

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

ARTHUR DIAS FREITAS

**IDENTIFICAÇÃO DE EPISÓDIOS DE PICOS DE
CONCENTRAÇÃO DOS AEROSSOIS SUBMICROMÉTRICOS NA
FLORESTA AMAZÔNICA NO ANO DE 2015**

**UBERLÂNDIA - MG
2019**

ARTHUR DIAS FREITAS

**IDENTIFICAÇÃO DE EPISÓDIOS DE PICOS DE
CONCENTRAÇÃO DOS AEROSSOIS SUBMICROMÉTRICOS NA
FLORESTA AMAZÔNICA NO ANO DE 2015**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de graduação em Engenharia Ambiental, da Universidade Federal de Uberlândia, como parte dos requisitos para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental.

Orientadora: Profa. Dra. Samara Carbone

**UBERLÂNDIA - MG
2019**

Este trabalho é dedicado àqueles
que se dedicaram a mim: meus pais,
Reginaldo e Carmen.

RESUMO

As concentrações das espécies químicas constituintes do material particulado fino (MP₁), presentes na atmosfera da bacia central da floresta amazônica, apresentam elevada sazonalidade, se mostrando maiores na estação seca e menores na estação chuvosa. A distribuição temporal dessas concentrações possui picos que representam episódios de aporte de material carregados por correntes de ar. A identificação de tais episódios é importante para pesquisas com diversas finalidades, mas não existe padronização de metodologia para realizar essa identificação. O presente trabalho teve por objetivo estudar a distribuição temporal das concentrações dos seis principais componentes do MP₁ amazônico (compostos orgânicos, sulfatos, nitratos, amônio, cloretos e *black carbon*) durante o ano de 2015 e identificar as diferenças essenciais entre as concentrações apresentadas nas estações chuvosa e seca. Além disso, este estudo busca propor metodologias de identificação de episódios de picos e apontar a composição química mensal média para as duas estações analisadas. Constatou-se que os compostos orgânicos predominam sobre todas as outras espécies químicas constituintes do material particulado fino na Amazônia, representando 55% de sua massa em fevereiro e chegando a 86% em novembro. As metodologias de identificação de episódios de picos nas concentrações das duas estações avaliadas precisaram ser diferentes, devido à alta disparidade na distribuição das duas séries de dados. Os parâmetros que mais identificaram episódios ocorridos durante a estação chuvosa foram “2x Média Geométrica” e “Percentil 90”, enquanto os que identificaram mais episódios da estação seca foram “Média Aritmética”, “Média Geométrica” e “1,5x Desvio Padrão”. As metodologias propostas neste estudo podem ser utilizadas em trabalhos futuros e quaisquer dos parâmetros apresentados poderão ser escolhidos, a depender dos objetivos da pesquisa.

Palavras-chave: Amazônia; ATTO; composição química; picos de concentração; material particulado.

ABSTRACT

The mass concentration of the main chemical components composing the fine particulate matter (PM₁) in the atmosphere of the Amazonian forest central basin present high seasonality, with larger values in the dry and lower in the wet season. The temporal distribution presents peaks that could represent episodes of aerosol material locally produced or carried by the air masses. Although the identification of such episodes is important, there is no standardization of a methodology to perform this identification. This work aimed to study the temporal distribution of the concentrations of the six main components of the Amazonian PM₁ (organic compounds, sulfates, nitrates, ammonium, chlorides and black carbon) and to identify the differences between the mass concentration presented in the wet and dry seasons during the year 2015. In addition, this study aims to investigate and propose a simple methodology to identify such episodes. The results show that the organic fraction dominates over all other fractions composing the PM₁ in the Amazon, accounting for 55% in February, and reaching 86% in November. Different methodologies for identifying the episodes were tested due to the high disparity in the data sets distribution. The parameters “2x Geometric Mean” and “90th Percentile” were the most appropriate to identify the episodes during the wet season. However, the “Arithmetic Mean”, “Geometric Mean” and “1.5x Standard Deviation” were more appropriate for the dry season. Although a complete validation of the identified episodes was not achieved, the methodologies proposed in this study can be useful in future research work.

Keywords: Amazon; ATTO; chemical composition; concentration peaks; particulate matter.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Amazônia Legal, bioma amazônico e arco do desmatamento.....	11
Figura 2 – Dados normais médios para precipitação e temperatura mensais em Manaus.	13
Figura 3 – Posições da ZCIT em janeiro e em julho.....	14
Figura 4 – Combinação dos dados médios de 2008 a 2016 de retrotrajetória dos ventos para a ATTO (linhas coloridas) e temperatura no topo das nuvens indicando a ZCIT na região de baixa pressão (zona branca, com topos de nuvens mais frios).	15
Figura 5 – Localização da estação ATTO, na bacia amazônica.....	18
Figura 6 – Equipamentos ACSM (à esquerda) e MAAP (à direita).....	19
Figura 7 – Variação das concentrações dos componentes do MP ₁ ao longo de 2015... 22	
Figura 8 – Variação das concentrações de sulfato, nitrato, amônio, cloreto e black carbon ao longo de 2015.....	23
Figura 9 – Concentrações dos componentes do MP ₁ durante a estação chuvosa de 2015.	23
Figura 10 – Concentrações dos componentes do MP ₁ durante a estação seca de 2015. 24	
Figura 11 – Composição mensal percentual do MP ₁ durante as estações chuvosa e seca.	24
Figura 12 – Histogramas de frequência das concentrações das seis espécies químicas constituintes do MP ₁ durante a estação chuvosa.	25
Figura 13 – Histogramas de frequência dos logaritmos de base dez das concentrações das seis espécies químicas constituintes do MP ₁ durante a estação chuvosa.	26
Figura 14 – Combinação das curvas de concentração de massa de cada constituinte do MP ₁ na estação chuvosa com as retas dos três parâmetros identificadores de episódios, sendo (a) orgânicos, (b) sulfatos, (c) nitratos, (d) amônio, (e) cloretos e (f) <i>black carbon</i>	27
Figura 15 – Histogramas de frequência das concentrações das seis espécies químicas constituintes do MP ₁ durante a estação seca.	29
Figura 16 – Histogramas de frequência dos logaritmos de base dez das concentrações das seis espécies químicas constituintes do MP ₁ durante a estação seca.	29
Figura 17 – Combinação das curvas de concentração de massa de cada constituinte do MP ₁ na estação seca com as retas dos três parâmetros identificadores de episódios,	

sendo (a) orgânicos, (b) sulfatos, (c) nitratos, (d) amônio, (e) cloretos e (f) *black carbon*.

..... 30

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

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

ATTO: *Amazon Tall Tower Observatory* (Observatório de Torre Alta da Amazônia)

BC: *Black Carbon* (carbono negro)

BCe: *Black Carbon* equivalente

COVs: Compostos Orgânicos Voláteis

CV: Coeficiente de Variação

IBGE: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

INMET: Instituto Nacional de Meteorologia

MA: Média Aritmética

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

MG: Média Geométrica

MP₁: Material Particulado com diâmetro inferior a 1 μm

MP_{2,5}: Material Particulado com diâmetro inferior a 2,5 μm

MP₁₀: Material Particulado com diâmetro inferior a 10 μm

OUT: *Outliers* (pontos fora da curva)

P90: Percentil 90

SD: Desvio Padrão

ZCIT: Zona de Convergência Intertropical

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
1.1	AMAZÔNIA	10
1.2	AEROSSOIS ATMOSFÉRICOS	11
1.3	ZONA DE CONVERGÊNCIA INTERTROPICAL	14
2	OBJETIVOS	17
2.1	OBJETIVO GERAL	17
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3	MATERIAL E MÉTODOS	18
3.1	ESTAÇÃO ATTO	18
3.2	INSTRUMENTAÇÃO	18
3.3	PARÂMETROS DE IDENTIFICAÇÃO DE EPISÓDIOS	20
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
4.1	PICOS DE CONCENTRAÇÃO	25
4.1.1	ESTAÇÃO CHUVOSA	25
4.1.2	ESTAÇÃO SECA	29
5	CONCLUSÃO	33
	REFERÊNCIAS	34

1 INTRODUÇÃO

1.1 AMAZÔNIA

A floresta amazônica é a maior floresta tropical do planeta, representando 40% da área ocupada por esse tipo de bioma no mundo. Sua área estimada é de 6,3 milhões de quilômetros quadrados, abrangendo o território de nove nações: Brasil, Peru, Colômbia, Venezuela, Bolívia, Equador, Guiana, Guiana Francesa e Suriname; mas a maior parte da Amazônia se encontra em solo brasileiro, denominada Amazônia Legal (5,5 milhões de quilômetros quadrados, aproximadamente). A Amazônia Legal ocupa a totalidade dos estados do Acre, Amazonas, Pará, Amapá, Roraima, Rondônia, Mato Grosso e Tocantins e parte do estado do Maranhão, os municípios situados a oeste do meridiano 44 W (IBGE, 2014).

Nas últimas décadas, a região amazônica tem sofrido alterações significativas no padrão de uso do solo (ARTAXO et al., 2006). Até 1970, o processo de ocupação da floresta amazônica era realizado, principalmente, pelas práticas agrícolas, que convertiam áreas florestais em plantações. Nas décadas de 70 e de 80 o número de queimadas e de desflorestamentos aumentou substancialmente, devido à abertura de estradas, exploração madeireira e expansão agropecuária. Áreas cada vez maiores foram desmatadas e queimadas, até que, na década de 90, pressões ambientalistas nacionais e internacionais conduziram à criação de diversos projetos socioambientais voltados ao desenvolvimento sustentável e à manutenção da floresta em pé. Ainda assim, a Amazônia continua ameaçada graças ao processo de ocupação desordenado da região (BECKER, 2001; PROCÓPIO, 2005).

O desflorestamento e as queimadas na Amazônia coincidem com as fronteiras da agricultura e da pecuária, na região conhecida como arco do desmatamento (Figura 1), mas também ocorrem em outras áreas, inclusive nas proximidades de rodovias e de regiões habitadas (PROCÓPIO, 2005). O desmatamento empobrece a biodiversidade da região, compromete a ciclagem de nutrientes, afeta o ciclo hidrológico e o clima local, diminui a taxa de sequestro de carbono e acaba com as possibilidades de uso da floresta para o fornecimento de serviços ecossistêmicos. As queimadas também apresentam todos estes efeitos negativos, mas ainda levam à emissão de gases estufa e aerossóis para a atmosfera (SANTOS et al., 2017).

Figura 1 – Amazônia Legal, bioma amazônico e arco do desmatamento.



Fonte: Adaptado de Mídia e Amazônia (2014).

1.2 AEROSSOIS ATMOSFÉRICOS

Os aerossóis, também chamados de material particulado, são partículas sólidas e/ou líquidas em suspensão na atmosfera. Eles são comumente classificados segundo seu diâmetro (D) em moda grossa ($2,5 \mu\text{m} < D < 10 \mu\text{m}$) e moda fina ($D < 2,5 \mu\text{m}$) (SEINFELD; PANDIS, 2006). As concentrações de material particulado no ar são geralmente simbolizadas por MP_1 , $MP_{2,5}$ e MP_{10} , representando os diâmetros inferiores a 1, 2,5 e 10 μm , respectivamente.

Processos naturais, como a evaporação da água, a polinização e transpiração das plantas, a ascensão de poeira e a decomposição da matéria, são responsáveis pela emissão de material particulado biogênico na atmosfera (SEINFELD; PANDIS, 2006). É importante que tais processos contribuam como fontes de aerossóis, pois estes possuem papéis fundamentais na formação de nuvens, na absorção da radiação solar, na ciclagem

de nutrientes em ecossistemas, entre outros (PACHAURI et al., 2014; ARTAXO et al., 2006).

No entanto, em concentrações elevadas, o material particulado se torna um poluente com efeitos adversos à saúde humana, o que o tem destacado como objeto de pesquisa para estudos epidemiológicos no mundo todo. Doenças cardíacas e pulmonares são as que sofrem maior influência deste poluente, elevando o número de casos clínicos e até mesmo a taxa de mortalidade. Além disso, existe uma relação inversa entre o diâmetro do aerossol e o seu potencial para causar problemas de saúde, uma vez que, quanto menores as partículas, mais facilmente elas são inaladas e distribuídas pelo corpo através do sistema circulatório, acessando órgãos como o cérebro, o coração e o fígado (KIM et al., 2015; TRABOULSI et al., 2017).

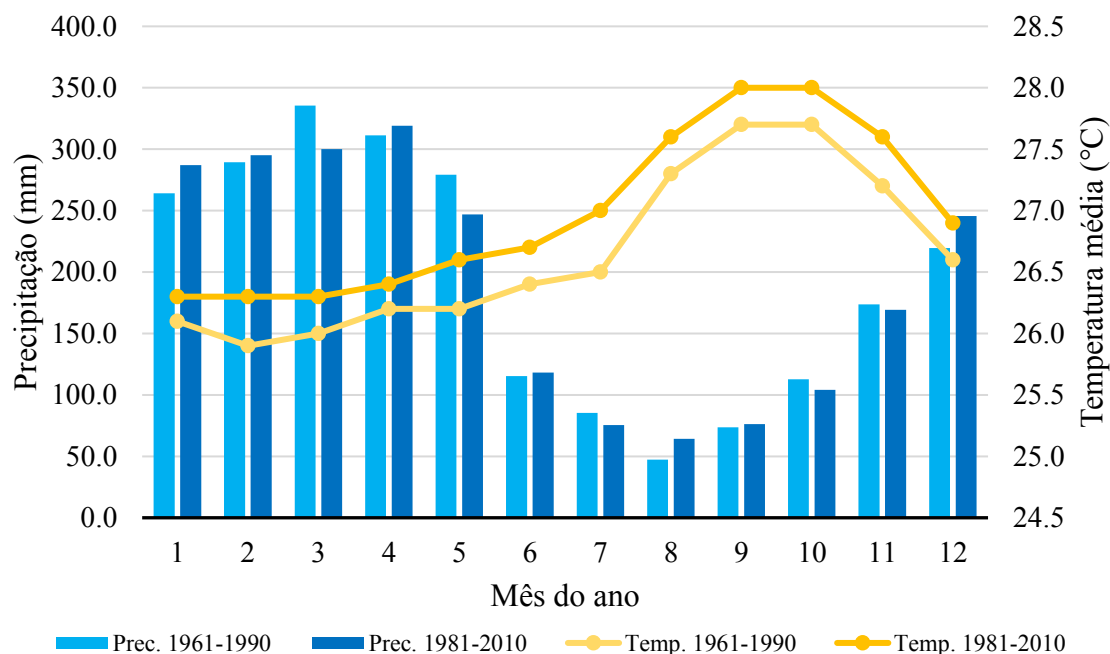
Em relação ao processo de formação, os aerossóis podem ser considerados primários, quando eles provêm da emissão direta de partículas na atmosfera; e secundários, quando eles são produto da conversão de gases, como dióxido de enxofre (SO₂) e compostos orgânicos voláteis (COVs), em partículas (SEINFELD; PANDIS, 2006). Durante os últimos vinte anos, os aerossóis estiveram no foco dos estudos realizados na Amazônia. Estes estudos possuíam objetivos variados, mas apresentavam como ponto em comum a caracterização das fontes e das propriedades dos aerossóis amazônicos (MARTIN et al., 2010).

A Amazônia possui grande variação de características climáticas, mas o padrão predominante é o de clima equatorial. A cidade de Manaus, capital do estado do Amazonas, se localiza na bacia central amazônica, apresentando características médias do bioma, como umidade relativa média de 82% e precipitação média de 2.300 mm por ano, com máxima em abril, 319,0 mm, e mínima em agosto, 64,30 mm (FISCH et al., 1998; INMET, 2018). Existem duas normais climatológicas (calculadas com base em uma série de dados de 30 anos) para a cidade de Manaus, a primeira abrangendo os anos de 1961 a 1990 e a segunda abrangendo os anos de 1981 a 2010 (Figura 2).

Na estação chuvosa, geralmente de fevereiro a maio, prevalecem na atmosfera os aerossóis biogênicos; no entanto, na estação seca, de agosto a novembro, quando as queimadas são significativamente mais numerosas, predominam na atmosfera amazônica os aerossóis antropogênicos (SANTOS et al., 2017). Os meses de junho e julho são definidos como um período de transição da estação chuvosa para a seca, enquanto os

meses de dezembro e janeiro são um período de transição da estação seca para a chuvosa (MORAN-ZULOAGA et al., 2018).

Figura 2 – Dados normais médios para precipitação e temperatura mensais em Manaus.



Fonte: INMET (2018).

A identificação das fontes dos aerossóis pela sua composição ainda é difícil, mas, tendo como referência a composição de aerossóis de regiões de floresta não-impactada (1) e de regiões onde ocorrem queimadas (2), observa-se que em 1 o material particulado se apresenta predominantemente sob a forma de grãos de pólen, bactérias, fungos, poeira do solo, excrementos e fragmentos de insetos, fragmentos de folhas e partículas formadas a partir de gases emitidos pela vegetação, como isopreno, terpeno e outros. Já em 2, há maiores taxas de carbono elementar e compostos orgânicos e inorgânicos, como açúcares desidratados. Também, os aerossóis biogênicos costumam apresentar diâmetro maior, em comparação aos aerossóis antropogênicos (ARANA, 2009).

De forma geral, a maior parte do material particulado fino é composto por material carbonáceo (carbono orgânico e elementar), sulfatos, nitratos, cloretos, amônio, traços de metais, sal marinho e água (CARBONE, 2014). A alta quantidade de material carbonáceo, principalmente de carbono elementar (*black carbon*), indica uma fonte antropogênica,

uma vez que esse material é resultado da combustão incompleta da vegetação (OLIVEIRA, 2007).

1.3 ZONA DE CONVERGÊNCIA INTERTROPICAL

Um conceito importante para entender o padrão de precipitação na bacia amazônica, as diferenças nas concentrações de MP_1 nas estações chuvosa e seca, e até a diferença da composição dos aerossóis atmosféricos nessas duas estações, é o de Zona de Convergência Intertropical (ZCIT, Figura 3). Trata-se de uma região de baixa pressão que circula o planeta e que muda de posição sazonalmente, fazendo com que diferentes massas de ar entrem no continente americano ao longo do ano e provocando profundas alterações em condições meteorológicas e na composição atmosférica (ANDREAE et al., 2015).

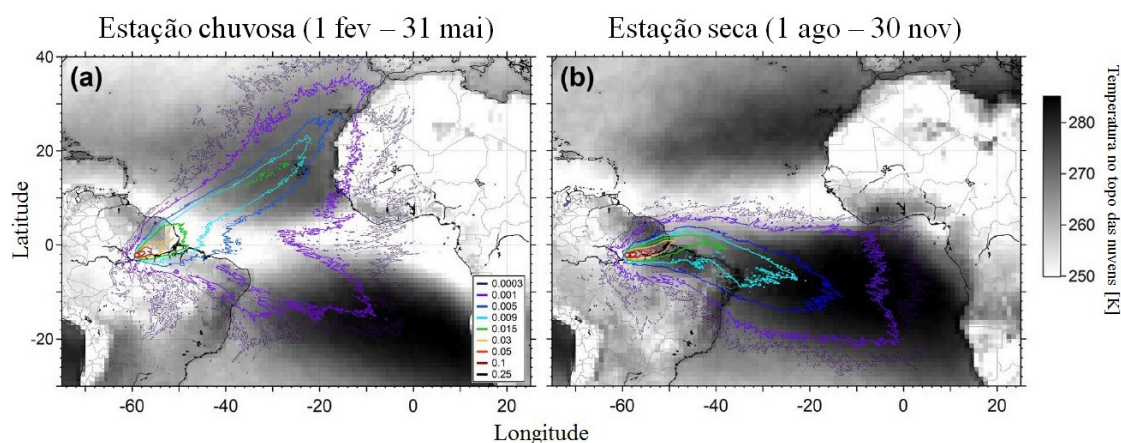
Figura 3 – Posições da ZCIT em janeiro e em julho.



Fonte: Adaptado de BBC (2019).

Durante a estação seca (Figura 4b), a ZCIT fica no hemisfério norte, levemente acima da linha do equador, permitindo que correntes de ar tragam poluentes da queima de biomassa das savanas africanas e do arco do desmatamento e poluentes urbanos do Nordeste brasileiro; e durante a estação chuvosa (Figura 4a) ela sobrepõe a linha do equador, funcionando como uma barreira à passagem das correntes de ar provenientes das savanas africanas, mas permitindo a chegada à bacia amazônica de correntes de ar vindas do deserto do Saara, que entram no continente sul-americano não mais pelo leste, carreando os poluentes citados anteriormente, mas pelo norte, trazendo principalmente areia do Saara e sal marinho do oceano Atlântico (SWAP et al., 1992; SANTOS, 2018).

Figura 4 – Combinação dos dados médios de 2008 a 2016 de retrotrajetória dos ventos para a ATTO (linhas coloridas) e temperatura no topo das nuvens indicando a ZCIT na região de baixa pressão (zona branca, com topos de nuvens mais frios).



Fonte: Adaptado de Moran-Zuloaga et al. (2018).

Por ser uma região de baixa pressão, a ZCIT transfere calor e umidade dos oceanos para a atmosfera, atuando como uma das principais geradoras de precipitação na bacia amazônica durante os primeiros meses do ano. A precipitação favorece a limpeza natural da atmosfera, em termos de material particulado, e sua frequência elevada diminui o número de queimadas na região (UVO; NOBRE, 1989). No entanto, durante a estação seca, além de a precipitação ser menor, a direção dos ventos favorece a entrada do material particulado emitido pelas queimadas do arco do desmatamento (MORAN-ZULOAGA et al., 2018).

Os aerossóis antropogênicos podem ser mais facilmente identificados na moda fina, principalmente nas frações menores que 1 μm (MP_1), devido ao seu menor diâmetro. Neste trabalho, as concentrações das principais espécies químicas componentes do MP_1 da região amazônica foram estudadas, avaliando sua distribuição temporal ao longo das estações chuvosa e seca de 2015.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O principal objetivo deste trabalho foi propor metodologias de identificação de episódios de picos nas concentrações dos seis principais constituintes do material particulado fino (MP₁) presente na atmosfera da bacia central amazônica durante as estações chuvosa e seca de 2015.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

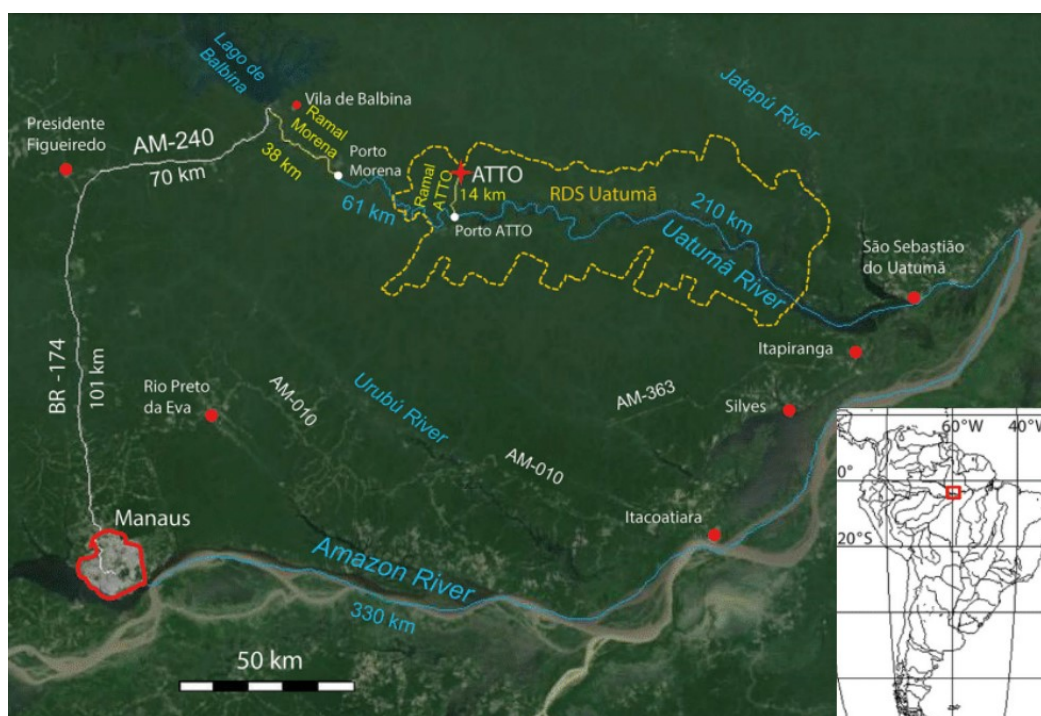
- Analisar os dados de concentrações dos principais componentes do MP₁ coletados na estação ATTO e sua distribuição ao longo do ano de 2015;
- Identificar a composição química mensal percentual dos aerossóis finos na Amazônia durante as estações chuvosa e seca;
- Propor parâmetros estatísticos como identificadores de episódios de picos e estudar a necessidade da proposição de parâmetros diferentes para as estações chuvosa e seca.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 ESTAÇÃO ATTO

Os dados analisados neste trabalho foram obtidos na estação ATTO (*Amazon Tall Tower Observatory*), um sítio de pesquisas germano-brasileiras na bacia central da floresta amazônica (Figura 5). Nesta estação, são coletados dados de forma contínua e em tempo real. A estação se localiza a, aproximadamente, 150 km a nordeste de Manaus (AM) e contém três torres para a coleta de dados atmosféricos, duas de 80 m, em funcionamento desde 2012, e uma de 325 m, operante desde 2015 (ANDREAE et al., 2015).

Figura 5 – Localização da estação ATTO, na bacia amazônica.



Fonte: Andreae et al. (2015).

3.2 INSTRUMENTAÇÃO

A estação ATTO possui diversos equipamentos para coletar dados sobre os materiais particulados, mas os principais dados utilizados neste trabalho foram obtidos pelo *Aerosol Chemical Speciation Monitor* (ACSM, Aerodyne), um espectrômetro que determina a concentração de massa e a composição química dos aerossóis submicrométricos; e pelo

Multi-Angle Absorption Photometer (MAAP, Thermo 5012), que mede a luz visível absorvida pelo material particulado e, com base nisso, quantifica a concentração de *black carbon* equivalente (BCe). O ACSM coleta dados a cada 30 minutos e o MAAP, a cada 1 minuto. Ambos os aparelhos estão instalados em uma das torres de 80 metros de altura (ANDREAE et al., 2015; CARBONE et al., 2015; STERN, 2015).

Os dados utilizados neste estudo foram previamente processados conforme descrito por Ng et al. (2011) e Carbone et al. (em preparação), disponível no servidor do Laboratório de Física Atmosfera da Universidade de São Paulo (LFA/USP). De forma resumida, os dados estão corrigidos pelo sinal de ar, pelo fluxo de massa de entrada, pela transmissão dos íons no detector e eficiência de coleção (CANAGARATNA et al., 2007; NG et al., 2011). Além disto, os dados também foram normalizados levando em consideração a temperatura de 25 °C e a pressão de 1013 mb.

Figura 6 – Equipamentos ACSM (à esquerda) e MAAP (à direita).



Fonte: Catálogo dos produtos (AERODYNE RESEARCH, 2019; THERMO FISHER SCIENTIFIC, 2019).

3.3 PARÂMETROS DE IDENTIFICAÇÃO DE EPISÓDIOS

A distribuição temporal das concentrações das espécies químicas componentes do MP₁ apresentam sucessivos picos, que podem corresponder a episódios de aporte de material particulado. A identificação de picos requer uma análise minuciosa para verificar se os mesmos correspondem a algum episódio real. Esta análise pode ser feita por meio de comparações com outros dados, análise de trajetórias de ventos, ente outros. Mas, para que essa identificação seja mais consistente e objetiva, foram propostas as metodologias a seguir.

Dois tipos de parâmetros estatísticos foram propostos para a identificação de episódios de picos de concentração: os parâmetros de tendência central e de medidas de dispersão (Média Aritmética (MA), Desvio Padrão (SD) e Média Geométrica (MG)) e os baseados em postos (Percentil 90 (P90) e *Outliers* (OUT)) (LARSON; FARBER, 2015). Múltiplos destes parâmetros também foram considerados, visando uma completa abordagem dos picos.

O parâmetro P90 foi calculado ordenando os dados de forma crescente e dividindo-os em 100 partes, sendo que o percentil 90 corresponde à parte de número 90. Por fim, o parâmetro OUT foi calculado conforme a Equação 1 (LARSON; FARBER, 2015), representando os valores atípicos dentro do conjunto de dados. Os termos Q1 e Q3 representam primeiro quartil e terceiro quartil, respectivamente.

$$1,5 * (Q3 - Q1) + Q3 \quad \text{Equação 1}$$

Foi necessário a proposição de metodologias distintas para as estações chuvosa e seca, dada a significativa diferença nas concentrações observadas nos dois períodos decorrente das desigualdades no regime hídrico e no número de focos de queimadas. Ainda assim, ambas as metodologias objetivaram propor parâmetros identificadores de picos nas concentrações.

Os parâmetros são funções constantes, plotadas como linhas horizontais sobre os gráficos de variação das concentrações. Os picos que se mantiveram acima da linha do parâmetro por um tempo considerável (cinco horas, ou dez pontos, já que as leituras foram feitas a cada 30 minutos) foram contabilizados, enquanto os picos que não alcançaram a linha do parâmetro, ou que não se mantiveram acima dela durante cinco horas, foram classificados como com pouca probabilidade de evento. Essa abordagem foi utilizada pois

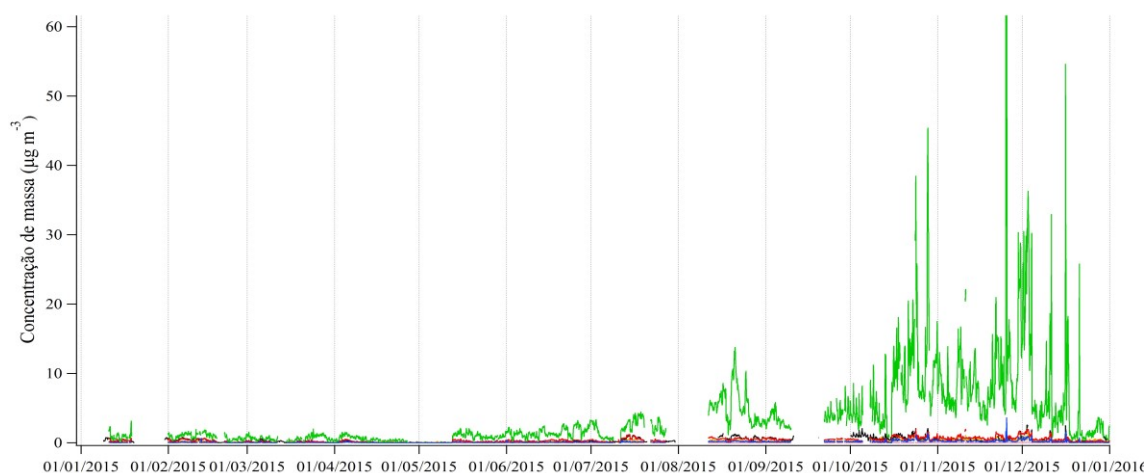
os episódios que tem como fontes a poeira proveniente do Saara, a pluma de sal marinho e as queimadas locais, regionais ou continentais, entre outros, tem duração mais provável acima de cinco horas (SWAP et al., 1992).

Todos os cálculos e gráficos foram feitos utilizando-se o programa IGOR Pro 6.37, um software de análise de dados científicos desenvolvido pela WaveMetrics.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A planilha com dados a cada 30 minutos de concentração de aerossóis foi importada para o programa IGOR, para processamento e plotagem de gráficos. As curvas geradas com os dados brutos apresentaram grande oscilação das leituras, com diversas flutuações curtas, portanto, foi aplicado um procedimento de suavização da série de dados para facilitar a leitura da figura. Essa suavização foi feita aplicando um filtro de média móvel de três termos (função Smooth no software IGOR), isto é, o primeiro ponto da série foi substituído pela média dos três primeiros pontos originais, o segundo ponto foi substituído pela média dos pontos 2 a 4, e assim por diante. A Figura 7 apresenta as concentrações de todos os seis principais componentes do material particulado fino (MP₁) ao longo de todo o ano de trabalho, 2015.

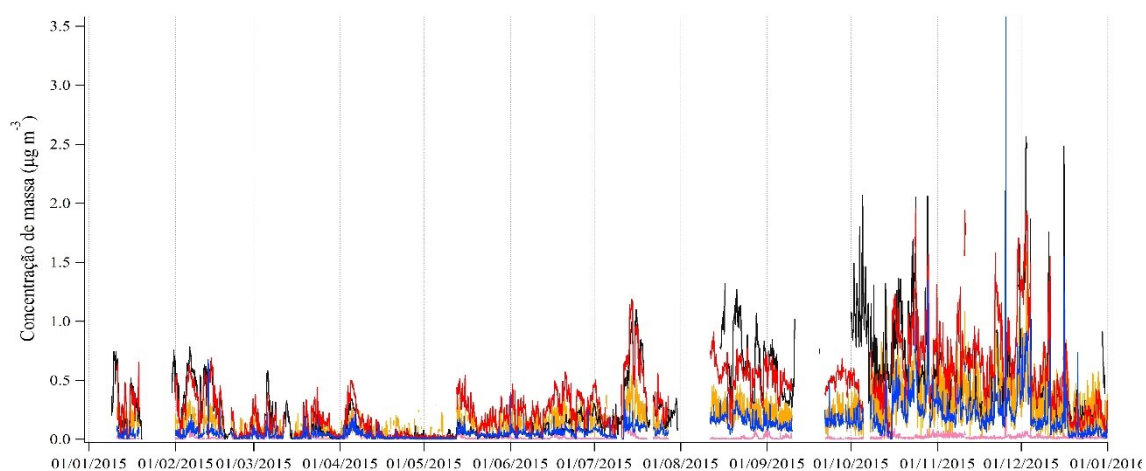
Figura 7 – Variação das concentrações dos componentes do MP₁ ao longo de 2015.



As cores utilizadas para cada componente, na figura, foram atribuídas de acordo com o padrão estabelecido pelos usuários deste instrumento, isto é: verde para compostos orgânicos, vermelho para sulfato, azul para nitrato, laranja para amônio, rosa para cloreto e preto para *black carbon*. A figura deixa explícita a diferença nas concentrações das estações chuvosa (fevereiro a maio) e seca (agosto a novembro). Percebe-se também que as concentrações de compostos orgânicos são muito maiores que as concentrações dos outros componentes. A Figura 8 foi construída retirando-se a curva verde da base de

dados, mantendo apenas as concentrações referentes aos outros cinco componentes do MP_1 . Nota-se que a diferença entre estações chuvosa e seca se mantém.

Figura 8 – Variação das concentrações de sulfato, nitrato, amônio, cloreto e black carbon ao longo de 2015.



As curvas de concentrações exibidas anteriormente foram separadas em eixos coordenados individuais e seccionadas de modo a exibir a variação de cada componente durante as estações chuvosa e seca (Figuras 9 e 10). Percebe-se concentrações mais elevadas para quase todas as espécies químicas durante a estação seca, como pode ser observado pela comparação entre os valores registrados nos eixos das ordenadas dos dois gráficos.

Figura 9 – Concentrações dos componentes do MP_1 durante a estação chuvosa de 2015.

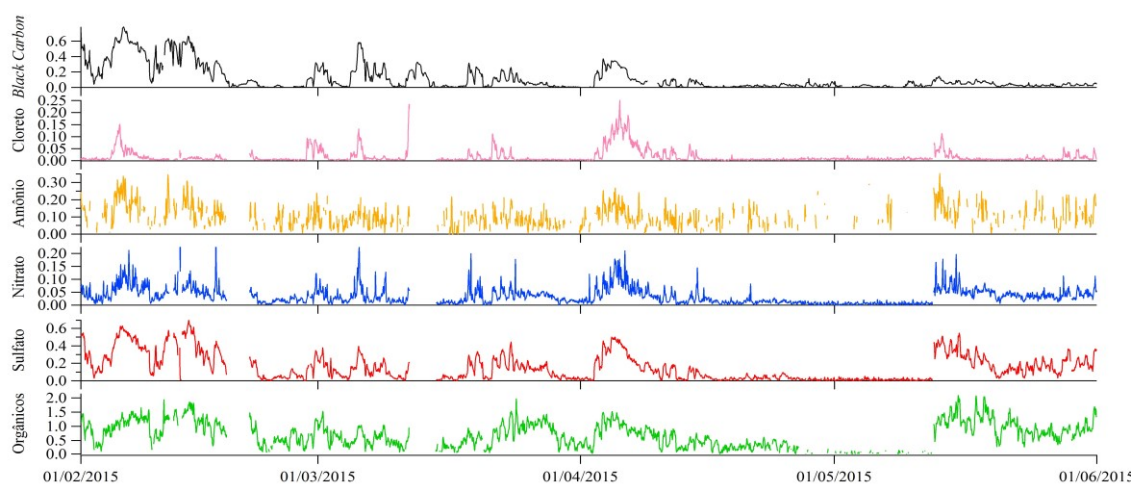
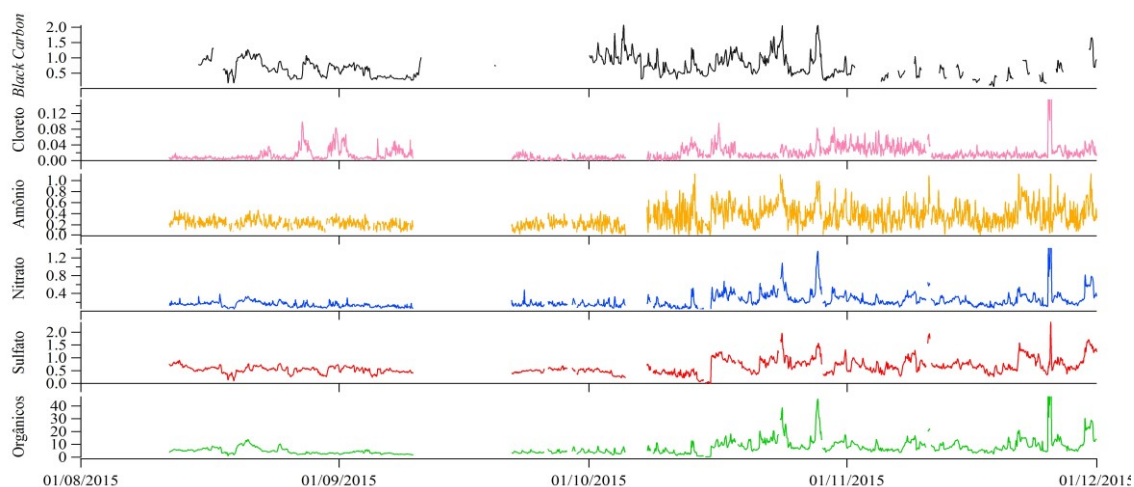
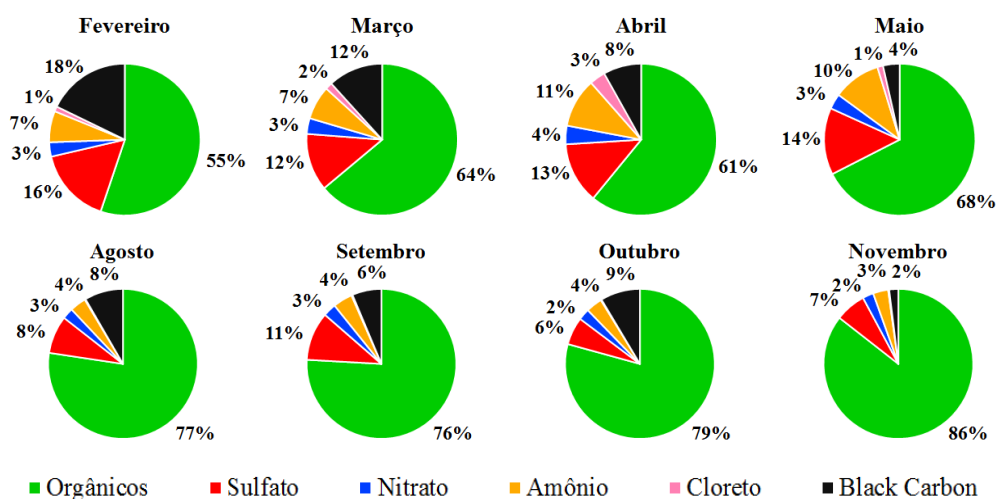


Figura 10 – Concentrações dos componentes do MP₁ durante a estação seca de 2015.



Para observar a composição média mensal do material particulado fino da Amazônia, a Figura 10 mostra a porcentagem da composição do MP₁ durante os meses das estações chuvosa e seca. Nota-se a clara predominância de orgânicos em todos os meses de ambas as estações, o qual variou de 55% (fevereiro) a 86% (novembro). O segundo componente químico mais abundante é o sulfato, chegando a 16% na estação chuvosa e 11% na estação seca, sendo ligeiramente maior, percentualmente, durante a estação chuvosa. Este fato está sendo estudado em mais detalhes por meio de trabalhos paralelamente a este. No entanto, estudos anteriores apontam concentrações semelhantes de sulfato na estação chuvosa para outra estação da floresta amazônica (CHEN et al., 2009).

Figura 11 – Composição mensal percentual do MP₁ durante as estações chuvosa e seca.



Com os dados e gráficos das estações chuvosa e seca, foram realizadas análises de modo a identificar os episódios de picos de concentração por meio da aplicação das metodologias abordadas anteriormente.

4.1 PICOS DE CONCENTRAÇÃO

4.1.1 ESTAÇÃO CHUVOSA

A análise teve início com a construção de histogramas de frequência para os valores de concentração das seis espécies químicas avaliadas e para os valores de logaritmos de base dez desses dados. A análise da simetria dos histogramas revela a qualidade da representação dos dados por parâmetros estatísticos lineares (média aritmética e desvio padrão), nos primeiros histogramas (Figura 11) e por parâmetros estatísticos logarítmicos (média geométrica), nos demais histogramas (Figura 12).

Figura 12 – Histogramas de frequência das concentrações das seis espécies químicas constituintes do MP_1 durante a estação chuvosa.

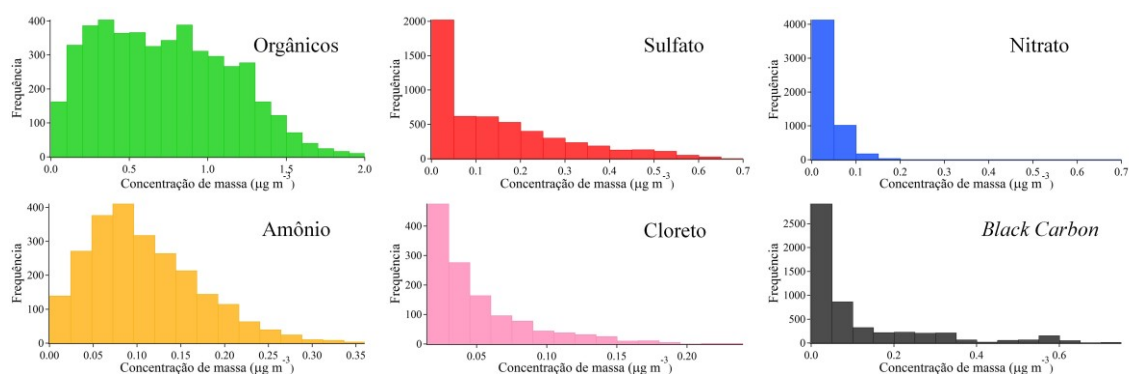
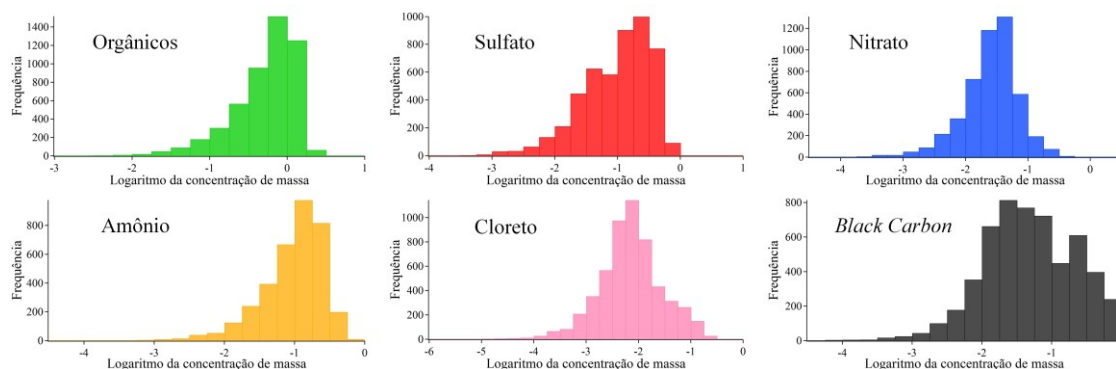


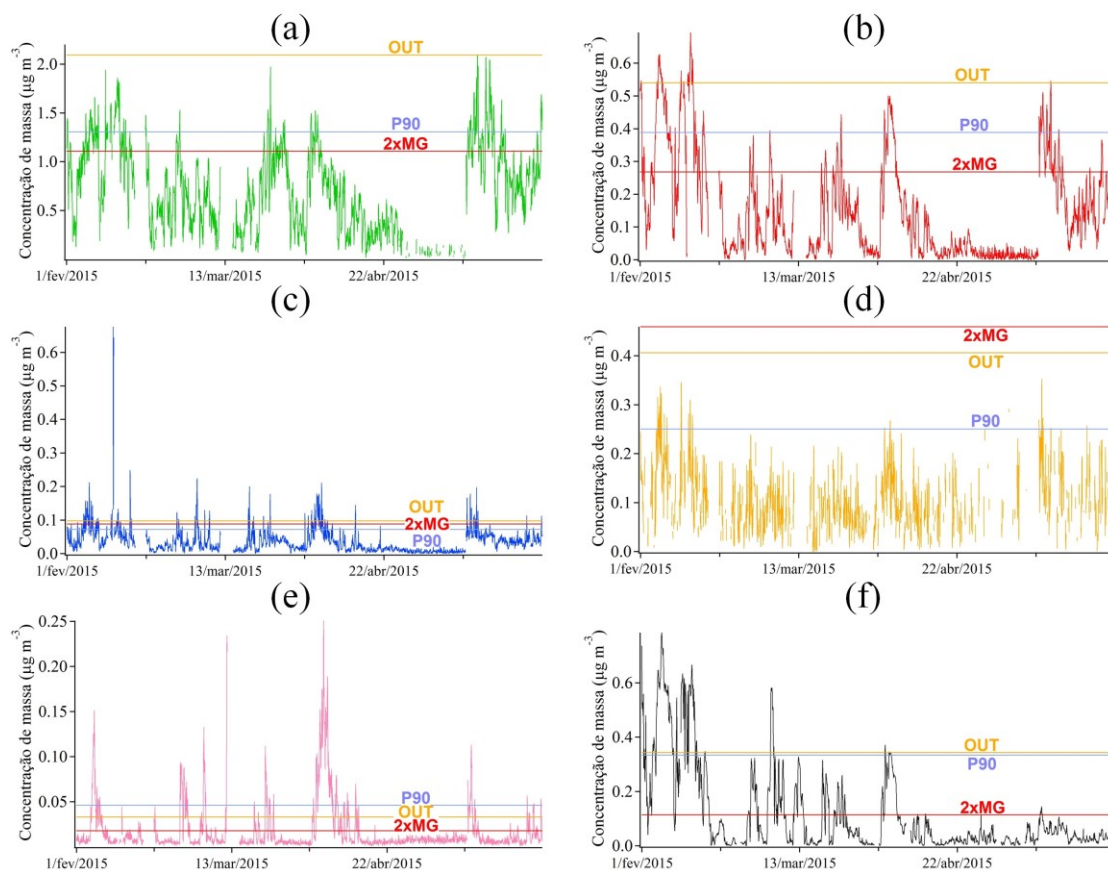
Figura 13 – Histogramas de frequência dos logaritmos de base dez das concentrações das seis espécies químicas constituintes do MP₁ durante a estação chuvosa.



Observa-se que os histogramas da Figura 11 não apresentam simetria, sendo que o coeficiente de variação (CV), que aponta a dispersão relativa em torno da média, supera 100% para todos os constituintes, enquanto os histogramas da Figura 12 apresentam assimetria menor. Isto indica que parâmetros que utilizam a média aritmética ou o desvio padrão dos dados não os representarão satisfatoriamente, mas parâmetros que utilizam a média geométrica dos dados os representarão com melhor confiabilidade.

Os parâmetros foram plotados como linhas horizontais sobre as curvas de distribuição temporal de concentração dos seis componentes químicos do MP₁ avaliados (Figura 13).

Figura 14 – Combinação das curvas de concentração de massa de cada constituinte do MP₁ na estação chuvosa com as retas dos três parâmetros identificadores de episódios, sendo (a) orgânicos, (b) sulfatos, (c) nitratos, (d) amônio, (e) cloretos e (f) *black carbon*.



A contagem dos episódios que se mantiveram sobre a linha de cada parâmetro por pelo menos dez pontos foi organizada na Tabela 1.

Tabela 1 – Número de episódios de picos de concentração na estação chuvosa para cada parâmetro aplicado.

	Orgânicos	Sulfato	Nitrato	Amônio	Cloreto	BC	MÉDIA
2xMG	35	24	6	0	25	17	17,8
P90	16	13	11	0	11	10	10,2
OUT	0	2	4	0	18	9	5,5

Constatou-se que, em média, o parâmetro 2xMG foi o que conseguiu identificar mais episódios, enquanto o parâmetro OUT identificou menos. A metodologia aplicada para encontrar *outliers* em um conjunto de dados é geralmente utilizada para apontar valores anômalos, indesejáveis, sendo tais pontos normalmente removidos do conjunto para evitar inconsistências. No entanto, o parâmetro *Outliers* conseguiu identificar 18 eventos de picos na concentração de cloretos, o que se deve ao alto contraste entre as concentrações apresentadas na maior parte da estação e as concentrações elevadas manifestadas durante os picos. É possível, portanto, aplicar o parâmetro OUT para a identificação de episódios dessa espécie química exclusivamente. Estes episódios de cloretos, provavelmente, estão associados à intrusão de ar marinho rico em partículas de cloreto de sódio (SWAP et al., 1992; CARBONE et al., em preparação).

O parâmetro P90, para as espécies orgânicas, sulfatos, cloretos e *black carbon*, foi traçado ligeiramente acima da reta do parâmetro 2xMG, identificando apenas eventos com picos de concentração mais elevada. Os dois parâmetros poderiam ser aplicados para estas quatro espécies químicas, a depender do objetivo da pesquisa. Já para o nitrato, o P90 foi o parâmetro que conseguiu identificar mais episódios, uma vez que 2xMG superou o seu valor. No caso do amônio, nenhum dos parâmetros avaliados foi capaz de identificar seus eventos de picos devido a sua distribuição temporal ser bastante instável, não permanecendo por mais de cinco horas com concentração elevada. Além disto, as baixas concentrações deste componente dificultam sua medição, já que os valores medidos estão muitas vezes abaixo do limite de detecção do instrumento para o amônio ($0,284 \mu\text{g}/\text{m}^3$) (NG et al., 2011).

Durante a estação chuvosa, as principais fontes de aerossóis na bacia amazônica são as emissões biogênicas da própria floresta, a emissão de poeira do deserto do Saara, queimadas provenientes do continente africano e intrusão de ar marinho (CHEN et al., 2009; BEN-AMI et al., 2010). Sendo a maior parte destas de origem biogênica, era de se esperar que espécies tais como os orgânicos apresentasse o maior número de picos de concentração e que este não viesse acompanhado de espécies antropogênicas, como o *black carbon*, que tem principalmente origem pirogênica e é pouco comum nesta época do ano. Os resultados encontrados pelos parâmetros 2xMG e P90 confirmaram este fato, pois apontaram mais picos para os orgânicos (2xMG = 35 e P90 = 16) do que para o *black carbon* (2xMG = 17 e P90 = 10).

4.1.2 ESTAÇÃO SECA

A identificação de picos nas concentrações observadas durante a estação seca teve início seguindo-se a mesma abordagem utilizada para a estação chuvosa, com a construção de histogramas de frequência utilizando os dados de concentração e os logaritmos de base dez desses dados.

Figura 15 – Histogramas de frequência das concentrações das seis espécies químicas constituintes do MP₁ durante a estação seca.

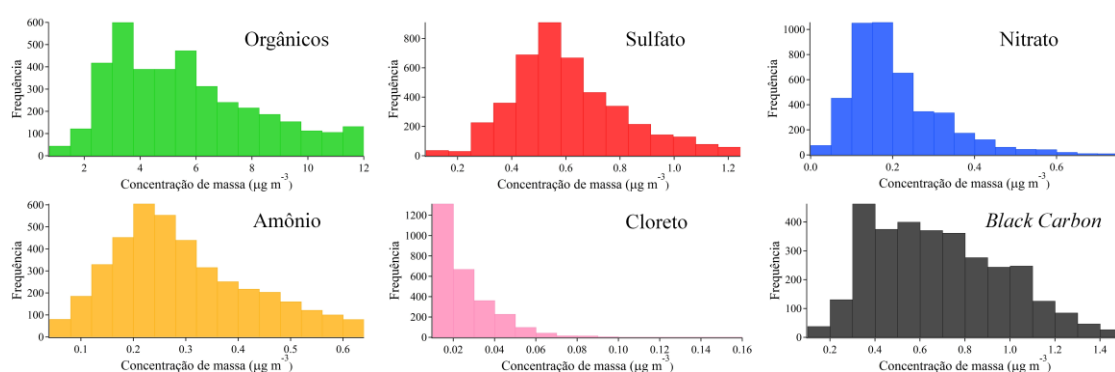
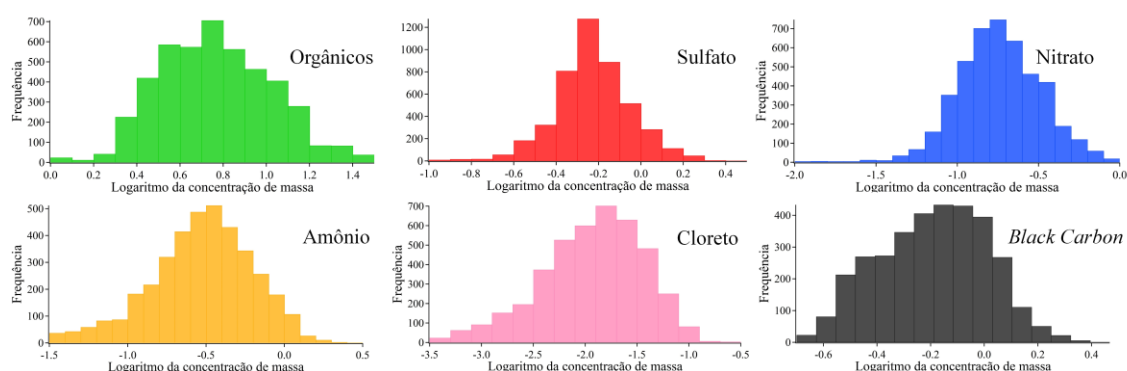


Figura 16 – Histogramas de frequência dos logaritmos de base dez das concentrações das seis espécies químicas constituintes do MP₁ durante a estação seca.

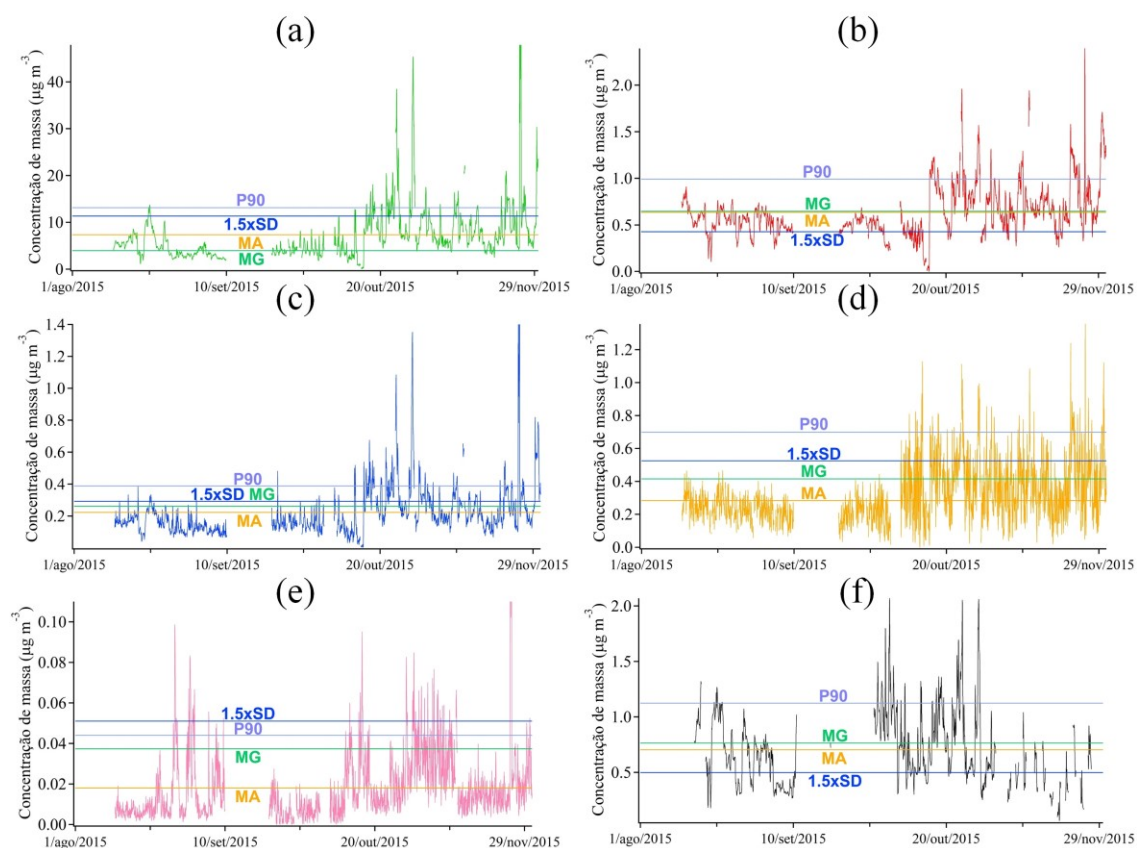


No entanto, ao contrário dos resultados da estação chuvosa, alguns histogramas construídos com os dados de concentração apresentaram simetria razoável, como os de sulfatos (CV = 44,83%), nitratos (CV = 87,69%) e *black carbon* (CV = 47,16%). Por este

motivo, parâmetros que envolvem média aritmética e desvio padrão foram considerados para a identificação de picos nas concentrações destas espécies químicas. A razão para a distribuição altamente assimétrica dos cloretos é provavelmente a sua baixa concentração durante a estação seca, com leituras próximas ao limite de detecção do aparelho ACSM ($0,011 \mu\text{g}/\text{m}^3$) (NG et al., 2011). Além disso, os histogramas construídos com os logaritmos de base dez dos dados também apresentaram boa simetria, indicando que a média geométrica representa os conjuntos de dados satisfatoriamente.

Foram propostos, portanto, os seguintes parâmetros: “Média Aritmética” (MA); “1,5x Desvio Padrão” (1.5xSD); “Média Geométrica” (MG) e “Percentil 90” (P90); sendo, mais uma vez, os valores que multiplicam as operações estatísticas atribuídos de modo a identificar o maior número de picos. Os *outliers* não foram considerados devido ao seu baixo desempenho na identificação de episódios.

Figura 17 – Combinação das curvas de concentração de massa de cada constituinte do MP_1 na estação seca com as retas dos três parâmetros identificadores de episódios, sendo (a) orgânicos, (b) sulfatos, (c) nitratos, (d) amônio, (e) cloretos e (f) *black carbon*.



A contagem dos episódios que se mantiveram sobre a linha de cada parâmetro por pelo menos dez pontos foi organizada na Tabela 2.

Tabela 2 – Número de episódios de picos de concentração na estação seca para cada parâmetro aplicado.

	Orgânicos	Sulfato	Nitrato	Amônio	Cloreto	BC	MÉDIA
MA	21	34	27	51	47	23	28 *
1.5xSD	24	31	20	9	4	28	26,3 *
MG	30	31	23	24	13	19	23,3
P90	14	14	15	2	6	10	10,2

* Média calculada apenas com os resultados de sulfato, nitrato e *black carbon*.

Os parâmetros MA, 1.5xSD e MG identificaram, em média, quantidades semelhantes de episódios de picos. Um problema encontrado na proposição dos parâmetros para a estação seca foi que, a partir da segunda metade de outubro, as concentrações de todos os componentes do MP₁ se elevaram, dividindo a série de dados em dois blocos: o primeiro de 1 de agosto até 15 de outubro e o segundo de 15 de outubro a 30 de novembro.

A consequência disso foi que alguns parâmetros identificaram bem os episódios de picos em um dos blocos de dados, mas não foram capazes de identificar os episódios do outro bloco; como o P90, que identificou apenas picos de compostos orgânicos, sulfatos, nitratos e amônio que ocorreram a partir de 15 de outubro. Uma possível solução seria calcular os parâmetros para os blocos separadamente. No entanto, como o objetivo era propor uma metodologia que funcione considerando os dados de toda a estação seca, inclusive podendo ser utilizada em outras séries temporais amostradas na região, foi escolhido manter os dados em um bloco único.

Ainda assim, os outros três parâmetros podem ser utilizados em pesquisas futuras, a depender apenas dos objetivos da pesquisa. As linhas dos parâmetros MA e MG se mantiveram próximas para a maior parte das espécies químicas, porém, MG identificou menos episódios por ser traçada, em geral, um pouco mais acima de MA.

Como abordado anteriormente, MA e 1.5xSD não representam bem os dados de concentração de orgânicos, amônio e cloretos, portanto, os episódios identificados por estes parâmetros não são confiáveis, sendo aconselhável, para o caso desses três componentes do MP₁, o uso exclusivo do parâmetro MG. A comparação do número de episódios identificados para o amônio e cloretos, por MA e 1.5xSD, deixa essa baixa representatividade evidente. Enquanto MA identificou muitos eventos (Amônio = 51 e Cloretos = 47), 1.5xSD identificou poucos, durante o mesmo período (Amônio = 9 e Cloretos = 4).

Considerando o parâmetro MG para orgânicos e MA, 1.5xSD e MG para *black carbon*, observa-se que o número de picos identificados é bastante semelhante, sendo 30 nas concentrações de orgânicos e 23 (MA), 28 (1.5xSD) ou 19 (MG) nas de *black carbon*. Sendo a queima de biomassa a principal provável fonte de MP₁ nesta estação, e material orgânico e *black carbon* produtos típicos da oxidação de espécies no processo de combustão incompleta, era de se esperar este resultado (STERN, 2015).

Ao comparar os resultados organizados nas Tabelas 1 e 2, percebe-se que durante a estação seca houve mais episódios de picos nas concentrações de todos os componentes do MP₁. Uma possível explicação para este fato é que neste período do ano há mais eventos de aporte de material particulado proveniente das queimadas, que ocorrem em maior número durante esta estação, e das atividades urbanas no Nordeste, ambas trazidas para a ATTO pelos ventos não barrados pela ZCIT.

5 CONCLUSÃO

As concentrações dos principais componentes do material particulado fino presente na bacia central da floresta amazônica são mais elevadas durante a estação seca. Isso se deve a dois fatores principais: a menor incidência de chuvas, que têm a capacidade de limpar os poluentes da atmosfera; e o maior número de queimadas, que ocorrem principalmente no arco do desmatamento.

Para identificar os episódios de aporte de aerossóis na região analisada, este trabalho propôs duas metodologias, sendo uma para a estação chuvosa e outra para a estação seca, o que foi necessário devido à significativa diferença entre as distribuições das duas séries de dados. Os parâmetros que melhor identificaram os eventos de picos durante a estação chuvosa foram o $2xMG$ e o $P90$, enquanto os que melhor identificaram os eventos durante a estação seca foram o MA , o MG e o $1.5xSD$, sendo que MA e $1.5xSD$ são indicados apenas para as concentrações de sulfatos, nitratos e *black carbon*.

As metodologias propostas aqui poderão ser verificadas, em trabalhos futuros, através da identificação das prováveis fontes de cada evento de MP_1 . Esta verificação poderá ser feita por meio do estudo da trajetória de ventos aliada à composição química do MP_1 , incluindo o uso de softwares identificadores de fontes, tais como Positive Matrix Factorization (PMF).

REFERÊNCIAS

- AERODYNE RESEARCH. **Aerosol Chemical Speciation Monitor**. Disponível em: <http://www.aerodyne.com/sites/default/files/u17/CACC_Quad_ACSM.pdf>. Acesso em: 6 out. 2019.
- ANDREAE, M. O.; ACEVEDO, O. C.; ARAÚJO, A.; ARTAXO, P.; BARBOSA, C. G. G. et al. The Amazon Tall Tower Observatory (ATTO): overview of pilot measurements on ecosystem ecology, meteorology, trace gases, and aerosols. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 15, n. 18, p. 10723-10776, 2015.
- ARANA, A. A. **A composição elementar do aerossol atmosférico em Manaus e Balbina**. 2009. 98p. Dissertação (Mestrado em Clima e Ambiente) – Instituto de Pesquisas da Amazônia INPA, Manaus, 2009.
- ARTAXO, P.; OLIVEIRA, P.H.; LARA, L.L.; PAULIQUEVIS, T.M.; RIZZO, L.V. et al. Efeitos climáticos de partículas de aerossóis biogênicos e emitidos em queimadas na Amazônia. **Rev. Bras. Meteorol.** v.21 n.3a: 168-22. 2006.
- BBC – British Broadcasting Corporation. **The cause and impact of the Intertropical Convergence Zone**. Disponível em: <<https://www.bbc.co.uk/bitesize/guides/z9yssbk/revision/1>>. Acesso em: 6 out. 2019.
- BECKER, B. K. Síntese do processo de ocupação da Amazônia: lições do passado e desafios do presente. In: **Causas da dinâmica do desmatamento da Amazônia**. Brasília, MMA, 2001.
- BEN-AMI, Y.; KOREN, I.; RUDICH, Y.; ARTAXO, P.; MARTIN, S. T. et al. Transport of North African dust from the Bodélé depression to the Amazon Basin: a case study. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 10, n. 16, p. 7533-7544, 2010.
- BRITO, B. M. D.; LEVIT, V.; FEDOROVA, N.; MOLION, L. C.; TENÓRIO, R. S. et al. Analysis of the behavior of thunderstorms in alagoas state, short-term forecasting. **Revista Brasileira de Meteorologia**, v. 26, n. 2, p. 243-256, 2011.
- CANAGARATNA, M. R.; JAYNE, J. T.; JIMENEZ, J. L.; ALLAN, J. D.; ALFARRA, M. R. et al. Chemical and microphysical characterization of ambient aerosols with the aerodyne aerosol mass spectrometer. **Mass spectrometry reviews**, v. 26, n. 2, p. 185-222, 2007.
- CARBONE, S. **Chemical characterization and source apportionment of submicron aerosol particles with aerosol mass spectrometers**. [s.l.] University of Helsinki, 2014.

CARBONE, S.; BRITO, J.; DE SÁ, S. S.; MARTIN, S. T.; ARTAXO, P. (em preparação).

CARBONE, S.; DE BRITO, J. F.; ANDREAE, M.; PÖHLKER, C.; CHI, X. et al. Long-term Chemical Characterization of Submicron Aerosol Particles in the Amazon Forest-ATTO Station. In: **AGU Fall Meeting Abstracts**. 2015.

CHEN, Q.; FARMER, D. K.; SCHNEIDER, J.; ZORN, S. R.; HEALD, C. L. et al. Mass spectral characterization of submicron biogenic organic particles in the Amazon Basin. **Geophysical Research Letters**, v. 36, n. 20, 2009.

FISCH, G.; MARENGO, J. A.; NOBRE, C. A. Uma revisão geral sobre o clima da Amazônia. **Acta amazonica**, v. 28, n. 2, p. 101-126, 1998.

FREITAS, S. R.; LONGO, K. M.; SILVA DIAS, M. A. F.; SILVA DIAS, P. L. Emissões de queimadas em ecossistemas da América do Sul. **Estudos Avançados**, v. 19, n. 53, p. 167-185, 2005.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Cadastro de municípios localizados na Amazônia Legal**. 2014. Disponível em: <<https://ww2.ibge.gov.br/home/geociencias/geografia/amazonialegal.shtm>>. Acesso em: 7 set. 2018.

INMET – Instituto Nacional de Meteorologia. **Gráfico comparativo da precipitação acumulada**. Disponível em: <<http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=clima/graficosClimaticos>>. Acesso em: 7 set. 2018.

INPE – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. **Programa Queimadas**. Perguntas Frequentes. Disponível em: <<http://www.inpe.br/queimadas/portal/informacoes/perguntas-frequentes>>. Acesso em: 8 set. 2018.

KIM, K. H.; KABIR, E.; KABIR, S. A review on the human health impact of airborne particulate matter. **Environment international**, v. 74, p. 136-143, 2015.

LARSON, R.; FARBER, B. **Estatística Aplicada**. 6ª ed. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2015.

MARTIN, S. T.; ANDREAE, M. O.; ARTAXO, P.; BAUMGARDNER, D.; CHEN, Q. et al. Sources and properties of Amazonian aerosol particles. **Reviews of Geophysics**, v. 48, n. 2, 2010.

MÍDIA E AMAZÔNIA. **O “arco do desmatamento” na Amazônia.** 2014. Disponível em: < <http://midiaeamazonia.andi.org.br/texto-de-apoio/o-arco-do-desmatamento-na-amazonia>>. Acesso em: 7 set. 2018.

MORAN-ZULOAGA, D.; DITAS, F.; WALTER, D.; SATURNO, J.; BRITO, J. 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**, v. 18, n. 13, p. 10055-10088, 2018.

NG, N. L.; HERNDON, S. C.; TRIMBORN, A.; CANAGARATNA, M. R.; CROTEAU, P. L. et al. An Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM) for routine monitoring of the composition and mass concentrations of ambient aerosol. **Aerosol Science and Technology**, v. 45, n. 7, p. 780-794, 2011.

OLIVEIRA, M. G. L. **Evolução das distribuições de tamanho em massa e número do aerossol atmosférico em São Paulo.** 2007. Tese de Doutorado. Ph. D. tese, São Paulo: Universidade de São Paulo. 2007.

PACHAURI, R. K.; ALLEN, M. R.; BARROS, V. R.; BROOME, J.; CRAMER, W. et al. **Climate change 2014: synthesis report. Contribution of Working Groups I, II and III to the fifth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.** IPCC, 2014.

PROCÓPIO, A. S. **Forçante radiativa direta dos aerossóis na Região Amazônica devido à queima de biomassa.** 2005. 224 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

SANTOS, R. M. **O aporte de poeira do Saara aos aerossóis na Amazônia Central determinada com medidas in situ e sensoriamento remoto.** 2018. 115. Tese. Clima e Ambiente (CLIAMB) - Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, Manaus, 2018.

SANTOS, T.; FILHO, V.; ROCHA, V.; MENEZES, J. Os impactos do desmatamento e queimadas de origem antrópica sobre o clima da Amazônia brasileira: um estudo de revisão. **Rev. Geogr. Acadêmica.** v.11, n.2: 157-181. 2017.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. **Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change.** 2^a ed. New Jersey, EUA, Wiley-Interscience, 2006.

STERN, R. **Caracterização química e física dos aerossóis durante a estação seca de 2013 na Amazônia Central.** Dissertação de mestrado – Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia. 94 p. 2015.

SWAP, R.; GARSTANG, M.; GRECO, S.; TALBOT, R.; KÅLLBERG, P. Saharan dust in the Amazon Basin. **Tellus B**, v. 44, n. 2, p. 133-149, 1992.

THERMO FISHER SCIENTIFIC. **Multi-Angle Absorption Photometer Model 5012**. Disponível em: <<https://www.aires.com.br/wp-content/uploads/2018/01/5012-MAAP.pdf>>. Acesso em: 6 out. 2019.

TRABOULSI, H.; GUERRINA, N.; IU, M.; MAYSINGER, D.; ARIYA, P. et al. Inhaled pollutants: the molecular scene behind respiratory and systemic diseases associated with ultrafine particulate matter. **International journal of molecular sciences**, v. 18, n. 2, p. 243, 2017.

UVO, C. R. B.; NOBRE, C. A. A Zona de Convergência Intertropical (ZCIT) e a precipitação no norte do Nordeste do Brasil. Parte II: A influência dos ventos e TSM do Atlântico Tropical. **Climanálise, São José dos Campos**, v. 4, n. 10, p. 39-47, 1989.