

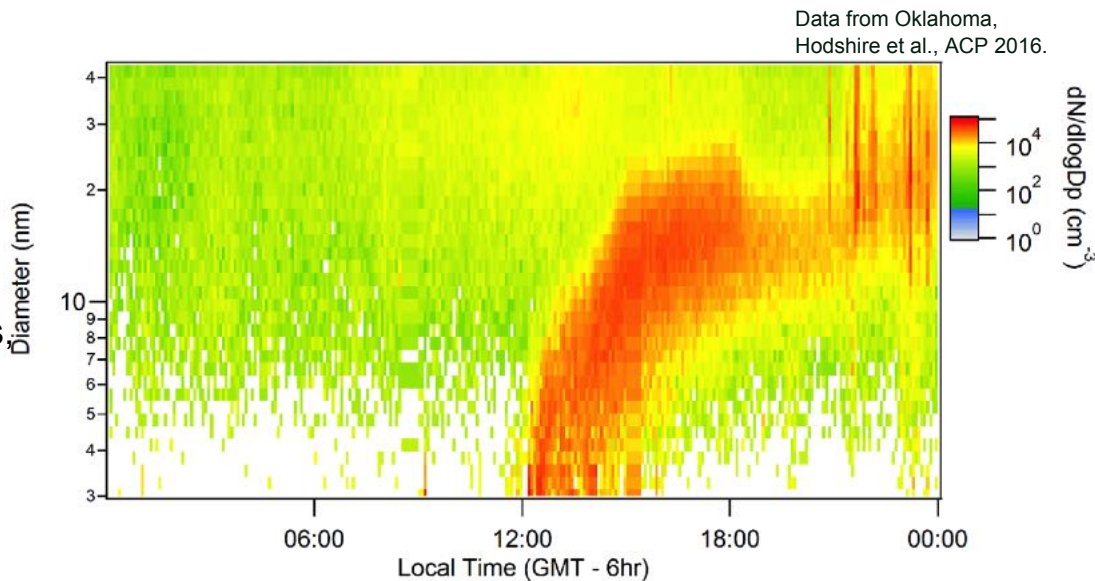
# Composição e formação de partículas ultrafinas ( $PM_{0.1}$ )

**Bruno Backes Meller**

Mestrando  
Instituto de Física  
Universidade de São Paulo

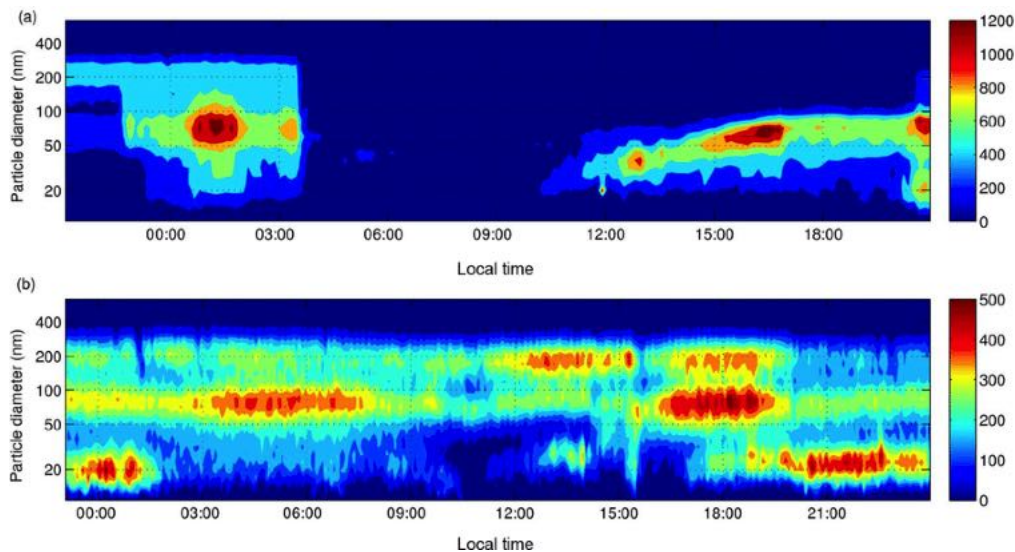
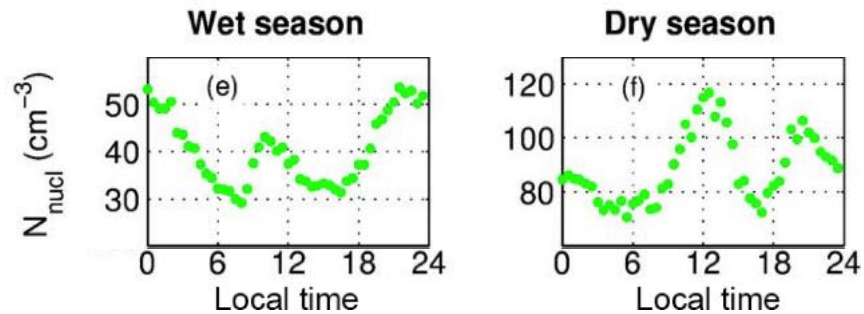
# O que são?

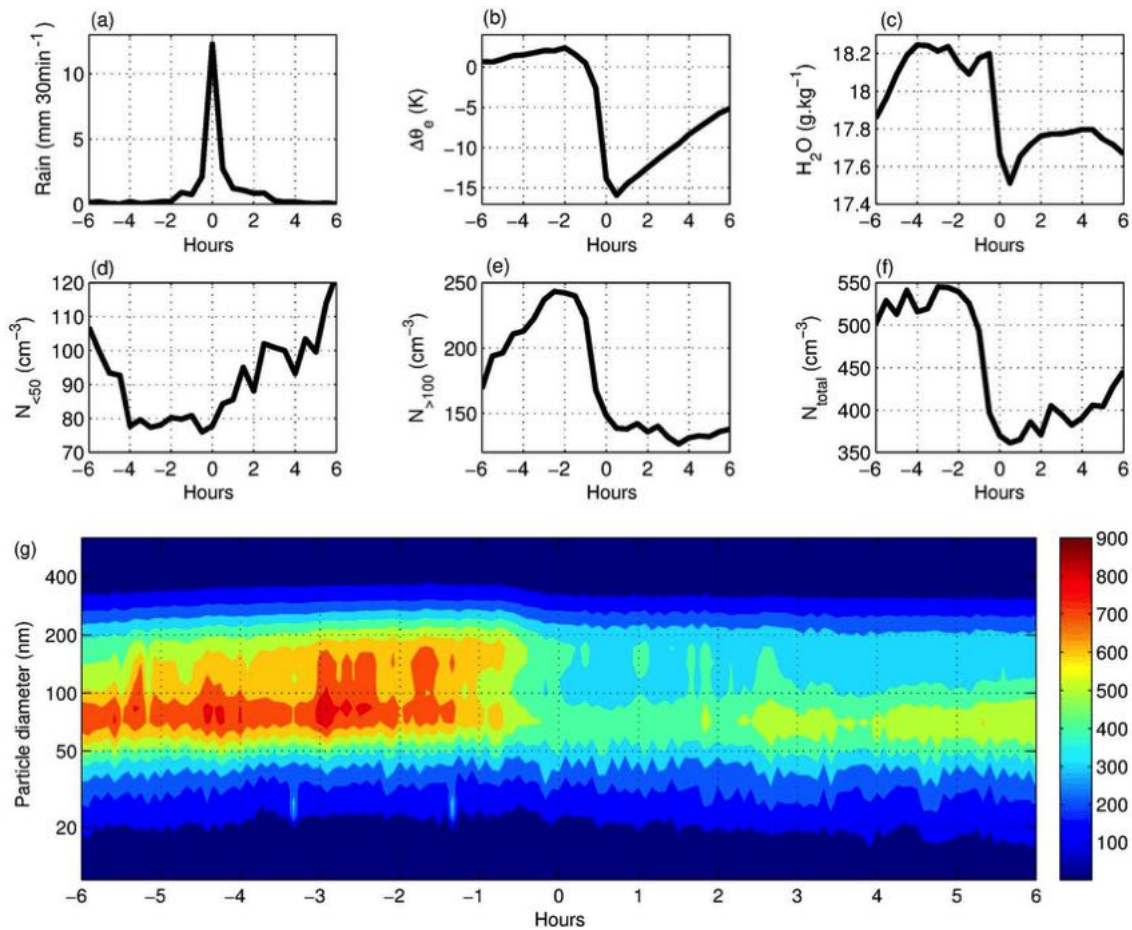
- $D_p < 100$  nm
- Primárias
  - Marinhas
  - Queima de biomassa
  - Veiculares
  - Biológicas - Esporos de fungos, fragmentos de bactérias
- Secundárias
  - VOCs
  - Gases inorgânicos
- NPF - Banana plots
  - Moda distinta com  $D_p < 25$  nm deve aparecer na distribuição de tamanho
  - A moda deve permanecer por várias horas
  - Deve mostrar sinais de crescimento



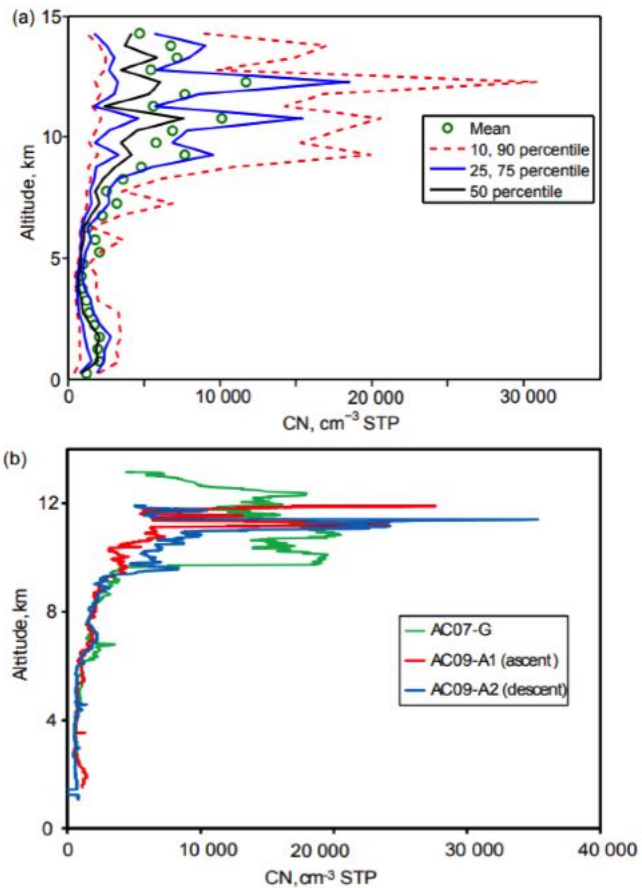
# Onde/quando estão?

- 3% NPF event days, 28% undefined event days, 52% non-event days and 16% unclassified days (ZF2, 60 km northwest of Manaus).
- The mechanism behind the undefined events remains unclear, equally likely to occur during day or night.
- NPF and growth events may be connected with the occurrence of convective downdrafts.





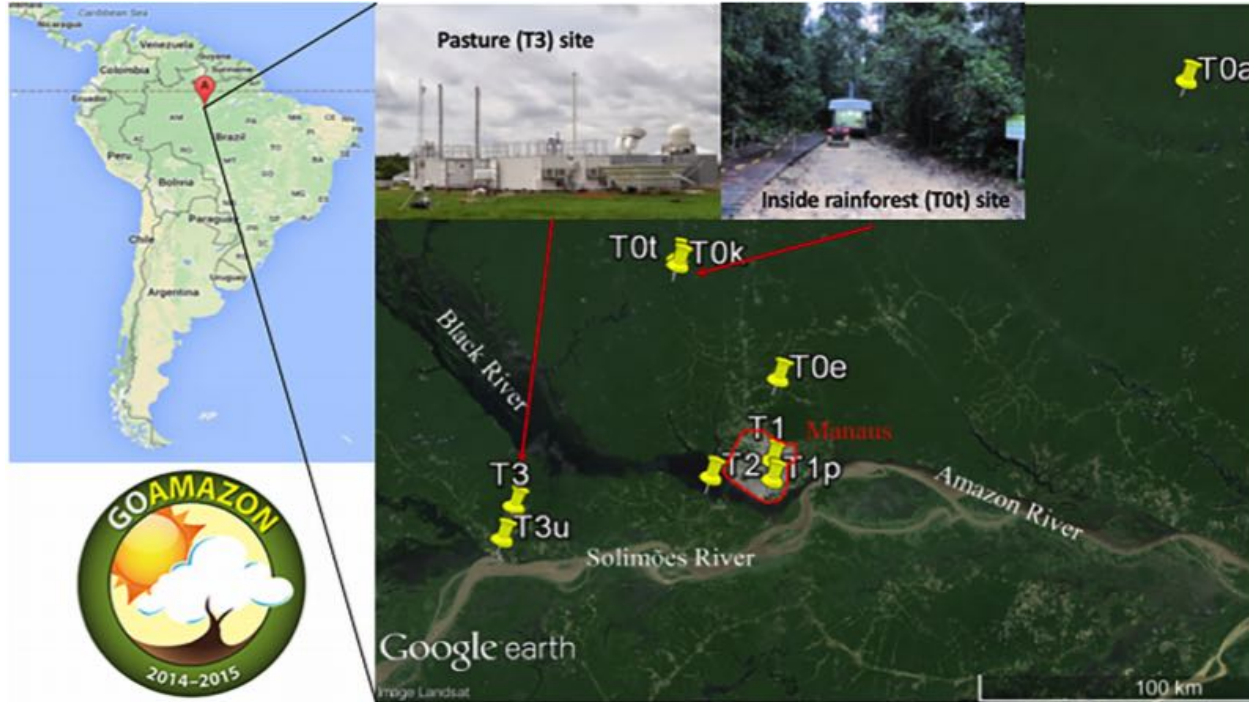
VARANDA RIZZO, Luciana et al., 2018.



**Figure 7.** Vertical profiles of  $\text{CN}$  concentrations,  $N_{\text{CN}}$ ; (a) overall statistics from all flights, (b) examples from individual profiles on flight AC07 (segment G) and AC09 (segments A1 and A2).

ANDREAE, Meinrat O. et al., 2018.

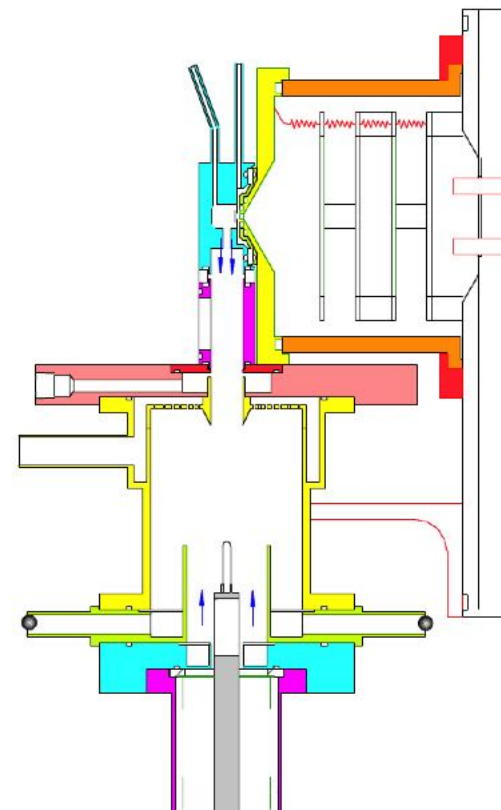
# Chemical composition of ultrafine aerosol particles in central Amazonia during the wet season

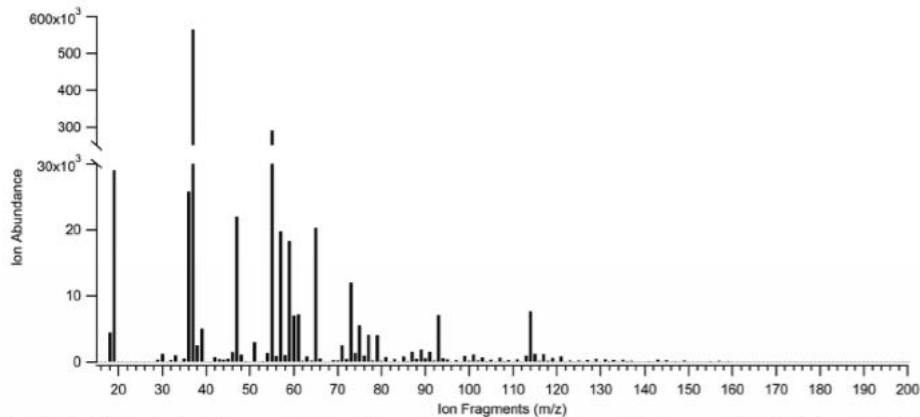
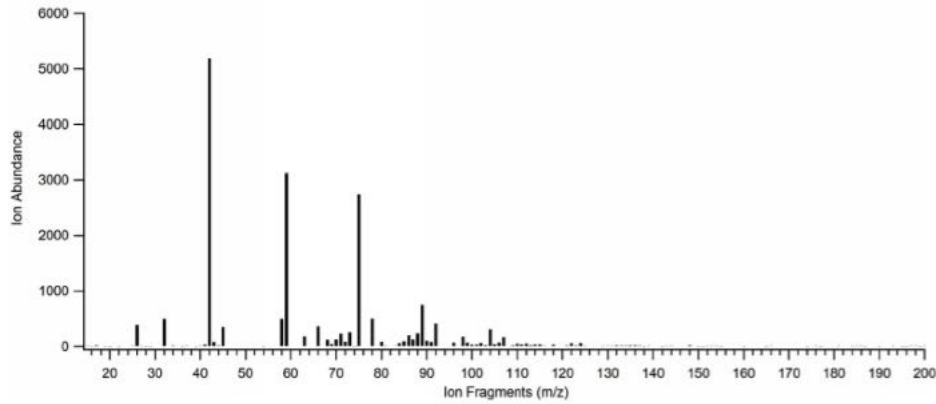


Hayley S. Glicker et al.  
2019

# Composição química

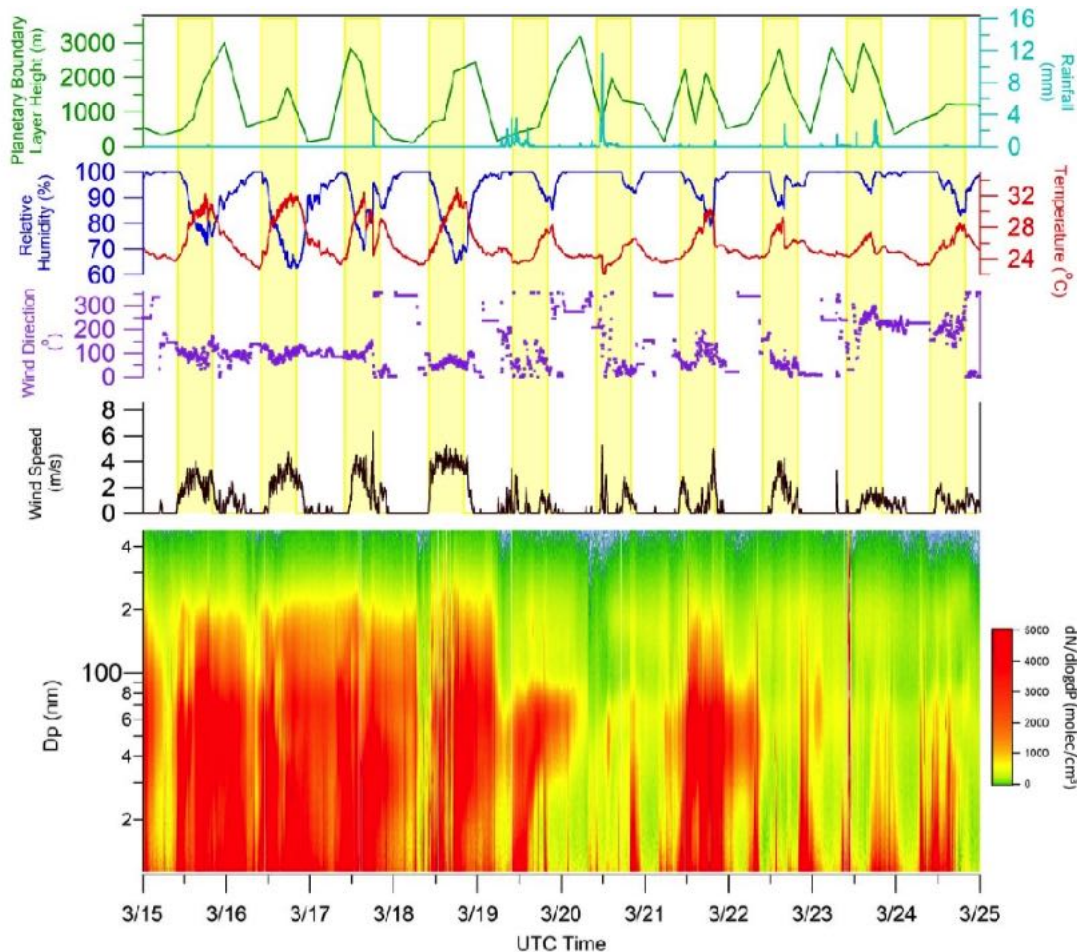
- Insights sobre formação e processos de crescimento.
- Thermal Desorption Chemical Ionization Mass Spectrometry (TDCIM).
  - Mobilidade elétrica separa o tamanho
  - Particulado é aquecido para virar vapor e ionizado para ser analisado pelo espectrômetro de quadrupolo
  - São identificadas intensidades/massas para cada  $m/z$
  - Modo full-spectrum ou selected-ion mode





**Fig. S1:** (top) Complete background subtracted scan in negative ion mode on 3 February, 2014 at 4:00am local time. Of the five analyzed ions measured,  $m/z$  42 (organic nitrogen species),  $m/z$  59 (acetate) and  $m/z$  89 (hydrogen oxalate) were measured. While chloride and bisulfate were not measured at this particular scan, chloride ( $m/z$  35 and 37) was additionally selected to be analyzed to determine potential influence of marine air on particle composition. Bisulfate ( $m/z$  97) was also chosen for analysis as a marker for anthropogenic influence. (bottom) Complete background subtracted scan in positive ion mode on 3 February, 2014 at 5:00am local time. Complete mass spectra were compiled over a couple of days and above are examples of two complete scans.

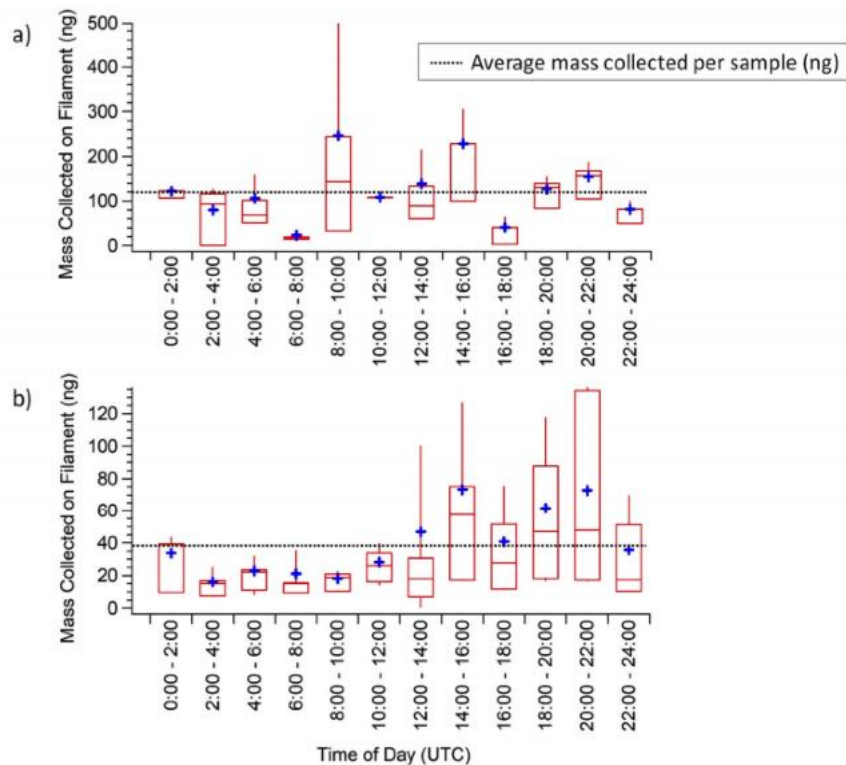
- Escolha: 12 íons mais abundantes para maior sensibilidade em alta resolução temporal.
- Potenciais indicadores: **cloreto** (influência marinha/espores de fungos), **potássio** (primárias biológicas/queima de biomassa) e **bissulfato**.



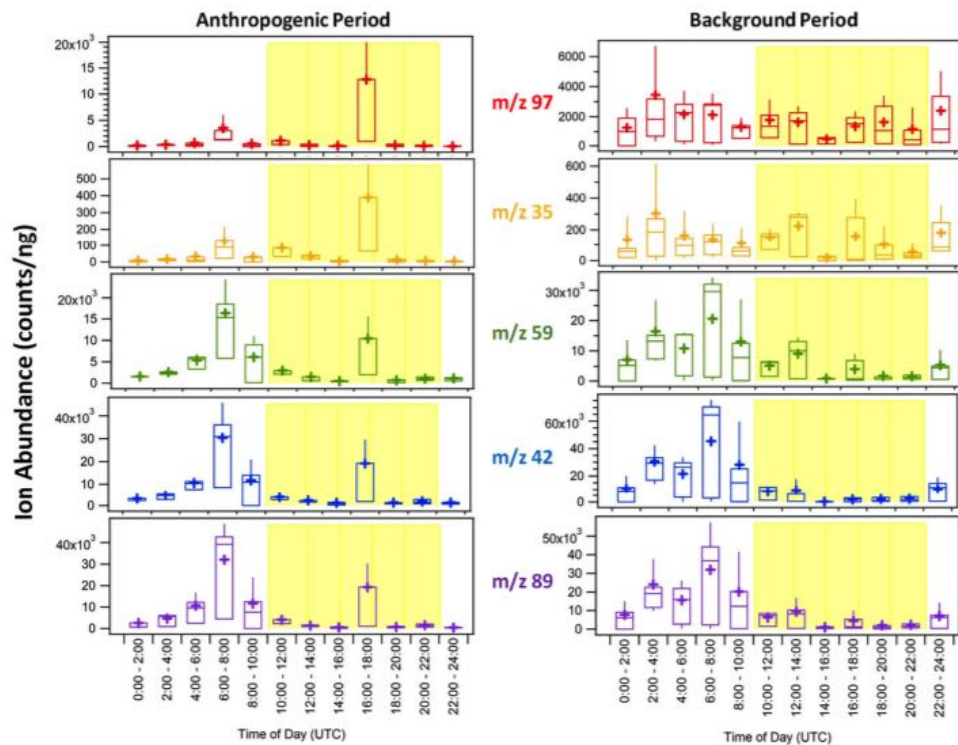
- Separação em dois períodos por dados meteorológicos e ADOA do PMF (Suzane et al., 2018): antrópico até o começo do dia 19, background dali em diante.
- Direção do vento local e simulações do HYSPLIT indicam o mesmo.



Falta de ciclo diurno bem definido nas concentrações sugere que as fontes ou processos que são responsáveis por estas partículas devem persistir por todas as horas (dia e noite), ou podem ser processos diferentes entre dia e noite.



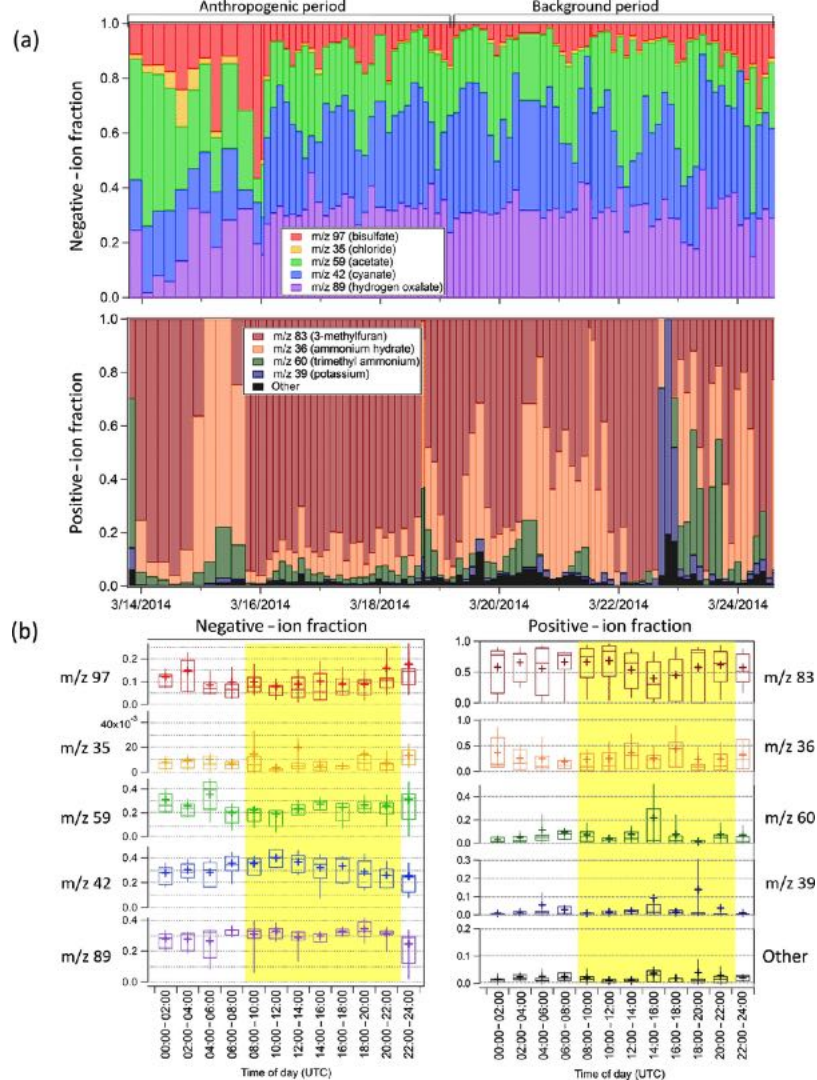
**Fig. S3:** Diurnal patterns of the estimated mass collected on the TDCIMS Pt filament during collection. a) Anthropogenic period: in which no regular diurnal pattern is observed. b) Background period: characterized by peaks in collected mass in mid-afternoon and at least half the mass collected compared to the anthropogenic period. The horizontal dashed lines represent the average mass collected for each period, with the average mass collected for anthropogenic period being  $126 \pm 124$  ng and for the background period being  $39.9 \pm 41.2$  ng.



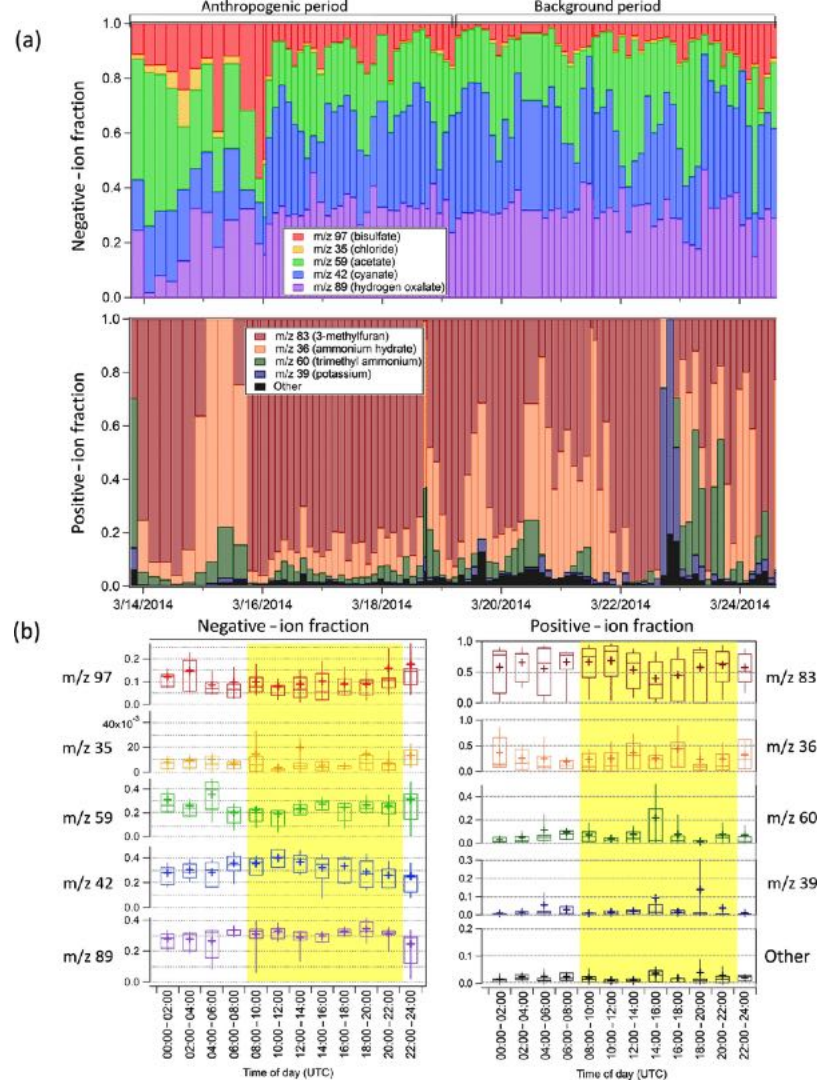
**Fig. S4:** Diurnal patterns for both anthropogenic and background periods of mass normalized negative ion abundances. Peaks at similar times were observed for all species, from 6:00-8:00 and 16:00 to 18:00 for the anthropogenic time and from 6:00-8:00 for the background period.

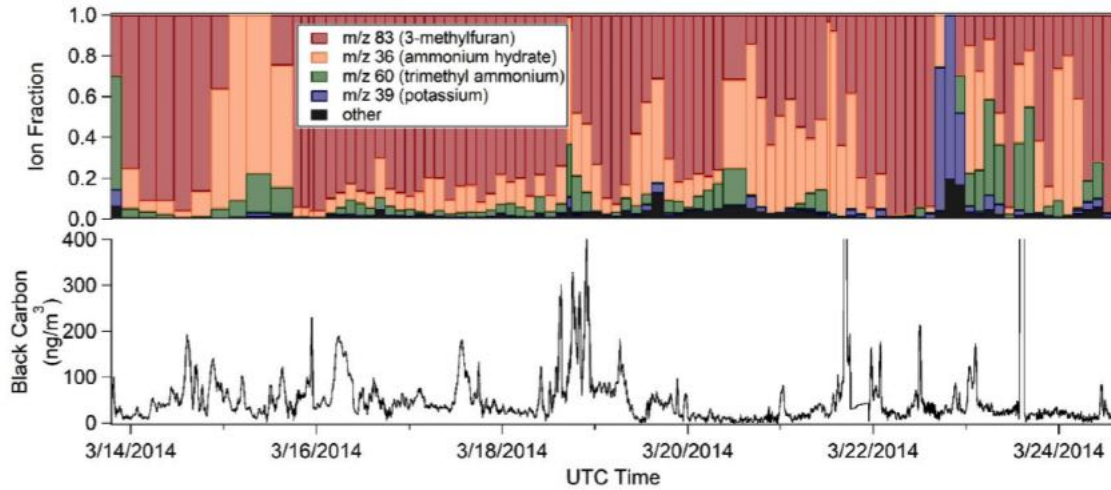
- Picos idênticos para período antrópico
- No background não há o pico das 16h
- Menor abundância: maior massa: BC?

- $m/z$  42 ( $\text{CNO}^-$ ), SOA, foi o íon mais abundante, observado durante todo o período e tem pico das 10h-12h, mínimo para  $m/z$  59, acetato.
  - Nitrogênio orgânico está presente partículas ultrafinas e partículas maiores, papel importante no mecanismo de crescimento de partícula na região.
- $m/z$  97: Antrópica/natural?  $\text{SO}_2$ , DMS,  $\text{H}_2\text{S}$ .
- maior cloreto ( $m/z$  35) no começo do período.
- $\text{HC}_2\text{O}^-$  ( $m/z$  89) hydrogen oxalate constante em background.



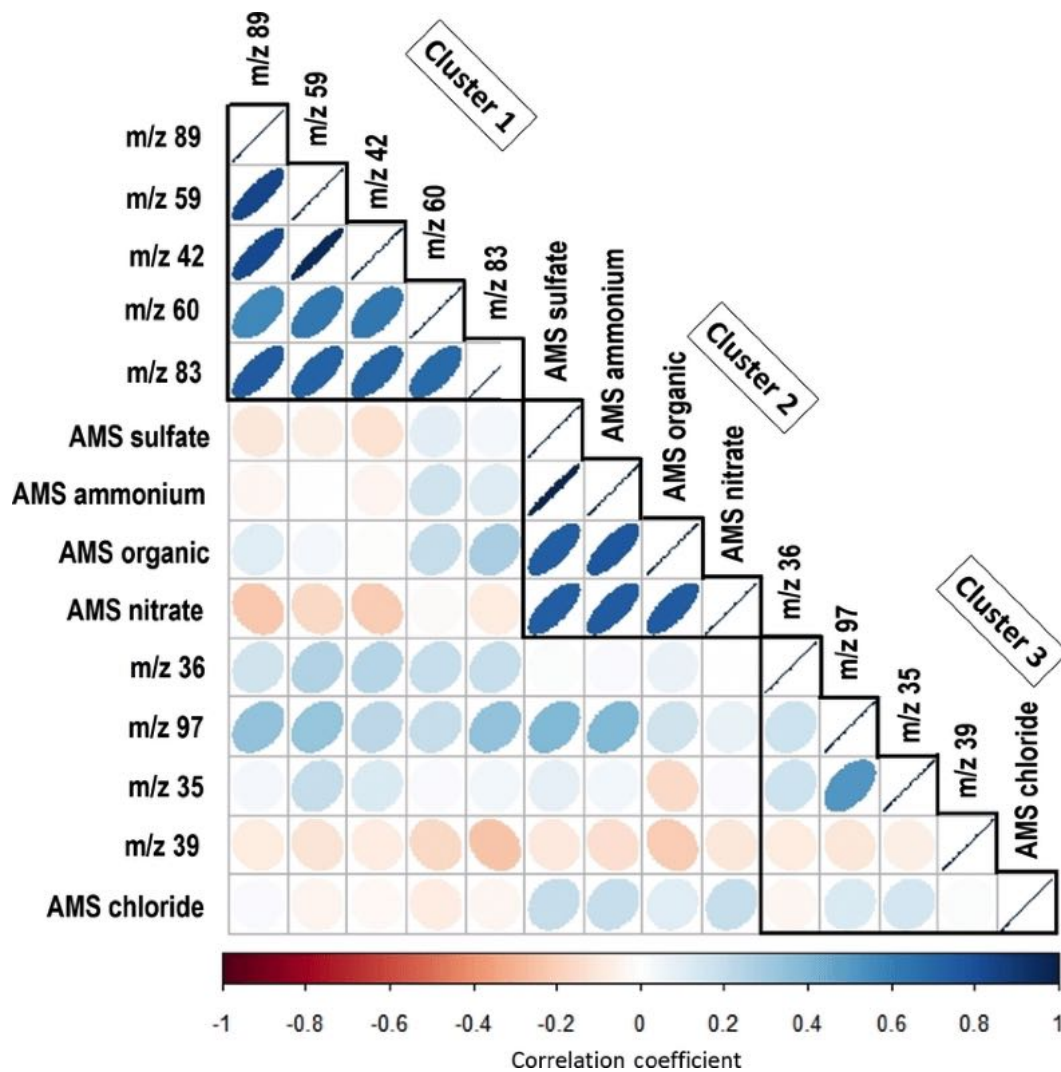
- m/z 83 dominou - IEPOX-SOA - baixa variabilidade diurna(?).
- $\text{NH}_4^+(\text{H}_2\text{O})$  (m/z 36) e  $\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}^+$  (m/z 60) pareceram acompanhar as altas frações de m/z 97.
- Maior fração de particulado com amônio/aminas diminui m/z 83: pode indicar captação de produtos do isopreno como parte do mecanismo.
- Pico de potássio em meio a dias de background.





**Fig. S5:** Positive ion mode fraction (top) and black carbon concentration (determined from Aethalometer data recorded at 880 nm, bottom). During the background period, there were times of lower (near zero) black carbon concentration, but times of biomass burning influence as well. The potassium event observed on 22 March coincided with elevated levels of black carbon, but not as large as concentrations observed during the anthropogenic time.

- Em períodos de maior BC, havia um sinal de K desprezível
- Associação com eventos de chuva: ruptura de esporos de fungos.
- Foi observado depois de longas horas de alta umidade e subsequente queda, condições similares ao dia 22.

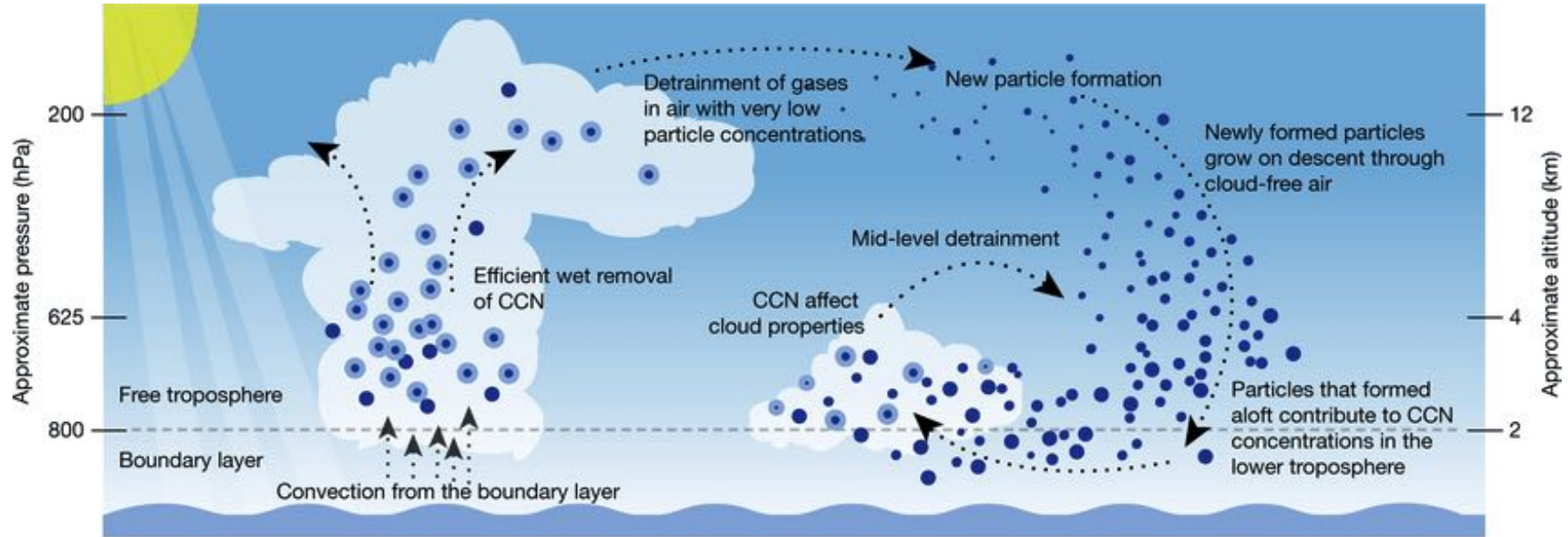


- PCA e cluster - covariância é indicativo de características, processos ou fontes similares.
- Separação de AMS e TDCIMS: importante medir diretamente as partículas ultrafinas.
- cluster 1: BVOC emissions.
- cluster 3: Antrópico?  $\text{Cl}^-$  e  $\text{K}^+$  queima de biomassa, bissulfato emissão antrópica.
- $\text{K}^+$  com pouca correlação com SOA pois é primário.

# Conclusões

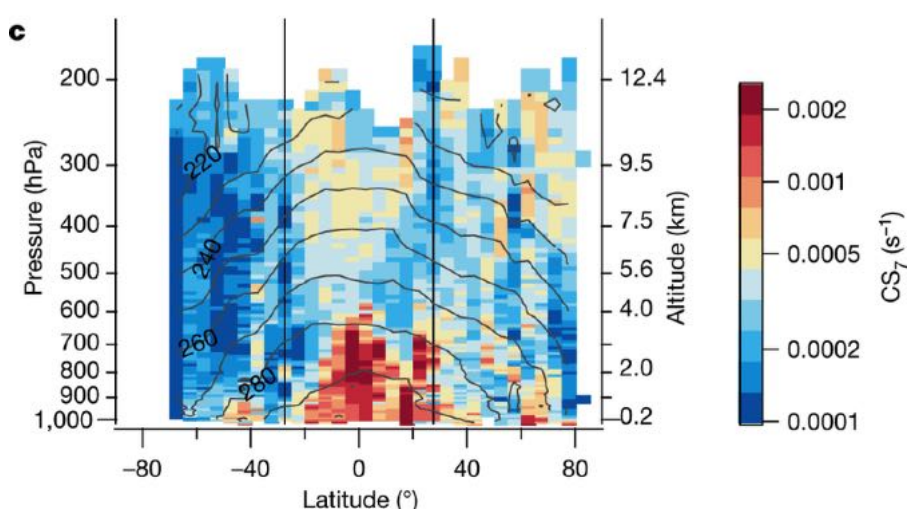
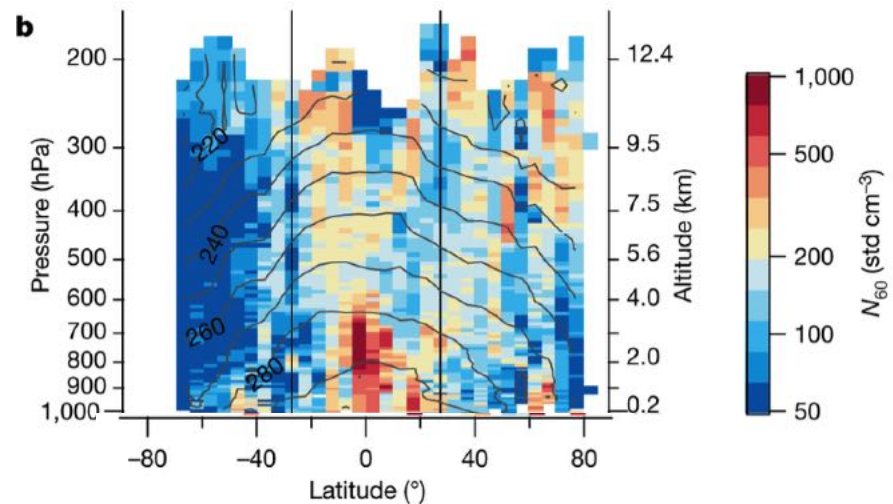
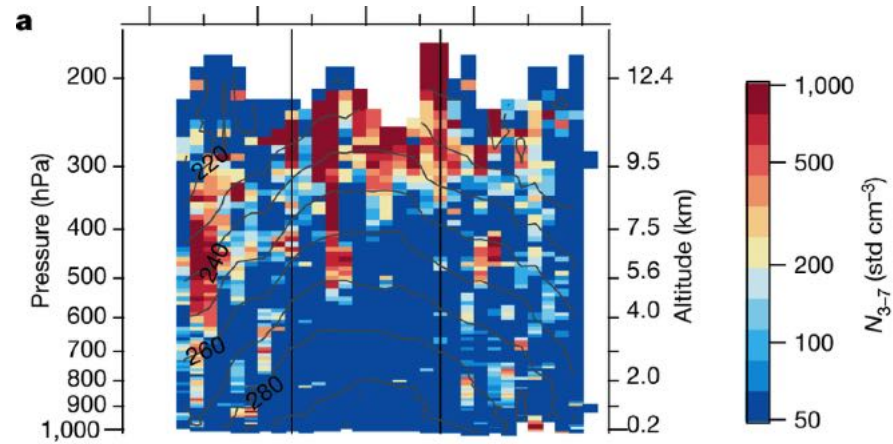
- Bissulfato sempre constante, mas maior no período antrópico.
- $\text{CNO}^-$ , m/z 42, foi dominante (negativos) em T3 e em campanha na Cidade do México (2006, MILAGRO) enfatiza a necessidade de entender e estudar os precursores responsáveis por este íon.
- M/z 83 foi dominante para os positivos -> IEPOX. Cluster 1 explica a maior parte da variância.
- Dois clusters separaram espécies orgânicas de bissulfato e cloreto (do TDCIMS): diferentes fontes e/ou processos.
- Um terceiro cluster separou os compostos medidos no AMS, que enfatiza as características únicas de partículas ultrafinas do resto das partículas.

# A large source of cloud condensation nuclei from new particle formation in the tropics



WILLIAMSON, Christina J. et al., 2019

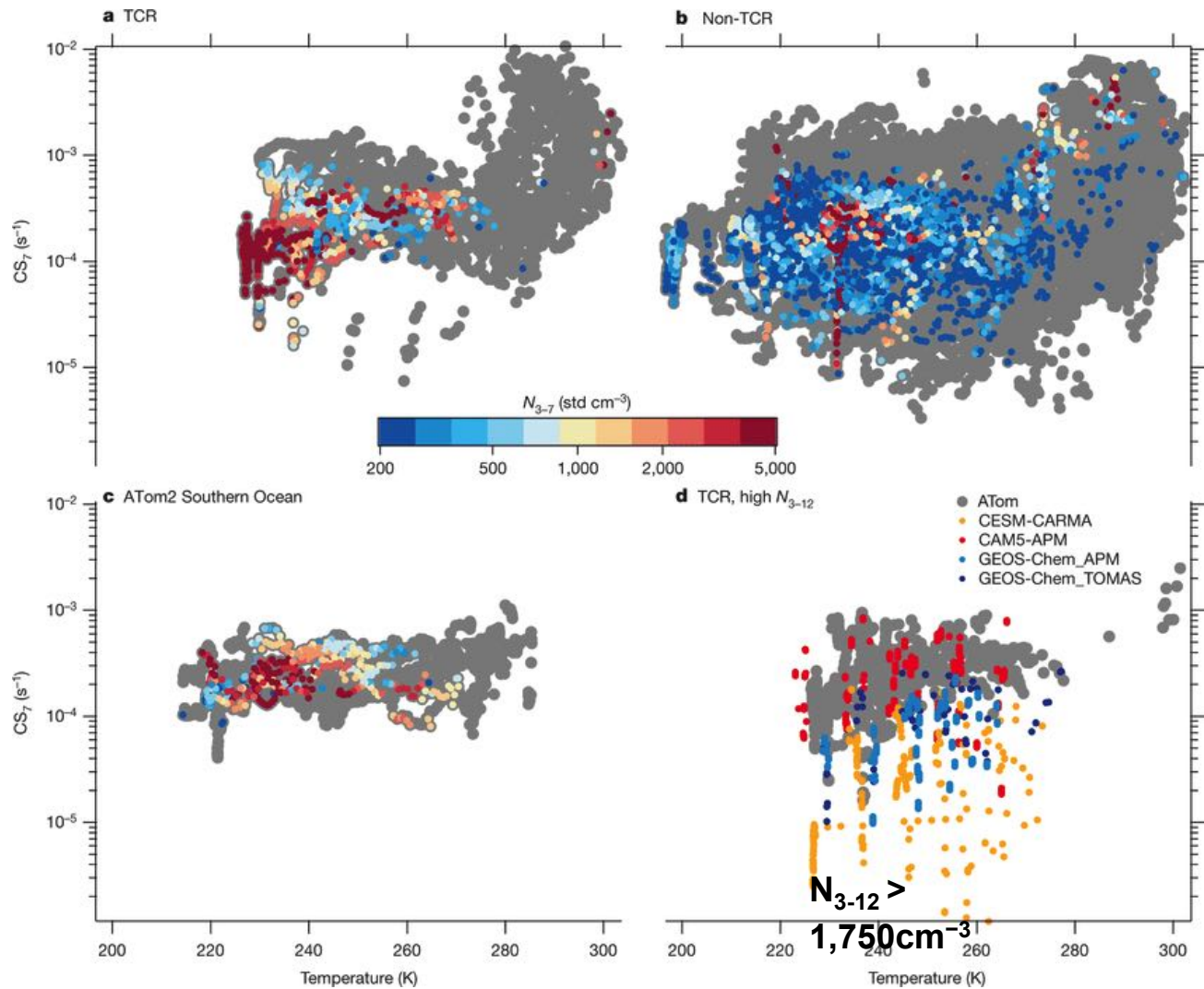


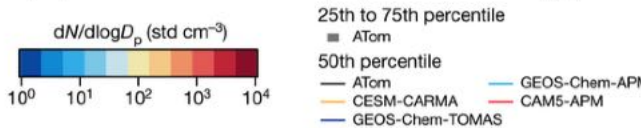
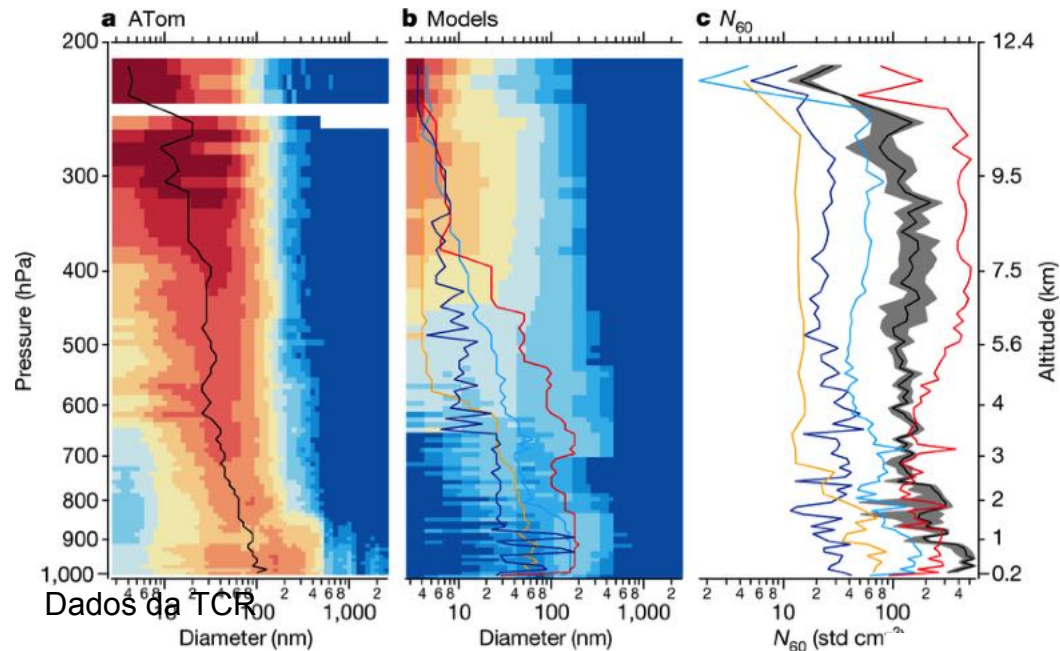


- NASA ATom: 0.18 km a 12 km.
- Fora de nuvem, biomass burning ou de poeira.
- Global NPF:  $T < 270 \text{ K}$  e  $\text{CS}_7 < 8 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
- Persistência sazonal.
- Valores médios de  $\text{CS}_7$  na TCR em grandes altitudes, onde é observado NPF.
- NPF em menor  $T$  e  $\text{CS}_7$  possíveis dentro da TCR (e fora?)
  - Distribuição vapores condensáveis
  - Maior convecção e radiação para produzir OH

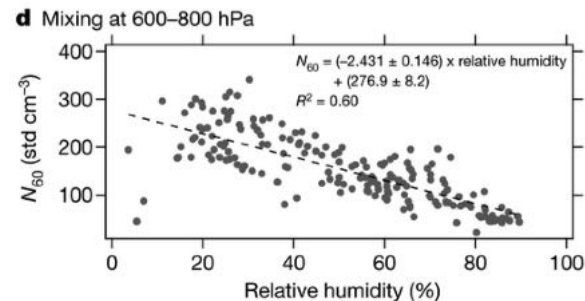
TCR (tropical convective region)

- Maior  $N_{3-7}$  para menores temperaturas e  $CS_7$  na TCR, não acontece fora da TCR.
- Observações anteriores para  $CS_{60}$  eram menores.
- Comparação com modelos globais:
  - Só para  $CS_7$  muito menores há  $N_{3-12}$  elevado.
  - Aumentar  $CS_7$  nos modelos para bater com observado faria a NPF ser muito menos intensa.



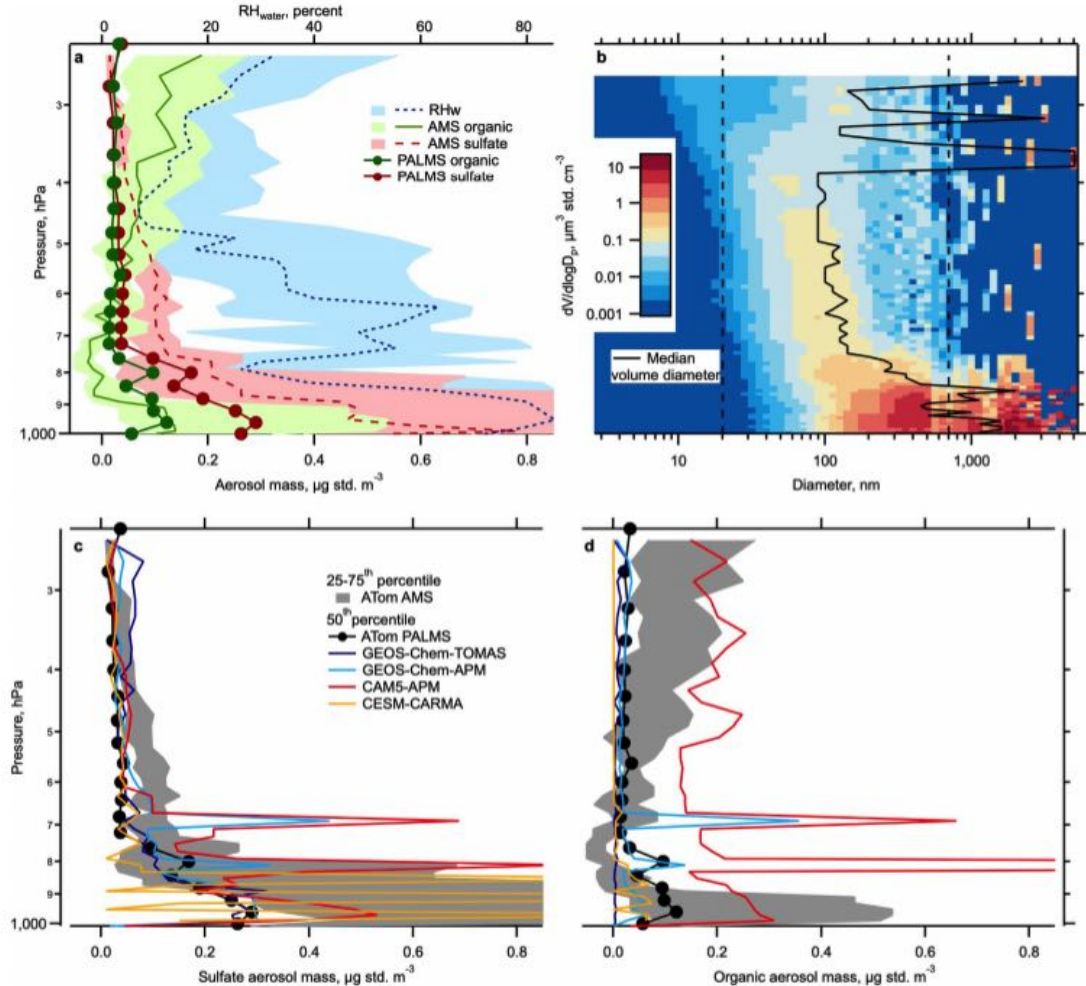


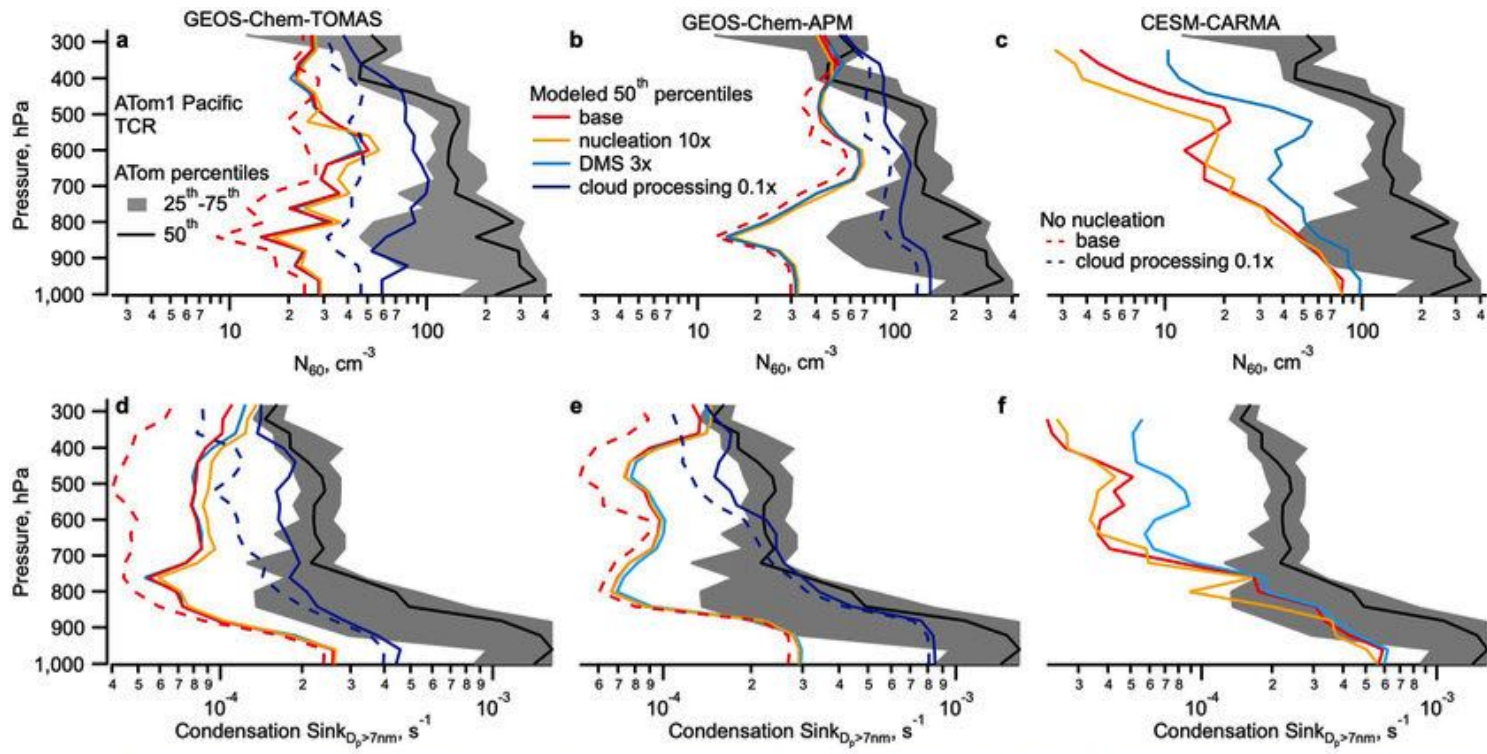
- Tamanho aumenta continuamente com a queda da altitude: crescimento de partícula com um movimento descendente médio (fora de nuvem).
- Médias altitudes: mistura de ar descendente (menor umidade) com ar de baixas altitudes (alta umid).
- $N_{60}$  é mais abundante com menores umidades relativas: CCN mais abundante no ar seco descendente.
- NPF na troposfera livre: CCN na baixa troposfera.
- Modelos resultam menores  $N_{60}$ ,  $N_{2-12}$  em grandes altitudes.



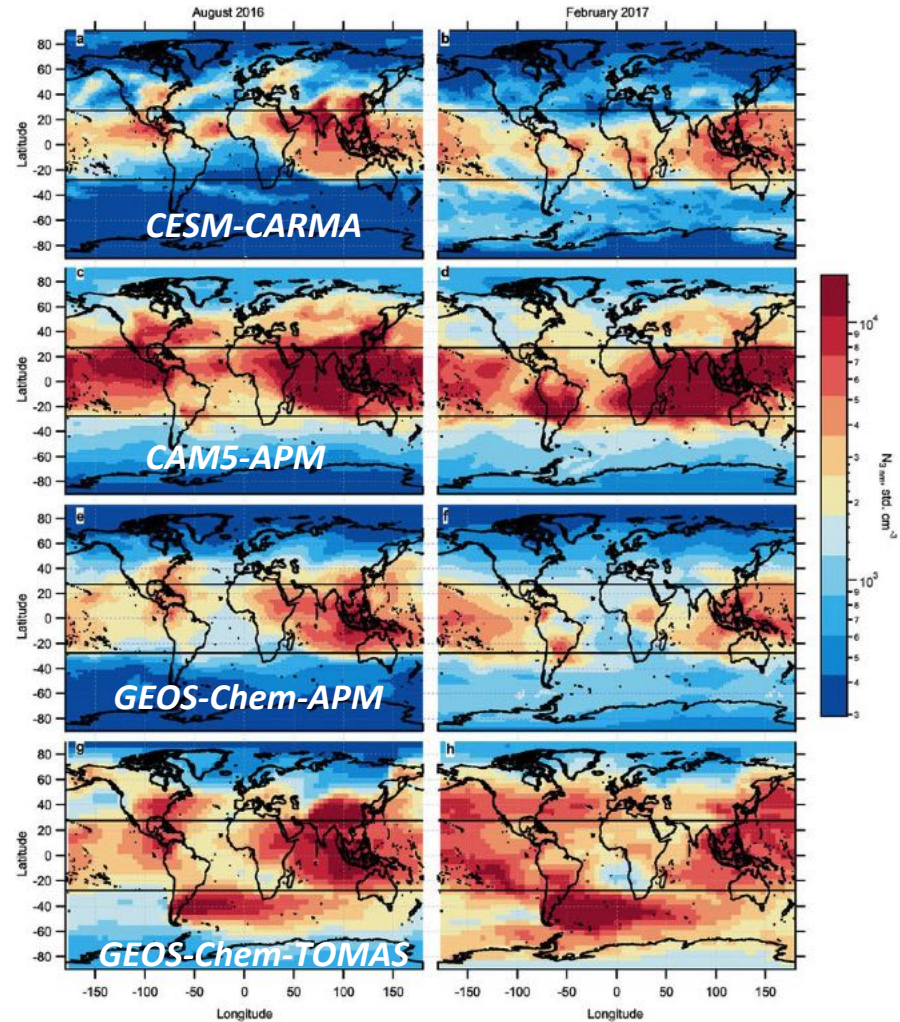
## Composição química de partículas na TCR

- Modelos prevêem menos massa de orgânicos em grandes altitudes
  - Faltam mecanismos de crescimento e/ou espécies orgânicas?
- Excessiva eficiência sub-grid de lavagem das partículas no ar descendente?





- Testes de sensibilidade sem impactos relevantes na concentração de partículas:
  - Taxas (10x) de nucleação.
  - Quantidade de material condensável inorgânico (DMS x3).



- Partículas acima de 600hPa, troposfera livre.
- Alguns modelos que reproduzem os padrões observados de partículas pequenas indicam que estas partículas persistem em uma faixa quase contínua no globo, dentro da TCR.
- Juntas, estas observações e modelos indicam que a NPF tropical cobre aproximadamente 40% da superfície terrestre.

# Conclusões

- Juntos, os resultados sugerem que o ciclo de vida dos aerossóis na faixa tropical é intensamente acoplado aos processos das nuvens de convecção profunda e entranhamento na troposfera livre.
- Este mecanismo deve estar presente em toda a faixa equatorial.
- Os modelos representam a distribuição de tamanho das partículas:
  - $N_{2-12}$  menores (NPF não tão intensa) nos níveis mais altos,
  - $N_{60}$  baixa em níveis intermediários, que subestima CCN em modelos.
    - missing organics, or missing mechanisms for including them in nucleation and growth.
    - processamento sub-grid remove demasiadamente as partículas formadas na parte superior da troposfera.
- Uma correção completa necessitaria de rastreamento do estado dentro ou fora de nuvem entre as *time-steps* da simulação.
- O efeito radiativo da NPF na troposfera livre pode ser da ordem de  $0.1\text{W/m}^2$ .

# Referências

- ANDREAE, Meinrat O. et al. Aerosol characteristics and particle production in the upper troposphere over the Amazon Basin. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 18, n. 2, p. 921-961, 2018.
- VARANDA RIZZO, Luciana et al. Multi-year statistical and modeling analysis of submicrometer aerosol number size distributions at a rainforest site in Amazonia. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 18, n. 14, p. 10255-10274, 2018.
- WILLIAMSON, Christina J. et al. A large source of cloud condensation nuclei from new particle formation in the tropics. **Nature**, v. 574, n. 7778, p. 399-403, 2019.
- Clarke, A. D. et al. Particle production in the remote marine atmosphere: cloud outflow and subsidence during ACE 1. *J. Geophys. Res. Atmos.* 103, 16397–16409 (1998).
- Ekman, A. M. L., Wang, C., Strom, J. & Krejci, R. Explicit simulation of aerosol physics in a cloud-resolving model: aerosol transport and processing in the free troposphere. *J. Atmos. Sci.* 63, 682–696 (2006)



