke from African biomass burning. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, Washington, v. 108, n. D13, p. 1–16, 2003. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1029/2002JD002408>. Acesso em: 29 abr. 2019.

FORMENTI, P. *et al.* Saharan dust in Brazil and Suriname during the Large-Scale Biosphere-Atmosphere Experiment in Amazonia (LBA) - Cooperative LBA Regional Experiment (CLAIRE) in March 1998. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, Washington, v.

106, n. D14, p. 14919–14934, 2001. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1029/2000JD900827>. Acesso em: 23 jun. 2019.

FREITAS, Arthur Dias. **IDENTIFICAÇÃO DE EPISÓDIOS DE PICOS DE CONCENTRAÇÃO DOS AEROSSOIS SUBMICROMÉTRICOS NA FLORESTA AMAZÔNICA NO ANO DE 2015**. 2019. 37 f. - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2019. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/32030>. Acesso em: 16 out. 2021.

FRÖHLICH, R. *et al.* Fourteen months of on-line measurements of the non-refractory submicron aerosol at the Jungfraujoch (3580 m a.s.l.) – chemical composition, origins and organic aerosol sources. **Atmospheric Chemistry and Physics**, Katlenburg-Lindau, v. 15, n. 19, p. 11373–11398, 2015. Disponível em: <https://acp.copernicus.org/articles/15/11373/2015/>. Acesso em: 15 abr. 2019.

FRÖHLICH, R. *et al.* The ToF-ACSM: a portable aerosol chemical speciation monitor with TOFMS detection. **Atmospheric Measurement Techniques**, Katlenburg-Lindau, v. 6, n. 11, p. 3225–3241, 2013. Disponível em: <https://amt.copernicus.org/articles/6/3225/2013/>. Acesso em: 4 fev. 2019.

FUZZI, Sandro *et al.* 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: Atmospheres**, Richmond, v. 112, n. D1, p. D01201, 2007. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1029/2005JD006741>. Acesso em: 30 abr. 2019.

GILARDONI, S. *et al.* Sources of carbonaceous aerosol in the Amazon basin. **Atmospheric Chemistry and Physics**, Katlenburg-Lindau, v. 11, n. 6, p. 2747–2764, 2011. Disponível em: <https://acp.copernicus.org/articles/11/2747/2011/>. Acesso em: 16 ago. 2019.

GRAHAM, Bim *et al.* Composition and diurnal variability of the natural Amazonian aerosol. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, Hoboken, v. 108, n. D24, p. 17, 2003. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1029/2003JD004049>. Acesso em: 15 abr. 2020.

GUENTHER, A. B. *et al.* The Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature version 2.1 (MEGAN2.1): an extended and updated framework for modeling biogenic emissions. **Geoscientific Model Development**, Katlenburg-Lindau, v. 5, n. 6, p. 1471–1492, 2012. Disponível em: <https://gmd.copernicus.org/articles/5/1471/2012/>. Acesso em: 5 jun. 2019.

HANNEMAN, Andrew J.; REINHOLD, Vernon N. Oligosaccharide Analysis by Mass Spectrometry. *In*: LENNARZ, William J.; LANE, M. Daniel (org.). **Encyclopedia of Biological Chemistry**. 1. ed. [S. l.]: Elsevier, 2004. v. 3, p. 155–160. *E-book*. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B012443710900452X>. Acesso em: 20 jun. 2019.

HENRY, R.C. Multivariate Receptor Models. *In*: HOPKE, P. K. (org.). **Receptor Modeling for Air Quality Management**. 1. ed. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1991. p. 117–147. *E-book*. Disponível em: [https://www.amazon.com.br/dp/B00E1FD9BC/ref=dp-kindle-redirect?\\_encoding=UTF8&btcr=1](https://www.amazon.com.br/dp/B00E1FD9BC/ref=dp-kindle-redirect?_encoding=UTF8&btcr=1). Acesso em: 29 jun. 2019.

HEWITT, C. N. *et al.* Overview: oxidant and particle photochemical processes above a south-east Asian tropical rainforest (the OP3 project): introduction, rationale, location characteristics

and tools. **Atmospheric Chemistry and Physics**, Katlenburg-Lindau, v. 10, n. 1, p. 169–199, 2010. Disponível em: <https://acp.copernicus.org/articles/10/169/2010/>. Acesso em: 22 jun. 2019.

HOFFMANN, Edmond de; STROOBANT, Vicent. **Mass Spectrometry: Principles and Applications**. 3. ed. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2007-. ISSN 10643745. Disponível em: <https://www.wiley.com/en-us/Mass+Spectrometry%3A+Principles+and+Applications%2C+3rd+Edition-p-9781118681947>. Acesso em: 30 jun. 2019.

HOPKE, Philip K. A guide to positive matrix factorization. Potsdam, v. 5, n. 5, p. 16, 1991. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/default/files/2021-01/documents/laymen.pdf>. Acesso em: 28 jun. 2019.

HOPKE, P.K. *et al.* Multiway analysis of airborne particle composition data. **Journal of Aerosol Science**, Oxford, v. 29, n. SUPPL 1, p. S515–S516, 1998. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021850298001827>. Acesso em: 2 jul. 2019.

HOPKE, Philip K. **Receptor modeling in environmental chemistry**. 1. ed. New York: John Wiley and Sons Ltd, 1985. *E-book*. Disponível em: <https://catalogue.nla.gov.au/Record/1429213>. Acesso em: 16 jun. 2019.

HU, W. W. *et al.* Characterization of a real-time tracer for isoprene epoxydiols-derived secondary organic aerosol (IEPOX-SOA) from aerosol mass spectrometer measurements. **Atmospheric Chemistry and Physics**, Katlenburg-Lindau, v. 15, n. 20, p. 11807–11833, 2015. Disponível em: <https://acp.copernicus.org/articles/15/11807/2015/>. Acesso em: 22 jul. 2019.

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**, Katlenburg-Lindau, v. 6, n. 1, p. 81–90, 2013. Disponível em: <https://amt.copernicus.org/articles/6/81/2013/>. Acesso em: 15 jul. 2019.

IBGE. Os indígenas no Censo Demográfico 2010: Primeiras considerações com base no quesito cor ou raça. Rio de Janeiro, p. 31, 2012. Disponível em: [https://ww2.ibge.gov.br/indigenas/indigena\\_censo2010.pdf%0Ahttp://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/livros/liv6687.pdf](https://ww2.ibge.gov.br/indigenas/indigena_censo2010.pdf%0Ahttp://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/livros/liv6687.pdf). Acesso em: 16 fev. 2019.

INMET, Instituto Nacional de Meteorologia. **Normais Climatológicas**. [S. l.], 2018. Disponível em: <http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=clima/normaisClimatologicas>. Acesso em: 11 out. 2019.

JACOBS, M. I.; BURKE, W. J.; ELROD, M. J. Kinetics of the reactions of isoprene-derived hydroxynitrates: gas phase epoxide formation and solution phase hydrolysis. **Atmospheric Chemistry and Physics**, Katlenburg-Lindau, v. 14, n. 17, p. 8933–8946, 2014. Disponível em: <https://acp.copernicus.org/articles/14/8933/2014/>. Acesso em: 10 jul. 2019.

JAYNE, John T. *et al.* Development of an Aerosol Mass Spectrometer for Size and Composition Analysis of Submicron Particles. **Aerosol Science and Technology**, Oxford, v. 33, n. 1–2, p. 49–70, 2000. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/027868200410840>. Acesso em: 10 fev. 2020.

JUNTTO, Sirkka; PAATERO, Pentti. Analysis of daily precipitation data by positive matrix factorization. **Environmetrics**, Londres, v. 5, n. 2, p. 127–144, 1994. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/env.3170050204>. Acesso em: 2 ago. 2019.

KANAKIDOU, M. *et al.* Organic aerosol and global climate modelling: a review. **Atmospheric Chemistry and Physics**, Katlenburg-Lindau, v. 5, n. 4, p. 1053–1123, 2005. Disponível em: <https://acp.copernicus.org/articles/5/1053/2005/>. Acesso em: 16 maio 2019.

KANTPATHAK, R; CHAN, C. Inter-particle and gas-particle interactions in sampling artifacts of PM in filter-based samplers. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 39, n. 9, p. 1597–1607, 2005. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231004010039>. Acesso em: 26 jun. 2019.

KIENDLER-SCHARR, A. *et al.* Ubiquity of organic nitrates from nighttime chemistry in the European submicron aerosol. **Geophysical Research Letters**, Washington, v. 43, n. 14, p. 7735–7744, 2016. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/2016GL069239>. Acesso em: 1 jan. 2022.

KJAERGAARD, Henrik G. *et al.* Atmospheric Fate of Methacrolein. 2. Formation of Lactone and Implications for Organic Aerosol Production. **The Journal of Physical Chemistry A**, Washington, v. 116, n. 24, p. 5763–5768, 2012. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp210853h>. Acesso em: 20 jul. 2019.

LAMBE, A. T. *et al.* Laboratory studies of the chemical composition and cloud condensation nuclei (CCN) activity of secondary organic aerosol (SOA) and oxidized primary organic aerosol (OPOA). **Atmospheric Chemistry and Physics**, Katlenburg-Lindau, v. 11, n. 17, p. 8913–8928, 2011. Disponível em: <https://acp.copernicus.org/articles/11/8913/2011/>. Acesso em: 19 jul. 2021.

LANÇAS, Fernando Mauro. A cromatografia líquida moderna e a espectrometria de massas: Finalmente “compatíveis”? II. A escolha do analisador de massas. **Scientia Chromatographica**, São Carlos, v. 5, n. 1, p. 27–46, 2013. Disponível em: <http://doi.editoracubo.com.br/10.4322/sc.2013.005>. Acesso em: 14 jun. 2019.

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**, Katlenburg-Lindau, v. 7, n. 6, p. 1503–1522, 2007. Disponível em: <https://acp.copernicus.org/articles/7/1503/2007/>. Acesso em: 1 jul. 2019.

LASKIN, Julia; LASKIN, Alexander; NIZKORODOV, Sergey A. Mass Spectrometry Analysis in Atmospheric Chemistry. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 90, n. 1, p. 166–189, 2018. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.analchem.7b04249>. Acesso em: 2 jul. 2019.

LAWRENCE, Deborah; VANDECAR, Karen. Effects of tropical deforestation on climate and agriculture. **Nature Climate Change**, Londres, v. 5, n. 1, p. 27–36, 2015. Disponível em: <http://www.nature.com/articles/nclimate2430>. Acesso em: 16 maio 2019.

LEE, Taehyoung *et al.* Chemical Smoke Marker Emissions During Flaming and Smoldering

Phases of Laboratory Open Burning of Wildland Fuels. **Aerosol Science and Technology**, Londres, v. 44, n. 9, p. i–v, 2010. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/02786826.2010.499884>. Acesso em: 30 jun. 2019.

LELIEVELD, J. *et al.* Atmospheric oxidation capacity sustained by a tropical forest. **Nature**, Londres, v. 452, n. 7188, p. 737–740, 2008. Disponível em: <http://www.nature.com/articles/nature06870>. Acesso em: 9 jul. 2019.

LIN, Ying-Hsuan *et al.* Epoxide as a precursor to secondary organic aerosol formation from isoprene photooxidation in the presence of nitrogen oxides. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, Washington, v. 110, n. 17, p. 6718–6723, 2013. Disponível em: <https://pnas.org/doi/full/10.1073/pnas.1221150110>. Acesso em: 18 jun. 2019.

LIN, Ying-Hsuan *et al.* Isoprene Epoxydiols as Precursors to Secondary Organic Aerosol Formation: Acid-Catalyzed Reactive Uptake Studies with Authentic Compounds. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 46, n. 1, p. 250–258, 2012. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es202554c>. Acesso em: 28 jun. 2019.

LIU, Peng *et al.* Generating Particle Beams of Controlled Dimensions and Divergence: II. Experimental Evaluation of Particle Motion in Aerodynamic Lenses and Nozzle Expansions. **Aerosol Science and Technology**, New York, v. 22, n. 3, p. 314–324, 1995. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/02786829408959749>. Acesso em: 16 jul. 2019.

LIU, Yingjun *et al.* Isoprene photochemistry over the Amazon rainforest. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, Washington, v. 113, n. 22, p. 6125–6130, 2016. Disponível em: <https://pnas.org/doi/full/10.1073/pnas.1524136113>. Acesso em: 25 maio 2019.

LIU, Y. J. *et al.* Production of methyl vinyl ketone and methacrolein via the hydroperoxyl pathway of isoprene oxidation. **Atmospheric Chemistry and Physics**, Katlenburg-Lindau, v. 13, n. 11, p. 5715–5730, 2013. Disponível em: <https://acp.copernicus.org/articles/13/5715/2013/>. Acesso em: 1 ago. 2019.

LIU, Peter S. K. *et al.* Transmission Efficiency of an Aerodynamic Focusing Lens System: Comparison of Model Calculations and Laboratory Measurements for the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer. **Aerosol Science and Technology**, Londres, v. 41, n. 8, p. 721–733, 2007. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/02786820701422278>. Acesso em: 9 jul. 2019.

MACE, Kimberly A. Water-soluble organic nitrogen in Amazon Basin aerosols during the dry (biomass burning) and wet seasons. **Journal of Geophysical Research**, Washington, v. 108, n. D16, p. 4512, 2003. Disponível em: <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1029/2003JD003557>. Acesso em: 25 jun. 2019.

MACEDO, Jorge Antonio Barros De. **Águas e Águas**. 3. ed. Belo Horizonte: Varela, 2016. *E-book*. Disponível em: <https://www.aguaseaguas.com/loja-virtual>. Acesso em: 19 abr. 2019.

MARAIS, E. A. *et al.* Aqueous-phase mechanism for secondary organic aerosol formation from isoprene: application to the southeast United States and co-benefit of

SO&lt;sub&gt;2&lt;/sub&gt; emission controls. **Atmospheric Chemistry and Physics**, Katlenburg-Lindau, v. 16, n. 3, p. 1603–1618, 2016. Disponível em: <https://acp.copernicus.org/articles/16/1603/2016/>. Acesso em: 24 jul. 2019.

MARTIN, S. T. *et al.* An overview of the Amazonian Aerosol Characterization Experiment 2008 (AMAZE-08). **Atmospheric Chemistry and Physics**, Katlenburg-Lindau, v. 10, n. 23, p. 11415–11438, 2010. Disponível em: <https://acp.copernicus.org/articles/10/11415/2010/>. Acesso em: 8 jan. 2019.

MARTIN, Scot T. *et al.* Sources and properties of Amazonian aerosol particles. **Reviews of Geophysics**, Washington, v. 48, n. 2, p. RG2002, 2010. Disponível em: <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/2008RG000280>. Acesso em: 11 jan. 2019.

MCNEILL, V. Faye *et al.* Aqueous-Phase Secondary Organic Aerosol and Organosulfate Formation in Atmospheric Aerosols: A Modeling Study. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 46, n. 15, p. 8075–8081, 2012. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es3002986>. Acesso em: 18 jul. 2019.

MIDDLEBROOK, Ann M. *et al.* Evaluation of Composition-Dependent Collection Efficiencies for the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer using Field Data. **Aerosol Science and Technology**, Londres, v. 46, n. 3, p. 258–271, 2012. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/02786826.2011.620041>. Acesso em: 19 jul. 2019.

MMA, Ministério do Meio Ambiente. **Painel Unidades de Conservação Brasileira**. [S. l.], 2020. Disponível em: <https://app.powerbi.com/view?r=eyJrIjoiMjUxMTU0NWMTODkyNC00NzNiLWJiNTQtNGI3NTI2NjliZDkzIiwidCI6IjM5NTdhMzY3LTZkMzgtNGMxZi1hNGJhLTMzZThmM2M1NTBINyJ9>. Acesso em: 27 abr. 2020.

MORAN-ZULOAGA, Daniel *et al.* Long-term study on coarse mode aerosols in the Amazon rain forest with the frequent intrusion of Saharan dust plumes. **Atmospheric Chemistry and Physics**, Katlenburg-Lindau, v. 18, n. 13, p. 10055–10088, 2018. Disponível em: <https://acp.copernicus.org/articles/18/10055/2018/>. Acesso em: 3 jul. 2021.

MÜLLER, T. *et al.* Design and performance of a three-wavelength LED-based total scatter and backscatter integrating nephelometer. **Atmospheric Measurement Techniques**, Katlenburg-Lindau, v. 4, n. 6, p. 1291–1303, 2011. Disponível em: <https://amt.copernicus.org/articles/4/1291/2011/>. Acesso em: 3 jan. 2022.

MYNENI, Ranga B. *et al.* Large seasonal swings in leaf area of Amazon rainforests. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, Washington, v. 104, n. 12, p. 4820–4823, 2007. Disponível em: <https://pnas.org/doi/full/10.1073/pnas.0611338104>. Acesso em: 12 fev. 2019.

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**, Londres, v. 45, n. 7, p. 780–794, 2011. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/02786826.2011.560211>. Acesso em: 15 mar. 2019.

2020.

NG, N. L. *et al.* Organic aerosol components observed in Northern Hemispheric datasets from Aerosol Mass Spectrometry. **Atmospheric Chemistry and Physics**, Katlenburg-Lindau, v. 10, n. 10, p. 4625–4641, 2010. Disponível em: <https://acp.copernicus.org/articles/10/4625/2010/>. Acesso em: 3 abr. 2020.

NG, N. L. *et al.* Real-Time Methods for Estimating Organic Component Mass Concentrations from Aerosol Mass Spectrometer Data. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 45, n. 3, p. 910–916, 2011. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es102951k>. Acesso em: 6 maio 2020.

NGUYEN, Tran B. *et al.* Mechanism of the hydroxyl radical oxidation of methacryloyl peroxyxynitrate (MPAN) and its pathway toward secondary organic aerosol formation in the atmosphere. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Easton, v. 17, n. 27, p. 17914–17926, 2015. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5CP02001H>. Acesso em: 22 jun. 2019.

NOBRE, Carlos A *et al.* Characteristics of Amazonian climate: Main features. *In: AMAZONIA AND GLOBAL CHANGE*. [S. l.: s. n.], 2009. p. 149–162. *E-book*. Disponível em: <http://climanalyse.cptec.inpe.br/~rclimanl/boletim/cliesp10a/fish.html>. Acesso em: 6 abr. 2021.

NOBRE, Carlos Afonso; KABAT, Pavel; WICKLAND, Diane. Large Scale Biosphere-Atmosphere Experiment in Amazonia (LBA). **Global Change - International Geosphere-Biosphere Programme (IGBP)**, Estocolmo, n. 45, p. 32, 2001. Disponível em: <http://www.igbp.net/download/18.5831d9ad13275d51c098000335/1376383088712/NL45.pdf>. Acesso em: 12 mar. 2019.

NORRIS, Gary *et al.* **EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 3.0 Fundamentals & User Guide**. Washington: [s. n.], 2008. *E-book*. Disponível em: <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyNET.exe/P100GDUM.TXT?ZyActionD=ZyDocument&Client=EPA&Index=2006+Thru+2010&Docs=&Query=&Time=&EndTime=&SearchMethod=1&TocRestrict=n&Toc=&TocEntry=&QField=&QFieldYear=&QFieldMonth=&QFieldDay=&IntQFieldOp=0&ExtQFieldOp=0&XmlQuery=>. Acesso em: 10 jun. 2019.

NOVAKOV, T.; CORRIGAN, C. E. Cloud condensation nucleus activity of the organic component of biomass smoke particles. **Geophysical Research Letters**, Washington, v. 23, n. 16, p. 2141–2144, 1996. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/96GL01971>. Acesso em: 12 abr. 2019.

NOVAKOV, T.; PENNER, J. E. Large contribution of organic aerosols to cloud-condensation-nuclei concentrations. **Nature**, Londres, v. 365, n. 6449, p. 823–826, 1993. Disponível em: <http://www.nature.com/articles/365823a0>. Acesso em: 15 abr. 2019.

OVADNEVAITE, Jurgita *et al.* Detecting high contributions of primary organic matter to marine aerosol: A case study. **Geophysical Research Letters**, Washington, v. 38, n. 2, p. 5, 2011. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1029/2010GL046083>. Acesso em: 24 ago. 2021.

OVADNEVAITE, Jurgita *et al.* On the effect of wind speed on submicron sea salt mass concentrations and source fluxes. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, Washington, v. 117, n. D16, p. 11, 2012. Disponível em:

<http://doi.wiley.com/10.1029/2011JD017379>. Acesso em: 23 jul. 2020.

PAATERO, Pentti. The Multilinear Engine—A Table-Driven, Least Squares Program for Solving Multilinear Problems, Including the *n*-Way Parallel Factor Analysis Model. **Journal of Computational and Graphical Statistics**, Londres, v. 8, n. 4, p. 854–888, 1999. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10618600.1999.10474853>. Acesso em: 15 jun. 2019.

PAATERO, Pentti; HOPKE, Philip K. Discarding or downweighting high-noise variables in factor analytic models. **Analytica Chimica Acta**, [s. l.], v. 490, n. 1–2, p. 277–289, 2003. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0003267002016434>. Acesso em: 26 jun. 2019.

PAATERO, Pentti; HOPKE, Philip K. Rotational tools for factor analytic models. **Journal of Chemometrics**, [s. l.], v. 23, n. 2, p. 91–100, 2009. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cem.1197>. Acesso em: 29 maio 2019.

PAATERO, Pentti; TAPPER, Unto. Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values. **Environmetrics**, [s. l.], v. 5, n. 2, p. 111–126, 1994. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/env.3170050203>. Acesso em: 10 jun. 2019.

PARWORTH, Caroline *et al.* Long-term measurements of submicrometer aerosol chemistry at the Southern Great Plains (SGP) using an Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM). **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 106, p. 43–55, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.01.060>. Acesso em: 1 dez. 2021.

PATASHNICK, Harvey; RUPPRECHT, Erich G. Continuous PM-10 Measurements Using the Tapered Element Oscillating Microbalance. **Journal of the Air & Waste Management Association**, Londres, v. 41, n. 8, p. 1079–1083, 1991. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/10473289.1991.10466903>. Acesso em: 25 jul. 2019.

PAULOT, Fabien *et al.* Unexpected Epoxide Formation in the Gas-Phase Photooxidation of Isoprene. **Science**, New York, v. 325, n. 5941, p. 730–733, 2009. Disponível em: <https://www.science.org/doi/10.1126/science.1172910>. Acesso em: 1 jul. 2019.

PETZOLD, Andreas *et al.* Evaluation of Multiangle Absorption Photometry for Measuring Aerosol Light Absorption. **Aerosol Science and Technology**, Oxford, v. 39, n. 1, p. 40–51, 2005. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/027868290901945>. Acesso em: 15 ago. 2019.

PETZOLD, Andreas; SCHÖNLINNER, Markus. Multi-angle absorption photometry—a new method for the measurement of aerosol light absorption and atmospheric black carbon. **Journal of Aerosol Science**, Oxford, v. 35, n. 4, p. 421–441, 2004. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021850203004403>. Acesso em: 4 ago. 2019.

PIO, Casimiro A.; HARRISON, Roy M. Vapour pressure of ammonium chloride aerosol: Effect of temperature and humidity. **Atmospheric Environment (1967)**, [s. l.], v. 21, n. 12, p. 2711–2715, 1987. Disponível em:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0004698187902034>. Acesso em: 16 maio 2019.

PÖHLKER, Christopher *et al.* Land cover and its transformation in the backward trajectory footprint region of the Amazon Tall Tower Observatory. **Atmospheric Chemistry and Physics**, Katlenburg-Lindau, v. 19, n. 13, p. 8425–8470, 2019. Disponível em: <https://acp.copernicus.org/articles/19/8425/2019/>. Acesso em: 28 mar. 2019.

PÖHLKER, Mira L. *et al.* Long-term observations of cloud condensation nuclei over the Amazon rain forest – Part 2: Variability and characteristics of biomass burning, long-range transport, and pristine rain forest aerosols. **Atmospheric Chemistry and Physics**, Katlenburg-Lindau, v. 18, n. 14, p. 10289–10331, 2018. Disponível em: <https://acp.copernicus.org/articles/18/10289/2018/>. Acesso em: 13 jan. 2019.

PÖSCHL, U. *et al.* Rainforest Aerosols as Biogenic Nuclei of Clouds and Precipitation in the Amazon. **Science**, New York, v. 329, n. 5998, p. 1513–1516, 2010. Disponível em: <https://www.science.org/doi/10.1126/science.1191056>. Acesso em: 17 maio 2019.

PÓSFAL, Mihály *et al.* Atmospheric tar balls: Particles from biomass and biofuel burning. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, Washington, v. 109, n. D6, p. 9, 2004. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1029/2003JD004169>. Acesso em: 12 abr. 2019.

PÓSFAL, Mihály *et al.* Individual aerosol particles from biomass burning in southern Africa: 1. Compositions and size distributions of carbonaceous particles. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, Washington, v. 108, n. D13, p. 13, 2003. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1029/2002JD002291>. Acesso em: 12 abr. 2019.

POVEDA, Germán; WAYLEN, Peter R.; PULWARTY, Roger S. Annual and inter-annual variability of the present climate in northern South America and southern Mesoamerica. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, [s. l.], v. 234, n. 1, p. 3–27, 2006. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0031018205006061>. Acesso em: 19 maio 2021.

PRATT, Kerri A.; PRATHER, Kimberly A. Mass spectrometry of atmospheric aerosols—Recent developments and applications. Part I: Off-line mass spectrometry techniques. **Mass Spectrometry Reviews**, [s. l.], v. 31, n. 1, p. 1–16, 2012. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/mas.20322>. Acesso em: 9 abr. 2019.

PRATT, Kerri A.; PRATHER, Kimberly A. Mass spectrometry of atmospheric aerosols—Recent developments and applications. Part II: On-line mass spectrometry techniques. **Mass Spectrometry Reviews**, [s. l.], v. 31, n. 1, p. 17–48, 2012. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/mas.20330>. Acesso em: 14 abr. 2019.

PUTAUD, Jean-P *et al.* A European aerosol phenomenology—2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. **Atmospheric Environment**, Londres, v. 38, n. 16, p. 2579–2595, 2004. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231004000949>. Acesso em: 1 maio 2019.

REID, Jeffrey S. *et al.* Physical, chemical, and optical properties of regional hazes dominated by smoke in Brazil. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, Washington, v. 103, n. D24, p. 32059–32080, 1998. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1029/98JD00458>. Acesso

em: 30 abr. 2019.

RIZZO, L. V. *et al.* Long term measurements of aerosol optical properties at a primary forest site in Amazonia. **Atmospheric Chemistry and Physics**, Katlenburg-Lindau, v. 13, n. 5, p. 2391–2413, 2013. Disponível em: <https://acp.copernicus.org/articles/13/2391/2013/>. Acesso em: 6 jun. 2019.

RIZZO, L. V. *et al.* Spectral dependence of aerosol light absorption over the Amazon Basin. **Atmospheric Chemistry and Physics**, Katlenburg-Lindau, v. 11, n. 17, p. 8899–8912, 2011. Disponível em: <https://acp.copernicus.org/articles/11/8899/2011/>. Acesso em: 3 maio 2020.

ROBERTS, Gregory C. Sensitivity of CCN spectra on chemical and physical properties of aerosol: A case study from the Amazon Basin. **Journal of Geophysical Research**, Richmond, v. 107, n. D20, p. 8070, 2002. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1029/2001JD000583>. Acesso em: 6 maio 2019.

ROBERTS, James M. The atmospheric chemistry of organic nitrates. **Atmospheric Environment. Part A. General Topics**, [s. l.], v. 24, n. 2, p. 243–287, 1990. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/096016869090108Y>. Acesso em: 19 abr. 2019.

ROBINSON, P.J.; HENDERSON-SELLERS, Ann. **Contemporary Climatology**. 2. ed. London: Routledge, 2014. *E-book*. Disponível em: <https://www.taylorfrancis.com/books/9781317889557>. Acesso em: 3 maio 2021.

SALCEDO, D. *et al.* Determination of particulate lead using aerosol mass spectrometry: MILAGRO/MCMA-2006 observations. **Atmospheric Chemistry and Physics**, Katlenburg-Lindau, v. 10, n. 12, p. 5371–5389, 2010. Disponível em: <https://acp.copernicus.org/articles/10/5371/2010/>. Acesso em: 23 jul. 2020.

SATHLER, Douglas; MONTE-MÓR, Roberto L.; CARVALHO, José Alberto Magno de. As redes para além dos rios: urbanização e desequilíbrios na Amazônia brasileira. **Nova Economia**, Belo Horizonte, v. 19, n. 1, p. 11–39, 2009. Disponível em: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0103-63512009000100002&lng=pt&tlng=pt](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-63512009000100002&lng=pt&tlng=pt). Acesso em: 22 fev. 2019.

SATURNO, Jorge *et al.* Black and brown carbon over central Amazonia: long-term aerosol measurements at the ATTO site. **Atmospheric Chemistry and Physics**, Katlenburg-Lindau, v. 18, n. 17, p. 12817–12843, 2018. Disponível em: <https://acp.copernicus.org/articles/18/12817/2018/>. Acesso em: 10 jun. 2019.

SATYAMURTY, Prakki *et al.* Rainfall trends in the Brazilian Amazon Basin in the past eight decades. **Theoretical and Applied Climatology**, [s. l.], v. 99, n. 1–2, p. 139–148, 2010. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s00704-009-0133-x>. Acesso em: 10 ago. 2019.

SATYAMURTY, Prakki; NOBRE, Carlos A.; SILVA DIAS, Pedro L. South America. *In: METEOROLOGY OF THE SOUTHERN HEMISPHERE*. Boston, MA: American Meteorological Society, 1998. p. 119–139. *E-book*. Disponível em: [http://link.springer.com/10.1007/978-1-935704-10-2\\_5](http://link.springer.com/10.1007/978-1-935704-10-2_5). Acesso em: 20 ago. 2019.

SAXENA, Pradeep; HILDEMANN, Lynn M. Water-soluble organics in atmospheric particles:

A critical review of the literature and application of thermodynamics to identify candidate compounds. **Journal of Atmospheric Chemistry**, Heidelberg, v. 24, n. 1, p. 57–109, 1996. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/BF00053823>. Acesso em: 1 maio 2019.

SCHULZ, Christiane *et al.* Aircraft-based observations of isoprene-epoxydiol-derived secondary organic aerosol (IEPOX-SOA) in the tropical upper troposphere over the Amazon region. **Atmospheric Chemistry and Physics**, Katlenburg-Lindau, v. 18, n. 20, p. 14979–15001, 2018. Disponível em: <https://acp.copernicus.org/articles/18/14979/2018/>. Acesso em: 16 jul. 2019.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. **Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change**. 3. ed. New Jersey: Wiley-Interscience, 2016. *E-book*. Disponível em: <https://www.wiley.com/en-us/Atmospheric+Chemistry+and+Physics%3A+From+Air+Pollution+to+Climate+Change%2C+3rd+Edition-p-9781119221173>.

SKOOG, Douglas A. *et al.* **Fundamentos de Química Analítica**. 8<sup>a</sup>ed. [S. l.]: Thomson, 2005. *E-book*. Disponível em: [https://www.estantevirtual.com.br/maniadeculturasp/skoog-west-holler-crouch-fundamentos-de-quimica-analitica-trad-da-8-edicao-norte-americana-3137876991?gclid=Cj0KCQjw3v6SBhCsARIsACyrRAIBKCJP5RtVktgVznS3YM7AGdieTxOP9mYsbiJTKNv7n87Hs7Qs3vwaAg2PEALw\\_wcB](https://www.estantevirtual.com.br/maniadeculturasp/skoog-west-holler-crouch-fundamentos-de-quimica-analitica-trad-da-8-edicao-norte-americana-3137876991?gclid=Cj0KCQjw3v6SBhCsARIsACyrRAIBKCJP5RtVktgVznS3YM7AGdieTxOP9mYsbiJTKNv7n87Hs7Qs3vwaAg2PEALw_wcB). Acesso em: 10 jun. 2019.

SOUZA, Carlos Augusto de Silva. **Urbanização na Amazônia**. 1. ed. Belém: [s. n.], 2000. *E-book*. Disponível em: <https://www.traca.com.br/livro/503352/>. Acesso em: 3 ago. 2019.

ST. CLAIR, Jason M. *et al.* Kinetics and Products of the Reaction of the First-Generation Isoprene Hydroxy Hydroperoxide (ISOPOOH) with OH. **The Journal of Physical Chemistry A**, Washington, v. 120, n. 9, p. 1441–1451, 2016. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpca.5b06532>. Acesso em: 11 jul. 2019.

STEINFELD, John H; PANDIS, Spyros N. **Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change**. 3. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Ltd, 2016-. ISSN 0013-9157. Disponível em: <https://www.wiley.com/en-us/Atmospheric+Chemistry+and+Physics%3A+From+Air+Pollution+to+Climate+Change%2C+3rd+Edition-p-9781118947401>.

STELSON, A.W.; FRIEDLANDER, S.K.; SEINFELD, J.H. A note on the equilibrium relationship between ammonia and nitric acid and particulate ammonium nitrate. **Atmospheric Environment (1967)**, Amsterdã, v. 13, n. 3, p. 369–371, 1979. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0004698179902932>. Acesso em: 12 jun. 2019.

SUBRAMANIAN, R. *et al.* Positive and Negative Artifacts in Particulate Organic Carbon Measurements with Denuded and Undenuded Sampler Configurations Special Issue of Aerosol Science and Technology on Findings from the Fine Particulate Matter Supersites Program. **Aerosol Science and Technology**, New York, v. 38, n. sup1, p. 27–48, 2004. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/02786820390229354>. Acesso em: 26 jul. 2019.

SURRATT, Jason D. *et al.* Effect of Acidity on Secondary Organic Aerosol Formation from Isoprene. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 41, n. 15, p. 5363–5369, 2007. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es0704176>. Acesso em: 31 maio 2019.

SURRATT, Jason D. *et al.* Reactive intermediates revealed in secondary organic aerosol formation from isoprene. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, Washington, v. 107, n. 15, p. 6640–6645, 2010. Disponível em: <https://pnas.org/doi/full/10.1073/pnas.0911114107>. Acesso em: 1 jun. 2019.

TALBOT, R. W. *et al.* Aerosol chemistry during the wet season in central Amazonia: The influence of long-range transport. **Journal of Geophysical Research**, Richmond, v. 95, n. D10, p. 16955, 1990. Disponível em: [https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1029/JD093iD02p01499@10.1002/\(ISSN\)2169-8996.GTECHEM3](https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1029/JD093iD02p01499@10.1002/(ISSN)2169-8996.GTECHEM3). Acesso em: 30 abr. 2019.

TALBOT, R. W. *et al.* Regional aerosol chemistry of the Amazon Basin during the dry season. **Journal of Geophysical Research**, Richmond, v. 93, n. D2, p. 1499, 1988. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1029/JD093iD02p01499>. Acesso em: 30 abr. 2019.

TIMONEN, Hilikka *et al.* Characteristics, sources and water-solubility of ambient submicron organic aerosol in springtime in Helsinki, Finland. **Journal of Aerosol Science**, Oxford, v. 56, p. 61–77, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaerosci.2012.06.005>. Acesso em: 15 nov. 2021.

TIMONEN, H. *et al.* High time-resolution chemical characterization of the water-soluble fraction of ambient aerosols with PILS-TOC-IC and AMS. **Atmospheric Measurement Techniques**, Katlenburg-Lindau, v. 3, n. 4, p. 1063–1074, 2010. Disponível em: <https://amt.copernicus.org/articles/3/1063/2010/>. Acesso em: 1 fev. 2019.

TREBS, I. *et al.* Real-time measurements of ammonia, acidic trace gases and water-soluble inorganic aerosol species at a rural site in the Amazon Basin. **Atmospheric Chemistry and Physics**, Katlenburg-Lindau, v. 4, n. 4, p. 967–987, 2004. Disponível em: <https://acp.copernicus.org/articles/4/967/2004/>. Acesso em: 13 maio 2019.

TREBS, Ivonne *et al.* The  $\text{NH}_4^+$  -  $\text{NO}_3^-$  -  $\text{Cl}^-$  -  $\text{SO}_4^{2-}$  -  $\text{H}_2\text{O}$  aerosol system and its gas phase precursors at a pasture site in the Amazon Basin: How relevant are mineral cations and soluble organic acids?. **Journal of Geophysical Research**, Richmond, v. 110, n. D7, p. D07303, 2005. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1029/2004JD005478>. Acesso em: 14 jun. 2020.

TSAI, Chuen-Jinn; PERNG, Shuang-Neng. Artifacts of ionic species for hi-vol PM10 and PM10 dichotomous samplers. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 32, n. 9, p. 1605–1613, 1998. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231097003877>. Acesso em: 24 jun. 2019.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). **Current Knowledge of Particulate Matter (PM) Continuous Emission Monitoring** United States Environmental Protection Agency. North Carolina: [s. n.], 2000. Disponível em: <https://www3.epa.gov/ttn/emc/cem/pmcmknowfinalrep.pdf>. Acesso em: 20 jun. 2019.

ULBRICH, I. M. *et al.* Interpretation of organic components from Positive Matrix Factorization of aerosol mass spectrometric data. **Atmospheric Chemistry and Physics**, Katlenburg-Lindau, v. 9, n. 9, p. 2891–2918, 2009. Disponível em: <https://acp.copernicus.org/articles/9/2891/2009/>. Acesso em: 10 abr. 2019.

VECCHI, R. *et al.* Organic and inorganic sampling artefacts assessment. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 43, n. 10, p. 1713–1720, 2009. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231008011382>. Acesso em: 12 jun. 2019.

VIANA, M *et al.* Organic and elemental carbon concentrations in carbonaceous aerosols during summer and winter sampling campaigns in Barcelona, Spain. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 40, n. 12, p. 2180–2193, 2006. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231005011477>. Acesso em: 20 ago. 2019.

VIANA, M. *et al.* Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results. **Journal of Aerosol Science**, Oxford, v. 39, n. 10, p. 827–849, 2008. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021850208001018>. Acesso em: 25 jun. 2019.

VISSER, S. *et al.* Advanced source apportionment of size-resolved trace elements at multiple sites in London during winter. **Atmospheric Chemistry and Physics**, Katlenburg-Lindau, v. 15, n. 19, p. 11291–11309, 2015. Disponível em: <https://acp.copernicus.org/articles/15/11291/2015/>. Acesso em: 25 abr. 2021.

VOLKAMER, Rainer *et al.* A missing sink for gas-phase glyoxal in Mexico City: Formation of secondary organic aerosol. **Geophysical Research Letters**, Washington, v. 34, n. 19, p. L19807, 2007. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1029/2007GL030752>. Acesso em: 12 jul. 2019.

WASHENFELDER, Rebecca A. *et al.* Biomass burning dominates brown carbon absorption in the rural southeastern United States. **Geophysical Research Letters**, Washington, v. 42, n. 2, p. 653–664, 2015. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/2014GL062444>. Acesso em: 4 ago. 2019.

WORTON, David R. *et al.* Observational Insights into Aerosol Formation from Isoprene. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 47, n. 20, p. 11403–11413, 2013. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es4011064>. Acesso em: 3 jun. 2019.

XU, L. *et al.* Aerosol characterization over the southeastern United States using high-resolution aerosol mass spectrometry: spatial and seasonal variation of aerosol composition and sources with a focus on organic nitrates. **Atmospheric Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 15, n. 13, p. 7307–7336, 2015. Disponível em: <https://acp.copernicus.org/articles/15/7307/2015/>. Acesso em: 18 jan. 2022.

XU, Lu *et al.* Effects of anthropogenic emissions on aerosol formation from isoprene and monoterpenes in the southeastern United States. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, Washington, v. 112, n. 1, p. 37–42, 2015. Disponível em: <http://www.pnas.org/lookup/doi/10.1073/pnas.1417609112>. Acesso em: 12 abr. 2019.

YAMASOE, Márcia A. *et al.* Chemical composition of aerosol particles from direct emissions of vegetation fires in the Amazon Basin: water-soluble species and trace elements. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 34, n. 10, p. 1641–1653, 2000. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231099003295>. Acesso em: 6 maio 2020.

YÁÑEZ-SERRANO, A. M. *et al.* Diel and seasonal changes of biogenic volatile organic compounds within and above an Amazonian rainforest. **Atmospheric Chemistry and Physics**, Katlenburg-Lindau, v. 15, n. 6, p. 3359–3378, 2015. Disponível em: <https://acp.copernicus.org/articles/15/3359/2015/>. Acesso em: 11 jan. 2022.

ZAPPOLI, S. *et al.* Inorganic, organic and macromolecular components of fine aerosol in different areas of Europe in relation to their water solubility. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 33, n. 17, p. 2733–2743, 1999. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231098003628>. Acesso em: 19 abr. 2020.

ZHANG, Q. *et al.* Hydrocarbon-like and oxygenated organic aerosols in Pittsburgh: insights into sources and processes of organic aerosols. **Atmospheric Chemistry and Physics**, Katlenburg-Lindau, v. 5, n. 12, p. 3289–3311, 2005. Disponível em: <https://acp.copernicus.org/articles/5/3289/2005/>. Acesso em: 16 jul. 2020.

ZHANG, Qi *et al.* Insights into the Chemistry of New Particle Formation and Growth Events in Pittsburgh Based on Aerosol Mass Spectrometry. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 38, n. 18, p. 4797–4809, 2004. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es035417u>. Acesso em: 26 jun. 2019.

ZHANG, Xuefeng *et al.* Numerical Characterization of Particle Beam Collimation: Part II Integrated Aerodynamic-Lens–Nozzle System. **Aerosol Science and Technology**, Londres, v. 38, n. 6, p. 619–638, 2004. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/02786820490479833>. Acesso em: 25 jun. 2019.

ZHANG, Q. *et al.* Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced Northern Hemisphere midlatitudes. **Geophysical Research Letters**, Washington, v. 34, n. 13, p. n/a-n/a, 2007. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/2007GL029979>. Acesso em: 15 mar. 2020.

**8 APÊNDICE A – PASSO A PASSO DO PROCESSAMENTO DOS DADOS POR  
MEIO DO TOFWARE**

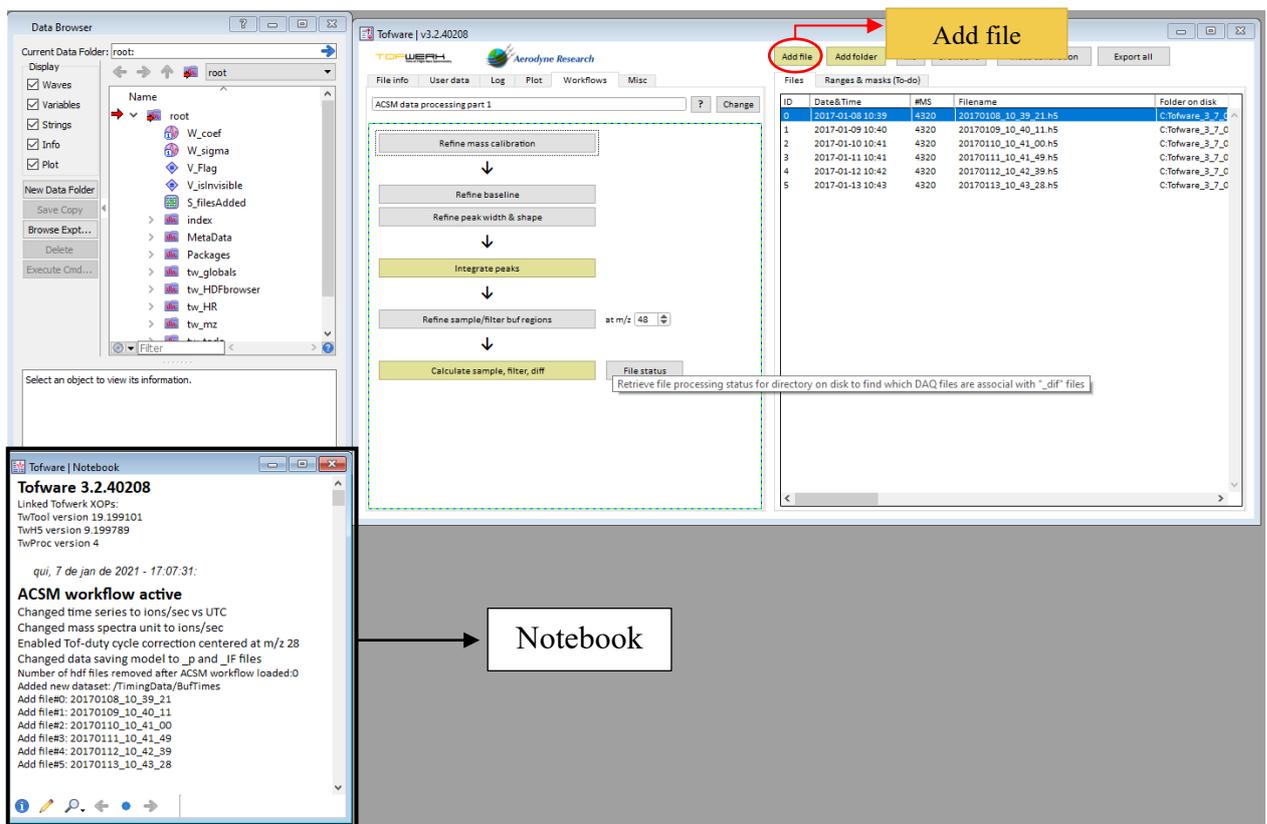
## Lista de figuras do Apêndice A

- 1A. *Add file*
- 2A. Painel do *refine mass calibration*
- 3A. Inicialização do *mass calibration* e ajuste no zoom dos picos de calibração de cada espécie química
- 4A. Refinamento na calibração de massa de cada espécie química
- 5A. Primeiros passos para inicializar o *refine baseline*
- 6A. Procedimentos de *Refine baseline*
- 7A. T. Primeiros passos para inicializar o *Refine peak width & shape*
- 8A. Painéis *refine peak shape & width*
- 9A. Procedimento de *Refine peak shape*
- 10A. Procedimento de *Refine peak width*
- 11A. *Integrate peaks*
- 12A. *Calculate sample, filter e diff* com os status do processamento
- 13A. Arquivos dif.h5 gerados pelo WF2
- 14A. Carregamento dos arquivos dif.h5
- 15A. *Airbeam correction, diagnos. and Hz unit conversion* panel
- 16A. Inicializando o *Species & frag diagnostics* panel
- 17A. *Species table* com os valores de RIE incoerentes e negativos
- 18A. Correção da *species table* e verificação da *fragmentation table*
- 19A. *Composition Dependent collection efficiency – CDCE*
- 20A. Exemplo de *standard analysis plots*
- 21A. Análise das séries temporais (*time series*) e dos espectros de massa (*mass spectrum*)
- 22A. Painel *Export 2D matrix for PMF/ME-2/SoFi*
- 23A. *PMF/ME-2 Data export* panel
- 24A. Cálculo da estimativa do ruído eletrônico por meio *eletronic noise estimate* panel
- 25A. Opções de saída e geração da matriz de dados
- 26A. Confirmação na geração das matrizes
- 27A. Pasta destino do arquivo método (.itx)

## Work Flow 1

Os arquivos do tipo .h5 foram carregados após clicar em *add file* (círculo vermelho) como mostra a Figura 1A. Como se pode observar, a janela “notebook” mostra os procedimentos que foram executados (retângulo preto).

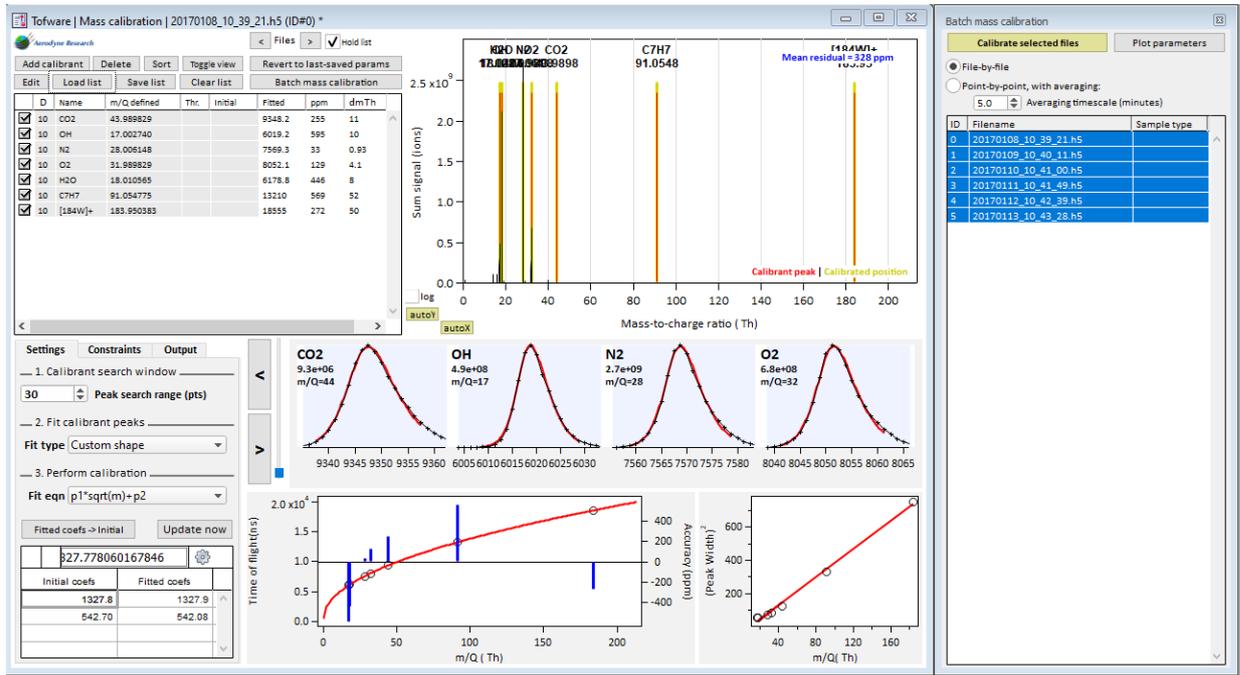
Figura 1A. *Add file*.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Com os arquivos carregados inicia-se o processamento clicando em *Refine mass calibration*, o que inicializará o painel da Figura 2A. Caso seja necessário pode-se carregar uma lista de calibração dos picos clicando em *Load List*.

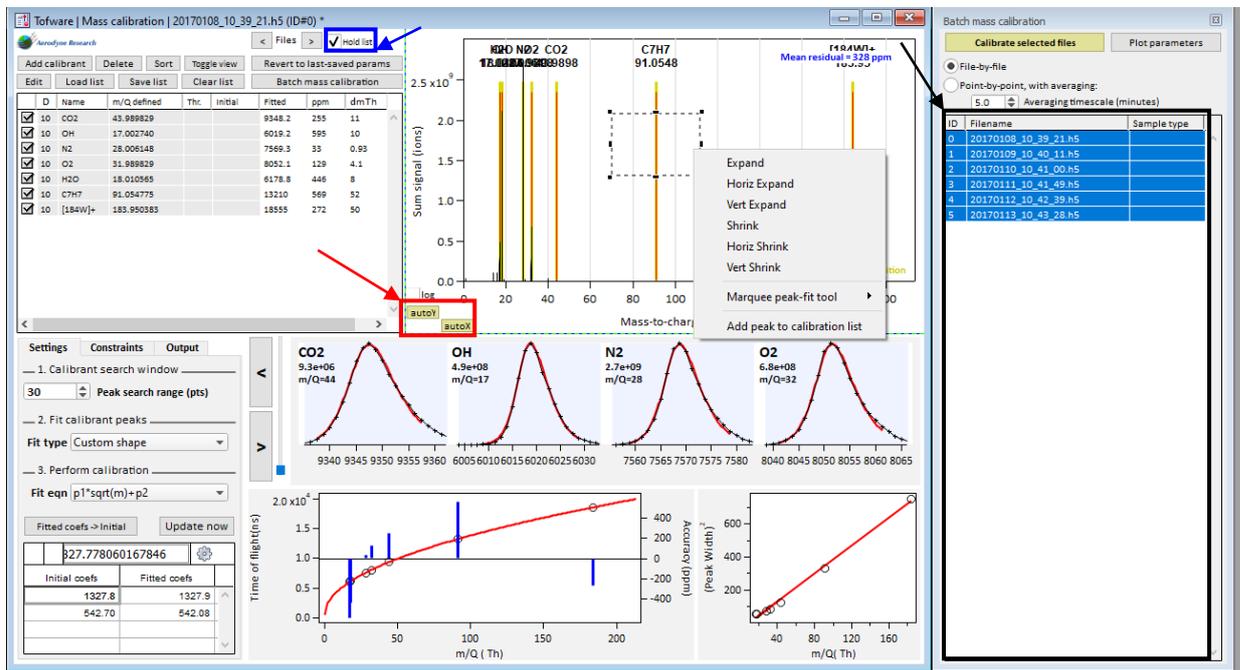
Figura 2A. Painel do *refine mass calibration*.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Inicia-se a *mass calibration* selecionando *hold list* (seta azul) e os arquivos carregados no painel *batch mass calibration* (seta preta). Com o botão esquerdo do mouse, cria-se uma caixa pontilhada ao redor da espécie química a qual deseja-se realizar a calibração de massa e, com o botão direito do mouse, ajusta-se o zoom, de acordo com a preferência de cada usuário, clicando-se em *Expand*, *Horizontal Expand*, *Vert Expand*, Figura 3A. Caso deseja-se voltar para o zoom padrão, clica-se em *autoy* e/ou *autox* (seta vermelha).

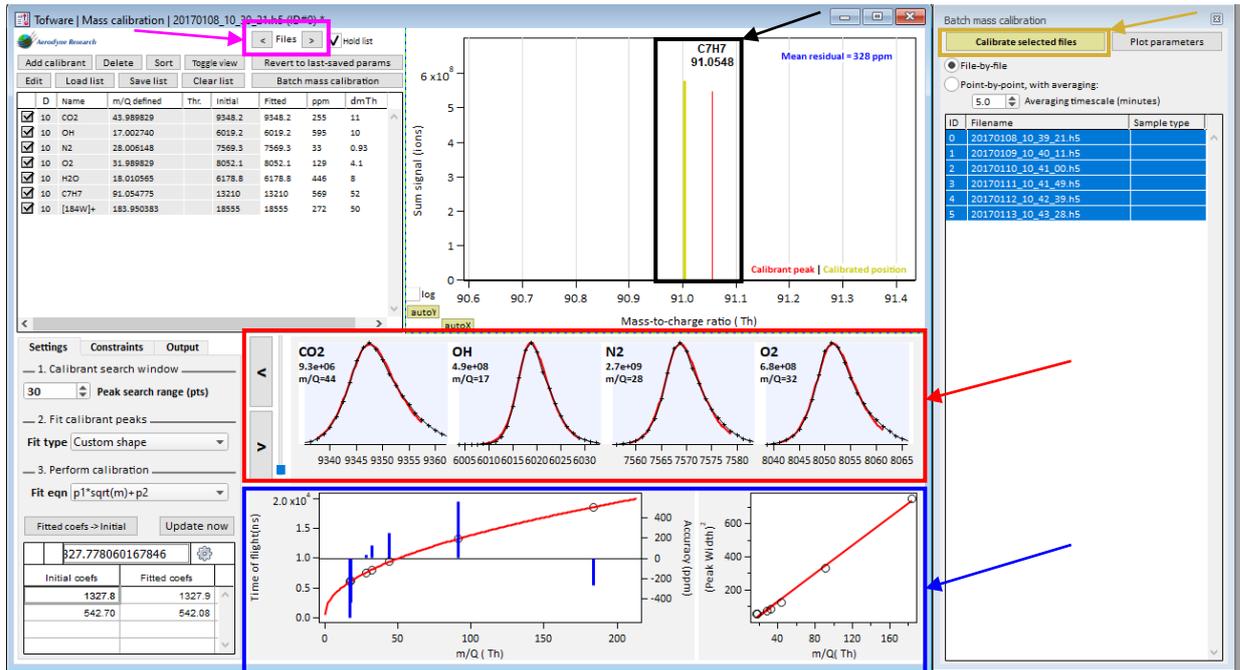
Figura 3A. Inicialização do *mass calibration* e ajuste no zoom dos picos de calibração de cada espécie química.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Após o zoom ser ajustado, realiza-se a calibração de cada pico de cada espécie química movendo a barra vermelha do *calibrant peak* em direção à barra dourada do *calibrated position* (seta preta). Após realizar o procedimento anterior para todas as espécies químicas, verifica-se a qualidade da calibração pelos gráficos *time of flight* (ns) x *m/Q* (th) (*accuracy* x *m/Q*, eixo secundário),  $(\text{peak width})^2$  x *m/Q* (th) (seta azul) e pela precisão da linha vermelha de cada espécie química com seu gráfico (seta vermelha) para cada arquivo carregado (*files*, seta pink). Por fim, clica-se em *calibrate selected file* (*gold button*) (seta dourada) para finalizar o *mass calibration*, Figura 4A.

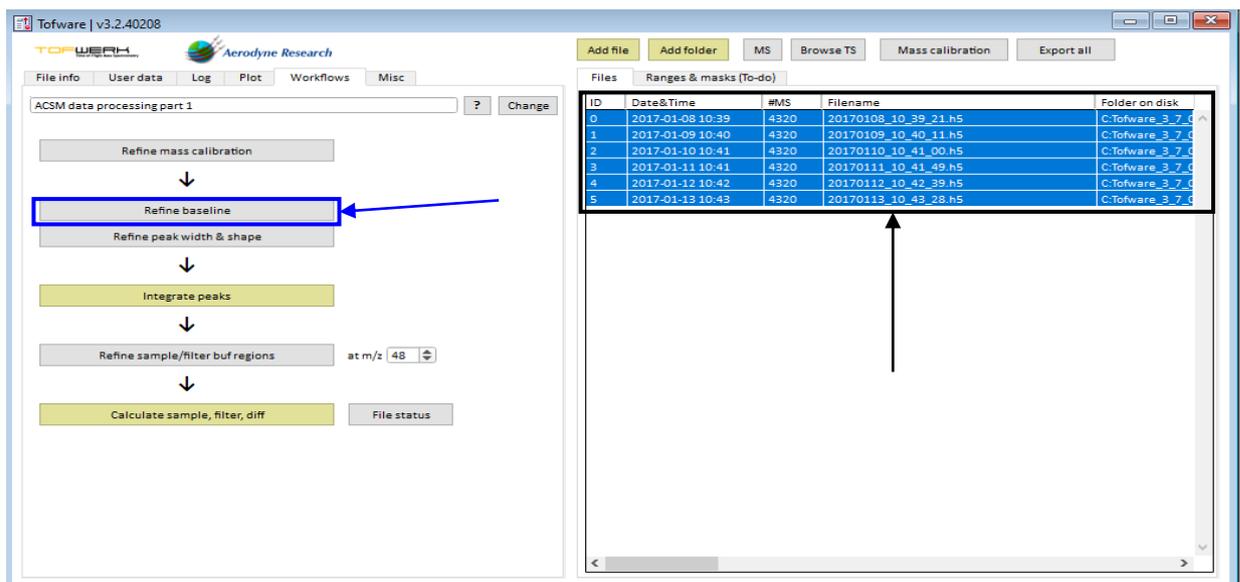
Figura 4A. Refinamento na calibração de massa de cada espécie química.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Após finalizar o *mass calibration*, minimiza-se esse painel e certifica-se que todos os arquivos estão selecionados (seta preta) para iniciar o refinamento da linha de base (*refine baseline*) (seta azul), Figura 5A.

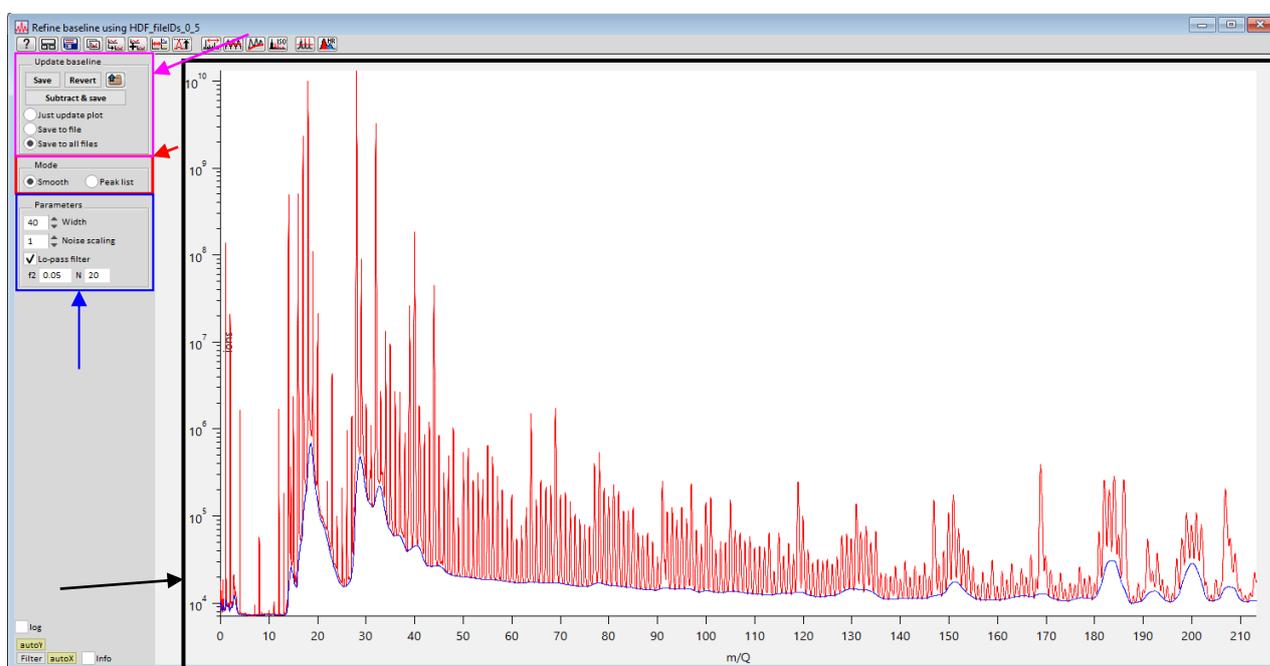
Figura 5A. Primeiros passos para inicializar o *refine baseline*.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Ao clicar em *refine baseline*, o painel da Figura 6A será inicializado. Em seguida, clicou-se duas vezes no eixo y e foi selecionado *log* para alterar de linear para logarítmico (seta preta). Posteriormente, seleciona-se a metodologia desejada em *mode* (*Smooth* ou *Peak List*) (seta vermelha), essas metodologias foram descritas no manual do *Tofware* e foi utilizada de acordo com esse experimento, sendo assim selecionou-se *Smooth*. Em *parameters* (seta azul) foi ajustado de acordo com a melhor disposição da *baseline* em azul no gráfico. Por fim, com a *baseline* ajustada, seleciona-se *save to all files* e clica-se em *save* em *update baseline* (seta pink), com isso uma mensagem será mostrada em *notebook* e o procedimento de *refine baseline* estará finalizado.

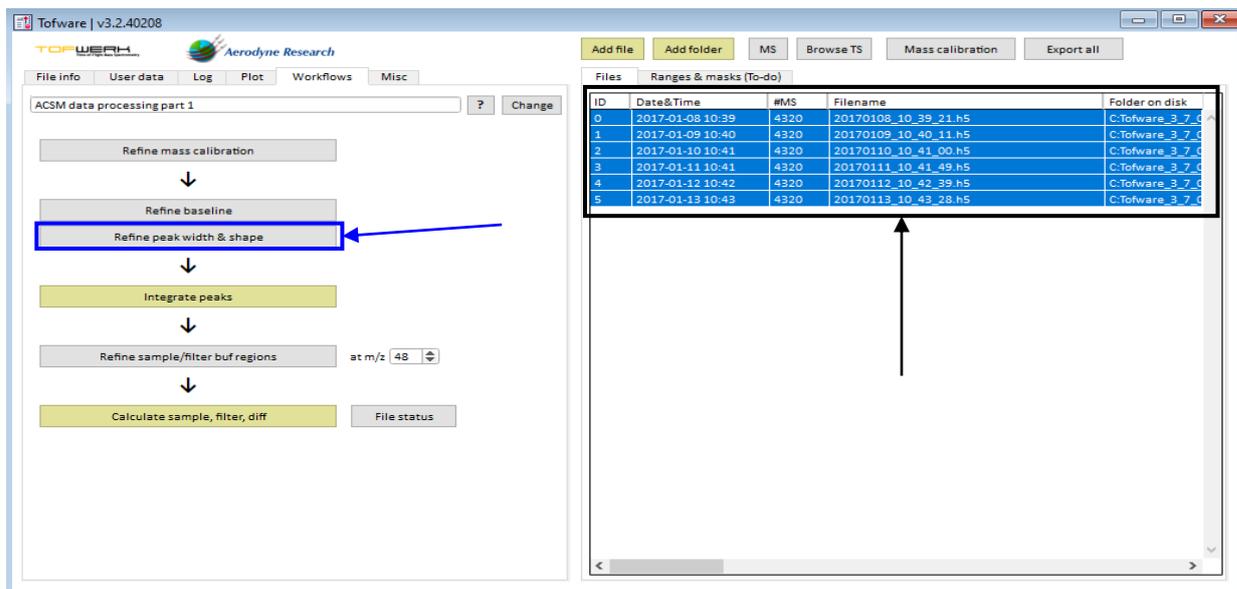
Figura 6A. Procedimentos de *Refine baseline*.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Com o *mass calibration* e a *refine baseline* finalizados, seguiu-se para o refinamento na largura e na forma dos picos (*Refine peak width & shape*) (seta azul) com todos os arquivos selecionados (seta preta), Figura 7A.

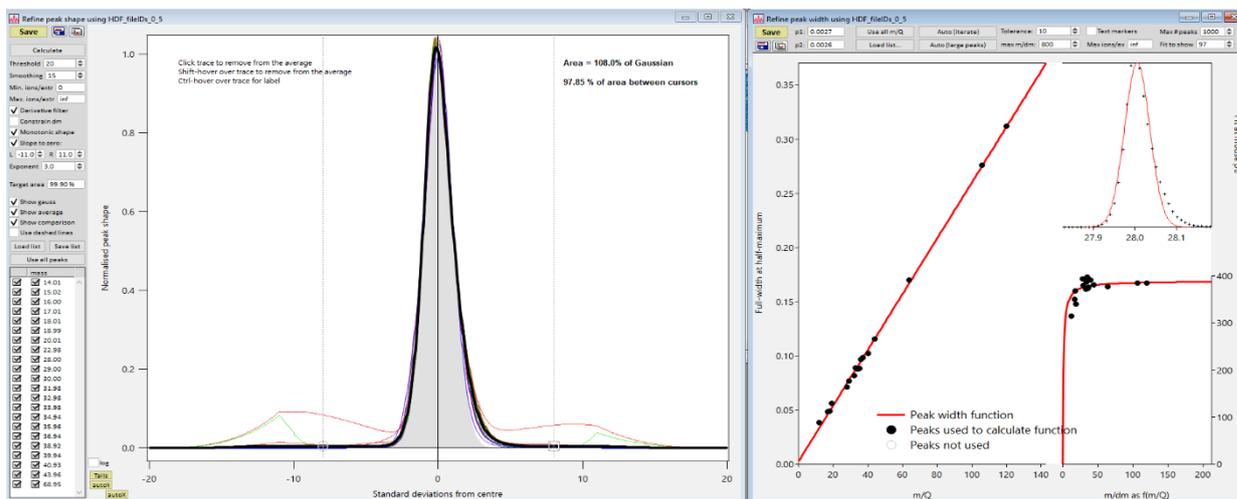
Figura 7A. Primeiros passos para inicializar o *Refine peak width & shape*.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Ao clicar em *refine peak width & shape* os dois painéis da Figura 8A serão inicializados, sendo o da esquerda o painel de refinamento da forma do pico (*refine peak shape*) e o da direita o painel de refinamento da largura do pico (*refine peak width*).

Figura 8A. Painéis *refine peak shape & width*.



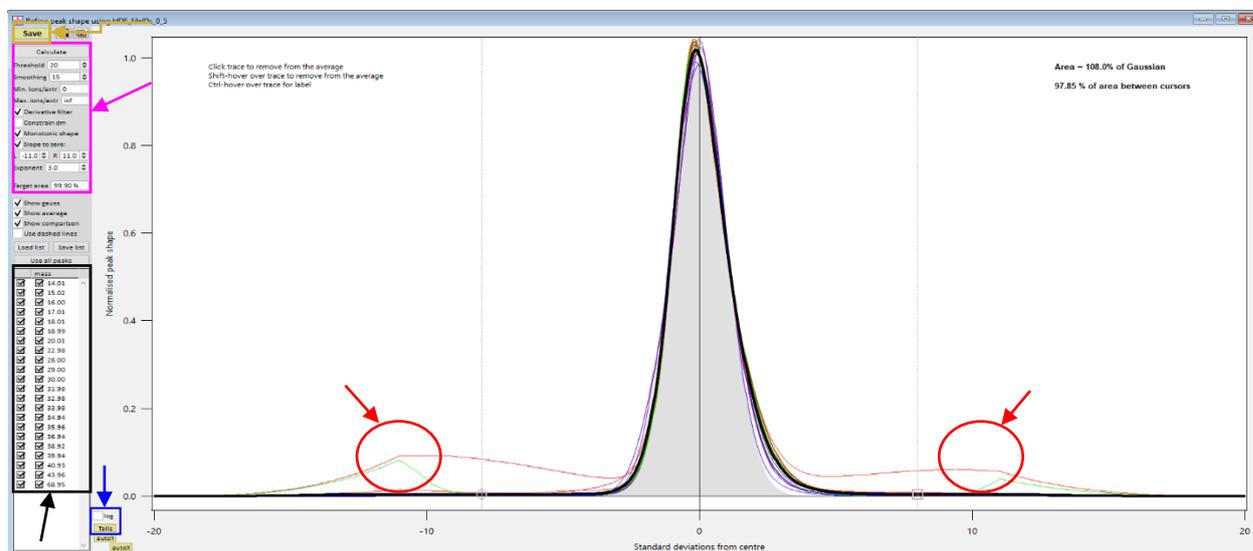
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Primeiro realizou-se o ajuste no *peak shape* deixando-o mais próximo possível de uma gaussiana, ou seja, mais próximo de 100% da área da gaussiana. Isso foi feito removendo os traços dos picos que contribuem para a média (círculo vermelho). Os traços podem ser

removidos clicando com o botão direito do mouse ou pressionando shift e passando com o mouse por eles. O botão *tails* (gold button) permite visualizar a base da gaussiana e a “caixa” log, acima do botão *tails* (seta azul), permite visualizar o topo da gaussiana; ambos têm como finalidade o auxílio na remoção dos traços.

Caso os traços estejam sobrepostos ou próximo um do outro há a possibilidade de removê-los clicando nas caixas com suas massas (seta preta). Além disso, caso a gaussiana gerada automaticamente pelo *Tofware* não esteja boa o suficiente, essa pode ser recalculada alterando o *threshold*, *smoothing* etc (seta pink) e clicando em *calculate*. Após finalizar o ajuste, clica-se em *save* (golden button) (seta dourada), Figura 9A.

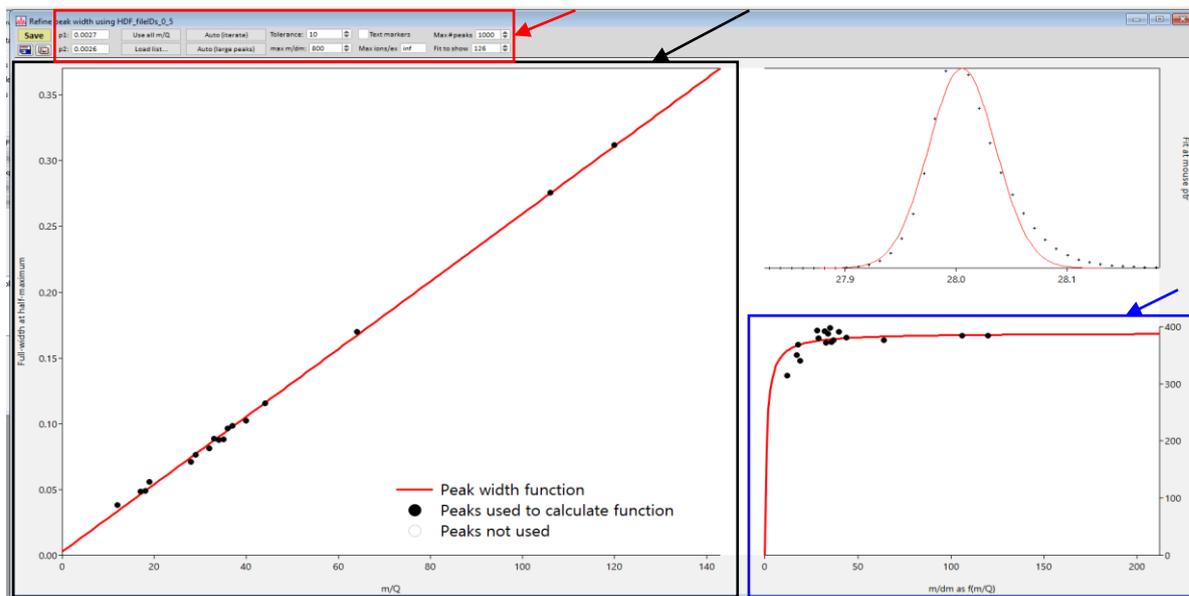
Figura 9A. Procedimento de *Refine peak shape*.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Com a forma do pico salva, inicia-se o processo de refinamento da largura do pico (*refine peak width*). Nesse caso há duas possibilidades de cálculo: *auto iterate* e *auto large peaks* (padrão do *Tofware*). Normalmente, o cálculo padrão do *Tofware* apresenta uma boa correlação, como pode ser observado nos gráficos *full width at half maximum* x  $m/Q$  (th) (seta preta) e  $m/dm$  x  $m/Q$  (seta azul), Figura 10A. Mas, caso o haja necessidade, pode-se recalcular esses gráficos manualmente no painel acima desses gráficos (seta vermelha). Por fim, clica-se em *save* (gold button) e seleciona a opção *All*.

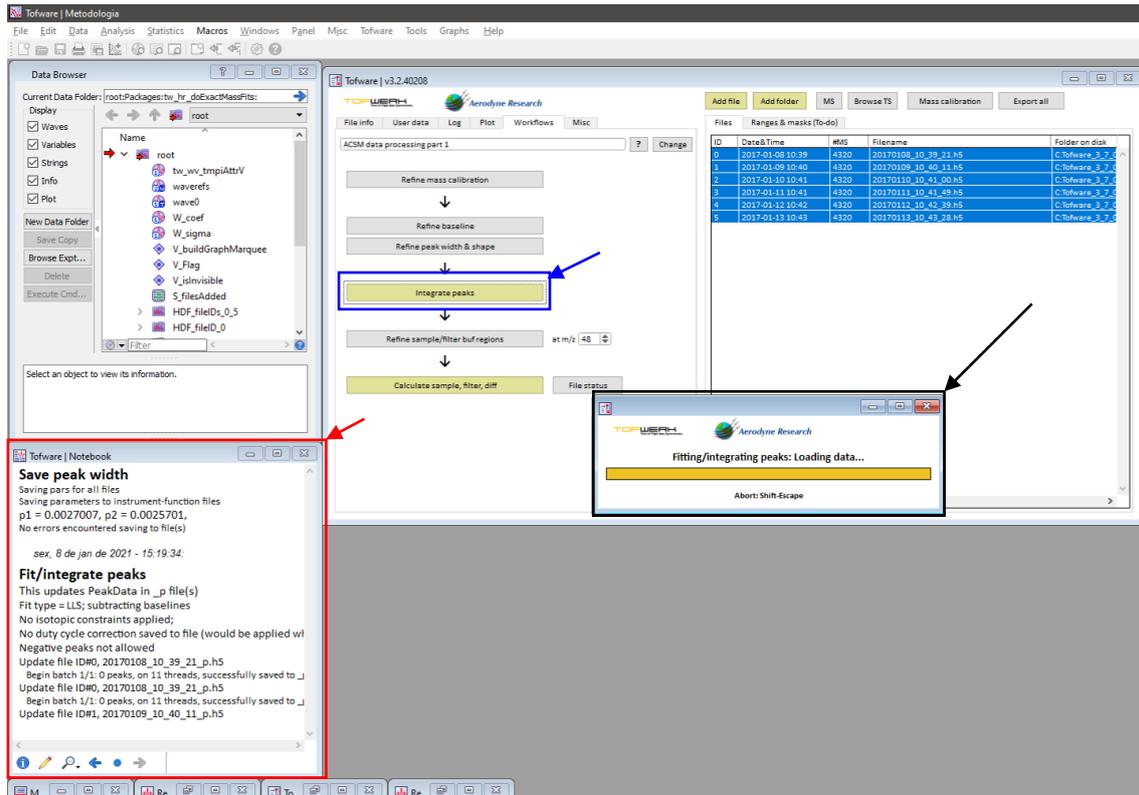
Figura 10A. Procedimento de *Refine peak width*.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Com os quatro passos anteriores finalizados, clica-se em *integrate peaks (golden button)* (seta azul); esse quinto passo foi realizado com nenhum arquivo executado no computador, dessa forma o único arquivo aberto nesse momento foi o *Tofware*. Isso é feito com o intuito de computador se dedicar exclusivamente na integração dos picos, o qual é um processo demorado quando se aplica a uma elevada quantidade de dados. Após clicar em *integrate peaks*, o cálculo irá inicializar (seta preta) e os cálculos bem sucedidos serão notificados no *notebook panel* (seta vermelha), Figura 11A.

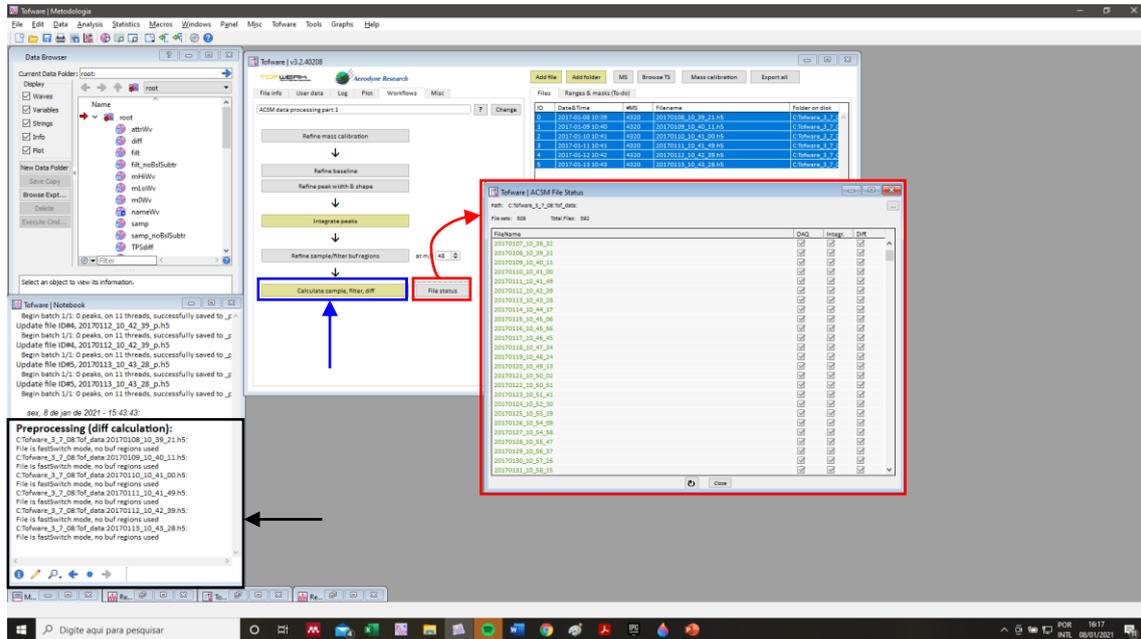
Figura 11A. Integrate peaks.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

No caso deste experimento, o *refine sample/filter buf regions* não foi executado. Sendo assim, foi feito o cálculo do *sample, filter e diff* clicando em *calculate sample, filter, diff (golden button)* (seta azul). Após o cálculo ser finalizado, verificou-se o status do processamento por meio do botão *file status* (seta vermelha), o qual irá abrir uma caixa de *status* informando em verde os arquivos que foram feitos o DAQ (*data acquisition*), *integration* e o *diff* (seta vermelha). Uma outra maneira de verificar o *status* é por meio do *notebook panel* (seta preta), Figura 12A.

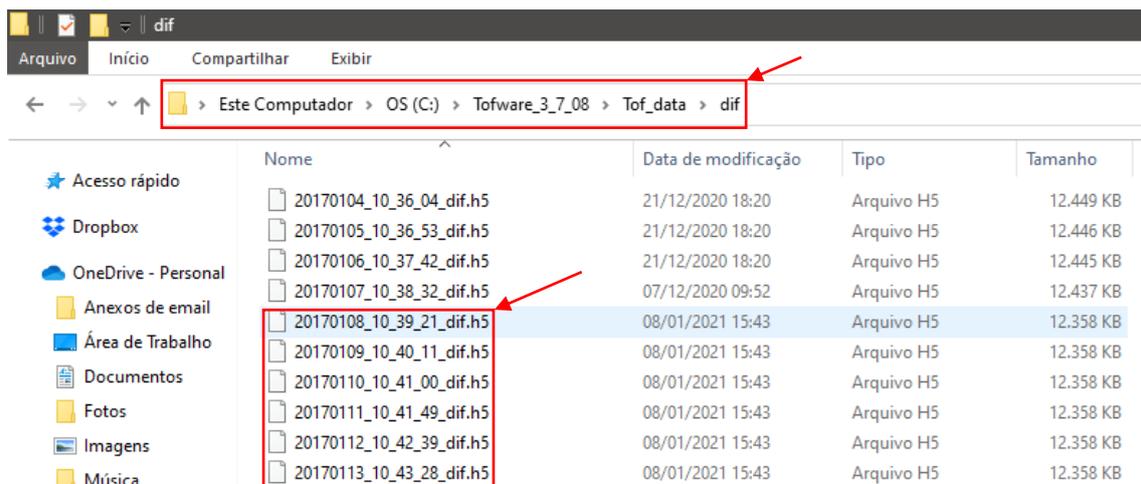
Figura 12A. Calculate sample, filter e diff com os status do processamento.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Por fim, ao realizar essa última etapa, foi gerado alguns arquivos com os mesmos nomes dos arquivos carregados no início, na pasta dif do *Tofware* (setas vermelhas), Figura 13A. Assim, com esses arquivos dif.h5 iniciou-se o WF2.

Figura 13A. Arquivos dif.h5 gerados pelo WF2.

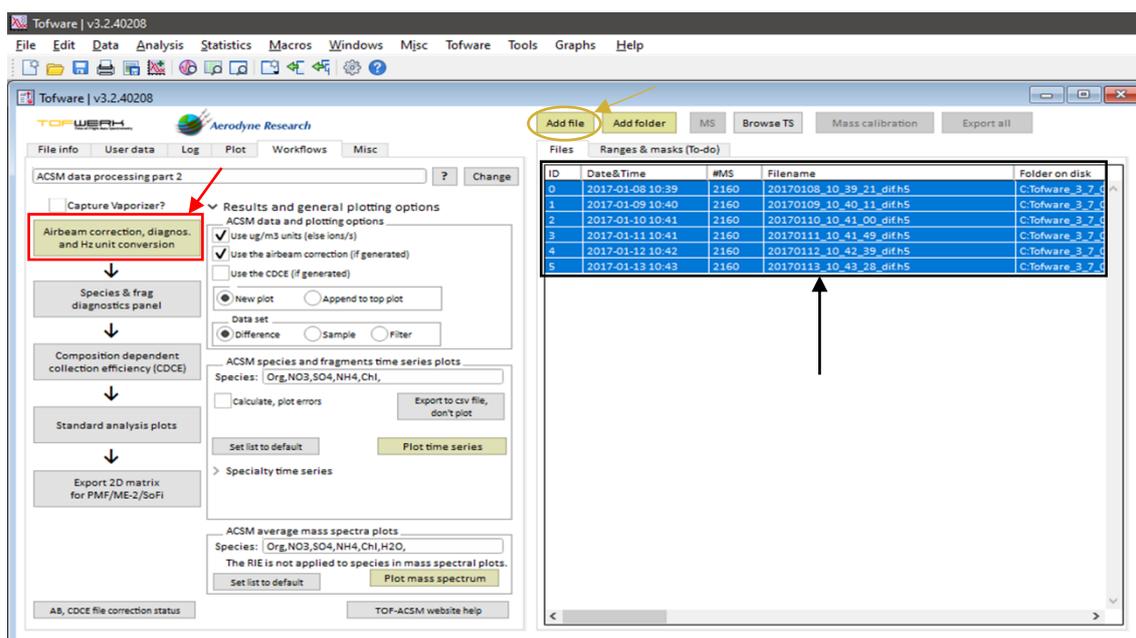


Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

## Work Flow 2

Os arquivos do tipo dif.h5 foram carregados após clicar em *add file* (seta dourada). Após todos os arquivos serem selecionados (seta preta), clicou-se no botão *airbeam correction, diagnos. and Hz unit conversion* (seta vermelha), Figura 14A.

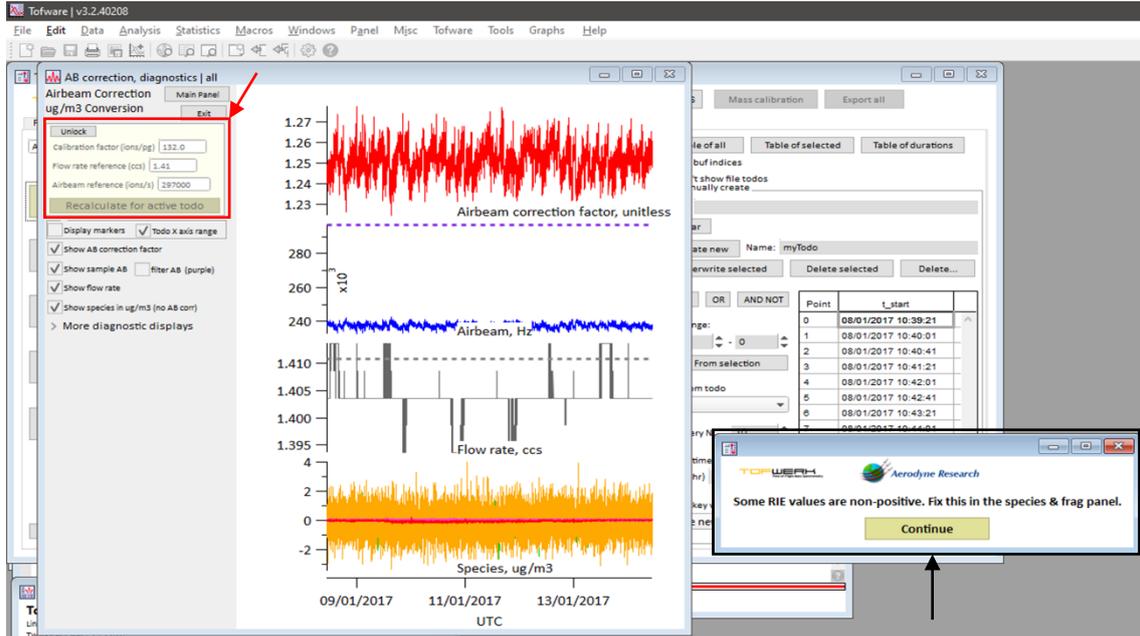
Figura 14A. Carregamento dos arquivos dif.h5.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Ao clicar *airbeam correction, diagnos. and Hz unit conversion* o painel da Figura 15A foi inicializado. Como se pode observar, o *Tofware* traz uma mensagem informando que alguns dos valores do RIE são negativos e que isso deve ser corrigido clicando no botão *species & frag panel* (seta preta). Contudo, antes de realizar esse procedimento, deve-se verificar se o fator de calibração (*calibration factor*) (ions/pg), fluxo de referência (*flow rate reference*) (ccs) e *airbeam reference* (ions/s) estão de acordo com os dados de calibração do instrumento utilizado (ex.: ToF-ACSM) (seta vermelha). Caso esses valores estejam incorretos, clica-se em *unlock* e alteram-se os parâmetros necessários, em seguida, clica-se em *recalculate for active todo* (seta vermelha), Figura 15A.

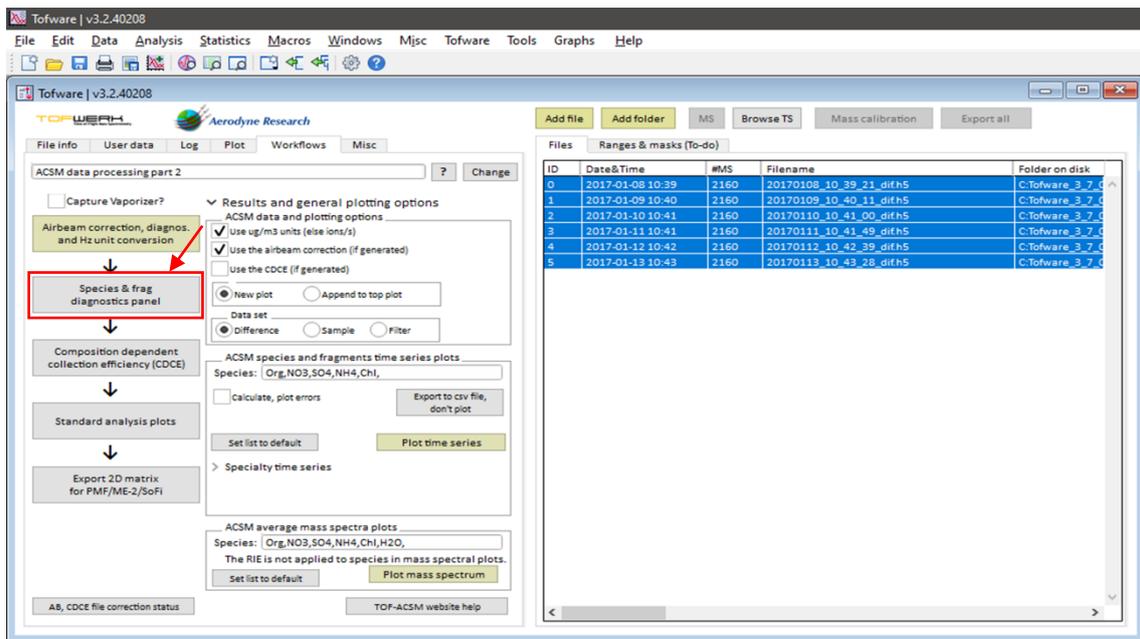
Figura 15A. Airbeam correction, diagnos. and Hz unit conversion panel.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Após corrigir os parâmetros anteriores, deve-se corrigir a *frag table*. Isso foi feito clicando em *Species & frag diagnostics panel* (seta vermelha), Figura 16A.

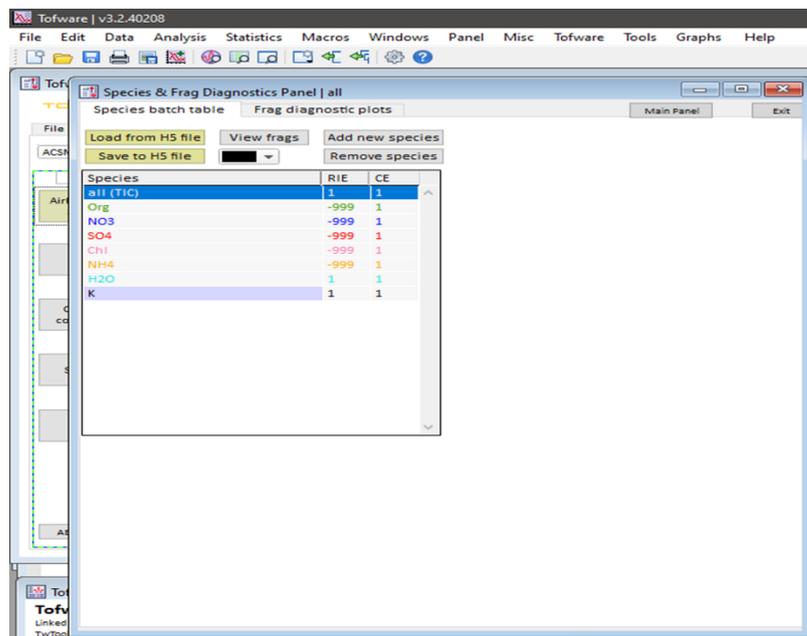
Figura 16A. Inicializando o *Species & frag diagnostics panel*.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Com isso, o painel *species & frag diagnostics panel* foi inicializado. Como se pode observar pela Figura 17A, o RIE apresenta valores incoerentes e negativos para os orgânicos (Org), nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ), sulfatos ( $\text{SO}_4^{-2}$ ), cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) e amônio ( $\text{NH}_4^+$ ).

Figura 17A. *Species table* com os valores de RIE incoerentes e negativos.

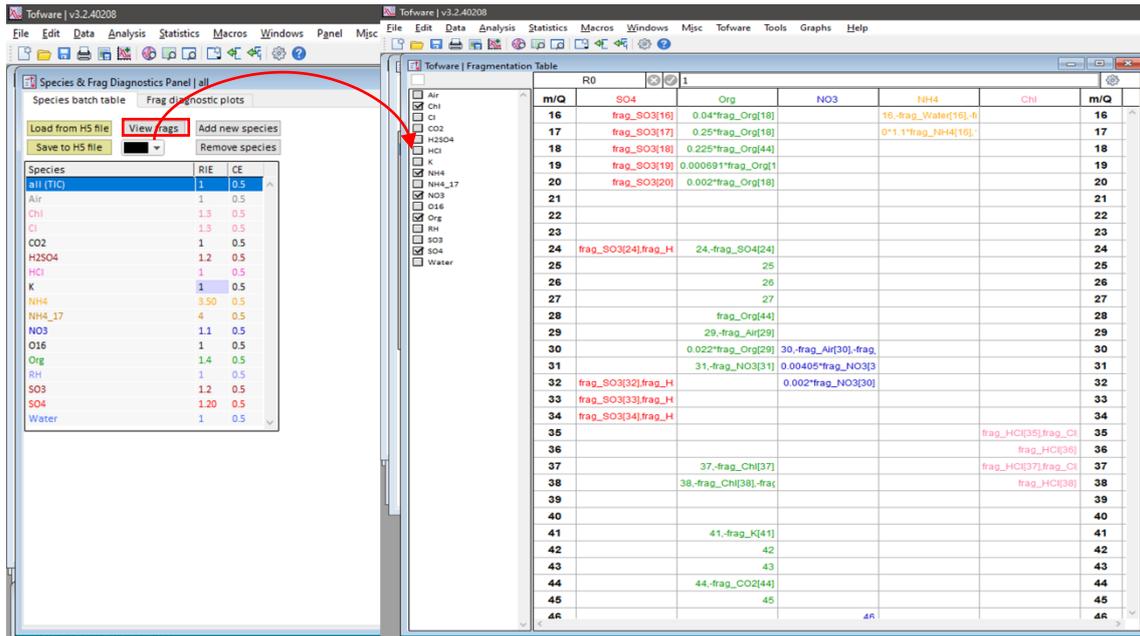


Species	RIE	CE
SI (TIC)	1	1
Org	-999	1
NO3	-999	1
SO4	-999	1
Cl	-999	1
NH4	-999	1
H2O	1	1
K	1	1

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

A correção pode ser feita de duas formas: a primeira seria manualmente substituindo os valores de RIE e a segunda maneira seria carregando uma tabela de espécies através do botão *load from h5 file (golden button)*. Caso a substituição seja feita manualmente, recomenda-se clicar em *view frag* (retângulo vermelho) e verificar se a *fragmentation table* (seta vermelha) está correta, Figura 18A.

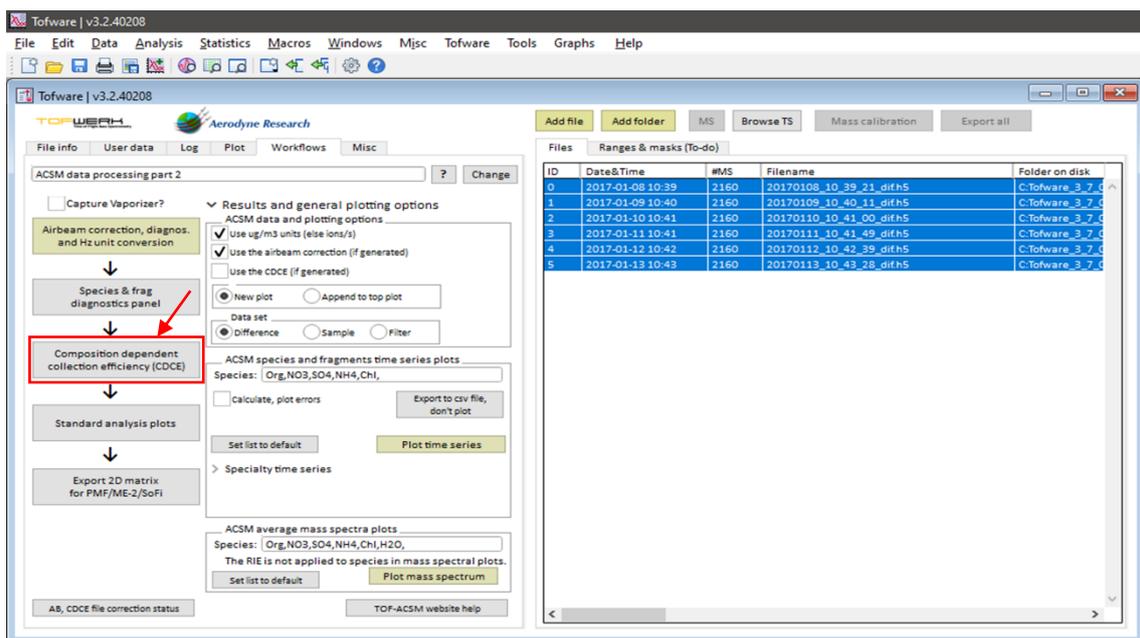
Figura 18A. Correção da *species table* e verificação da *fragmentation table*.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

No caso deste experimento, não houve necessidade de realizar a verificação da eficiência de coleta dependente da composição (*Composition Dependent collection efficiency - CDCE*) (seta vermelha), Figura 19A. Normalmente isso é realizado em ambientes com pH baixos, o qual não vem ao caso.

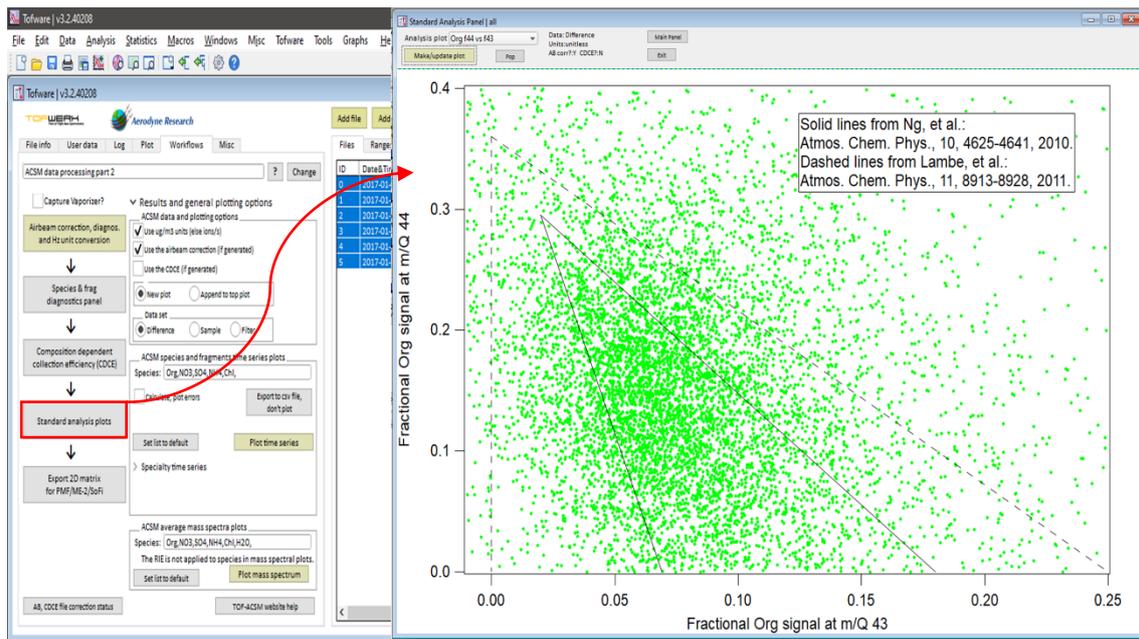
Figura 19A. *Composition Dependent collection efficiency – CDCE*.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

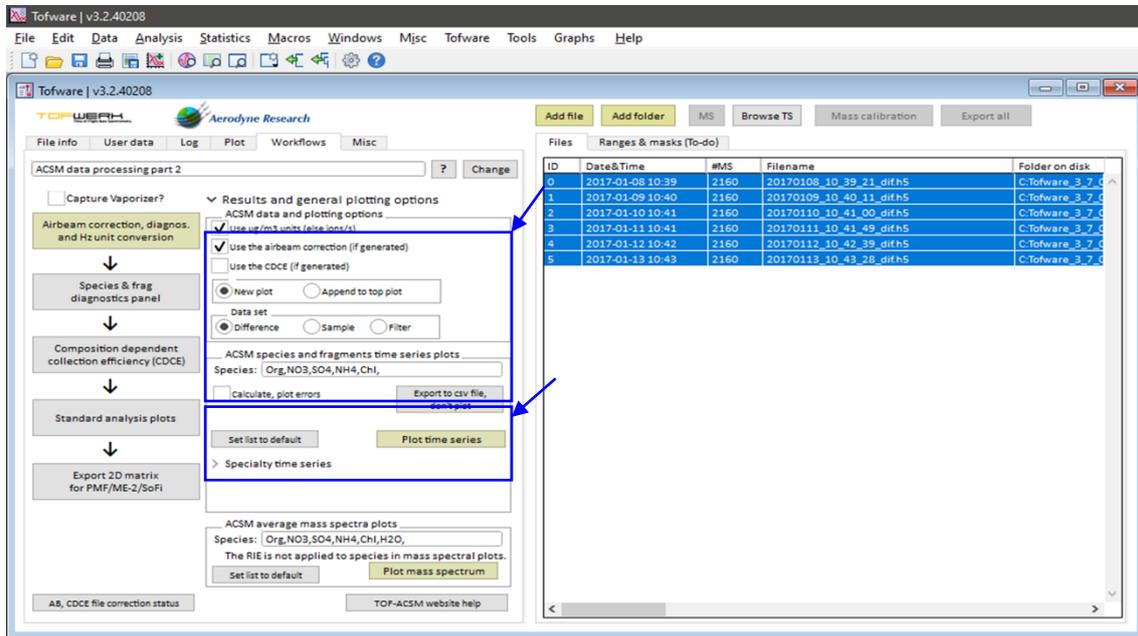
Assim, com os dados *calibration factor*, *flow rate reference*, *airbeam reference*, *species table* e *fragmentation table* corretos, há a possibilidade de realizar alguns plots de análises através do botão *Standard analysis plots* (seta vermelha, Figura 20A), pelas abas *ACSM species and fragments time series plots (time series)* e *ACSM average mass spectra plots (mass spectrum)* (setas azuis), Figura 21A.

Figura 20A. Exemplo de *standard analysis plots*.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

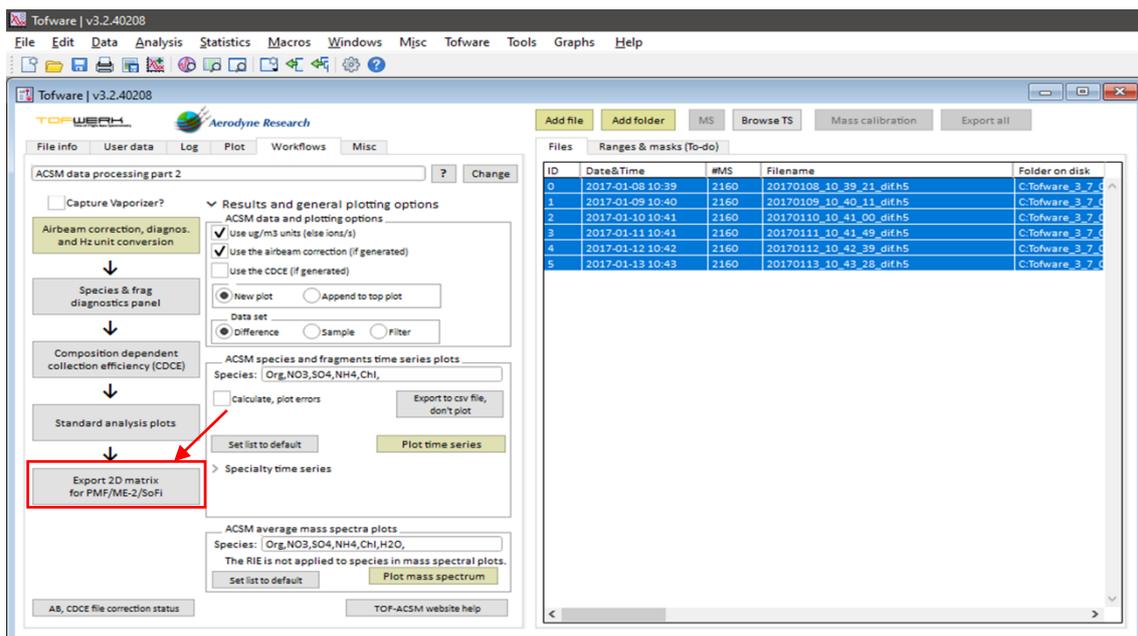
Figura 21A. Análise das séries temporais (*time series*) e dos espectros de massa (*mass spectrum*).



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Por fim, foi iniciado o processo de geração da matriz a qual será utilizada para realizar o PMF por meio do *software* SoFi, clicando em *Export 2D matrix for PMF/ME-2/SoFi* (vermelha preta), Figura 22A.

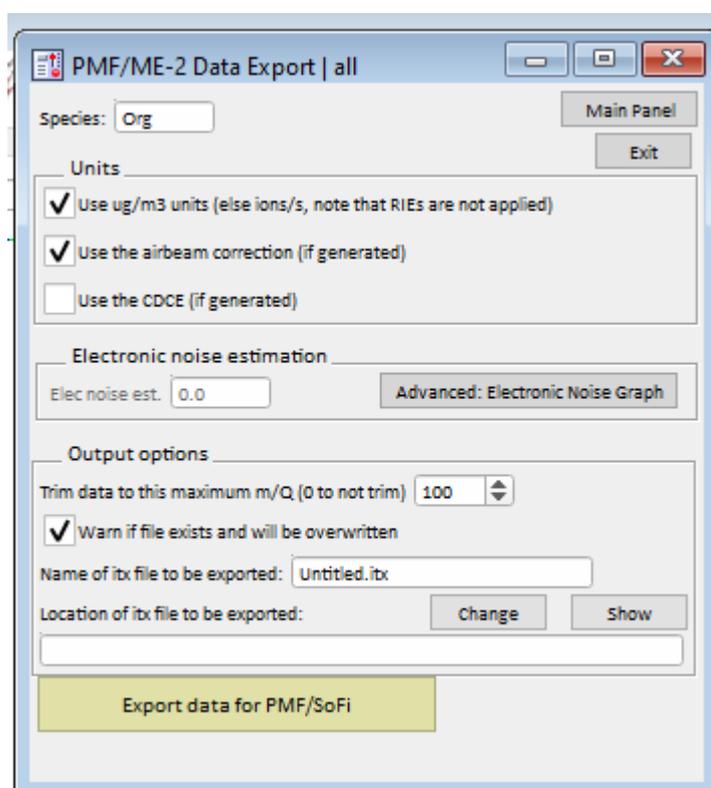
Figura 22A. Painel *Export 2D matrix for PMF/ME-2/SoFi*.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

O painel PMF/ME-2 *Data export* foi iniciado ao clicar em *Export 2D matrix for PMF/ME-2/SoFi*, Figura 23A. Nesse painel em *species*, foi escolhido a espécie química a qual deseja gerar a matriz de dados, nesse caso “Org” (seta vermelha). O nome escrito deve ser idêntico ao nome que está presente na *especies table*, sendo assim, caso seja desejado gerar uma matriz para os sulfatos, deve preencher como “SO4” e assim sucessivamente para as demais espécies. Na aba *units*, deixou-se assinalado  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , para usar a correção por feixe de ar (*airbeam correction*).

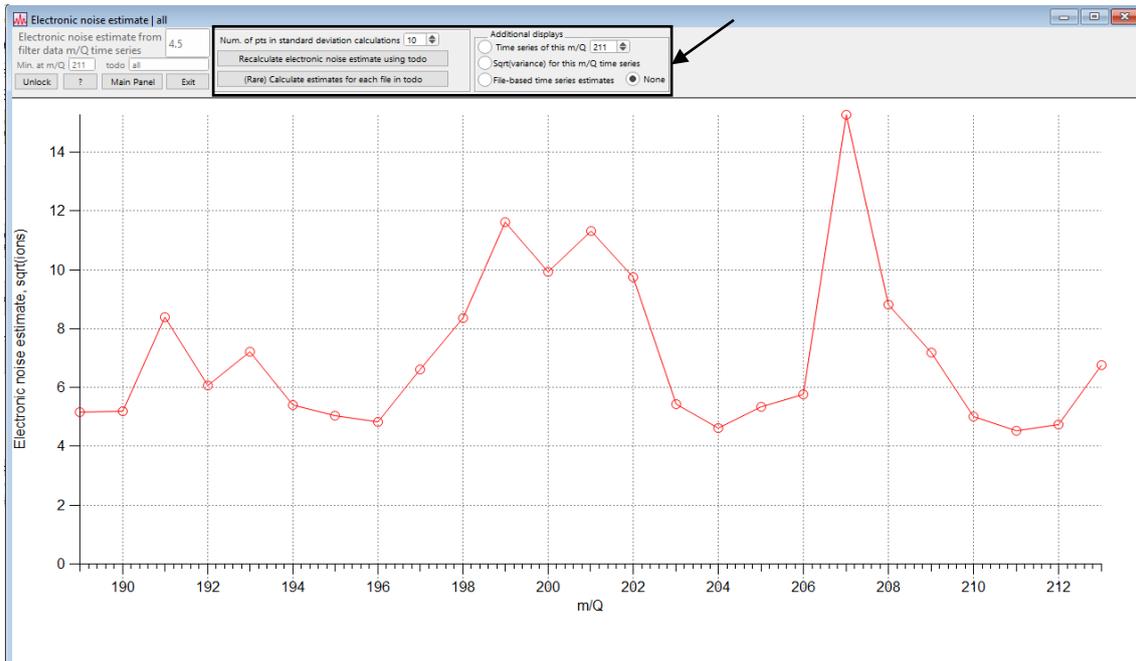
Figura 23A. PMF/ME-2 *Data export panel*.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Em seguida, foi definido a estimativa do ruído eletrônico clicando em *advanced:Eletronic Noise Graph* na aba *Eletronic noise estimation*. Ao clicar em *advanced:Eletronic Noise Graph*, foi calculado a estimativa do ruído eletrônico (*eletronic noise est.*), neste caso 4,5, conforme mostra a Figura 24B. Caso haja a necessidade de realizar ou utilizar algum cálculo específico para uma determinada m/Q, pode-se utilizar os comandos da parte superior (seta preta) do *eletronic noise estimate*, Figura 24A.

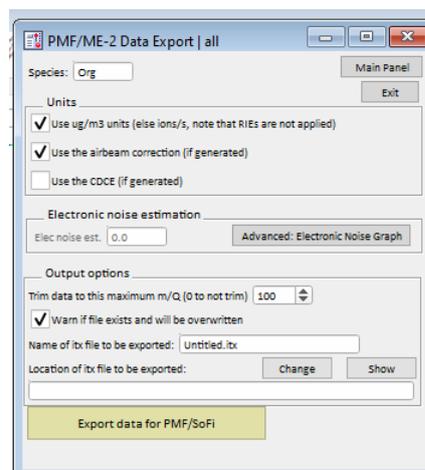
Figura 24A. Cálculo da estimativa do ruído eletrônico por meio *eletronic noise estimate panel*.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Além disso, foi definido as opções de saída (*output options*) que irão determinar quantas m/Q terão a matriz gerada (por exemplo, 100), o nome da matriz (*untitled*) e o local o qual deseja ser salvo, Figura 25A. Por fim, clicou-se em *Export data for PMF/SoFi (golden button)* (seta vermelha) para gerar a matriz de dados.

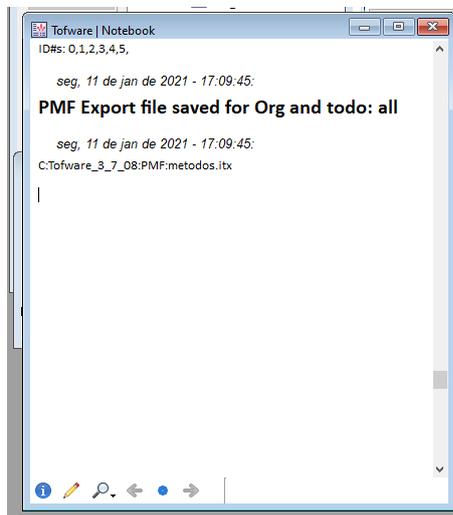
Figura 25A. Opções de saída e geração da matriz de dados.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Então como não foi constatado no *notebook panel*, Figura 26A, que o arquivo *PMF export file* foi salvo, conclui-se que a geração da matriz ocorreu sem nenhum erro, pois caso tivesse algum, seria observada uma mensagem de erro nesse painel.

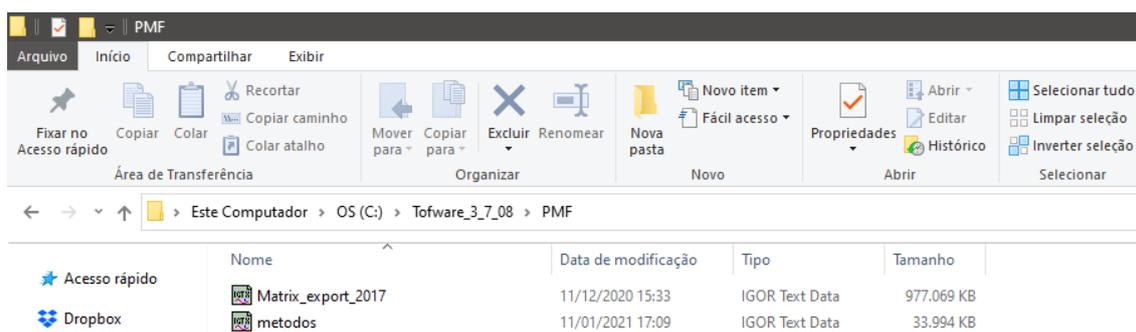
Figura 26A. Confirmação na geração das matrizes.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Desta forma, observa-se o arquivo métodos (.itx) na pasta destino selecionada anteriormente, Figura 27A. Este arquivo foi utilizado no *software* SoFi com intuito de gerar o PMF.

Figura 27A. Pasta destino do arquivo método (.itx).



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

**9 APÊNDICE B – PASSO A PASSO DO PROCESSAMENTO DOS DADOS POR  
MEIO DO SOFI**

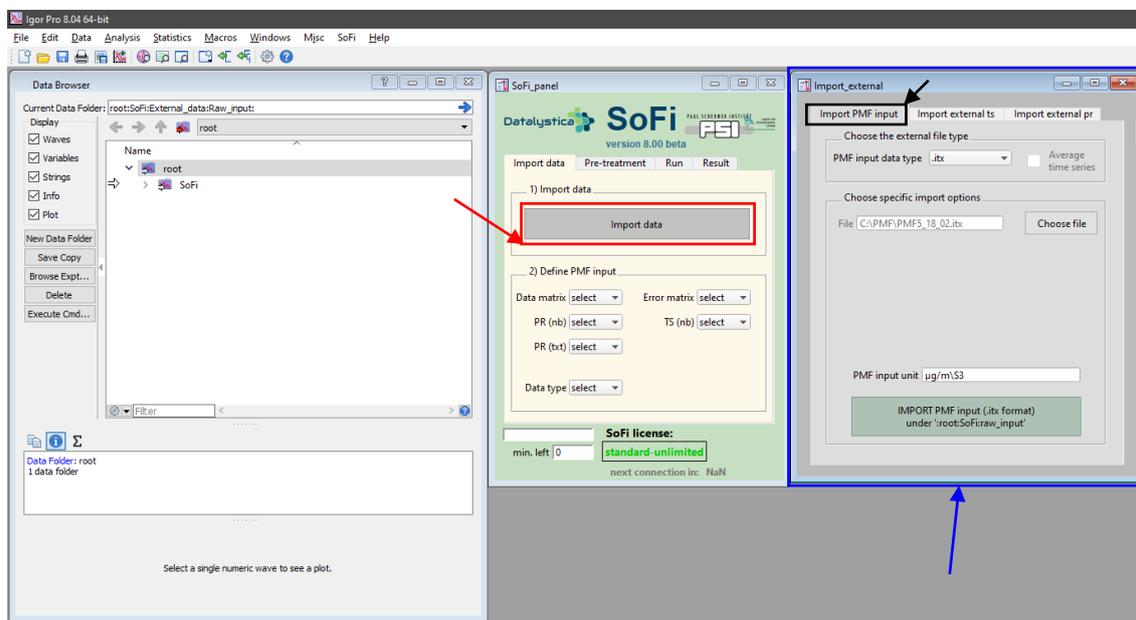
## Lista de figuras do Apêndice B

- 1B. *SoFi panel e import external panel*
- 2B. Diretório dos dados importados dentro do SoFi
- 3B. Procedimento de importação dos perfis externos das *time series*
- 4B. Procedimento de importação dos perfis externos dos *profiles*
- 5B. *Define PMF input*
- 6B. Painel principal do SoFi, aba de *pre-treatment*
- 7B. *Pre-treatment: 1) Treat missing data in PMF input*
- 8B. *Treat external data PMF run comparison panel* para *time series* (quadro amarelo 1) e *factors profiles* (quadro amarelo 2)
- 9B. *Explore trend of variables* e os sub painéis à direita controlam as opções do gráfico e dos dados.
- 10B. As três guias do sub painel de seleção com base no tempo / classe
- 11B. *Select and/or modify effective PMF input panel*
- 12B. Guia de execução do PMF; *path-ME-2*, número de núcleos e local de armazenamento do resultado
- 13B. *Define settings pertinent to the current PMF run panel* com suas respectivas abas (*GENERAL settings*, *Model MATRICES*, *RESAMPLING strategy*, *ROLLING mechanism*)
- 14B. *Define values for matrix cells containing no data* e sub painel cinza
- 15B. *Define settings pertinent to the current PMF run panel* com a aba *GENERAL settings* e a guia *Error matrix weight*
- 16B. *Error matrix weight* e as suas respectivas opções
- 17B. Guia *others* e seus respectivos modelos
- 18B. Painel principal do SoFi com a aba *result* selecionada
- 19B. *Select HDF5 file(s) containing PMF result(s)* e o sub painel *HDF5 files*
- 20B. *Import chosen HDF5 file(s) in IGOR*
- 21B. *Select PMF run(s) from HDF5 files* e o sub painel *select PMF runs*
- 22B. Forma de seleção das soluções do PMF
- 23B. *Analyze chosen PMF run(s)* e seu respectivo sub painel *PMF analyze*

## SoFi panel

Com o arquivo .itx gerado pelo WF2, inicia-se a análise de PMF dos dados importando-os para o SoFi. Além da extensão .itx, o SoFi suporta arquivos do Excel (.xls e .xlsx), arquivos de valores separados por vírgula (.csv), arquivos de dados (.dat) e arquivos de texto (.txt). Assim, clica-se no botão *import data* (seta vermelha) e no painel *import external* (seta azul), na aba *import PMF input* (seta preta), seleciona-se o tipo do arquivo que será importado (.itx). Em *choose specific import options*, clica-se em *choose file* para escolher o arquivo que deseja ser carregado, por fim, clica-se no botão *IMPORT PMF input (.itx format) under ':root:SoFi:raw\_input'* para finalizar a importação, Figura 1B.

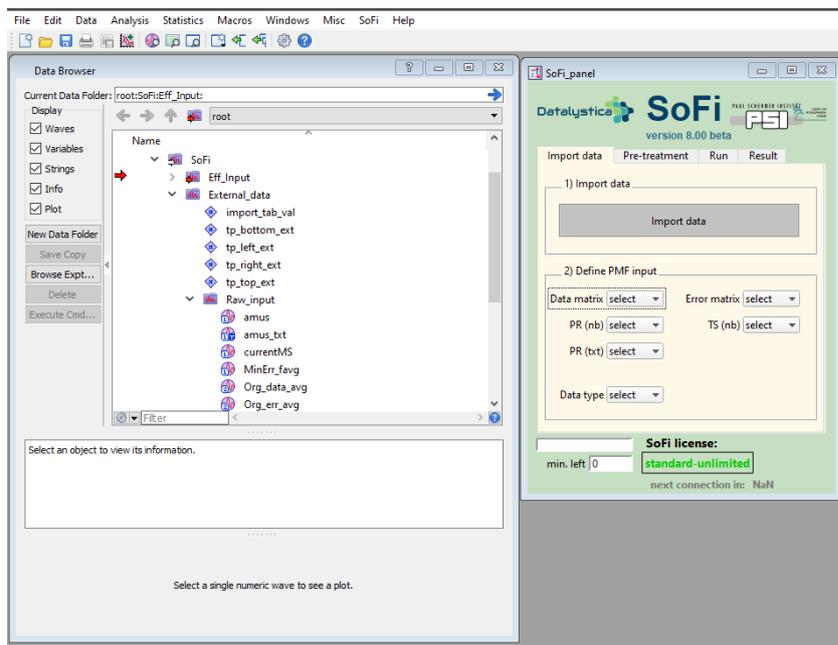
Figura 1B. *SoFi panel e import external panel.*



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

A Figura 2B mostra o diretório dos dados importados pelo procedimento anterior. Caso a importação tenha sido feita com sucesso, os dados serão encontrados em: *“root:SoFi:External\_data:Raw\_input”*.

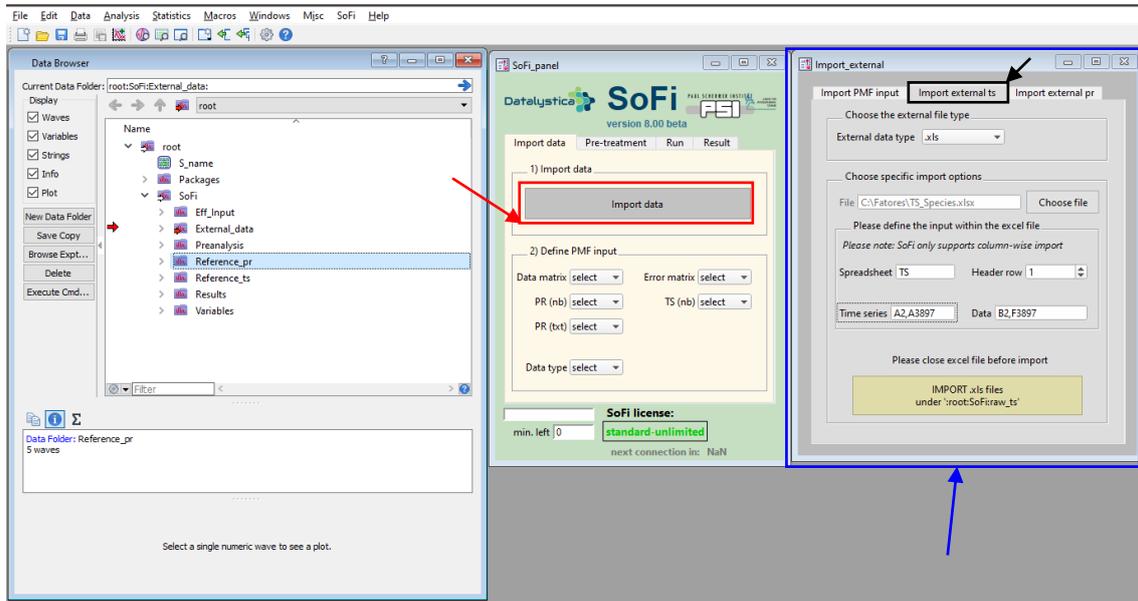
Figura 2B. Diretório dos dados importados dentro do SoFi.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

O SoFi permite que o usuário importe perfis externos das *time series* (TS, séries temporais) e dos *profiles* (perfis dos fatores) que serão utilizados na avaliação dos resultados. A série temporal externa é armazenada em: “*root:SoFi:External\_data:Raw\_ts*”, a qual é realizada automaticamente, se a importação for feita por meio do *import external ts* (importar TS externa). Na Figura 3B, pode-se observar os procedimentos realizados na importação dos perfis externos das *time series*. Primeiramente, clica-se no botão *import data* (seta vermelha) e no painel *import external* (seta azul), na aba *import external ts* (seta preta), seleciona-se o tipo do arquivo que será importado (.itx, .xls, .xlsx, .csv, .dat, .txt, AE33 files). Em *choose specific import options*, clica-se em *choose file* para escolher o arquivo que deseja ser carregado, posteriormente em “*please define the input within the excel file*” o usuário defini onde encontrar a *time series* (série temporal), fornecendo a célula inicial e final, por exemplo, A2, A3897. Um procedimento semelhante foi realizado para a “*Datas*” (dados), o qual o usuário deve fornecer novamente a célula inicial e final, no entanto aqui mais de uma coluna é suportada, por exemplo, B2, F3897. O nome da planilha (*Spreadsheet*) também deve ser informado como, por exemplo, “TS”. Por fim, clica-se no botão *IMPORT.xls files under ‘:root:SoFi:raw\_ts’* (*golden button*) para finalizar a importação.

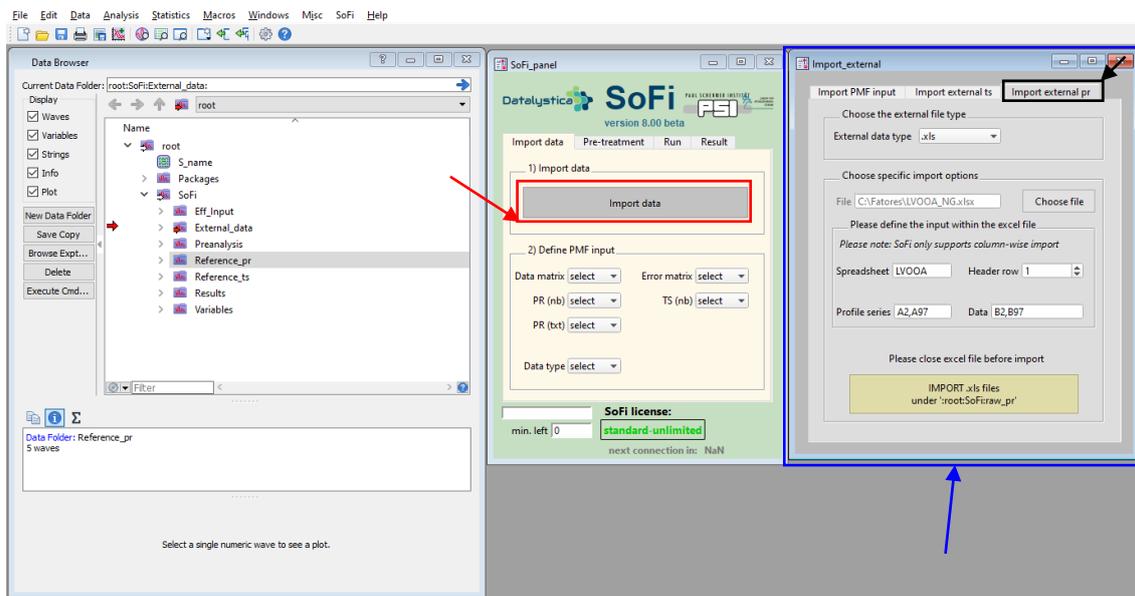
Figura 3B. Procedimento de importação dos perfis externos das *time series*.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Já os perfis dos fatores externos são armazenados em: “*root:SoFi:External\_data:Raw\_pr*”, o qual é realizado automaticamente se a importação for feita por meio do *import external pr* (importar perfis dos fatores externos). Observa-se pelas setas vermelha, azul e preta na Figura 4B que os procedimentos de importação dos fatores externos, por meio do arquivo do Excel, são idênticos ao procedimento anterior. Vale ressaltar que os procedimentos de importação de dados externos em outros formatos (.csv, .dat, .txt, AE33 files) estão disponíveis no manual do SoFi ([https://datalystica.com/userdata/filemanager/data/SoFi\\_manual.pdf](https://datalystica.com/userdata/filemanager/data/SoFi_manual.pdf)).

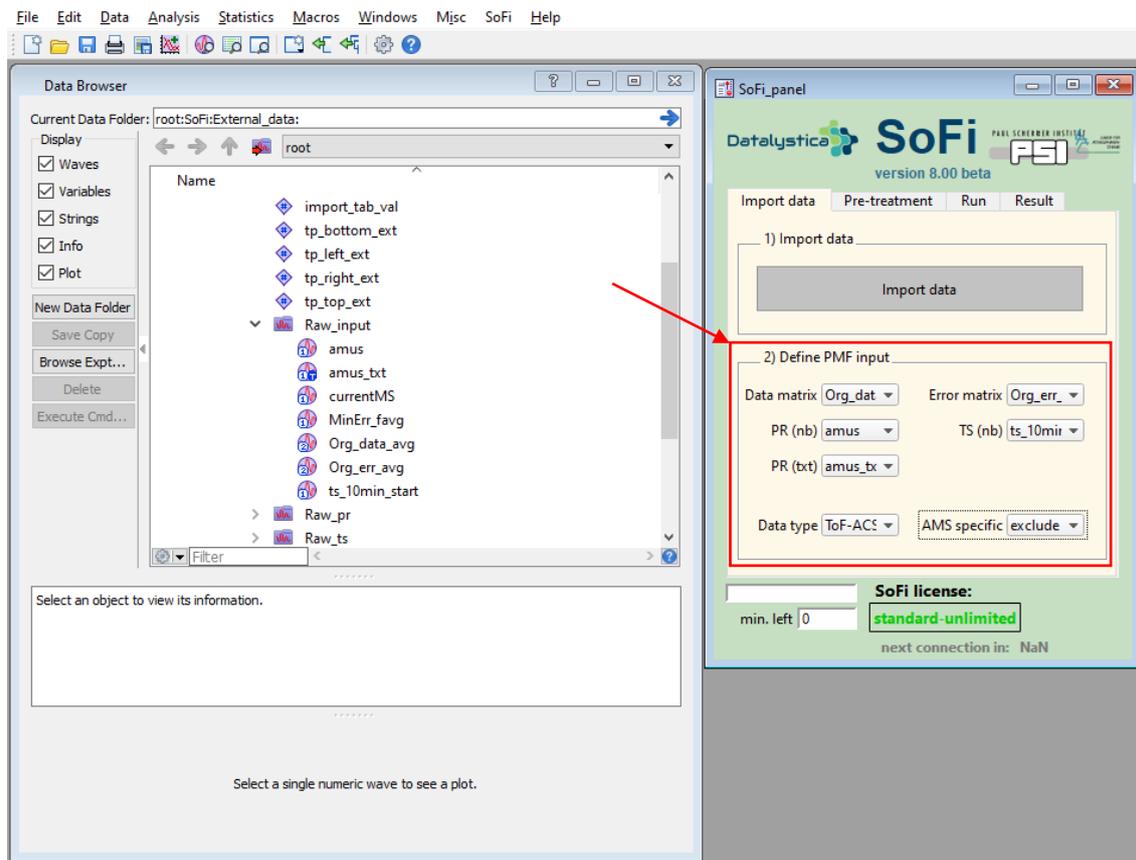
Figura 4B. Procedimento de importação dos perfis externos dos *profiles*.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Após todos os dados serem importados, deve-se vincular as variáveis, localizadas em *external\_data:Raw\_input*, ao *define PMF input* (definir entrada do PMF). Isso foi feito usando os menus *Data Matrix* (Matriz de dados), *Error Matrix* (Matriz de erro), *Time series* (TS nb), *Variables nb* (Variáveis nb, PR (nb)), *Variables txt* (Variáveis nb, PR (txt)), Figura 5B (seta vermelha). Neste trabalho a *Data Matrix* é a matriz dos orgânicos, *Error Matrix* é a matriz dos erros, TS (nb) é a data e o horário das medições, PR (nb) são as m/zs, PR (txt) são as m/zs no formato texto. Por fim, seleciona o tipo de instrumento (*Data type*) utilizado para fazer as medições e, em *AMS specific* seleciona-se as opções que mais convêm para cada experimento.

Figura 5B. Define PMF input.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

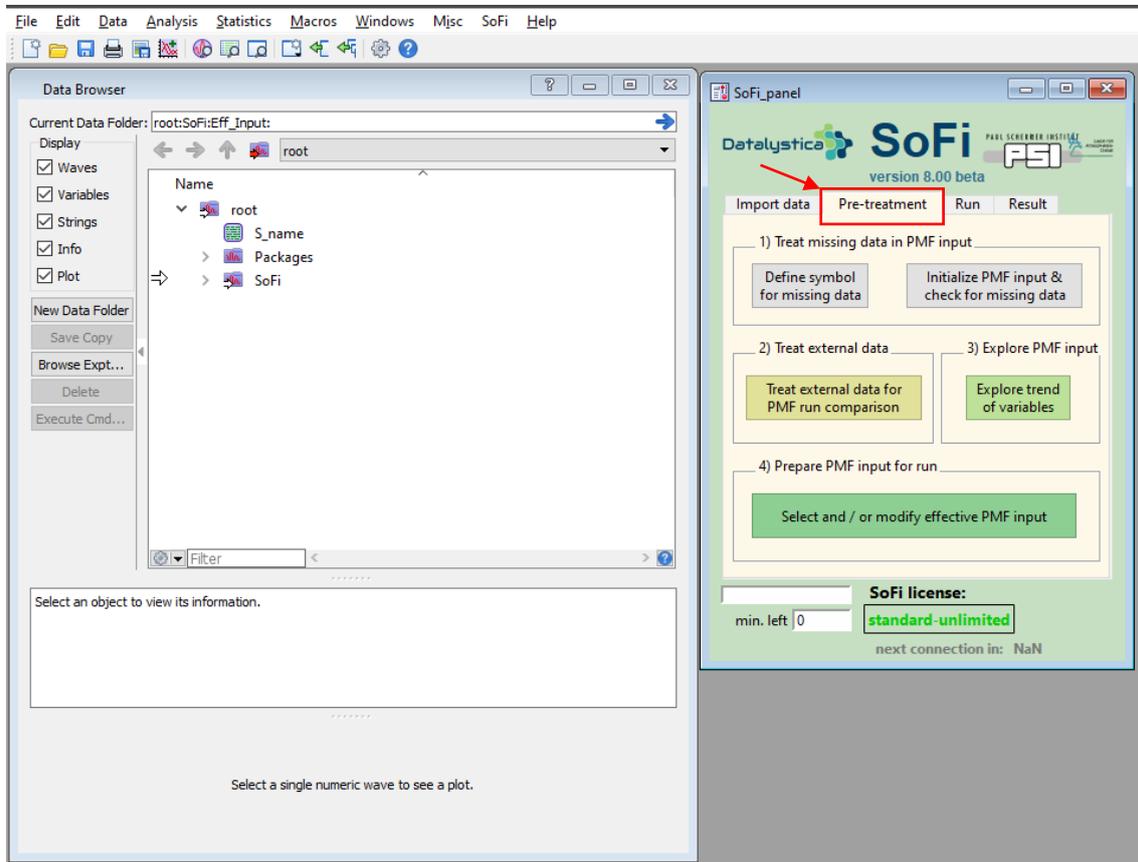
Após finalizar a parte de *import data*, clica-se em *pre-treatment*, seta vermelha na Figura 6B. Nesta aba, tem-se: 1) *Treat missing data in PMF input*; 2) *Treat External data*; 3) *Explore PMF input*; 4) *Prepare PMF input for run*.

Sabe-se que cada célula da matriz de dados do PMF representa uma equação que será usada durante o processo de minimização do ME-2. As informações ausentes nas matrizes devem ser excluídas do conjunto de equações. Dois casos podem ser distinguidos: a) linha/coluna inteira sem nenhuma informação; b) poucos dados faltantes.

Quando se observa que há linhas/colunas inteiras que não apresentam informações pode-se removê-las diretamente da entrada principal importada em “*Root:SoFi:External\_data:Raw:input*”. Para isso ser feito em *Treat missing data in PMF input* clica-se em *Define symbol for missing data* (seta azul) e define-se como sendo “NaN” ou 0 (seta azul), Figura 7B. Após definir o símbolo para os dados ausentes, clica-se em *Initialize PMF input & check for missing data* (seta preta), Figura 7B, para verificar se há ausência de dados

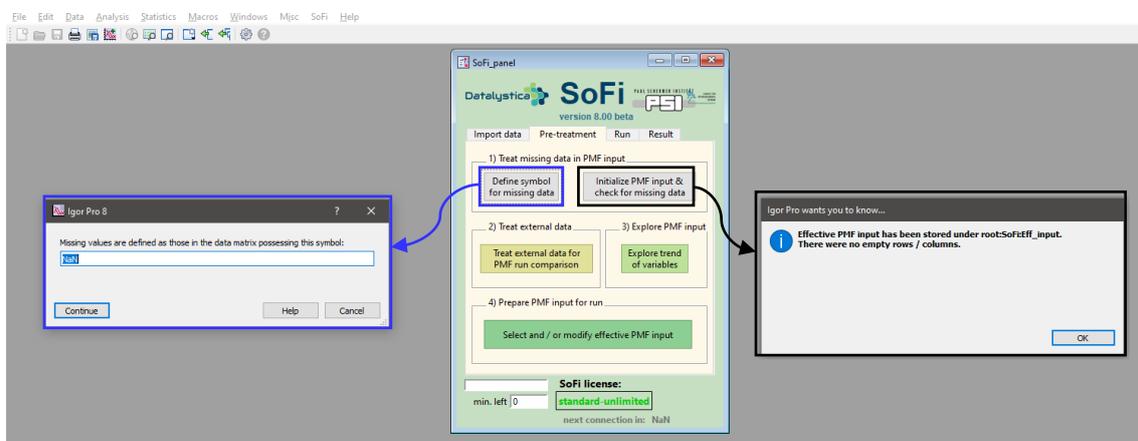
na matriz. Essa ação cria uma cópia das matrizes de entrada para o PMF em “root:SoFi:Eff\_input”.

Figura 6B. Painel principal do SoFi, aba de *pre-treatment*.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

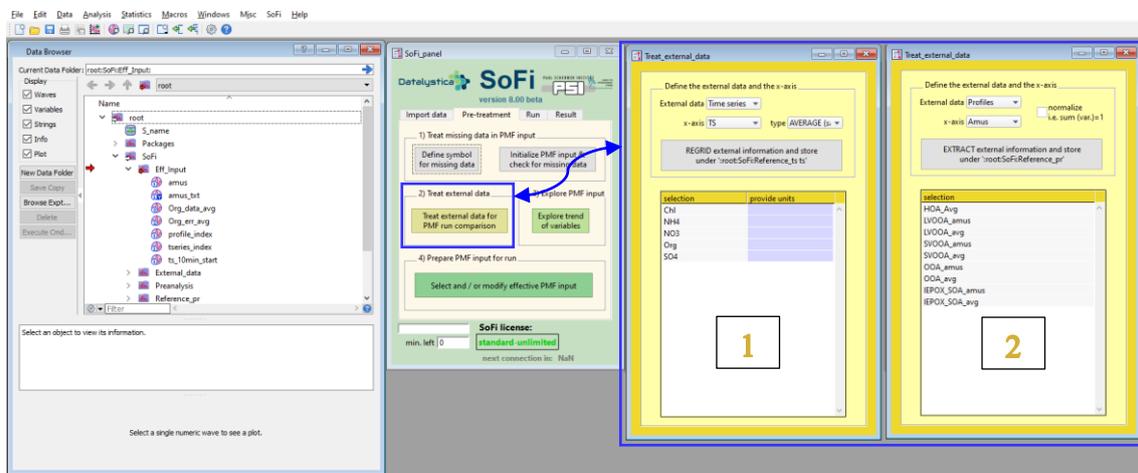
Figura 7B. *Pre-treatment*: 1) *Treat missing data in PMF input*.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Posteriormente em *treat external data* clica-se em *treat external data for PMF run comparison* (seta azul). Essa etapa tem como objetivo inserir dados externos com o intuito de compará-los com a análise de PMF no final, essa comparação é uma forma de averiguar se os fatores encontrados na análise estão de acordo com os resultados presentes nas literaturas. Sendo assim, pode-se inserir séries temporais (*time series*) e perfis de fatores (*factor profiles*), quadro amarelo 1 e 2 respectivamente da Figura 8B. Dessa forma, a importação dos dados é feita escolhendo o tipo dos dados externos (*external data*) que deseja e, em *x-axis* (eixo-x), seleciona-se a base de tempo, para as *time series*, e as *m/zs* para os *factor profiles*, quadro amarelo 1 e 2 respectivamente da Figura 8B. No caso do *type* (tipo) do dado para a *times series*, quadro amarelo 1, o usuário deve selecionar o que melhor condiz com o seu banco de dados; isso pode ser feito com o auxílio do manual do SoFi. Em seguida, pressiona-se a tecla “*Shift*” ou “*Ctrl*” para selecionar as variáveis desejadas. Por fim, clica-se em: “*REGRID external information(...)*” ou “*EXTRACT external information(...)*”.

Figura 8B. *Treat external data PMF run comparison panel* para *time series* (quadro amarelo 1) e *factors profiles* (quadro amarelo 2).



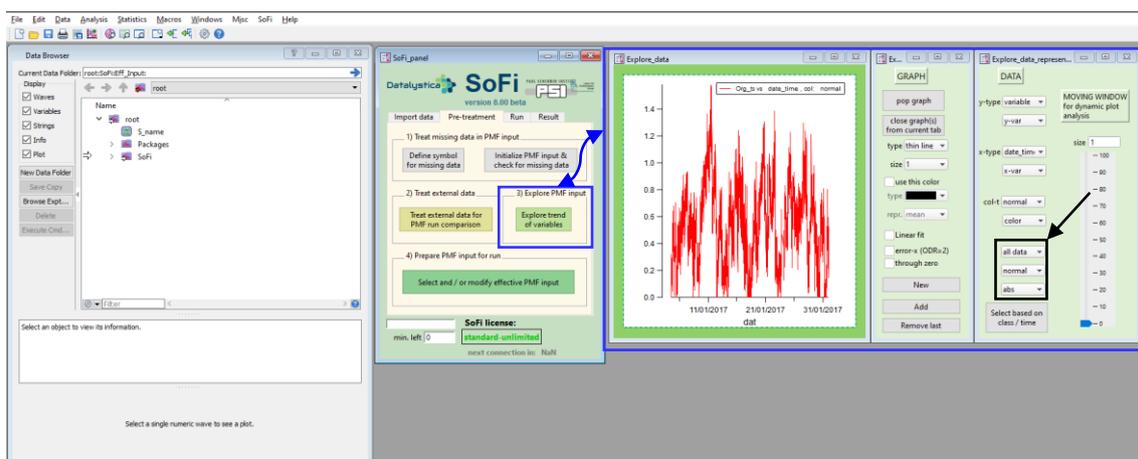
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Após realizar a importação dos dados externos por meio do *treat external data*, recomenda-se realizar uma exploração das variáveis (externas e *m/zs*) antes da análise de PMF, pois é aconselhado que o usuário tenha uma ideia de como elas variam ao longo do tempo. Por esse motivo, a *Datalystica* desenvolveu o painel *explore trends of variables* (explorar tendências das variáveis), Figura 9B. O painel de exploração de dados (painel verde, Figura 9B)

(seta azul) tem dois sub painéis adjacentes que governam as opções no gráfico e nos dados. As seguintes opções estão disponíveis:

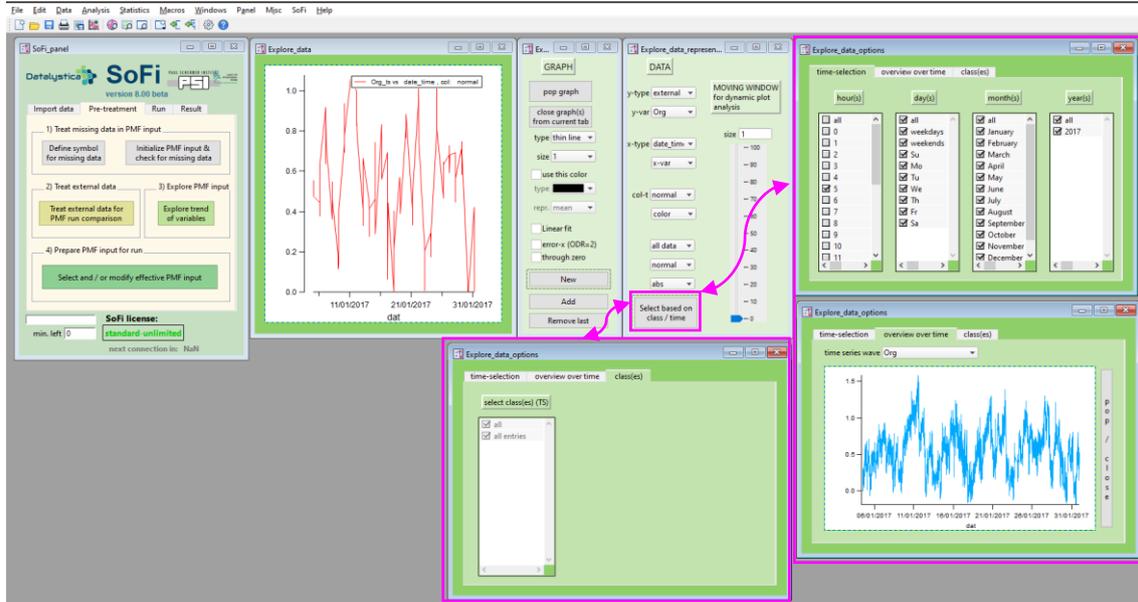
- “y-var” e “x-var”: Uma lista de todas as variáveis da matriz de entrada PMF e dados externos.
- “color-t”: Normal (no *wave*), *time* (tempo), *hours* (horas) e *variables* (qualquer variável da matriz de entrada do PMF e dados externos).
- “t-plot” (seta preta): Possibilita plotar os dados na escala de tempo *normal* (padrão), *diurnal cycle* (ciclo diurno), *weekly cycle* (ciclo semanal), *monthly cycle* (ciclo mensal) e *yearly cycle* (ciclo anual). Além disso, há a possibilidade de plotar os dados em escala absoluta (*abs*), *fraction* (fração, o qual uma variável é normalizada pela soma de todas as variáveis de entrada) e *signal to noise* (S/N, sinal pelo ruído).
- *Select based on class/time* (seta r: Esse painel de seleção permite ao usuário inspecionar os dados de forma fácil e eficiente utilizando as opções: *time selection* (seleção do tempo), *overview over time* (visão geral ao longo do tempo) e *classes* (classes); esse painel pode ser observado na Figura 10B).

Figura 9B. *Explore trend of variables* e os sub painéis à direita controlam as opções do gráfico e dos dados.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

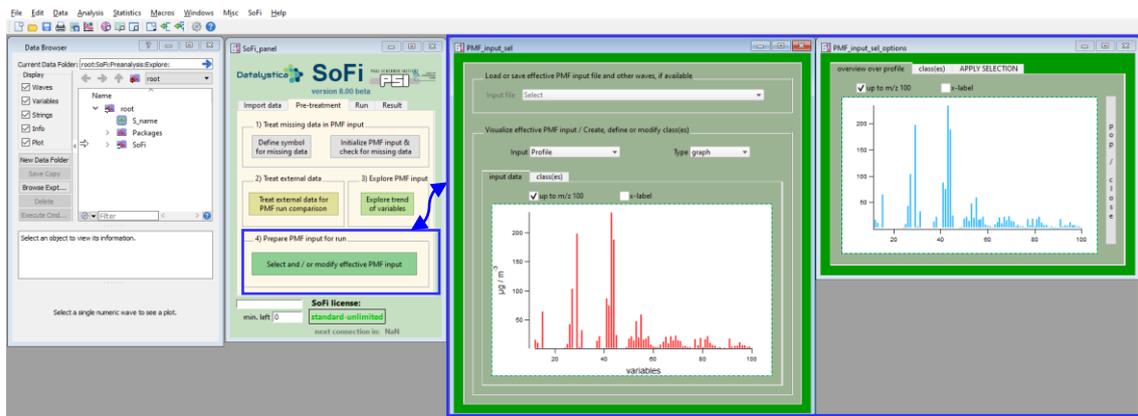
Figura 10B. As três guias do sub painel de seleção com base no tempo/classe.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

O último painel da aba *pre-treatment* é o *select and/or modify effective PMF input*, Figura 11B (seta azul). Como esse painel não está disponível na versão SoFi *Standard*, utilizada neste trabalho, não será descrito a sua funcionalidade, já que não há possibilidade de acessar suas funções. Mas, caso o usuário tenha a versão do SoFi *Pro*, há uma descrição do seu funcionamento no manual do SoFi.

Figura 11B. *Select and/or modify effective PMF input* panel.

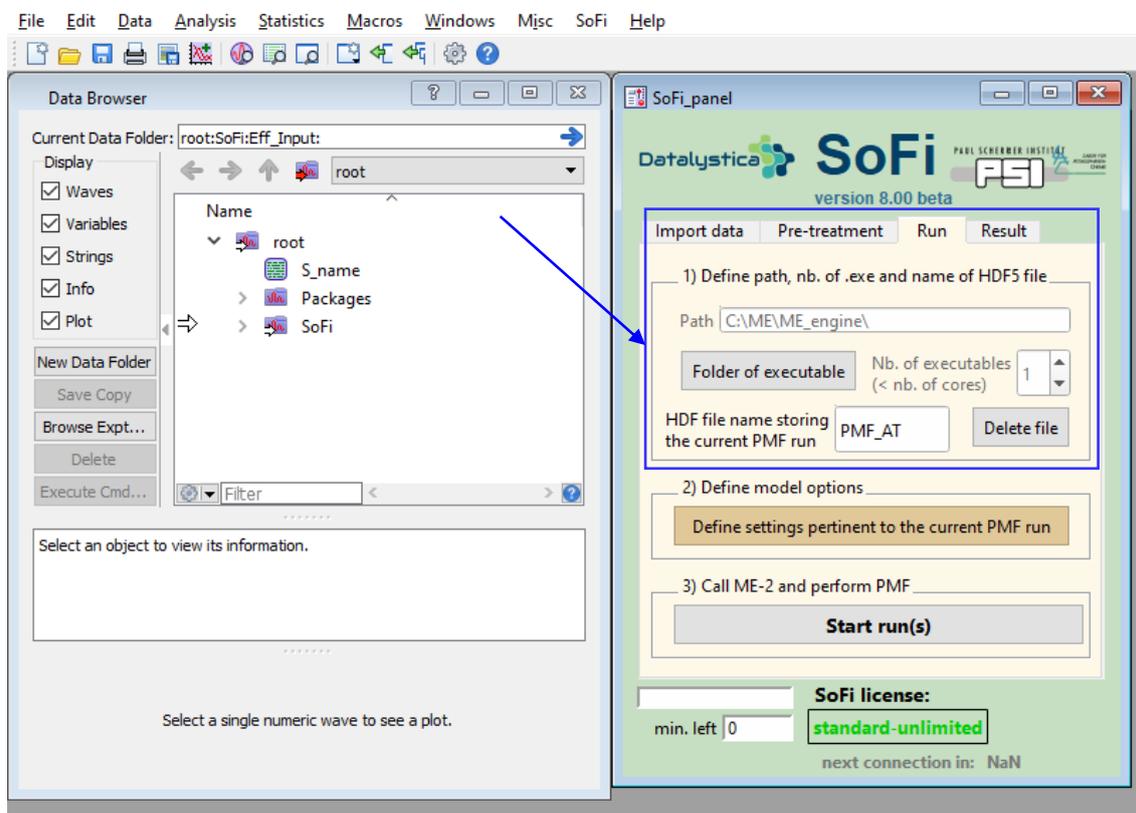


Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Após o *import data* e o *pre-treatment* estarem configurados, clica-se em *run*. Nessa guia foi definido o local (*path*) em que o algoritmo ME-2 se encontra e o número de núcleos do

computador que se deseja utilizar para executar a análise, Figura 12B (seta azul). Contudo, a seleção do número de núcleos só será possível caso o usuário tenha a licença do SoFi *Pro*. Por fim, o usuário define um nome apropriado para a execução do PMF em *HDF file name storing the current PMF run* (nome do arquivo HDF5 que será armazenado na pasta PMF de execução); assim, os arquivos salvos dessa forma foram armazenados em: *ME:ME\_engine:ME2\_Result*. Caso o usuário entre com um nome que já existe, o SoFi pedirá para tentar outro nome caso contrário, o resultado será sobrescrito.

Figura 12B. Guia de execução do PMF; *path-ME-2*, número de núcleos e local de armazenamento do resultado.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Ao finalizar essa primeira parte da guia *run*, segue-se para *define model options* (opção de definição do modelo) e clica-se no botão *Define settings pertinent to the current PMF run* (defina as configurações pertinentes à execução do PMF atual), Figura 13B (seta azul). Pode-se considerar essa etapa como sendo uma das mais importantes na geração do PMF, já que será nesse momento que os fatores serão definidos (*define number of factors*), será verificada a ausência de dados na matriz (*Missing data*), também aplicado o aumento e a redução do erro

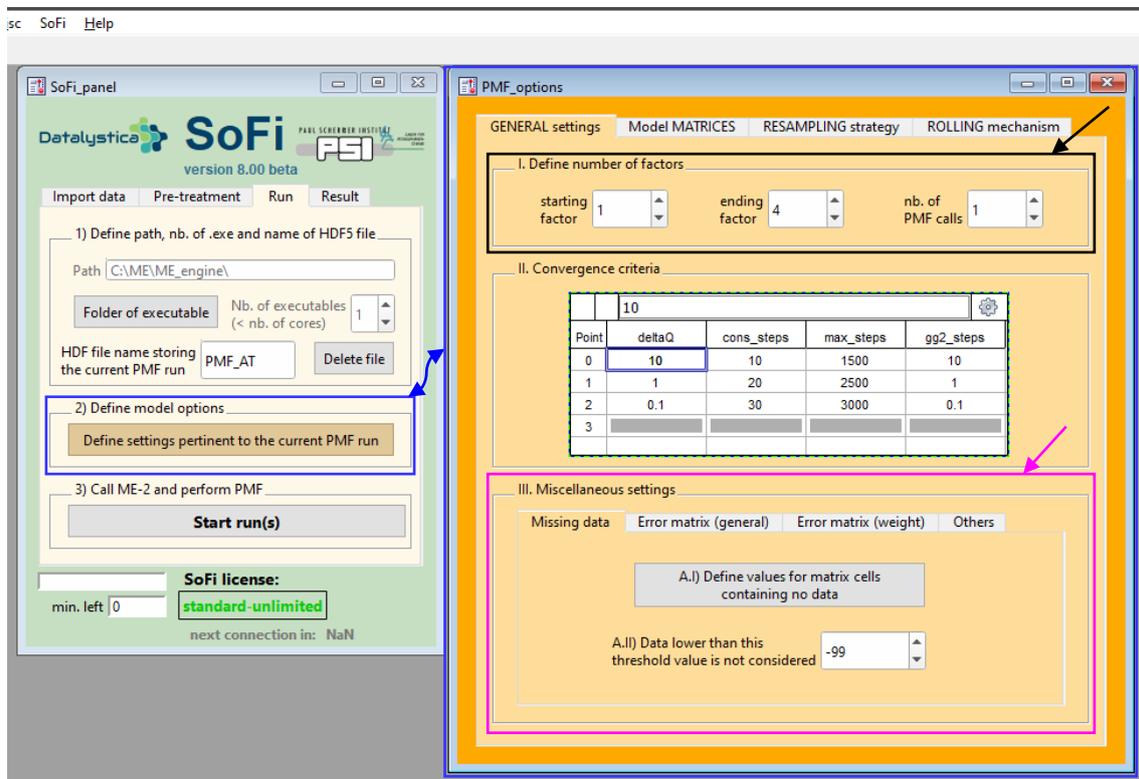
(*Error matrix – general*) e onde se define as opções para as matrizes do modelo (*Model Matrices*). As opções disponíveis em *RESAMPLING stratagy* e *ROLLING mechanism* não foram abordadas neste trabalho.

Com o painel laranja aberto na aba *GENERAL settings* em *define number of factors* (definir o número de fatores) (seta preta), tem-se:

- *Starting factor* (fator inicial): Define-se o número mínimo de fatores (p) investigados pelo modelo;
- *Ending factor* (fator final): Define-se o número máximo de fatores (p) investigados pelo modelo;
- *Nb. of PMF calls* (número de): Número de execuções com configurações idênticas. O SoFi ajusta automaticamente este valor para as análises *fpeak*, para análise de sensibilidade *a-value* e para análise de *C-value* disponíveis na aba *Model MATRICES*.

Assim, após essas configurações estarem definidas de acordo com o critério de cada usuário, verifica-se os dados ausentes (*missing data*) em *miscellaneos settings* e se define *data lower than this threshold value is not considered* (dados inferiores a esse valor limite não são considerados), Figura 13B (seta pink). Então, clica-se em *Define values for matrix cells containing no data* e o sub painel cinza irá abrir, Figura 14B (seta pink).

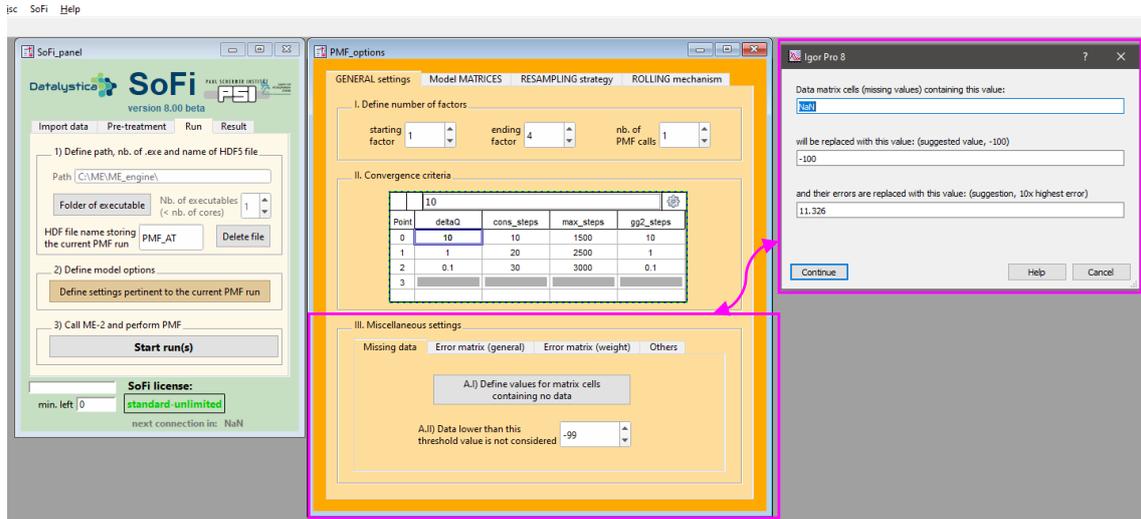
Figura 13B. Define settings pertinent to the current PMF run panel com suas respectivas abas (GENERAL settings, Model MATRICES, RESAMPLING strategy, ROLLING mechanism).



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

O sub painel cinza da Figura 14B irá substituir os valores de “NaN”, definidos no *pre-treatment*, por -100. Esses valores serão automaticamente excluídos na execução do ME-2, já que -100 é menor do que o valor definido em *missing data* (-99). Assim, por razões de segurança, seus erros também são substituídos por um valor elevado, por exemplo, 10 vezes o valor do maior erro. Para finalizar clica-se em *continue*.

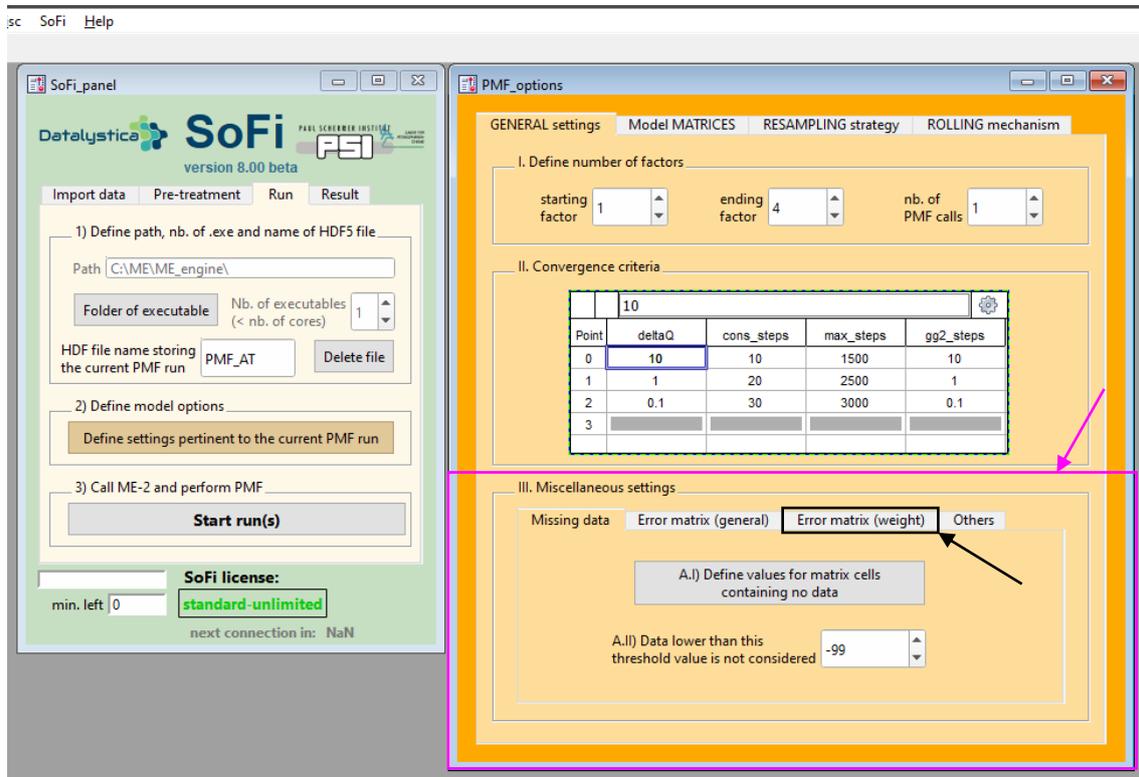
Figura 14B. Define values for matrix cells containing no data e sub painel cinza.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Em seguida, caso observar-se que as medições estimadas para o erro estejam incertas, normalmente ocorre próximo ao limite de detecção, e se a parte sistemática do erro, *background or blank* (fundo ou branco), não for considerada ou esteja mal estimada, pode-se considerar aumentar o erro/reduzir o erro (*increasing/downweight the error*) disponível na aba *GENERAL settings*, *miscellaneous settings* e na guia *Error matrix weight*, Figura 15B (setas pink e preta).

Figura 15B. Define settings pertinent to the current PMF run panel com a aba GENERAL settings e a guia Error matrix weight.



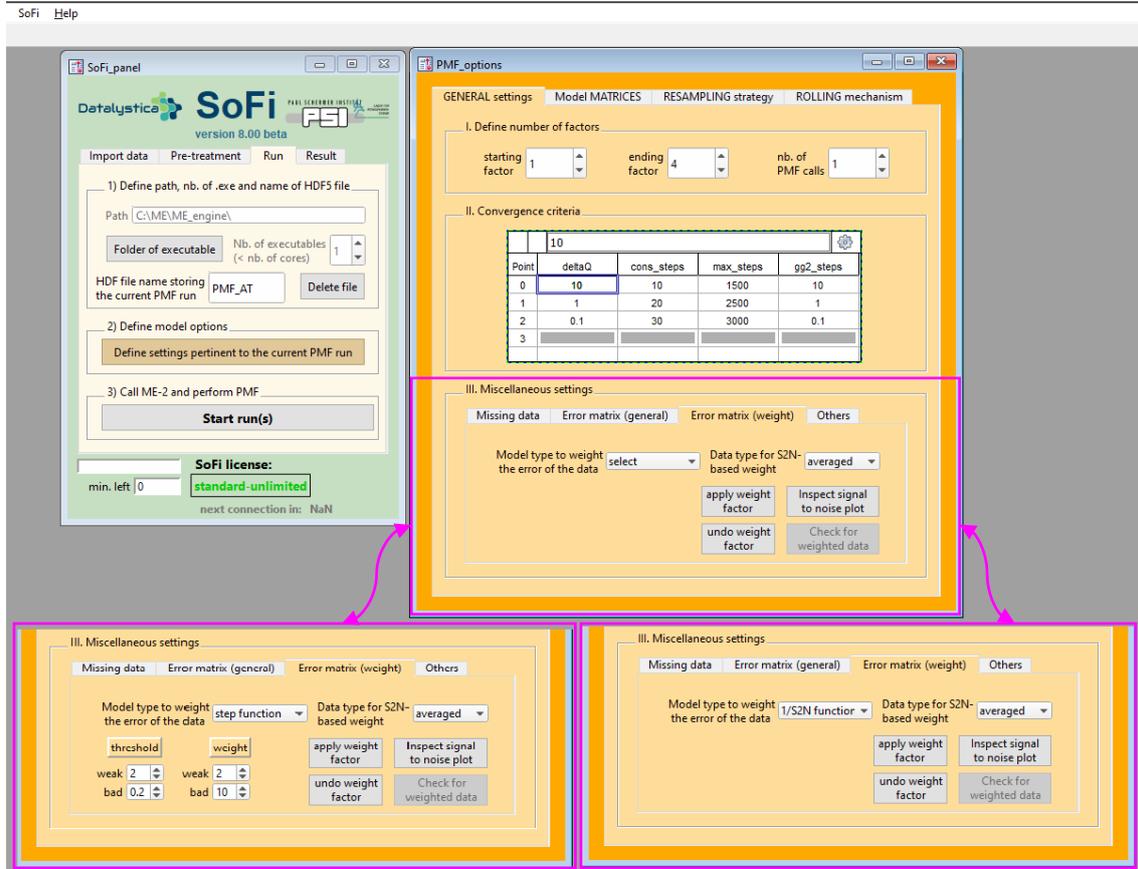
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

A Figura 16B (setas pink) mostra a guia *Error matrix weight* e as suas respectivas opções disponíveis para o ajuste do erro:

- *Select*: A matriz de erro está intacta;
- *step function*: A função de duas etapas proposta por Paatero e Hopke (2003) é aplicada à matriz de erro. O usuário define as etapas e seus pesos correspondentes;
- *1/S2N function*: O erro é continuamente reduzido pela função  $1/S^2N$  para  $S^2N$  menor que 1 de acordo com VISSER et al. (2015);
- *Averaged*: O peso (*weighing*) dos dados são realizados de acordo com a média do S/N;
- *Cell-wise*: O peso (*weighing*) dos dados são realizados para cada célula separadamente.

Por fim, o gráfico S/N, bem como os erros podem ser inspecionados usando os botões *inspect signal to noise plot* (inspecionar sinal para plotagem de ruído) e *check for weighted data* (verificar dados ponderados). O peso pode ser aplicado e removido com os botões *apply weight factor* (aplicar fator de peso) e *undo weight factor* (desfazer fator de peso).

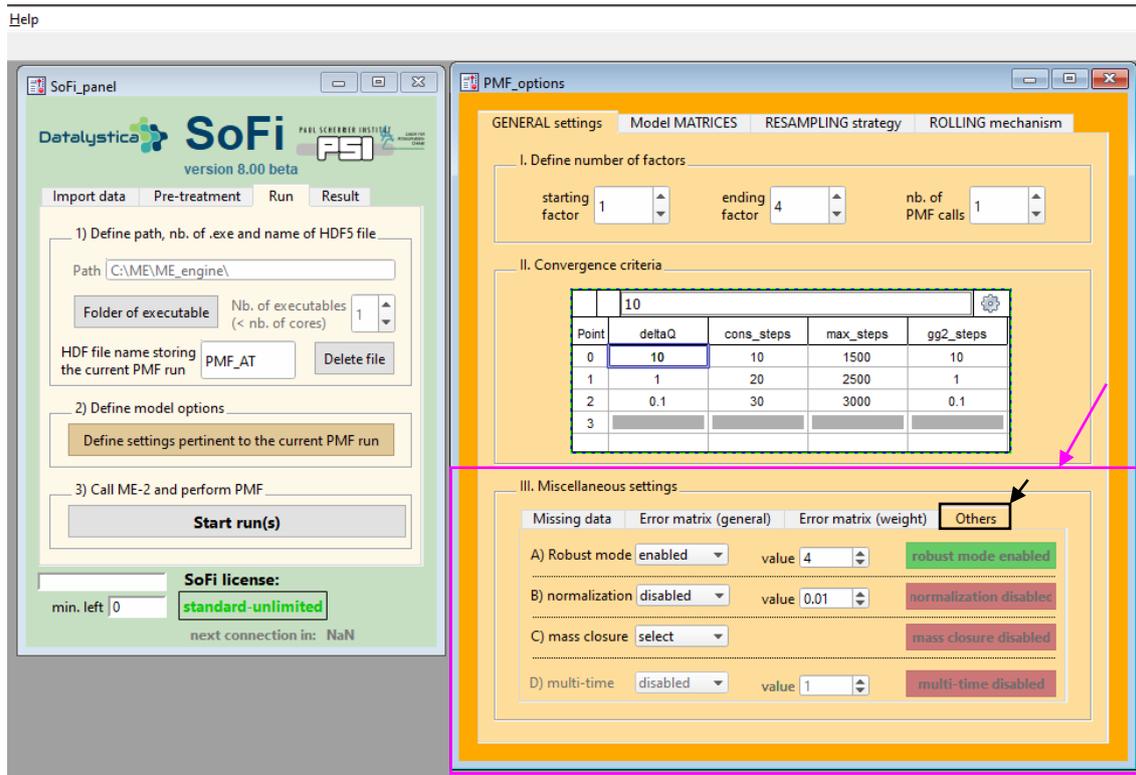
Figura 16B. *Error matrix weight* e as suas respectivas opções.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Já a guia *others* (outros, seta preta) em *miscellaneous settings* (seta rosa) permite configurar quatro opções de modelos: *Robust model threshold (A)*, *Model normalization (B)*, *Mass closure (C)*, *Multi-time (D)*, Figura 17B. Desses quatro modelos, os três primeiros estão disponíveis no SoFi *Standard*, enquanto que o último modelo só está habilitado na versão *pró do software*. Por isso, apenas os três primeiros serão descritos neste trabalho.

Figura 17B. Guia *others* e seus respectivos modelos.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Aplica-se o *robust mode* (A) com o intuito de assegurar que o PMF será executado com a menor influência possível dos *outliers*. Aplica-se esse módulo clicando em *enabled* (ativado) e *disabled* (desativado) e seleciona-se o valor desejado em *value*.

O *normalization mode* (B) é aplicado quando se deseja normalizar a soma de cada perfil dos fatores. A forma de aplicar esse modelo é similar à forma descrita anteriormente para o *robust mode*.

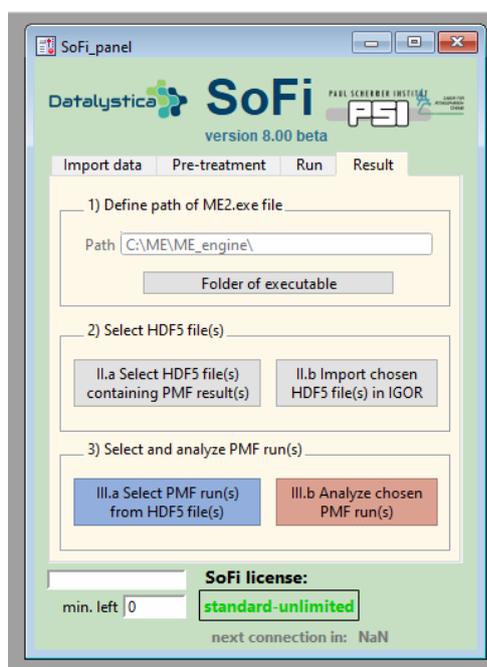
A *mass closure* (C) pode ser aplicada quando se deseja ajustar a soma de todas as contribuições dos fatores a uma determinada massa, por exemplo,  $MP_{10}$ ,  $MP_{2,5}$ ,  $MP_1$ , etc. Essas variáveis devem estar armazenadas dentro do SoFi no seguinte diretório: *Root:SoFi:External\_data:Reference\_ts:raw*.

Já a guia *model MATRICES* foi utilizada após o procedimento de análise ter sido finalizado e os fatores obtidos e as suas respectivas séries temporais terem sido previamente analisadas. Já que as opções presentes nessa guia como, por exemplo, *seed*, *fpeak*, *a-value*, *pulling*, etc. são utilizadas como técnicas rotacionais que têm como objetivo alterar a solução obtida de acordo com cada modelo utilizado. Caso seja necessário aplicar algum desses modelos, deve-se consultar o manual do SoFi na seção 2.4 (*Rotational techniques in ME-2*).

Esses modelos são importantes na análise de PMF, mas não são obrigatórios. Por isso, pode-se aplicar o PMF sem ter habilitado os modelos B e C anteriores. No entanto, de acordo com o manual do SoFi, recomenda-se executar o PMF com o *robust mode* habilitado. Após esse modo estar habilitado clica-se em *start run* e aguarda-ser o processamento ser finalizado, o qual pode levar entre 15 minutos a 4 horas, dependendo da quantidade de dados.

Ao concluir o processamento, o SoFi mostrará uma mensagem no *command window* (Ctrl+J) (janela de comando) informando a finalização da análise. Com isso, clica-se na aba *result* (resultado) no painel principal do SoFi, Figura 18B.

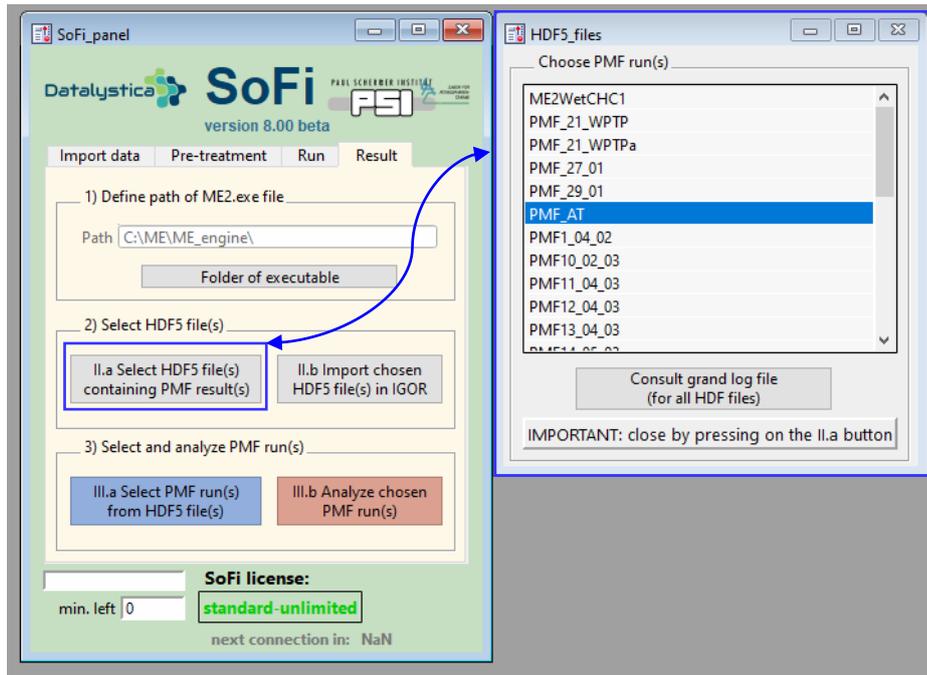
Figura 18B. Painel principal do SoFi com a aba *result* selecionada.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

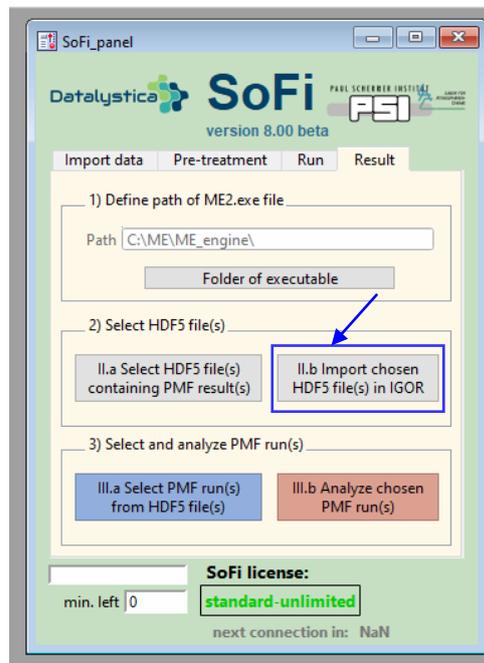
Com a aba *result* selecionada, clica-se no botão *select HDF5 file(s) containing PMF result(s)* (selecionar o arquivo HDF5 contendo o resultado do PMF); o sub painel *HDF5 files* abrirá, Figura 19B (seta azul). Nesse painel serão apresentados todos os resultados salvos na pasta *ME2\_results* dos PMFs executados anteriormente. Seleciona-se a análise desejada e clica-se novamente no botão *select HDF5 file(s) containing PMF result(s)* para fechar esse sub painel. Em seguida clica-se em *import chosen HDF5 file(s) in IGOR* (importar o arquivo HDF5 selecionado), Figura 20B (seta azul).

Figura 19B. *Select HDF5 file(s) containing PMF result(s)* e o sub painel *HDF5 files*.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 20B. *Import chosen HDF5 file(s) in IGOR*.

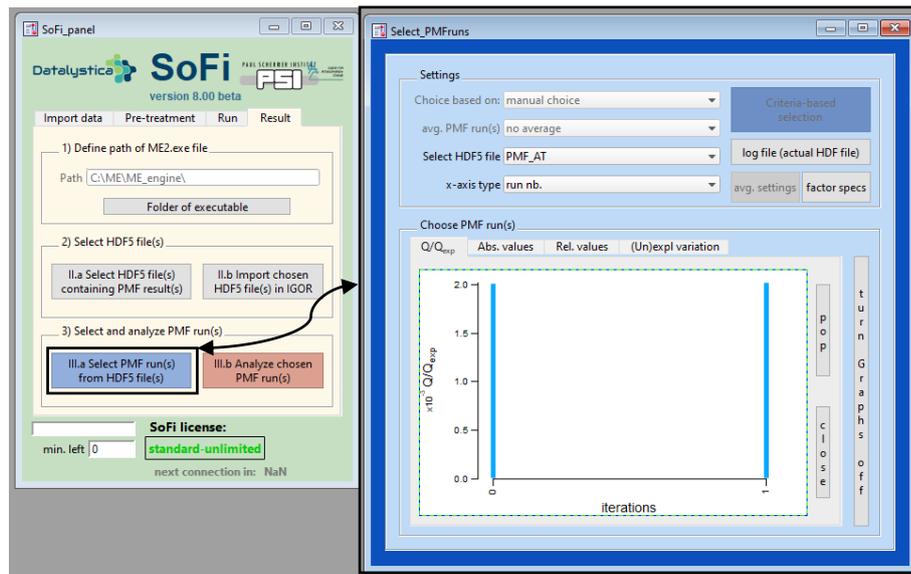


Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Ao finalizar a importação do arquivo selecionado, clica-se em *select PMF run(s) from HDF5 files* e o sub painel *select PMF runs* será aberto à direita do painel principal, Figura 21B

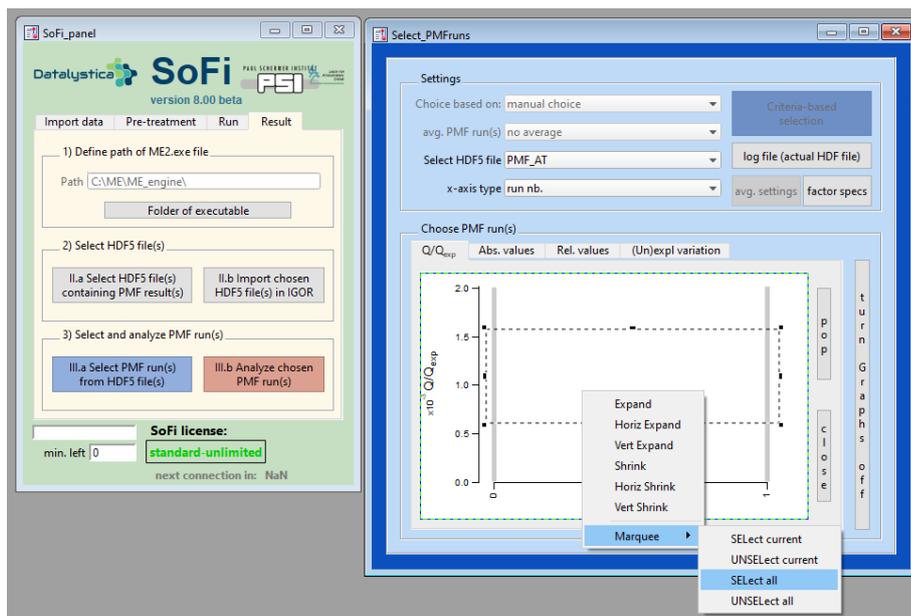
(seta preta). Nesse painel, verifica-se se o HDF5 selecionado anteriormente se encontra em *select HDF5 file* e seleciona-se o *x-axis type* desejado. Em seguida, caso as soluções (barras verticais azuis) não estejam selecionadas, seleciona-as por meio de um retângulo com o auxílio do mouse e, posteriormente, clica-se com o botão direito do mouse e, em *marquee*, seleciona-se *SElect all*, Figura 22B.

Figura 21B. *Select PMF run(s) from HDF5 files* e o sub painel *select PMF runs*.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

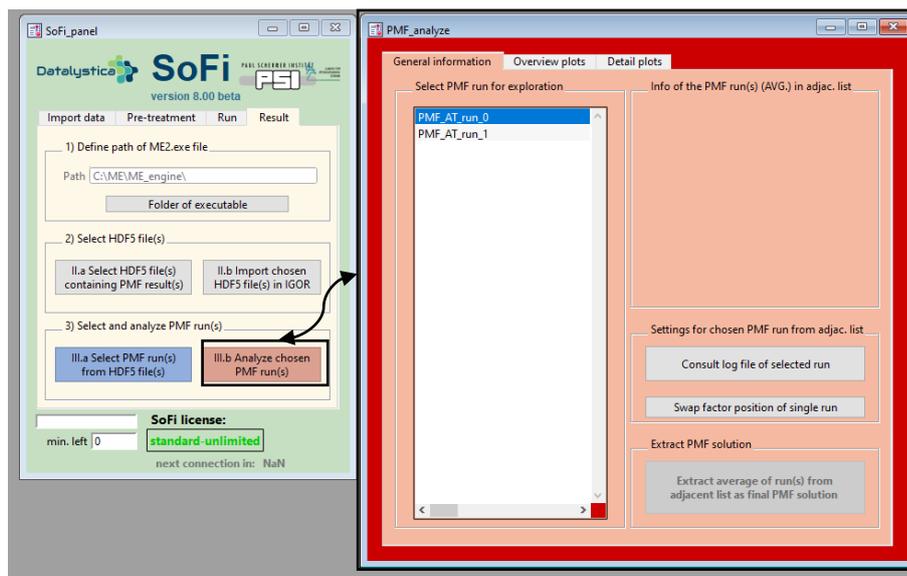
Figura 22B. Forma de seleção das soluções do PMF.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Por fim, clica-se no botão vermelho *analyze chosen PMF run(s)*, Figura 23B, e depois de um tempo o sub painel *PMF analyze* será inicializado (seta preta). Neste sub painel, tem-se as abas *general information* (informações gerais), *overview plots* (plotes gerais) e *detail plots* (plotes detalhados). Então, seleciona-se em *general information* a solução desejada, por exemplo, *PMF\_AT\_run\_0* e a explora nas demais abas.

Figura 23B. *Analyze chosen PMF run(s)* e seu respectivo sub painel *PMF analyze*.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

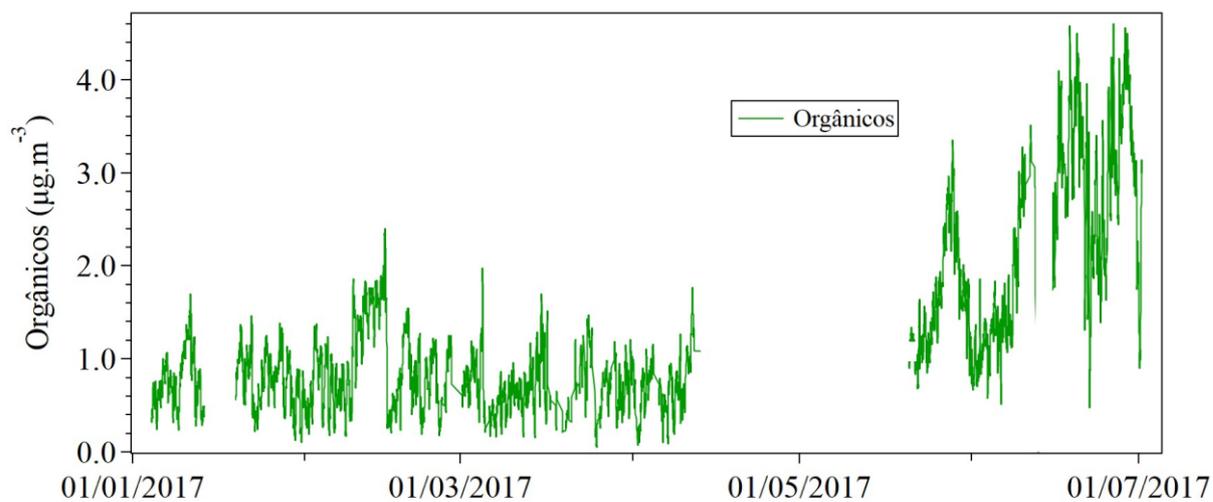
Em *overview plots*, pode-se selecionar as opções *profiles*, *time series* e *residual plots* (*absolute residuals*, *scaled residuals*, *absolute scaled residuals*,  $Q$ ). Já em *detail plots*, tem-se a opção de analisar detalhadamente os *fraction plots*, *standard plots*, *scatter plots*, *residual analysis*, *residual histogram*, *correlation matrix*. Essas análises foram feitas de acordo com o manual do SoFi.

## **10 APÊNDICE C – SÉRIE TEMPORAL E ROSAS DOS VENTOS**

## Lista de figuras do Apêndice C

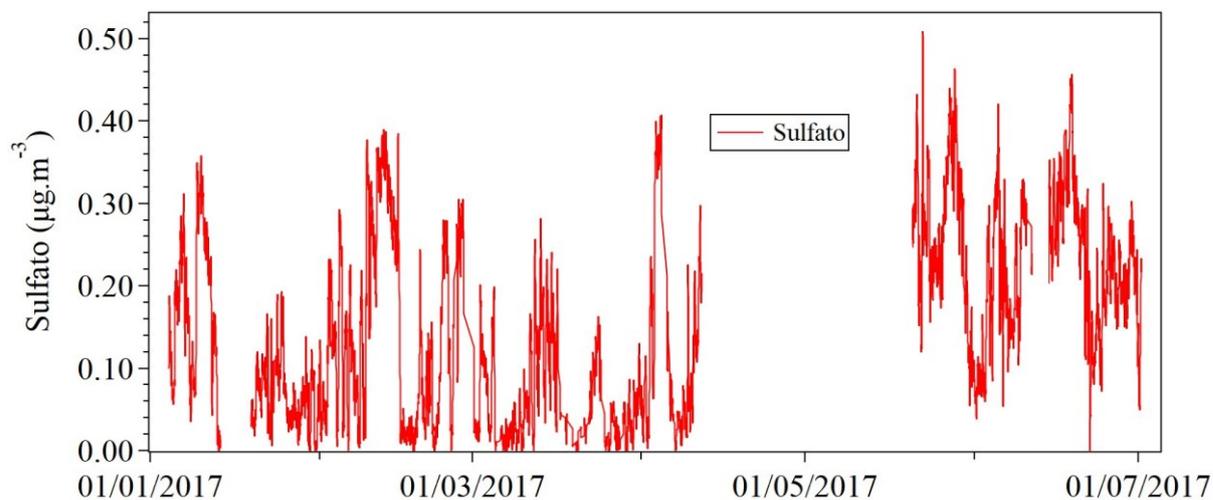
- 1C. Série temporal do orgânico ( $\mu\text{g.m}^{-3}$ ) de janeiro a junho de 2017 no sítio ATTO.
- 2C. Série temporal do sulfato ( $\mu\text{g.m}^{-3}$ ) de janeiro a junho de 2017 no sítio ATTO.
- 3C. Série temporal do eBC ( $\mu\text{g.m}^{-3}$ ) de janeiro a junho de 2017 no sítio ATTO.
- 4C. Série temporal do amônio ( $\mu\text{g.m}^{-3}$ ) de janeiro a junho de 2017 no sítio ATTO.
- 5C. Série temporal do nitrato ( $\mu\text{g.m}^{-3}$ ) de janeiro a junho de 2017 no sítio ATTO.
- 6C. Série temporal do cloreto ( $\mu\text{g.m}^{-3}$ ) de janeiro a junho de 2017 no sítio ATTO.
- 7C. Série temporal do orgânico, sulfato, eBC, amônio, nitrato, cloreto ( $\mu\text{g.m}^{-3}$ ) de janeiro a junho de 2017 no sítio ATTO.
- 8C. Quartis, medianas, médias e desvios padrões da concentração de massa das espécies químicas para o PC+PT, PC e PT (todos em  $\mu\text{g.m}^{-3}$ )
- 9C. Amônio predito ( $\mu\text{g.m}^{-3}$ ) (eixo y) e Amônio (eixo x) com uma linha 1:1 durante o PC+PT (janeiro a julho)
- 10C. Rosa dos ventos indicando as direções predominantes do vento na OC1.
- 11C. Rosa dos ventos indicando as direções predominantes do vento na OC2.
- 12C. Rosa dos ventos indicando as direções predominantes do vento na OC3.
- 13C. Rosa dos ventos indicando as direções predominantes do vento na OC4.
- 14C. Rosa dos ventos indicando as direções predominantes do vento na OC5.
- 15C. Rosa dos ventos indicando as direções predominantes do vento na OC6.
- 16C. Rosa dos ventos indicando as direções predominantes do vento na OC7.
- 17C. *Backward trajectories* das massas de ar da OC no sítio ATTO

1C. Série temporal do orgânico ( $\mu\text{g.m}^{-3}$ ) de janeiro a junho de 2017 no sítio ATTO.



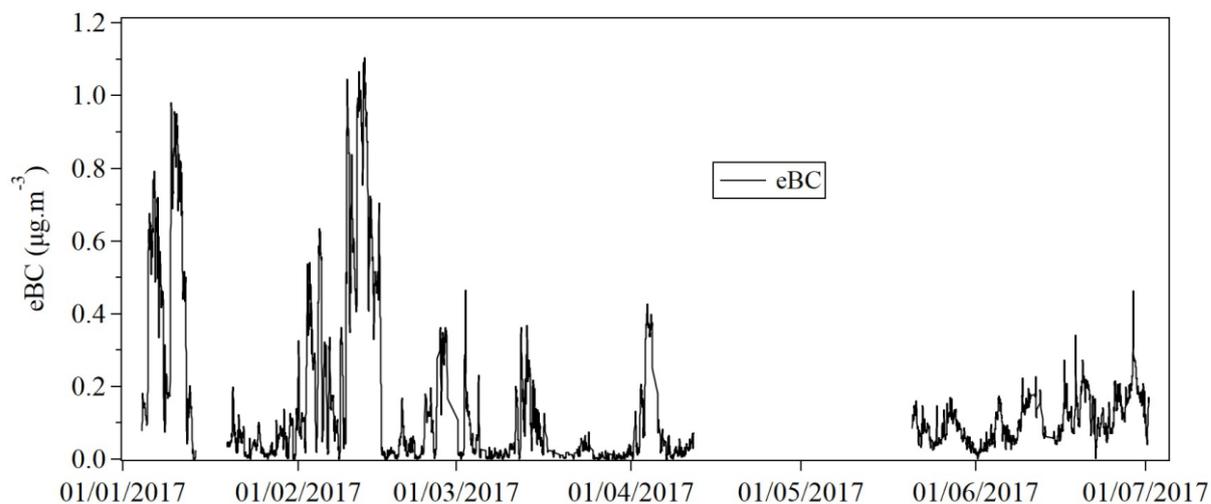
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

2C. Série temporal do sulfato ( $\mu\text{g.m}^{-3}$ ) de janeiro a junho de 2017 no sítio ATTO.



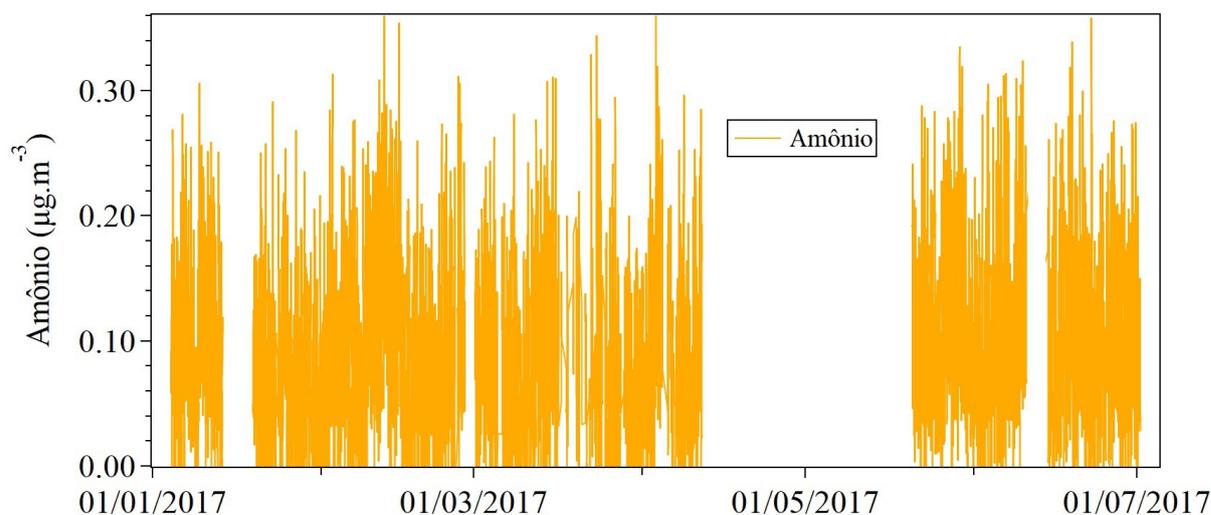
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

3C. Série temporal do eBC ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) de janeiro a junho de 2017 no sítio ATTO.



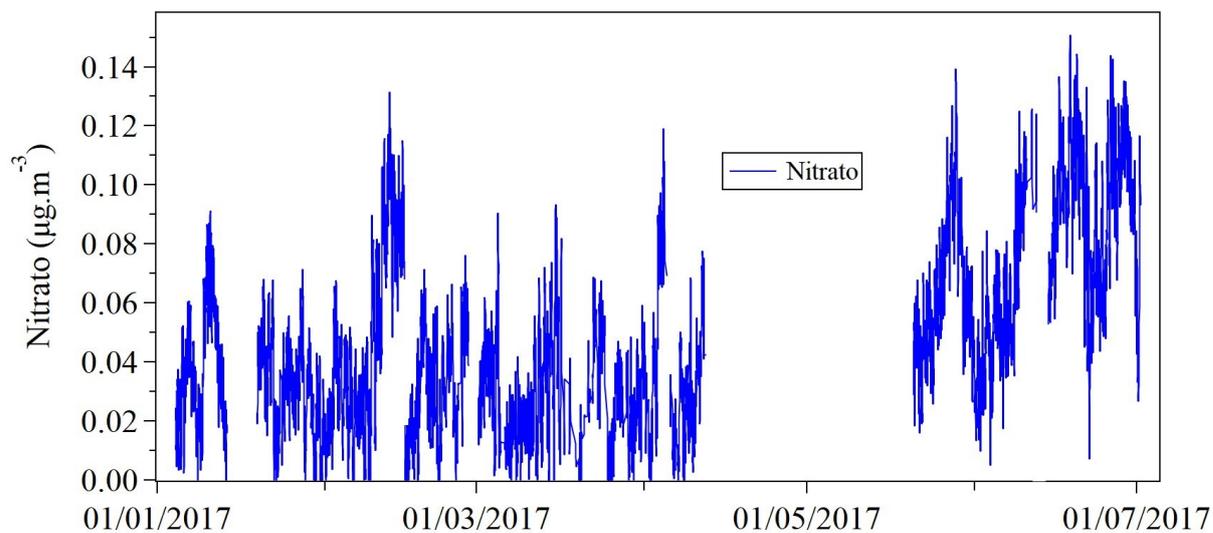
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

4C. Série temporal do amônio ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) de janeiro a junho de 2017 no sítio ATTO.



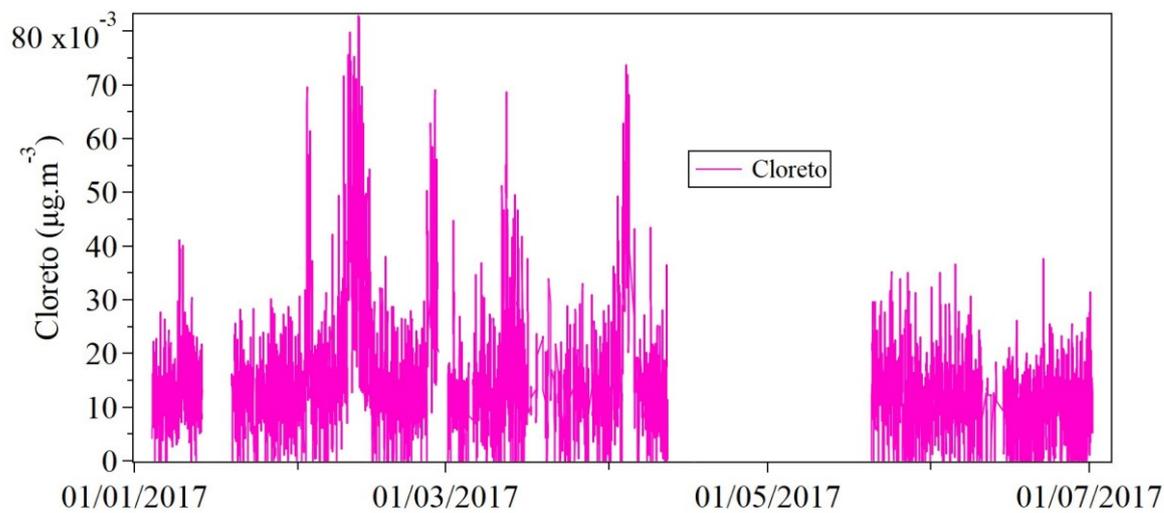
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

5C. Série temporal do nitrato ( $\mu\text{g.m}^{-3}$ ) de janeiro a junho de 2017 no sítio ATTO.



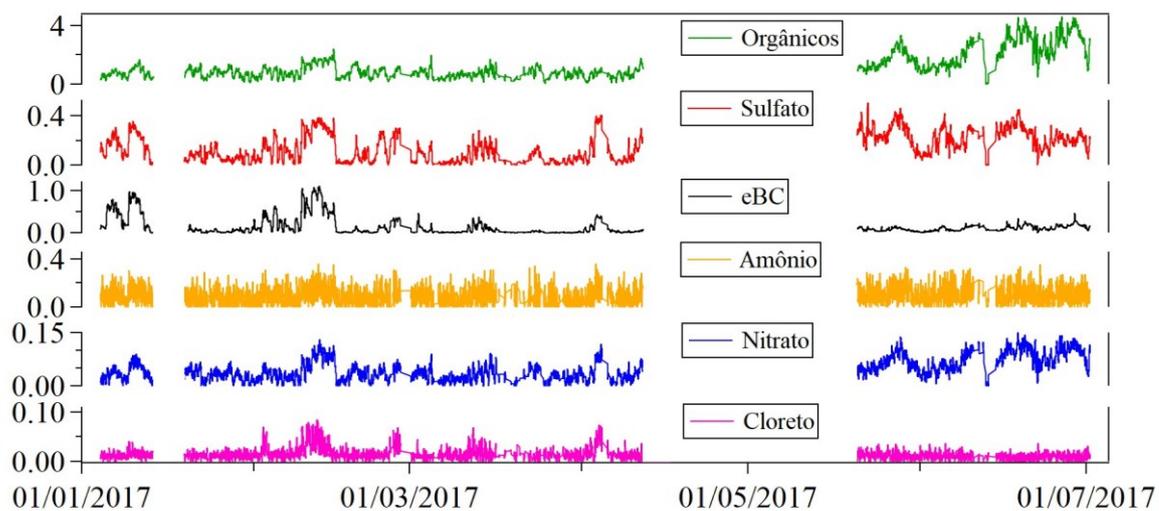
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

6C. Série temporal do cloreto ( $\mu\text{g.m}^{-3}$ ) de janeiro a junho de 2017 no sítio ATTO.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

7C. Série temporal do orgânico, sulfato, eBC, amônio, nitrato, cloreto ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) de janeiro a junho de 2017 no sítio ATTO.



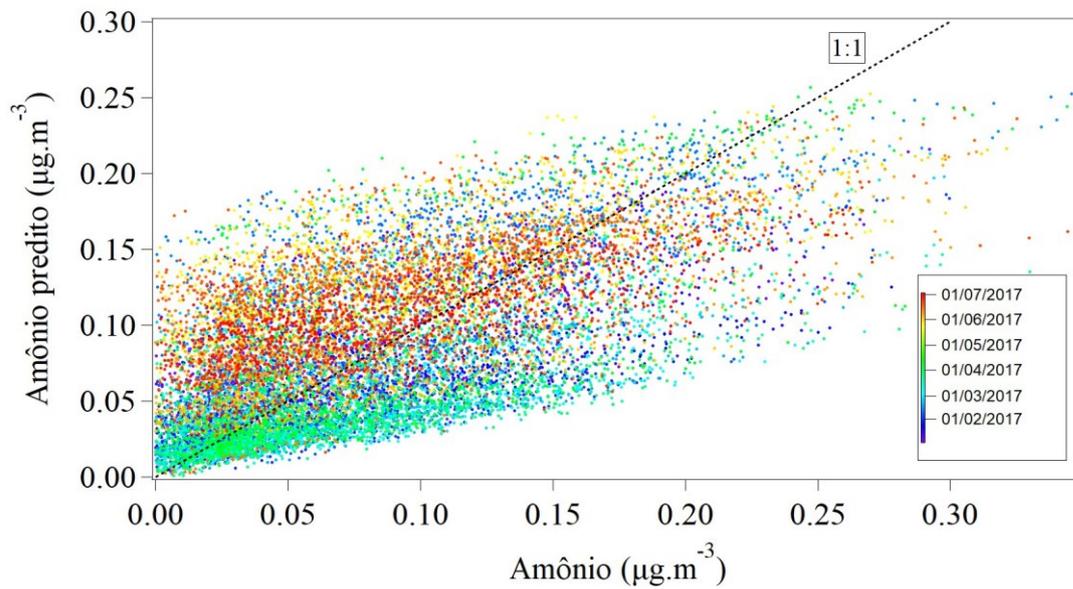
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

8C. Quartis, medianas, médias e desvios padrões da concentração de massa das espécies químicas para o PC+PT, PC e PT.

PC + PT				
	Média ( $\mu\text{g.m}^{-3}$ ) $\pm$ DP	1° Quartil	Mediana ( $\mu\text{g.m}^{-3}$ )	3° Quartil
Orgânicos	1,24 $\pm$ 0,90	0,64	0,95	1,50
Sulfato	0,15 $\pm$ 0,11	0,05	0,13	0,24
eBC	0,15 $\pm$ 0,21	0,02	0,08	0,17
Amônio	0,07 $\pm$ 0,08	0,02	0,06	0,12
Nitrato	0,05 $\pm$ 0,03	0,02	0,04	0,07
Cloreto	0,01 $\pm$ 0,01	0,003	0,009	0,01
MP <sub>1</sub>	1,67 $\pm$ 1,10	0,84	1,37	2,22
PC				
	Média ( $\mu\text{g.m}^{-3}$ ) $\pm$ DP	1° Quartil	Mediana ( $\mu\text{g.m}^{-3}$ )	3° Quartil
Orgânicos	0,80 $\pm$ 0,37	0,52	0,75	1,00
Sulfato	0,11 $\pm$ 0,10	0,03	0,08	0,16
eBC	0,17 $\pm$ 0,24	0,02	0,05	0,21
Amônio	0,06 $\pm$ 0,08	0,01	0,05	0,11
Nitrato	0,03 $\pm$ 0,02	0,02	0,03	0,05
Cloreto	0,01 $\pm$ 0,01	0,004	0,009	0,01
MP <sub>1</sub>	1,20 $\pm$ 0,69	0,70	1,03	1,52
PT				
	Média ( $\mu\text{g.m}^{-3}$ ) $\pm$ DP	1° Quartil	Mediana ( $\mu\text{g.m}^{-3}$ )	3° Quartil
Orgânicos	2,17 $\pm$ 0,99	1,33	1,97	2,97
Sulfato	0,23 $\pm$ 0,09	0,16	0,23	0,30
eBC	0,10 $\pm$ 0,06	0,06	0,09	0,15
Amônio	0,09 $\pm$ 0,08	0,03	0,07	0,14
Nitrato	0,07 $\pm$ 0,03	0,05	0,07	0,10
Cloreto	0,007 $\pm$ 0,008	0,002	0,007	0,012
MP <sub>1</sub>	2,67 $\pm$ 1,13	1,76	2,42	3,60

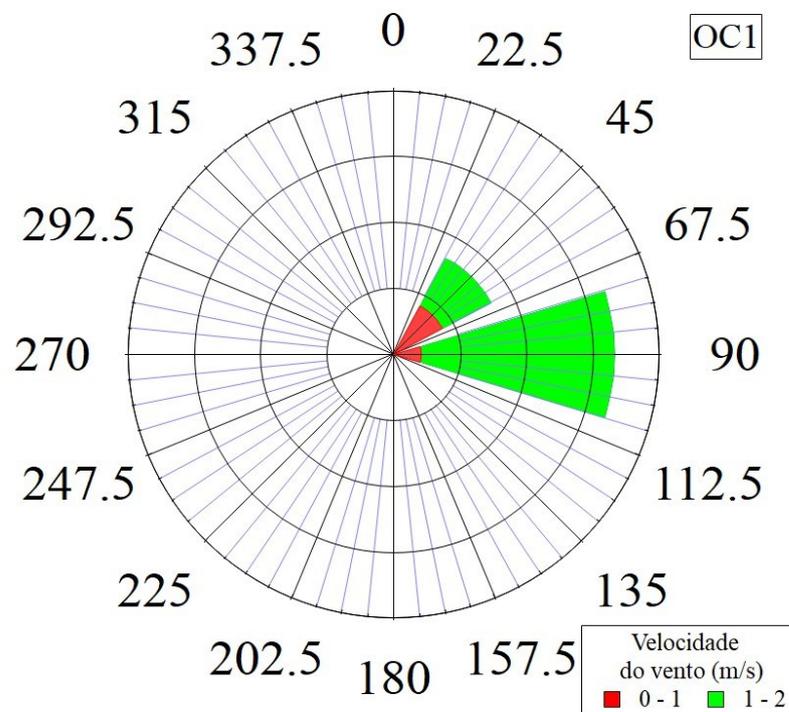
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

9C. Amônio predito ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) (eixo y) e Amônio (eixo x) com uma linha 1:1 durante o PC+PT (janeiro a julho)



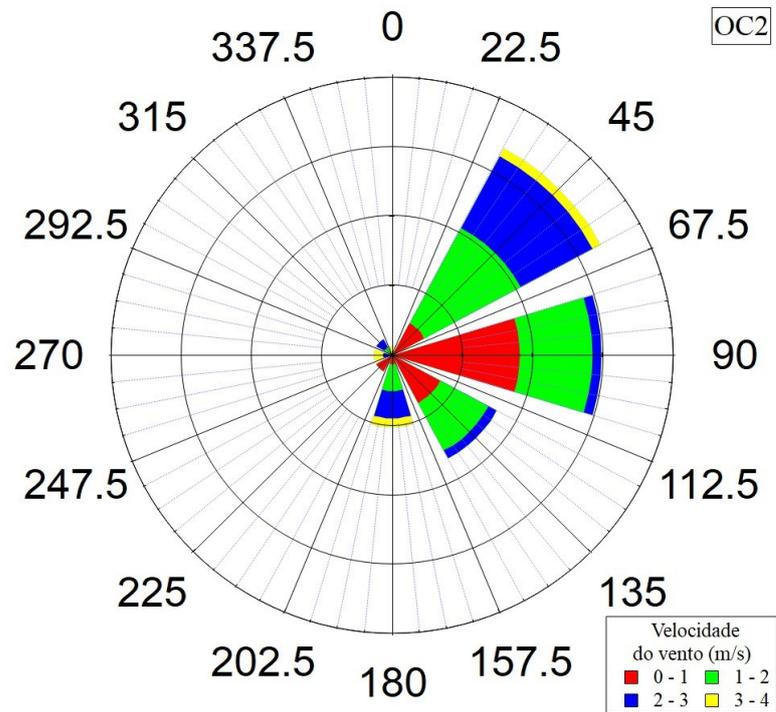
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

10C. Rosa dos ventos indicando as direções predominantes do vento na OC1.



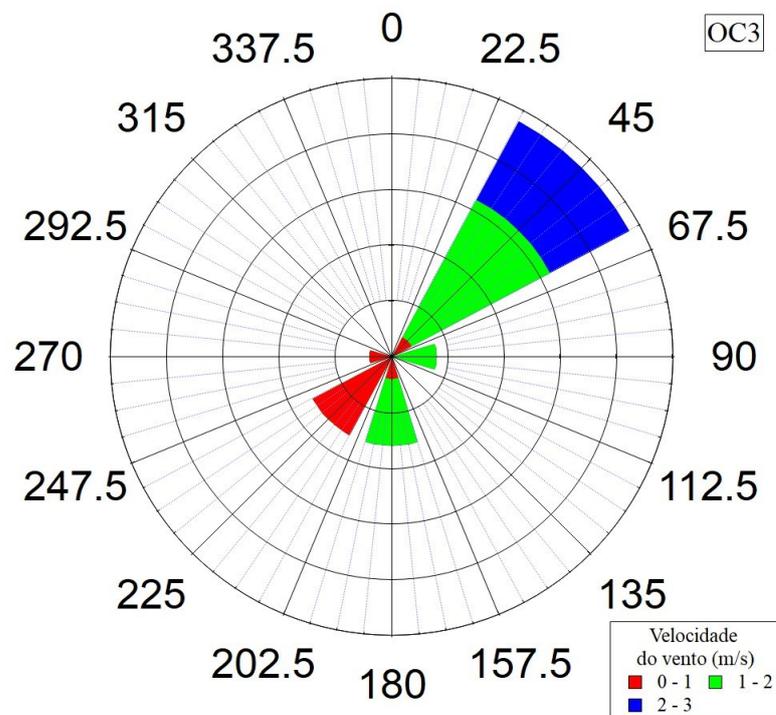
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

11C. Rosa dos ventos indicando as direções predominantes do vento na OC2.



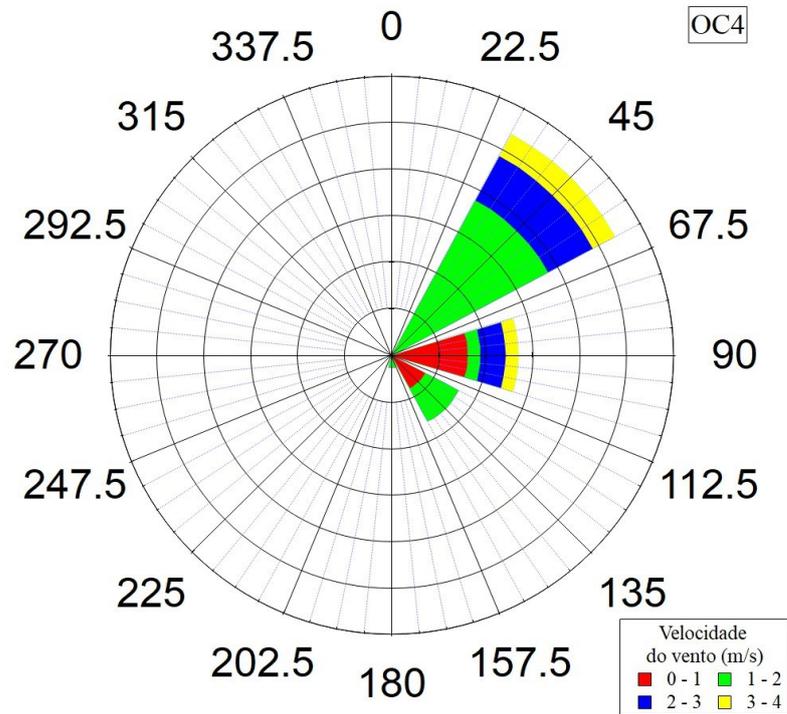
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

12C. Rosa dos ventos indicando as direções predominantes do vento na OC3.



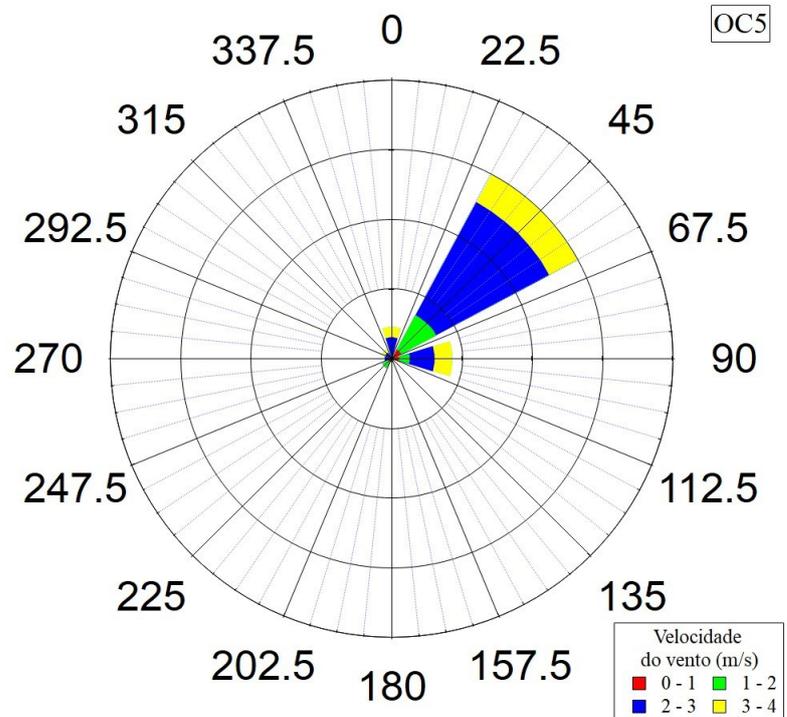
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

13C. Rosa dos ventos indicando as direções predominantes do vento na OC4.



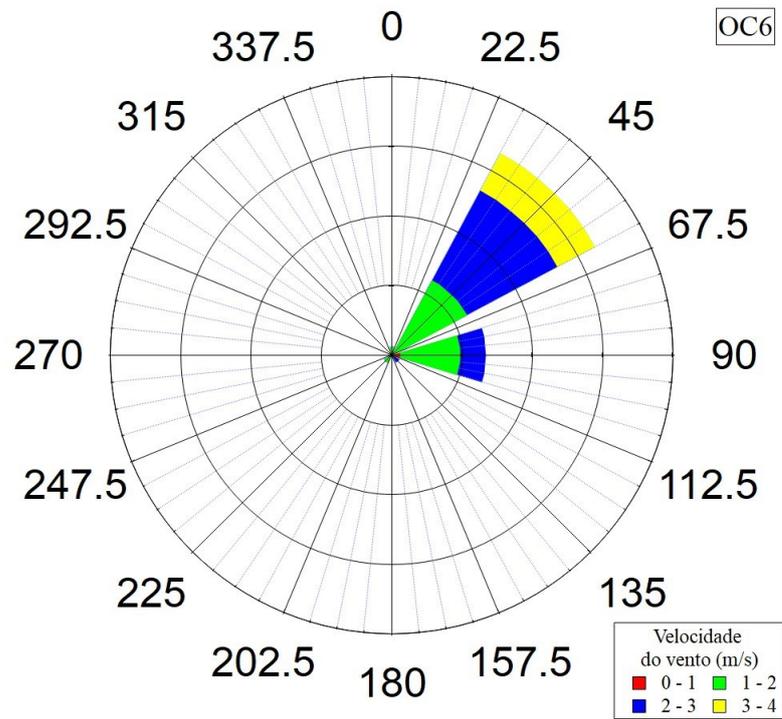
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

14C. Rosa dos ventos indicando as direções predominantes do vento na OC5.



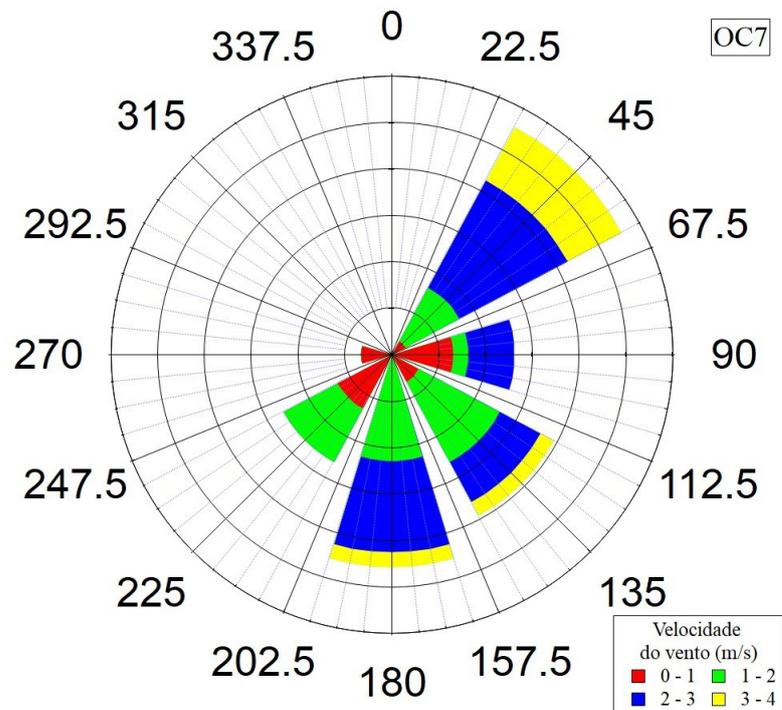
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

15C. Rosa dos ventos indicando as direções predominantes do vento na OC6.



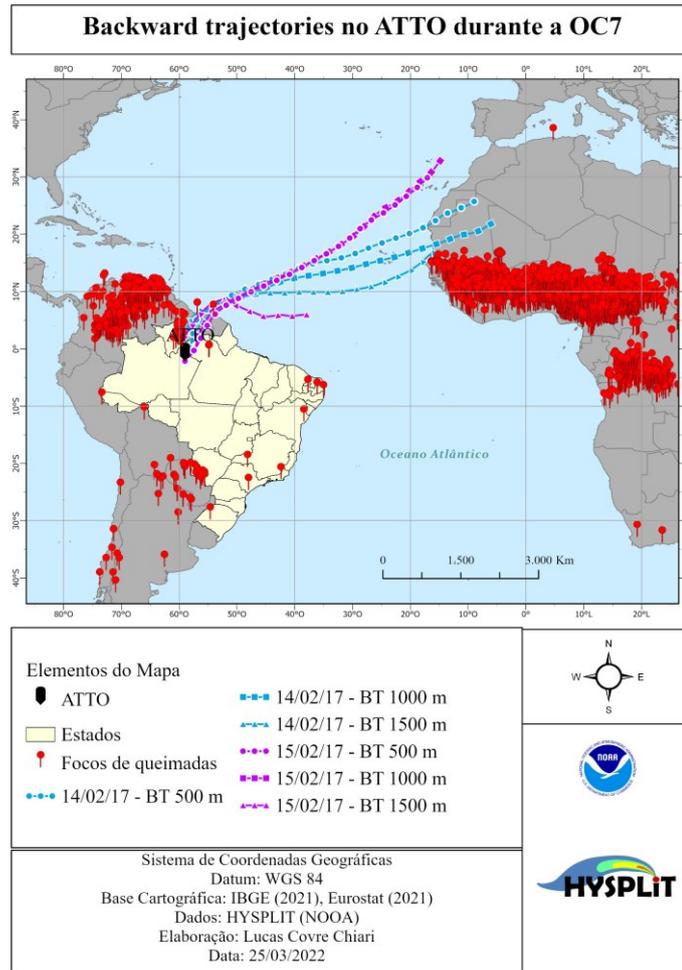
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

16C. Rosa dos ventos indicando as direções predominantes do vento na OC7.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

17C. Backward trajectories das massas de ar da OC no sítio ATTO.



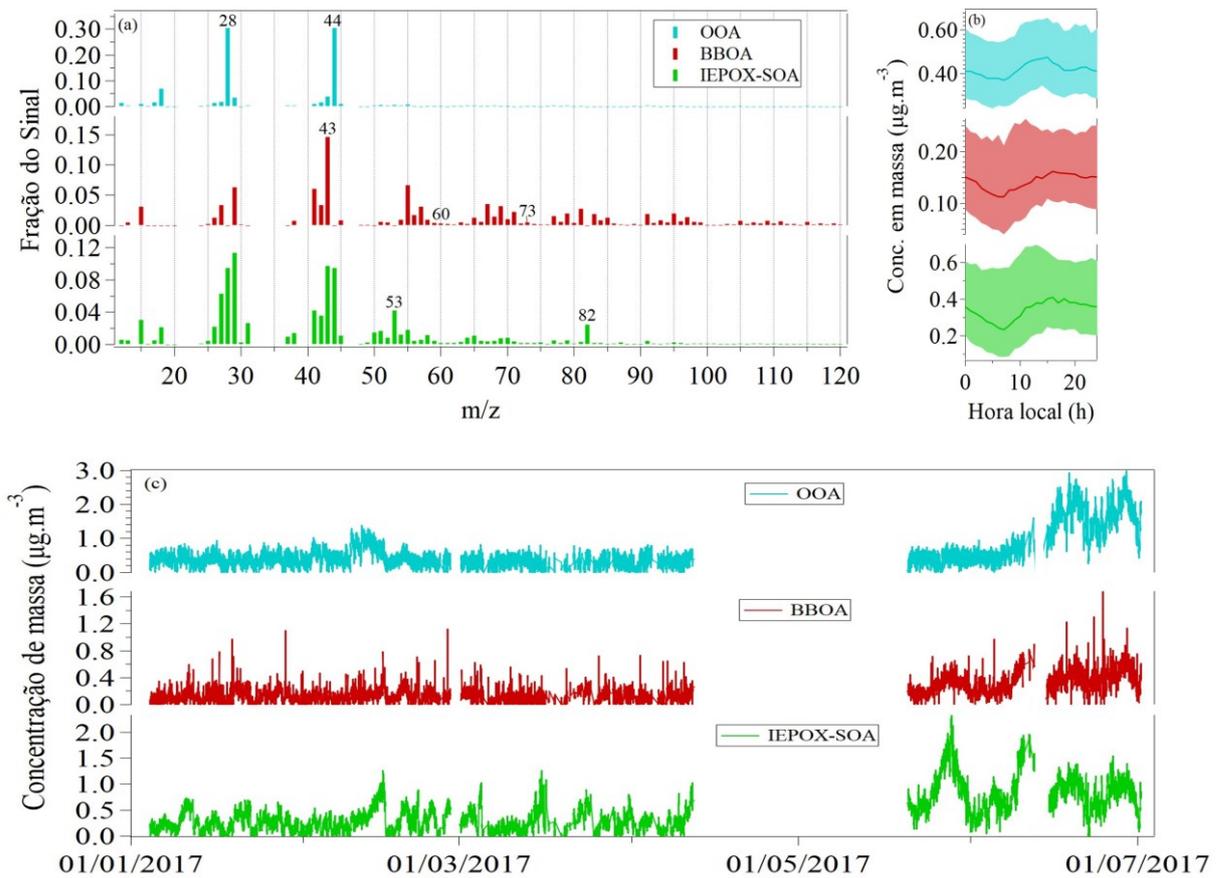
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

**11 APÊNDICE D – SOLUÇÃO ADICIONAIS DE 3 FATORES DO PMF DOS  
ORGÂNICOS DURANTE O PC+PT, PC E PT**

## Lista de Figuras

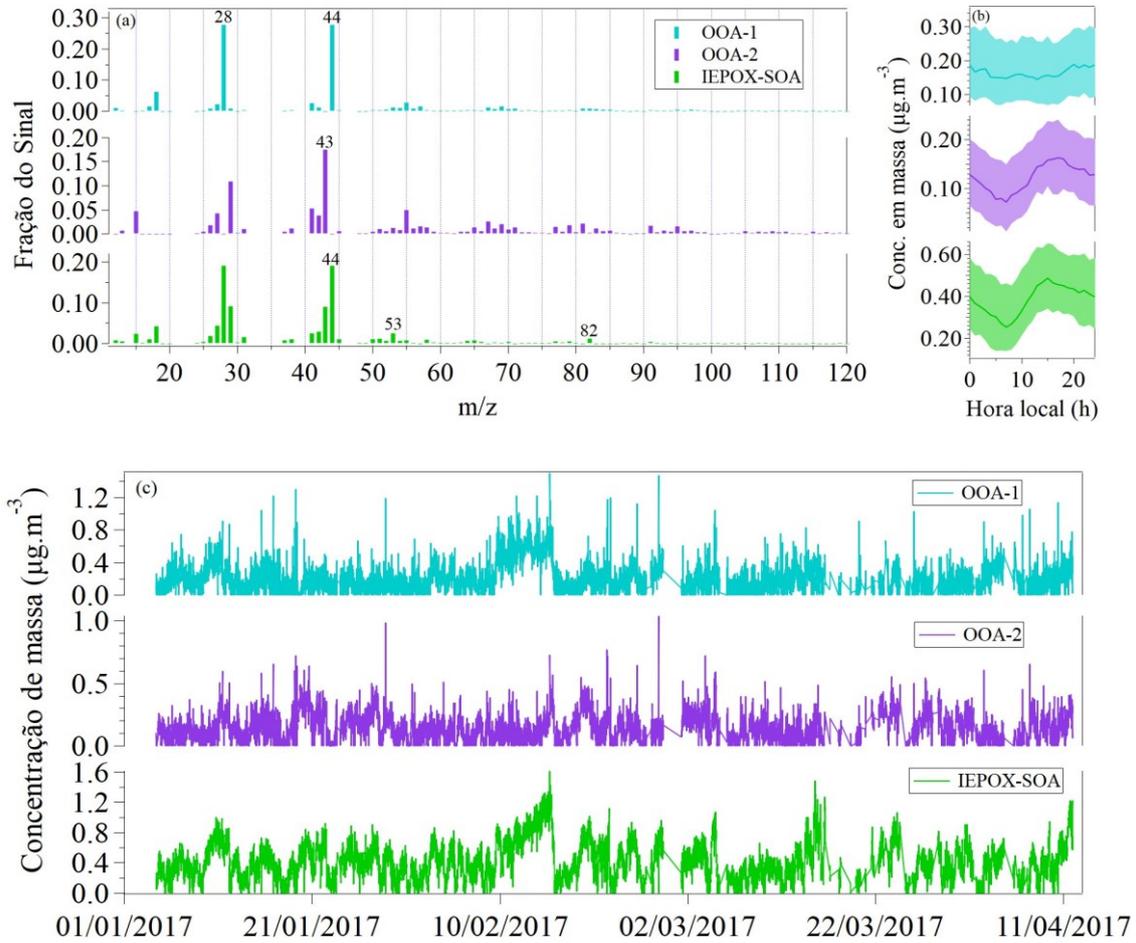
- 1D. Solução de 3 fatores do PMF dos orgânicos durante o PC+PT. (a) Espectro de massa em fração de sinal. (b) Perfis diurnos da concentração associada a cada fator, sendo a mediana representada pela linha sólida e os interquartis ( $Q_1$  e  $Q_3$ ) representados pela região semitransparente. (c) Série temporal dos fatores ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )
- 2D. Solução de 3 fatores do PMF dos orgânicos durante o PC. (a) Espectro de massa em fração de sinal. (b) Perfis diurnos da concentração associada a cada fator, sendo a mediana representada pela linha sólida e os interquartis ( $Q_1$  e  $Q_3$ ) representados pela região semitransparente. (c) Série temporal dos fatores ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )
- 3D. Solução de 3 fatores do PMF dos orgânicos durante o PT. (a) Espectro de massa em fração de sinal. (b) Perfis diurnos da concentração associada a cada fator, sendo a mediana representada pela linha sólida e os interquartis ( $Q_1$  e  $Q_3$ ) representados pela região semitransparente. (c) Série temporal dos fatores ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )
- 4D. Correlação entre o fator OOA ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) e o eBC ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) durante o PC+PT
- 5D. Correlação de Pearson (R) entre a série temporal do IEPOX-SOA durante o PC com a série temporal do IEPOX-SOA do PC+PT apenas durante o PC
- 6D. Correlação de Pearson (R) entre a série temporal do OOA durante o PT com a série temporal do OOA do PC+PT apenas durante o PT
- 7D. Correlação de Pearson (R) entre a série temporal do IEPOX-SOA durante o PC com a série temporal do IEPOX-SOA do PC+PT apenas durante o PC

1D. Solução de 3 fatores do PMF dos orgânicos durante o PC+PT. (a) Espectro de massa em fração de sinal. (b) Perfis diurnos da concentração associada a cada fator, sendo a mediana representada pela linha sólida e os interquartis ( $Q_1$  e  $Q_3$ ) representados pela região semitransparente. (c) Série temporal dos fatores ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )



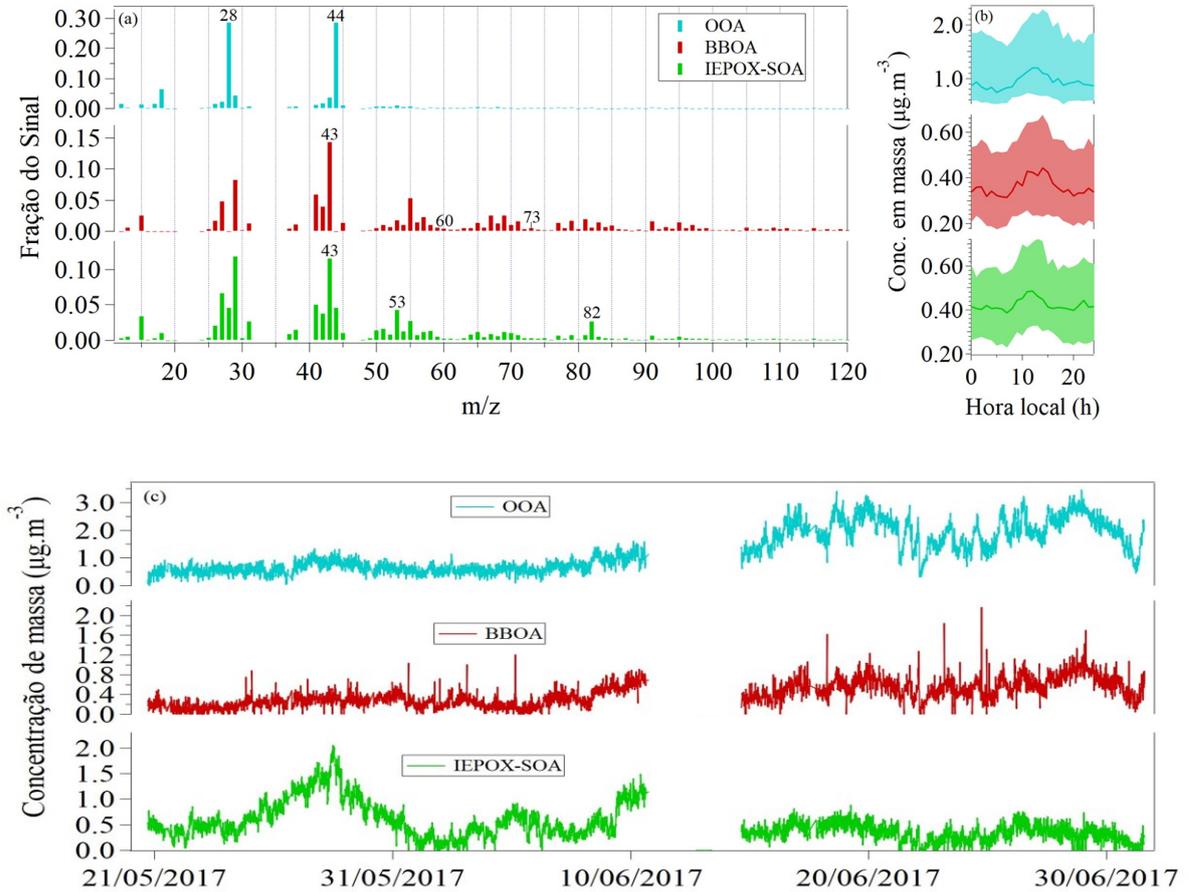
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

2D. Solução de 3 fatores do PMF dos orgânicos durante o PC. (a) Espectro de massa em fração de sinal. (b) Perfis diurnos da concentração associada a cada fator, sendo a mediana representada pela linha sólida e os interquartis ( $Q_1$  e  $Q_3$ ) representados pela região semitransparente. (c) Série temporal dos fatores ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )



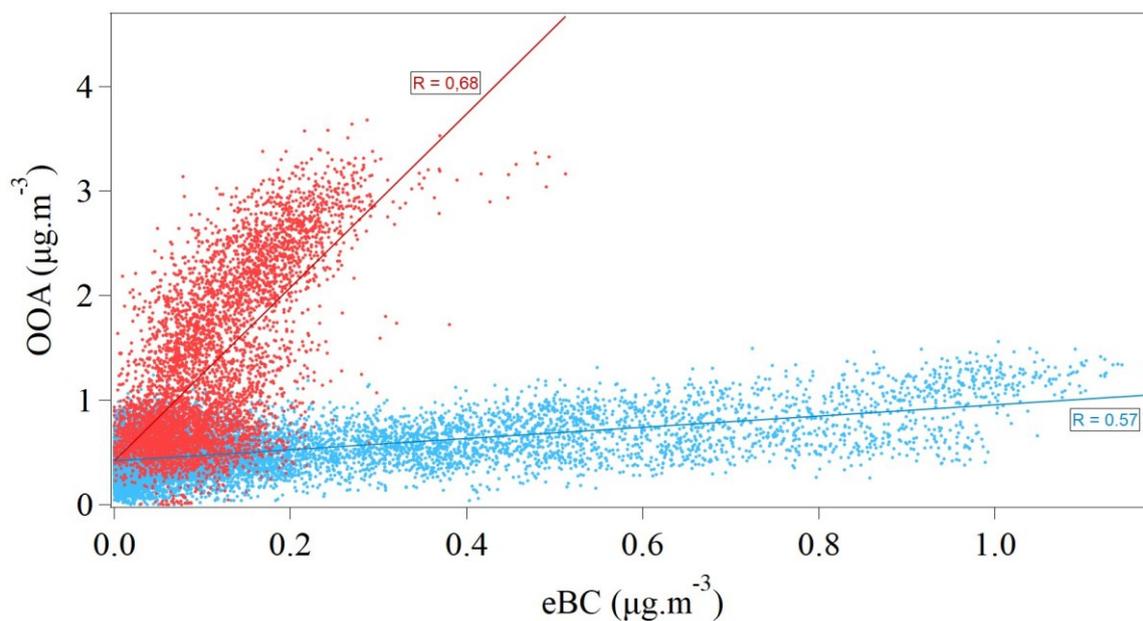
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

3D. Solução de 3 fatores do PMF dos orgânicos durante o PT. (a) Espectro de massa em fração de sinal. (b) Perfis diurnos da concentração associada a cada fator, sendo a mediana representada pela linha sólida e os interquartis ( $Q_1$  e  $Q_3$ ) representados pela região semitransparente. (c) Série temporal dos fatores ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )



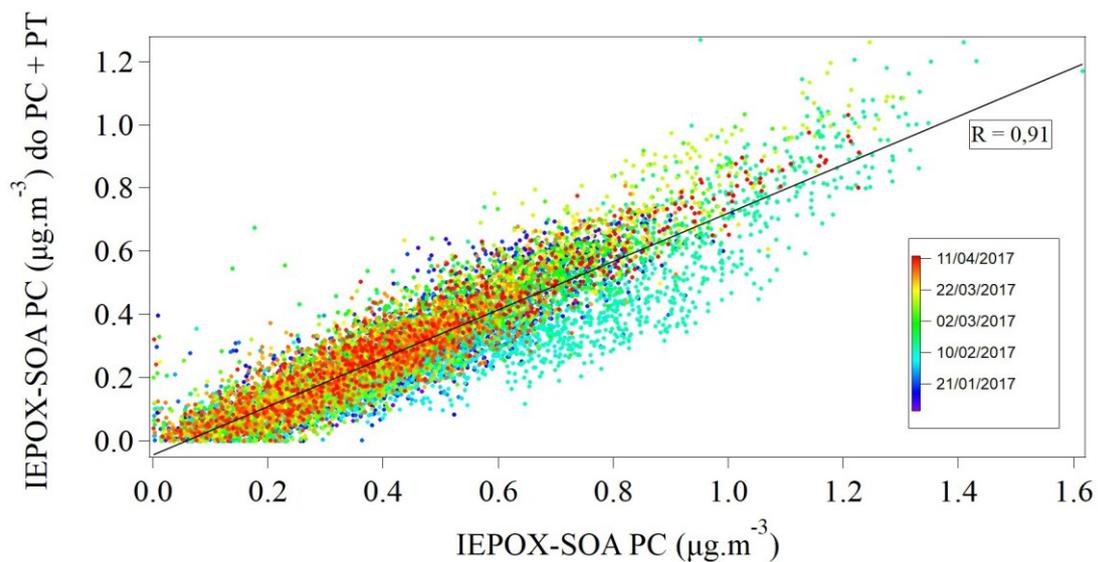
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

4D. Correlação entre o fator OOA ( $\mu\text{g.m}^{-3}$ ) e o eBC ( $\mu\text{g.m}^{-3}$ ) durante o PC+PT



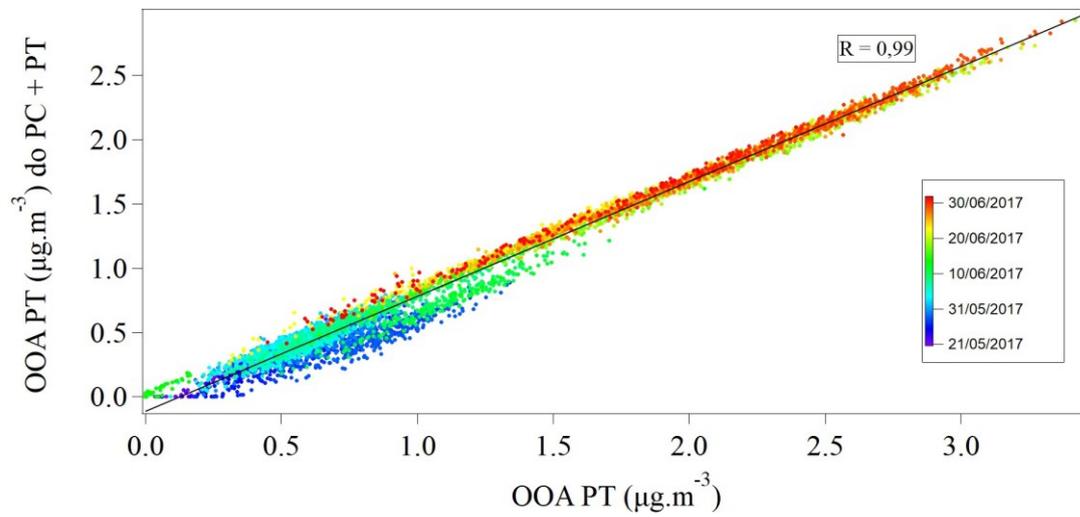
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

5D. Correlação de Pearson (R) entre a série temporal do IEPOX-SOA durante o PC com a série temporal do IEPOX-SOA do PC+PT apenas durante o PC



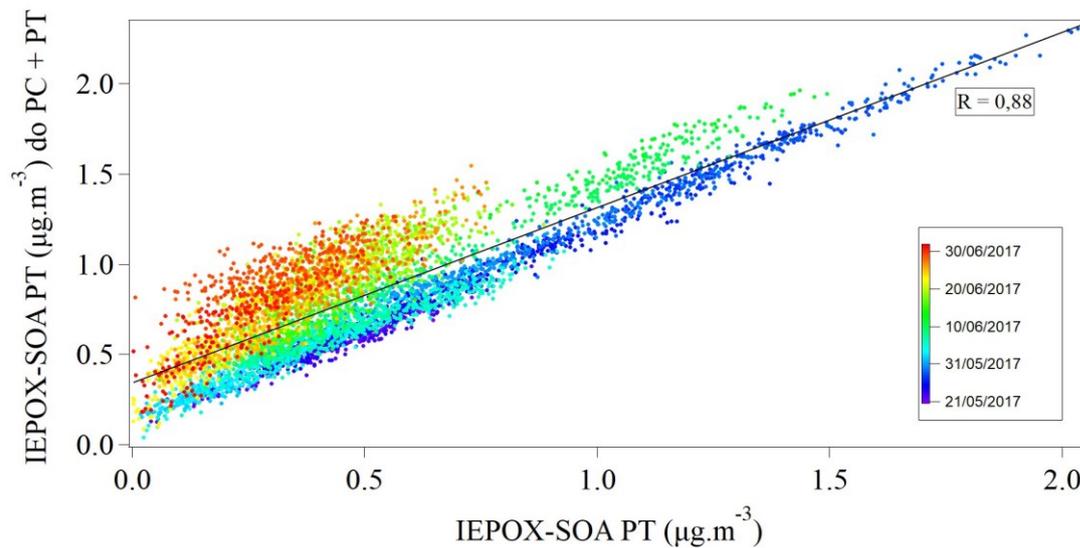
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

6D. Correlação de Pearson (R) entre a série temporal do OOA durante o PT com a série temporal do OOA do PC+PT apenas durante o PT



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

7D. Correlação de Pearson (R) entre a série temporal do IEPOX-SOA durante o PC com a série temporal do IEPOX-SOA do PC+PT apenas durante o PC



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).