

Universidade de São Paulo  
Instituto de Física

**Efeitos da poluição urbana na  
higroscopicidade dos aerossóis e na  
ativação de gotas em nuvens  
quentes na Amazônia no âmbito do  
experimento *GoAmazon 2014/5***

**Alex Sandro Alves de Araujo**

**Orientador: Prof. Dr. Henrique de Melo Jorge Barbosa**

Dissertação apresentada ao Instituto de Física da  
Universidade de São Paulo para a obtenção do título de  
Mestre em Ciências.

**Banca Examinadora:**

Prof. Dr. Alexandre Lima Correia (IF/USP)

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Assunção Faus da Silva Dias (IAG/USP)

Prof. Dr. Alan James Peixoto Calheiros (CPTEC/INPE)

São Paulo  
2017

**FICHA CATALOGRÁFICA**  
**Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação**  
**do Instituto de Física da Universidade de São Paulo**

Araujo, Alex Sandro Alves de

Efeitos da poluição urbana na higroscopicidade dos aerossóis e na ativação de gotas em nuvens quentes na Amazônia no âmbito do experimento GoAmazon 2014/5 / Urban pollution effects on aerosols hygroscopicity and warm clouds droplets activation in Amazon in context of the GoAmazon 2014/5 experiment. São Paulo, 2017.

Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo. Instituto de Física. Depto. de Física Aplicada

Orientador: Prof. Dr. Henrique de Melo Jorge Barbosa  
Área de Concentração: Física

Unitermos: 1. Poluição atmosférica; 2. Aerossol; 3. Nuvem - Amazônia; 4. Higroscopicidade; 5. GoAmazon 2014/5.

USP/IF/SBI-038/2017

São Paulo University  
Physics Institute

# Urban pollution effects on aerosols hygroscopicity and warm clouds droplets activation in Amazon in context of the GoAmazon 2014/5 experiment

Alex Sandro Alves de Araujo

Advisor: Prof. Dr. Henrique de Melo Jorge Barbosa

Dissertation presented to Physics Institute of São Paulo  
University to obtain a master's degree in sciences.

**Examination Jury:**

Prof. Alexandre Lima Correia, Ph.D. (IF/USP)

Prof. Maria Assunção Faus da Silva Dias, Ph.D. (IAG/USP)

Prof. Alan James Peixoto Calheiros, Ph.D. (CPTEC/INPE)

São Paulo  
2017



“Não há livro tão ruim – disse o bacharel – que não tenha algo de bom”.  
- Miguel de Cervantes Saavedra, em  
*O Engenhoso Fidalgo Dom Quixote de La Mancha.*



# Agradecimentos

Primeiramente, agradeço aos meus pais por toda a ajuda e apoio que tornaram possível a realização desse trabalho. Sinto-me privilegiado por ter tido a oportunidade de me dedicar exclusivamente aos estudos, o que não seria possível sem eles.

Agradeço ao Professor Henrique Barbosa, que tem me orientado desde a iniciação científica. Agradeço ao Professor Theotonio Pauliquevis, da Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP), que gentilmente cedeu o código que deu origem à implementação do modelo de nuvem usado nesse trabalho. Agradeço também ao Professor Rodrigo Souza, da Universidade do Estado do Amazonas (UEA), pelos dados da estação meteorológica.

Novamente me sinto privilegiado, dessa vez por ter tantos amigos e colegas que me propiciam muitas boas risadas. Aqui vão alguns deles, pois certamente não tenho espaço nem memória para listar todos. Galera da pensão e arredores (Ana, Cibele, Flávio, Gabriela, Heloise, Hermann, Jéssica, Marina, Milton, Maximilia, Paulo, Rafael, Raquel, Renato, Roy, Valdir, Victória), da física (Alessandro, Beijo, Cedrick, Chibana, Carol, Escudeiro, Gabriel, Jorge, Louise, Lucas, Luciano, Luma, Mário, Theo, Victor, Vinícius), da sala dos bolsistas (André, Bruna, Clarice, Diego, Elisa, Rafael, Marina, Patrícia) e de longa data (Alfredo, Alexandre, Edson, Elvis, Fabiano, Odis, Rafa, Thiago, irmãos Wingert).

Por fim, agradeço às agências de fomento CNPq e FAPESP (processo número 2015/00787-6) pelo apoio financeiro para o desenvolvimento desse trabalho.





# Resumo

As medidas do experimento *Green Ocean Amazon (GoAmazon 2014/5)* foram realizadas nos arredores de Manaus, na região central da Amazônia, durante dois anos, com o objetivo de entender como o ciclo de vida dos aerossóis e das nuvens em condições naturais é influenciado pelas emissões urbanas. Neste contexto, o presente trabalho procurou estudar a higroscopicidade dos aerossóis em condições poluídas pela pluma de Manaus e discuti-la à luz do que era esperado em condições prístinas. A partir desses resultados experimentais, usamos um modelo adiabático de parcela de nuvem para estudar o impacto da poluição de Manaus na formação de nuvens quentes.

Observamos altas concentrações de aerossóis vindos de Manaus, com média de  $N_{CN} = 2.425 \text{ cm}^{-3}$  e percentis de 25 % e de 75 % respectivamente dados por  $937 \text{ cm}^{-3}$  e  $3.259 \text{ cm}^{-3}$ . Para a Amazônia prístina, os valores tipicamente encontrados são da ordem de  $N_{CN} \approx 400 \text{ cm}^{-3}$ . A higroscopicidade das partículas da poluição urbana é notavelmente baixa, com média de  $\kappa_t = (0,09 \pm 0,01)$  para todos os diâmetros investigados. Além disso, são altamente heterogêneas quanto à higroscopicidade. As partículas naturais da Amazônia têm higroscopicidade média da ordem de  $\kappa_t \approx 0,14$ , não sendo tão heterogêneas quanto as partículas de Manaus.

Aperfeiçoamos e utilizamos um modelo adiabático de parcela de nuvem para investigar de forma sistemática o impacto da pluma de Manaus nos primeiros estágios de formação das nuvens quentes. O modelo foi validado através da comparação com quatro casos exemplificados na literatura, vindos de modelos conceitualmente semelhantes, mas de implementações numéricas diferentes. Em nossas simulações, consideramos que o formato da distribuição de tamanho das partículas de aerossol poderia variar com a concentração total de partículas, ao irmos da situação limpa para a poluída. Além disso, consideramos também que a higroscopicidade variava com a concentração total e com o tamanho das partículas de aerossol. Isto foi feito em etapas, permitindo representar as partículas de aerossol com crescente grau de detalhamento. Observamos que o número de gotículas na base da nuvem é determinado principalmente pela concentração de partículas e pela velocidade vertical. Em segundo lugar, vem o formato da distribuição de tamanho, e, depois, a higroscopicidade. Mostramos que simulações que não consideram estes outros fatores irão, necessariamente, superestimar o efeito dos aerossóis nas nuvens quentes. Da condição limpa para a condição poluída pela pluma, observamos o aumento da concentração gotículas e a correspondente diminuição do raio efetivo dessa população de gotículas. Observamos, também, a diminuição da fração de aerossóis ativados. Os resultados sugerem que, na condição poluída, as nuvens acumulam água líquida mais rapidamente em seus primeiros 200 m, em relação à condição limpa.

**Palavras-chave:** Aerossol; Higroscopicidade; Modelo de parcela de ar; GoAmazon 2014/5



# Abstract

The measurements of the Green Ocean Amazon 2014/5 experiment were carried out on the outskirts of Manaus, in the central Amazon region, for two years, with the objective of understanding how the natural aerosol and cloud life cycles would be perturbed by urban emissions. In this context, the present work aimed at studying the aerosol hygroscopicity under polluted condition, comparing it with the pristine environment. Based on these results, we used an adiabatic cloud parcel model to study the impact of Manaus pollution on the first stages warm clouds formation.

We observed high concentrations of aerosols coming from Manaus, with average  $N_{CN} = 2.425 \text{ cm}^{-3}$  and percentiles 25 % and 75 % of  $937 \text{ cm}^{-3}$  and  $3.259 \text{ cm}^{-3}$  respectively. For the pristine Amazon, typical values would be about  $N_{CN} \approx 400 \text{ cm}^{-3}$ . The hygroscopicity of urban pollution particles were notable low, with average  $\kappa_t = (0,09 \pm 0,01)$  for all diameters investigated, and a high level of heterogeneity was found. On the other hand, natural particles in the Amazon have a hygroscopicity of about  $\kappa_t \approx 0,14$  and are not as much heterogeneous.

We improved and used an adiabatic cloud parcel model to systematically investigate the impact of the Manaus pollution plume on the first stages of warm cloud development. The model was validated by comparison with four exemplary cases found in the literature, from conceptually similar models, but with different numerical implementations. In our simulations, we considered that the shape of the size distribution could vary with increasing number concentration, as we moved from the clean to the polluted conditions. We also allowed the hygroscopicity to vary with the concentration and the diameter of the aerosol particles. These were done in stages, hence allowing an increasing level of complexity in the representation of the aerosol particles. We observed that the number of activated cloud droplets is as function primarily of the concentration and the vertical velocity. In second place comes the dependence with the shape of the size distribution and, after that, with the hygroscopicity. We showed that simulations that do not consider these other factors will, necessarily, over predict the effect of aerosols on shallow warm clouds. As expected, when we simulated clean conditions changing towards a polluted one, we found an increase in the number of activated droplets and corresponding decrease of effective radius of those droplets, and of the activated fraction. Our results suggest that, under polluted conditions, clouds accumulate liquid water more rapidly during the first stages of its development than under clean conditions.

**Keywords:** Aerosol; Hygroscopicity; Air parcel model; GoAmazon 2014/5



# Lista de Figuras

1.1	Média anual global do balanço de energia terrestre para o período indo de Março de 2000 a Maio de 2014. . . . .	30
1.2	Estimativas da forçante radiativa em 2011 relativo a 1750 com as respectivas incertezas para os principais fatores antrópicos das mudanças climáticas. . . . .	31
1.3	Esquema idealizado da distribuição de tamanho das partículas de aerossol atmosférico. . . . .	32
1.4	Efeitos direto, indireto e semi-direto das partículas de aerossol no balanço radiativo. . . . .	34
1.5	Evolução dos diâmetros das gotículas em nuvens quentes. . . . .	35
1.6	Tamanhos típicos dos hidrometeoros e as bandas de excitação dos modos de rotação e de vibração da molécula de água. . . . .	36
1.7	Mapa da Amazônia mostrando suas fronteiras e algumas das localidades que serviram de base para os estudos científicos referentes às partículas de aerossol na Amazônia Brasileira. . . . .	39
1.8	Distribuição espacial e temporal da precipitação na bacia Amazônica. . . . .	40
1.9	Microscopia por escaneamento eletrônico de partículas biológicas primárias coletadas na bacia Amazônica. . . . .	42
1.10	Esquema de classificação das fontes de partículas de aerossol na bacia Amazônica. . . . .	44
1.11	Diagrama esquemático da evolução das nuvens convectivas profundas em atmosfera limpa e em atmosfera poluída. . . . .	45
3.1	Curvas de Köhler para algumas combinações nos valores do diâmetro seco e do parâmetro de higroscopicidade. . . . .	56
3.2	Supersaturação crítica em função do diâmetro seco da partícula de aerossol, para ampla faixa de valores no parâmetro de higroscopicidade. . . . .	59
3.3	Resultado do modelo <i>E-AIM</i> para um gotícula de solução aquosa contendo sulfato de amônio. . . . .	62
3.4	Diagrama esquemático do modelo adiabático de parcela de nuvem implementado nesse trabalho de mestrado. . . . .	65

4.1	Séries temporais de chuva e temperatura medidas durante os 19 dias do experimento <i>LBA/CLAIRE-98</i> . . . . .	80
4.2	Curvas de fração ativada em diferentes níveis de supersaturação, obtidas por <a href="#">Gunthe et al. (2009)</a> durante a campanha <i>AMAZE-08</i> . . . . .	82
4.3	Parâmetros de higroscopicidade resolvidos por tamanho, obtidos por <a href="#">Gunthe et al. (2009)</a> durante a campanha <i>AMAZE-08</i> . . . . .	83
4.4	Parâmetros de higroscopicidade para a população de partículas de aerossol observada na floresta Amazônica prístina, durante a estação seca, no contexto das campanhas <i>AMAZE-08</i> ( <a href="#">Gunthe et al., 2009</a> ), <i>LBA/CLAIRE-98</i> ( <a href="#">Zhou et al., 2002</a> ) e <i>LBA/SMOCC-2002</i> ( <a href="#">Vestin et al., 2007</a> ). . . . .	84
4.5	Sumário dos espectros médios de núcleos de condensação de nuvem, obtidos durante as campanhas <i>LBA/CLAIRE-98</i> e <i>LBA-EUSTACH</i> . Compilado por <a href="#">Roberts et al. (2003)</a> . . . . .	86
4.6	Resultados da previsão realizada por <a href="#">Rissler et al. (2004)</a> dos espectros de núcleos de condensação de nuvem em comparação com as medidas no contexto das campanhas <i>LBA/CLAIRE-98</i> e <i>LBA/CLAIRE-2001</i> . . . . .	87
4.7	Espectros de eficiência dos núcleos de condensação de nuvem obtidos durante as campanhas <i>LBA/CLAIRE-98</i> e <i>LBA-SMOCC-2002</i> . . . . .	88
4.8	Mapa de um dos voos realizados por <a href="#">Kuhn et al. (2010)</a> nos arredores de Manaus no contexto da campanha <i>LBA/CLAIRE-2001</i> , juntamente com os resultados do modelo <i>HYSPLIT</i> para a dispersão da pluma de poluição emitida pela cidade. . . . .	93
4.9	Série temporal completa das medidas ao longo da trajetória de um voo no trabalho de <a href="#">Kuhn et al. (2010)</a> durante a campanha <i>LBA/CLAIRE-2001</i> . . . . .	95
4.10	Imagem com as concentrações de partículas de aerossol, codificadas pela escala de cores, ao longo da trajetória de um voo no trabalho de <a href="#">Kuhn et al. (2010)</a> durante a campanha <i>LBA/CLAIRE-2001</i> . . . . .	96
4.11	Diagrama com o esquema dos padrões de voo realizados nos arredores de Manaus durante o primeiro período de operação intensiva <i>IOP1</i> da campanha <i>GoAmazon 2014/5</i> ( <a href="#">Cecchini et al., 2016</a> ). . . . .	97
4.12	Concentrações de núcleos de condensação de nuvem em função da supersaturação obtidas a bordo de avião por <a href="#">Cecchini et al. (2016)</a> nos arredores de Manaus durante o primeiro período de operação intensiva <i>IOP1</i> da campanha <i>GoAmazon 2014/5</i> . . . . .	98
4.13	Propriedades microfísicas das nuvens dentro e fora da pluma de poluição de Manaus, conforme os resultados obtidos por <a href="#">Cecchini et al. (2016)</a> nos arredores de Manaus durante o primeiro período de operação intensiva <i>IOP1</i> da campanha <i>GoAmazon 2014/5</i> . . . . .	99

4.14	Propriedades médias para diferentes conteúdos de água líquida e velocidades verticais para as nuvens afetadas e não afetadas pela pluma de poluição de Manaus, conforme as observações de <a href="#">Cecchini et al. (2016)</a> a bordo de avião durante o primeiro período de operação intensiva <i>IOP1</i> da campanha <i>GoAmazon 2014/5</i> . . . . .	101
4.15	Médias das distribuições de tamanho em número de gotículas ativadas em diferentes camadas das nuvens quentes, conforme obtidas a bordo de avião por <a href="#">Cecchini et al. (2016)</a> nos arredores de Manaus durante o primeiro período de operação intensiva <i>IOP1</i> da campanha <i>GoAmazon 2014/5</i> . . . . .	103
4.16	Séries temporais das principais medidas obtidas por <a href="#">Pöhlker et al. (2016)</a> no sítio experimental T0a, no âmbito da campanha <i>GoAmazon 2014/5</i> . . . . .	105
4.17	Espectros de ativação separados pelas temporadas na Amazônia, conforme obtidos por <a href="#">Pöhlker et al. (2016)</a> no âmbito da campanha <i>GoAmazon 2014/5</i> . . . . .	107
4.18	Parâmetros de higroscopicidade resolvidos por tamanho e distribuições ajustadas de partículas de aerossol, separados por períodos de interesse, conforme obtidos por <a href="#">Pöhlker et al. (2016)</a> no âmbito da campanha <i>GoAmazon 2014/5</i> . . . . .	107
4.19	Variação do parâmetro de higroscopicidade das partículas de aerossol e da fração orgânica dessas partículas, em função do diâmetro seco, para os três tipos classificados de massas de ar que chegam no sítio experimental T3, conforme obtidos por <a href="#">Thalman et al. (2017)</a> durante a campanha <i>GoAmazon 2014/5</i> . Adicionalmente são mostrados os resultados de <a href="#">Gunthe et al. (2009)</a> , obtidos durante a estação chuvosa no âmbito do <i>AMAZE-08</i> . . . . .	110
5.1	Localizações dos sítios experimentais da campanha internacional <i>GoAmazon 2014/5</i> . . . . .	112
5.2	Localização do sítio experimental T2 próximo à cidade de Manaus. . . . .	114
5.3	Diagrama esquemático do arranjo experimental montado no sítio T2. . . . .	116
5.4	Foto mostrando a frente do contador de núcleos de condensação de nuvem modelo <i>CCNC 100</i> da <i>Droplet Measurement Technologies DMT</i> , com a tela de <i>touch screen</i> , junto com a representação esquemática do seu princípio de funcionamento. . . . .	116
5.5	Esquema de funcionamento do amostrador da distribuição de partículas de aerossol <i>SMPS</i> . . . . .	118
5.6	Esquema interno de um contador condensacional de partículas <i>CPC</i> . . . . .	119
5.7	Estação meteorológica <i>HOBO</i> montada no sítio experimental T2. . . . .	120

5.8	Exemplos de espectros de ativação para os experimentos de calibração do <i>CCNC</i> que realizamos no sítio experimental T3. . . . .	122
5.9	Exemplos de espectros individuais medidos, corrigidos e ajustados, conforme as medidas que obtivemos no sítio experimental T2. . . . .	132
5.10	Exemplos dos cálculos das concentrações e distribuições de tamanho em número de núcleos de condensação de nuvem, a partir das nossas medidas no sítio experimental T2. . . . .	135
6.1	Exemplos de espectros de eficiência obtidos durante os experimentos de calibração do <i>CCNC</i> utilizado nas medidas no sítio experimental T2. . . . .	139
6.2	Todos os espectros de eficiência para os dois experimentos de calibração do <i>CCNC</i> . . . . .	140
6.3	Resultados para as duas retas de calibração obtidas nos nossos experimentos, juntamente com as retas das calibrações padrão (de fábrica) e de <a href="#">Rose et al. (2008)</a> . . . . .	141
6.4	Exemplos de espectros de eficiência obtidos durante a campanha no sítio experimental T2. . . . .	144
6.5	Séries temporais das concentrações de partículas de aerossol e de núcleos de condensação de nuvem obtidas durante a campanha no sítio experimental T2. . . . .	145
6.6	Dados meteorológicos durante o período da campanha no sítio experimental T2. . . . .	146
6.7	Séries temporais dos parâmetros de higroscopicidade e dos diâmetros secos de ativação para a campanha de medidas no sítio experimental T2. . . . .	148
6.8	Médias diárias da concentração e da distribuição de tamanho em número de partículas de aerossol durante a campanha no sítio experimental T2. . . . .	149
6.9	Séries temporais das concentrações médias diárias de aerossol ( $cm^{-3}$ ) nos sítios experimentais T0a e T2 (esquerda) e da profundidade óptica de aerossóis em 500 nm nos sítios T0e e T3 (direita) durante o período de medidas de <i>CCN</i> no T2. . . . .	150
6.10	Ciclo diurno da intensidade do vento e distribuição dos horários em que o vento sopra das duas seções angulares durante a campanha de medidas no sítio experimental T2. . . . .	152
6.11	Séries temporais e distribuição das concentrações totais de partículas de aerossol durante a época chuvosa no sítio experimental T2, separadas pela seção angular. . . . .	154
6.12	Medidas e as respectivas médias das distribuições de tamanho em número de partículas de aerossol, separadas pela seção angular, para as medidas da época chuvosa. . . . .	155



6.13	Médias dos espectros de ativação de CCN (esquerda) e para as distribuições de tamanho em número de <i>CN</i> e de <i>CCN</i> (direita) representativos da pluma de poluição de Manaus. . . . .	157
6.14	Parâmetros de heterogeneidade e de higroscopicidade em função dos diâmetros secos de ativação para as partículas da pluma de poluição de Manaus. . . . .	158
6.15	Distribuições de tamanho em número das partículas de aerossol (curvas) e parâmetros de higroscopicidade resolvidos por tamanho (pontos) para ambos os sítios T0a e T2. . . . .	159
6.16	Resultados das parametrizações clássica ( <a href="#">Twomey, 1959</a> ) e nova ( <a href="#">Pöhlker et al., 2016</a> ) para as concentrações médias de <i>CCN</i> em função da supersaturação para as partículas da pluma de Manaus. . . . .	162
6.17	Comparação entre as concentrações de <i>CCN</i> medidas e as previstas usando as parametrizações clássica ( <a href="#">Twomey, 1959</a> ) e nova ( <a href="#">Pöhlker et al., 2016</a> ). . . . .	163
6.18	Resultados das modificações que propomos às parametrizações clássica ( <a href="#">Twomey, 1959</a> ) e nova ( <a href="#">Pöhlker et al., 2016</a> ) para as médias das frações ativadas de <i>CCN</i> em função da supersaturação, referente às partículas da pluma de poluição de Manaus. . . . .	164
6.19	Comparação entre as concentrações de <i>CCN</i> medidas e as previstas usando as modificações das parametrizações clássica ( <a href="#">Twomey, 1959</a> ) e melhorada ( <a href="#">Pöhlker et al., 2016</a> ). . . . .	165
6.20	Comparação entre as concentrações totais de <i>CCN</i> medidas e as concentrações previstas usando a parametrização baseada no modelo $\kappa$ -Köhler. . . . .	167
7.1	Distribuição idealizada de tamanho em número de partículas de aerossol usada na entrada do nosso modelo adiabático de parcela de nuvem, para comparar com os resultados de <a href="#">McFiggans et al. (2006)</a> . . . . .	170
7.2	Comparação dos resultados de nosso modelo adiabático de parcela de nuvem com aqueles encontrados em <a href="#">McFiggans et al. (2006)</a> . . . . .	171
7.3	Resultados da evolução do conteúdo de água líquida, da taxa de saturação e da temperatura dentro da parcela de ar, em função da altura, para os resultados do nosso modelo adiabático de parcela de nuvem, no caso de comparação com os resultados de <a href="#">McFiggans et al. (2006)</a> . . . . .	171
7.4	Comparação das isolinhas de concentração de gotículas na base da nuvem dadas pelo nosso modelo adiabático de parcela de nuvem com aquelas encontradas em <a href="#">Reutter et al. (2009)</a> . . . . .	174
7.5	Comparação das isolinhas de fração ativada na base da nuvem do nosso modelo adiabático de parcela de nuvem com aquelas encontradas em <a href="#">Reutter et al. (2009)</a> . . . . .	175

7.6	Caso teste de comparação entre os resultados de nosso modelo adiabático de parcela de nuvem com os resultados dos modelos de <a href="#">Reutter et al. (2009)</a> e de <a href="#">Segal and Khain (2006)</a> , todos diferentes entre si, para as isolinhas de concentração de gotículas na base da nuvem. . . . .	177
7.7	Distribuição média normalizada e higroscopicidade média das partículas de aerossol na Amazônia prístina, durante a temporada chuvosa, conforme foram determinadas por <a href="#">Gunthe et al. (2009)</a> durante o <i>AMAZE-08</i> .178	
7.8	Comparação dos resultados de nosso modelo adiabático parcela de nuvem com os de <a href="#">Pöschl et al. (2010)</a> , para as isolinhas de concentração de gotículas, de fração ativada e de máxima supersaturação. . . . .	179
7.9	Ajustes às distribuições médias de tamanho em número de partículas aerossol, juntamente com suas higroscopicidades médias em função do tamanho, para a condição limpa e poluída pela pluma de Manaus. . . .	184
7.10	Distribuição de tamanho em função da concentração total de partículas de aerossol, conforme propomos como entrada nas simulações dois, três e quatro. . . . .	186
7.11	Higroscopicidade das partículas de aerossol variando em função da concentração e do diâmetro seco, conforme propomos como entrada para as simulações três e quatro . . . . .	187
7.12	Isolinhas de concentração de gotículas na base da nuvem em função da concentração total de partículas de aerossol e da velocidade ascendente, conforme os resultados do nosso modelo adiabático de parcela de nuvem para os quatro casos de simulação estudados. . . . .	189
7.13	Diferenças relativas entre os quatro casos de simulação para as concentrações de gotículas na base da nuvem, em função da concentração total de partículas e da velocidade ascendente, conforme os resultados do nosso modelo adiabático de parcela de nuvem. . . . .	190
7.14	Isolinhas de fração ativada na base da nuvem em função da concentração total de partículas de aerossol e da velocidade ascendente, conforme os resultados do nosso modelo adiabático de parcela de nuvem para os quatro casos de simulação estudados. . . . .	192
7.15	Isolinhas de máxima supersaturação atingida na subida adiabática em função da concentração total de partículas de aerossol e da velocidade ascendente, conforme os resultados do nosso modelo adiabático de parcela de nuvem para os quatro casos de simulação estudados. . . . .	193
7.16	Isolinhas de raio efetivo na base da nuvem em função da concentração total de partículas de aerossol e da velocidade ascendente, conforme os resultados do nosso modelo adiabático de parcela de nuvem para os quatro casos de simulação estudados. . . . .	194

7.17	Diferenças relativas entre os quatro casos de simulação para os raios efetivos, em função da concentração total de partículas e da velocidade ascendente, conforme os resultados do nosso modelo adiabático de parcela de nuvem. . . . .	195
7.18	Resultados do nosso modelo adiabático de parcela de nuvem para o mecanismo que dá origem ao efeito indireto das partículas de aerossol. .	197
7.19	Isolinhas de desenvolvimento da nuvem e de conteúdo de água líquida em seus primeiros 200 m em função da concentração total de partículas de aerossol e da velocidade ascendente, conforme os resultados do nosso modelo adiabático de parcela de nuvem para o quarto caso de simulação.	198



# Lista de Tabelas

1.1	Definições usadas nesse trabalho para as temporadas, ou estações, na Amazônia Central ao longo do ano. . . . .	41
3.1	Categorias de higroscopicidade conforme sugerido por <a href="#">Gunthe et al. (2009)</a> . . . . .	55
3.2	Coeficientes usados para calcular a densidade das gotículas de solução aquosa compostas por sulfato de amônio. . . . .	61
3.3	Coeficientes para calcular a densidade da água pura em função da temperatura. . . . .	62
3.4	Coeficientes para calcular a pressão do vapor de saturação sobre uma superfície plana de água pura em função da temperatura. . . . .	70
4.1	Médias e desvios padrão das medidas de concentração de núcleos de condensação de nuvem e de partículas de aerossol durante o experimento <i>LBA/CLAIRE-98</i> . . . . .	80
4.2	Concentrações de núcleos de condensação de nuvem e de partículas de aerossol observadas durante as estações chuvosa (de Abril a Maio) e seca (de Setembro a Outubro) no sítio experimental da Reserva Biológica Jarú RBJ em Rondônia, durante a campanha <i>LBA-EUSTACH</i> . . . . .	85
4.3	Ajustes para as distribuições médias de tamanho em número das partículas de aerossol provenientes da queima de biomassa, segundo os resultados das campanhas <i>LBA/CLAIRE-2001</i> e <i>LBA-SMOCC-2002</i> . . . . .	89
4.4	Resultados de higroscopicidade das partículas provenientes de queima de biomassa, conforme obtidos nas campanhas <i>LBA/CLAIRE-2001</i> e <i>LBA-SMOCC-2002</i> . . . . .	91
4.5	Medidas de concentrações de <i>CN</i> realizadas a bordo de avião fora da pluma de poluição e vento abaixo de Manaus, e em solo, no sítio experimental de Balbina, no contexto da campanha <i>LBA/CLAIRE-2001</i> . . . . .	94
4.6	Propriedades microfísicas médias e os respectivos desvios padrão nas camadas das nuvens quentes, conforme as observações de <a href="#">Cecchini et al. (2016)</a> a bordo de avião, no contexto da campanha <i>GoAmazon 2014/5</i> . . . . .	102

4.7	Resultados médios das distribuições de tamanho em número de <i>CN</i> e da higroscopicidade resolvida por tamanho, separados pelas estações na Amazônia prístina, sítio experimental T0a, conforme obtidos pelas medidas de longa duração de <a href="#">Pöhlker et al. (2016)</a> durante a campanha <i>GoAmazon 2014/5</i> . . . . .	108
5.1	Nomes, localizações e descrição dos sítios experimentais implantados durante a campanha internacional <i>GoAmazon 2014/5</i> . . . . .	113
5.2	Supersaturações nominais escolhidas nos experimentos de calibração do <i>CCNC</i> no sítio experimental T3 e também nas medidas realizadas com partículas de aerossol atmosférico no sítio experimental T2. . . . .	121
5.3	Coeficientes usados na aproximação de Fuchs para calcular a distribuição de cargas impostas no neutralizador. . . . .	129
5.4	Resultados dos ajustes aos exemplos de espectros individuais medidos no sítio experimental T2. . . . .	133
6.1	Experimentos de calibração do contador de núcleos de condensação de nuvem. . . . .	138
6.2	Resultados para as duas retas de calibração do <i>CCNC</i> obtidas nos nossos experimentos, juntamente com os resultados das calibrações padrão (de fábrica) e de <a href="#">Rose et al. (2008)</a> . . . . .	140
6.3	Supersaturações efetivas médias e desvios padrão para os 3590 espectros medidos no sítio experimental T2, separados pela supersaturação nominal. . . . .	142
6.4	Contabilidade completa da classificação final dos espectros de eficiência que foram obtidos durante toda a campanha de medidas no sítio experimental T2. . . . .	153
6.5	Informações estatísticas referentes às séries temporais das concentrações totais de partículas de aerossol, separadas pelas seções angulares, durante a época chuvosa no sítio experimental T2. . . . .	155
6.6	Resultados dos ajustes trimodais às distribuições médias de tamanho em número de <i>CN</i> , separados pela seção angular, obtidos a partir das medidas durante a época chuvosa no sítio experimental T2. . . . .	156
6.7	Propriedades médias para os espectros de eficiência representativos da pluma de poluição de Manaus, e também para as concentrações de <i>CN</i> e de <i>CCN</i> . . . . .	157
6.8	Resultados gerais médios para as distribuições, concentrações e higroscopicidade das partículas de aerossol nos sítios experimentais T0a, T2 e T3. . . . .	159
6.9	Resultados das parametrizações clássica ( <a href="#">Twomey, 1959</a> ) e nova ( <a href="#">Pöhlker et al., 2016</a> ) para as concentrações médias de <i>CCN</i> em função da supersaturação para as partículas da pluma de poluição de Manaus. . . . .	162

6.10	Resultados das modificações que propomos às parametrizações clássica (Twomey, 1959) e nova (Pöhlker et al., 2016) para as frações ativadas médias de <i>CCN</i> em função da supersaturação, para as partículas da pluma de poluição de Manaus. . . . .	164
6.11	Desvios característicos entre as concentrações de <i>CCN</i> observadas e as previstas pelas parametrizações estudadas nesse trabalho de mestrado. .	167
7.1	Tabela das sensibilidades, de acordo com os resultados de McFiggans et al. (2006). . . . .	182
7.2	Resultados para os ajustes às distribuições médias de tamanho das partículas de aerossol, medidas nos sítios experimentais T0a e T2, juntamente com os parâmetros médios de higroscopicidade. . . . .	183
7.3	Esquema conceitual montado para investigar a influência da pluma de poluição de Manaus nos primeiros estágios de formação das nuvens. . .	188





# Lista de Siglas

*ATTO (Amazonian Tall Tower Observatory)*: Observatório da torre alta da Amazônia (sítio experimental T0a).

*CCN (Cloud Condensation Nuclei)*: Núcleos de condensação de nuvem.

*CCNC (Cloud Condensation Nuclei Counter)*: Contador de núcleos de condensação de nuvem.

*CD (Cloud Droplets)*: Gotículas de nuvem.

*CN (Cloud Nuclei)*: Partículas de aerossol.

*CPC (Condensational Particle Counter)*: Contador condensacional de partículas.

*DMA (Differential Mobility Analyzer)*: Analisador de mobilidade diferencial.

*HALO (High Altitude and Long Range Research Aircraft)*: Avião de pesquisa com voo de longo alcance e altas altitudes.

*IOPs (Intensive Operating Periods)*: Períodos de operação intensiva *IOP1* e *IOP2* durante a campanha *GoAmazon 2014/5*.

*LRT (Long Range Transport)*: Transporte de longo alcance.

*LT (Local Time)*: Hora local nos arredores de Manaus.

*OPC (Optical Particle Counter)*: Contador óptico de partículas no final da coluna do *CCNC*.

*VOCs (Volatile Organic Compounds)*: Compostos orgânicos voláteis.



# Conteúdo

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>29</b>
1.1	Balanco Radiativo Terrestre . . . . .	29
1.2	Partículas de Aerossol Atmosférico . . . . .	31
1.2.1	Efeitos das Partículas de Aerossol no Balanco Radiativo . . . . .	33
1.3	Nuvens . . . . .	34
1.3.1	Efeitos dos Aerossóis nas Nuvens Quentes . . . . .	36
1.4	Amazônia . . . . .	38
1.4.1	Geografia . . . . .	38
1.4.2	Ciclo Hidrológico . . . . .	39
1.4.3	Partículas de Aerossol na bacia Amazônica . . . . .	41
1.4.4	Regimes de Formação de Nuvens e de Precipitação . . . . .	43
1.5	Experimento <i>GoAmazon 2014/5</i> . . . . .	45
1.5.1	Pluma de Poluição de Manaus . . . . .	46
1.5.2	Influência da Pluma de Poluição de Manaus na Vegetação e na Formação de Nuvens . . . . .	47
1.6	Estrutura deste Trabalho . . . . .	47
<b>2</b>	<b>Objetivos</b>	<b>49</b>
<b>3</b>	<b>Arcabouço Teórico</b>	<b>51</b>
3.1	Modelo $\kappa$ -Köhler . . . . .	51
3.1.1	Equação de Köhler . . . . .	51
3.1.2	Parâmetro de Higroscopicidade $\kappa$ . . . . .	53
3.1.3	Curvas de Ativação . . . . .	56
3.1.4	Aproximação para a Máxima Supersaturação . . . . .	58
3.2	Parametrizações para o Sulfato de Amônio . . . . .	60
3.2.1	Tensão Superficial da Gotícula de Solução Aquosa . . . . .	60
3.2.2	Modelo <i>E-AIM</i> de Partículas de Aerossol . . . . .	61
3.2.3	Modelo <i>AP3</i> de Parametrização da Atividade da Água . . . . .	63
3.3	Modelo Adiabático de Parcela de Nuvem . . . . .	63
3.3.1	Conceito de Parcela de Ar . . . . .	63
3.3.2	Descrição Qualitativa . . . . .	64

3.3.3	Evolução da Temperatura . . . . .	65
3.3.4	Crescimento das Gotículas por Condensação . . . . .	67
3.3.5	Equações Termodinâmicas . . . . .	71
3.3.6	Crescimento da População de Gotículas . . . . .	72
3.3.7	Solução Numérica . . . . .	72
<b>4</b>	<b>Medidas Anteriores de Partículas de Aerossol na Amazônia</b>	<b>77</b>
4.1	Resumo Cronológico . . . . .	77
4.2	Condições Naturais . . . . .	79
4.2.1	Primeiras Medidas . . . . .	79
4.2.2	Primeiras Medidas Resolvidas Por Tamanho . . . . .	81
4.3	Queima de Biomassa . . . . .	84
4.3.1	Primeiras Medidas . . . . .	84
4.3.2	Espectros de Núcleos de Condensação de Nuvem . . . . .	86
4.3.3	Distribuição e Higrscopicidade das Partículas . . . . .	89
4.4	Pluma de Poluição de Manaus . . . . .	91
4.4.1	Medidas na Transição da Temporada seca para a Chuvosa . . . . .	92
4.4.2	Medidas Durante a Temporada Chuvosa . . . . .	95
4.5	Medidas de Longa Duração . . . . .	104
4.5.1	Torre <i>ATTO</i> (Sítio T0a) . . . . .	104
4.5.2	Manacapuru (Sítio T3) . . . . .	108
<b>5</b>	<b>Materiais e Métodos</b>	<b>111</b>
5.1	Sítios Experimentais da Campanha <i>GoAmazon 2014/5</i> . . . . .	111
5.1.1	Sítio Experimental T2 . . . . .	114
5.2	Arranjo Experimental . . . . .	115
5.2.1	Contador de Núcleos de Condensação de Nuvem ( <i>CCNC</i> ) . . . . .	115
5.2.2	Amostrador da Distribuição de Partículas de Aerossol ( <i>SMPS</i> ) . . . . .	117
5.2.3	Contador Condensacional de Partículas ( <i>CPC</i> ) . . . . .	117
5.2.4	Estação Meteorológica ( <i>HOBO</i> ) . . . . .	118
5.2.5	Rede <i>AERONET</i> . . . . .	118
5.3	Calibração do <i>CCNC</i> . . . . .	120
5.3.1	Experimentos de Calibração . . . . .	121
5.3.2	Espectros de Ativação e Correção de Múltiplas Cargas . . . . .	121
5.3.3	Cálculo das Supersaturações Efetivas . . . . .	124
5.3.4	Função de Transferência do <i>DMA</i> e Eficiências de Contagem . . . . .	125
5.4	Análise dos Dados do Sítio Experimental T2 . . . . .	125
5.4.1	Espectros de Eficiência . . . . .	126
5.4.2	Correção de Múltiplas Cargas . . . . .	127
5.4.3	Parâmetros Espectrais Básicos . . . . .	130

5.4.4	Cálculo das Distribuições e Concentrações de Núcleos de Condensação de Nuvem . . . . .	134
<b>6</b>	<b>Resultados Experimentais</b>	<b>137</b>
6.1	Calibração do <i>CCNC</i> . . . . .	137
6.2	Medidas no Sítio Experimental T2 . . . . .	142
6.2.1	Efeitos das Correções nos Espectros . . . . .	143
6.2.2	Séries Temporais Para a Campanha Inteira . . . . .	143
6.2.3	Seleção Temporal . . . . .	147
6.2.4	Seleção Espacial . . . . .	150
6.2.5	Distribuições dos Aerossóis de Manaus e Outras Direções . . . . .	153
6.2.6	Caracterização da Higroscopicidade dos Aerossóis Urbanos . . . . .	156
6.3	Previsão das Concentrações de <i>CCN</i> sob Influência da Pluma de Poluição de Manaus . . . . .	160
6.3.1	Parametrizações Clássica e Nova . . . . .	160
6.3.2	Parametrizações Modificadas . . . . .	163
6.3.3	Parametrização $\kappa$ -Köhler . . . . .	165
6.4	Conclusões . . . . .	166
<b>7</b>	<b>Simulações com o Modelo Adiabático de Parcela de Nuvem</b>	<b>169</b>
7.1	Validação . . . . .	169
7.2	Metodologia das Simulações . . . . .	180
7.2.1	Sensibilidades . . . . .	181
7.2.2	Casos de Simulação . . . . .	182
7.3	Resultados . . . . .	187
7.4	Conclusões . . . . .	198
<b>8</b>	<b>Conclusões e Possíveis Trabalhos Futuros</b>	<b>201</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>203</b>

---

# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1 Balanço Radiativo Terrestre

O clima e o tempo no planeta Terra são determinados pela quantidade e distribuição da radiação incidente vinda do Sol. Estima-se que a quantidade de potência média por unidade de área que incide na Terra seja de  $341 \text{ W/m}^2$  (vide figura 1.1). Aproximadamente 30 % ( $102 \text{ W/m}^2$ ) da radiação solar incidente é refletida de volta para o espaço pelas nuvens e atmosfera ( $79 \text{ W/m}^2$ ) e pela superfície terrestre ( $23 \text{ W/m}^2$ ). Cerca de 50 % da radiação solar incidente é absorvida pela superfície terrestre ( $161 \text{ W/m}^2$ ) e os 20 % restantes são absorvidos pela atmosfera ( $78 \text{ W/m}^2$ ). A superfície terrestre transfere ainda parte desta radiação para a atmosfera em forma de calor latente, calor sensível e de radiação de onda longa. Para a manutenção do equilíbrio do balanço radiativo terrestre, a radiação absorvida pela Terra deve ser igual a radiação emitida de volta para o espaço (Trenberth et al., 2009).

Este balanço pode ser perturbado por causas tanto naturais quanto antrópicas. O aumento da concentração dos gases de efeito estufa na atmosfera, devido às atividades humanas, é o fator mais importante na perturbação desse equilíbrio radiativo, resultando na diminuição da radiação solar que é emitida para o espaço. Outro fator relevante são as altas concentrações de partículas de aerossol emitidas pelas atividades humanas. A grandeza que quantifica a mudança nos fluxos de energia causados por essas perturbações externas é a chamada forçante radiativa. O Quinto Relatório de Avaliação (*Fifth Assessment Report AR5*) do Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (*Intergovernmental Panel on Climate Change IPCC*) (IPCC, 2013) define a forçante radiativa como a diferença no fluxo no topo da atmosfera entre um estado de referência e outro estado perturbado. O estado de referência adotado no *AR5* é dado pelo início da Revolução Industrial em 1750. A forçante radiativa é estimada baseando-se em observações locais e remotas, em propriedades das partículas de aerossol e de gases de efeito estufa, e em cálculos usando modelos numéricos que representam os processos observados. Valores positivos da forçante radiativa levam a um aquecimento





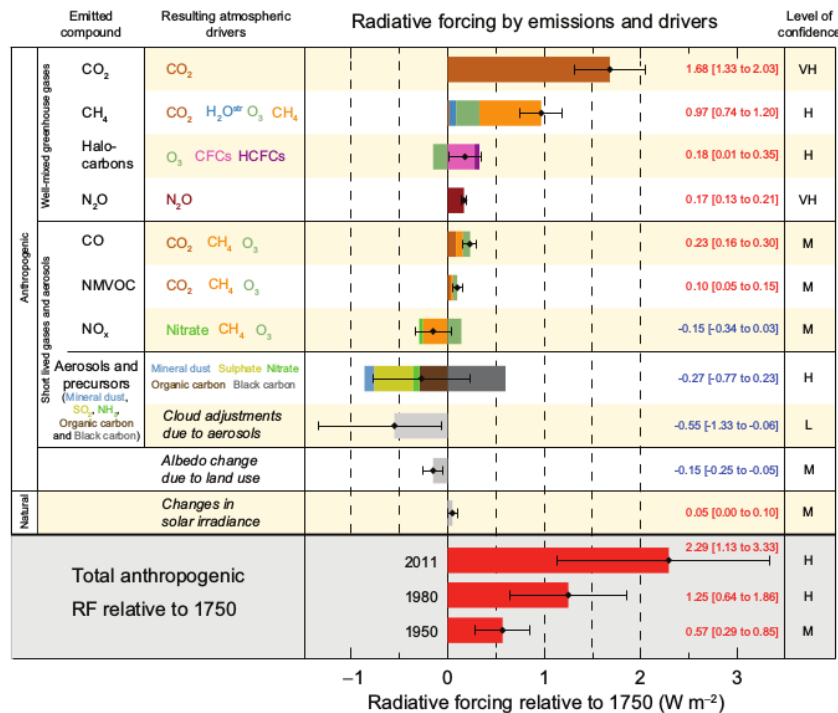


Figura 1.2: Estimativas da força radiativa em 2011 relativo a 1750 com as respectivas incertezas para os principais fatores antrópicos das mudanças climáticas. Fonte: IPCC (2013).

## 1.2 Partículas de Aerossol Atmosférico

As partículas de aerossol atmosférico (*Cloud Nuclei CN*), ou simplesmente partículas de aerossol, são definidas como as partículas sólidas ou líquidas em suspensão na atmosfera, possuindo diferentes tamanhos, formas, composições químicas e propriedades físicas, sendo originadas tanto por fontes naturais quanto por fontes antrópicas. As principais fontes naturais são erupções vulcânicas, incêndios naturais, ressuspensão de poeira do solo, sal marinho e emissões biogênicas. Entre as fontes antrópicas, encontramos como contribuintes mais importantes a agricultura, a queima de biomassa e a queima de combustíveis fósseis. As partículas de aerossol podem ser primárias, isto é, emitidas diretamente na atmosfera, ou podem ser secundárias, que são aquelas formadas a partir da oxidação de gases precursores, tais como o dióxido de enxofre SO<sub>2</sub>, óxidos de nitrogênio e compostos orgânicos voláteis, cujos produtos da oxidação servem de núcleos para formar novas partículas ou condensar em outras preexistentes (Seinfeld and Pandis, 1998).

O tamanho das partículas de aerossol é uma importante propriedade física, sendo mais frequentemente adotado o diâmetro  $D$  como parâmetro de tamanho. Partículas mais envelhecidas, que passaram por diversos processos na atmosfera, são em geral aproximadamente esféricas. Próximo a uma fonte, as partículas frequentemente não são esféricas, sendo necessárias algumas correções a fim de se obter suas propriedades. Neste trabalho vamos supor que as partículas são todas esfericamente simétricas.

As partículas de aerossol atmosférico geralmente variam de alguns nanômetros (nm) até dezenas de micrômetros ( $\mu\text{m}$ ). Devido a esse amplo espectro de diâmetros, as partículas de aerossol são divididas basicamente em 2 faixas de tamanho: a moda grossa, com diâmetros  $D > 2 \mu\text{m}$ , e a moda fina, com  $D < 2 \mu\text{m}$ . A moda fina, por sua vez, é subdividida em 3 faixas de tamanho: as modas de nucleação ( $D = 1 - 20 \text{ nm}$ ), de Aitken ( $D = 20 - 100 \text{ nm}$ ) e de acumulação ( $D = 100 - 1000 \text{ nm}$ ). A figura 1.3 mostra uma distribuição de tamanho típica das partículas de aerossol e alguns dos processos físico-químicos envolvidos tanto na geração quanto na remoção dessas partículas.

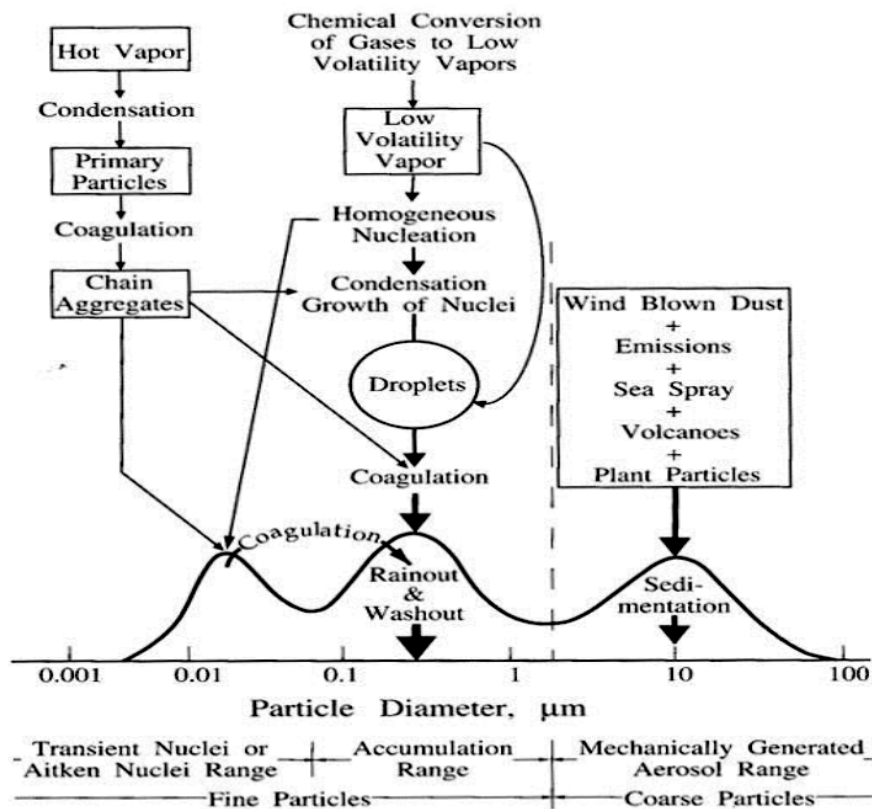


Figura 1.3: Esquema idealizado da distribuição de tamanho de partículas de aerossol. Destacam-se as principais faixas de tamanhos, suas subdivisões e alguns dos processos físicos-químicos mais relevantes de formação e remoção do material particulado. Para as partículas na moda fina (com diâmetros  $D < 2 \mu\text{m}$ ) as faixas de tamanho são denominadas moda de nucleação ( $D = 1 - 20 \text{ nm}$ ), moda de Aitken ( $D = 20 - 100 \text{ nm}$ ) e moda de acumulação ( $D = 100 - 1000 \text{ nm}$ ). Imagem retirada de Seinfeld and Pandis (1998).

A distribuição de tamanho da concentração de partículas de aerossol descreve como a concentração  $N_{CN}(D)$  varia em função do diâmetro  $D$ , sendo a concentração expressa em número de partículas por centímetro cúbico ( $\text{cm}^{-3}$ ), e é denotada por  $dN_{CN}(D)/d\log D$ . A função matemática que melhor se ajusta às medidas de distribuição de partículas de aerossol atmosférico é dada pela distribuição lognormal, ou por uma soma de distribuições, uma para cada moda (Seinfeld and Pandis, 1998).

Portanto, uma distribuição de partículas na moda fina seria dada por:

$$\frac{dN_{CN}(D)}{d \log D} = \sum_{i=1}^3 \frac{N_{CN,i}}{\sqrt{2\pi} \log \sigma_{g,i}} \exp \left[ - \left( \frac{\log D - \log D_{g,i}}{\sqrt{2} \log \sigma_{g,i}} \right)^2 \right] \quad (1.1)$$

onde  $N_{CN,i}$  é a concentração total de partículas,  $\sigma_{g,i}$  é o desvio padrão geométrico e  $D_{g,i}$  o diâmetro geométrico médio, com o índice  $i = 1, 2, 3$  representando cada uma das 3 modas (respectivamente de nucleação, de Aitken e de acumulação) <sup>1</sup>

### 1.2.1 Efeitos das Partículas de Aerossol no Balanço Radiativo

As partículas de aerossol na troposfera afetam de diversos modos o equilíbrio de radiação na atmosfera, como esquematizado na figura 1.4. Primeiramente, elas espalham e absorvem a radiação de onda curta que chega na atmosfera. Este efeito depende da concentração e das distribuições horizontal e vertical das partículas na atmosfera, das suas propriedades ópticas e da interação dessas partículas com o vapor de água. Depende também, de forma mais intensa, da relação entre o tamanho das partículas e o comprimento de onda da radiação incidente. Partículas da moda de acumulação interagem mais eficientemente com a radiação solar, uma vez que nesta moda o tamanho da partícula é da mesma ordem do comprimento de onda incidente (200 a 600 nm). Como a seção de choque entre a radiação e as partículas decresce com o aumento do comprimento de onda, o impacto do aerossol sobre a radiação de ondas longas é, em geral, pequeno. Essa interação com as radiações de onda curta e longa é o chamado efeito direto das partículas de aerossol.

Uma fração das partículas de aerossol atmosférico pode agir como núcleos de condensação de nuvens (*Cloud Condensation Nuclei CCN*), isto é, partículas nas quais o vapor de água atmosférico pode se condensar para formar as gotículas de água que formam as nuvens, no processo conhecido como nucleação heterogênea, que basicamente depende da partícula de aerossol (tamanho e composição química) e do ambiente (disponibilidade e supersaturação do vapor de água atmosférico). Essas gotículas de nuvem, por sua vez, podem continuar crescendo por meio de uma série de mecanismos até virarem gotas de chuva. Além disso, algumas partículas de aerossol podem agir também como núcleos de formação de gelo para a criação inicial de cristais de gelo dentro das nuvens.

Fica claro, portanto, que uma modificação na concentração de aerossóis terá um impacto na concentração de gotículas de nuvem. Para uma mesma quantidade de água líquida, um aumento na concentração de aerossóis irá aumentar a concentração de gotas e diminuir o seu raio efetivo. Por sua vez, uma modificação na concentração e no raio das gotículas de nuvem afetará o albedo e a persistência destas nuvens. Esses dois

<sup>1</sup>A equação (1.1) é independente da base escolhida para o logaritmo, e nesse trabalho usaremos a base 10 (representada pelo símbolo “log”) pois as medidas experimentais vem registradas nessa base.

efeitos são respectivamente chamados de efeito Twomey (Twomey, 1977) e efeito no tempo de vida da nuvem (Albrecht, 1989). O efeito Twomey se refere ao aumento na reflexão da radiação solar (i.e. albedo das nuvens) devido ao maior número de gotículas menores, enquanto o efeito no tempo de vida da nuvem é resultado da menor eficiência de precipitação das nuvens com gotículas menores, o que significa um maior tempo de vida (Dagan et al., 2015). Esses dois fenômenos são conjuntamente chamados de efeito indireto das partículas de aerossol no balanço radiativo.

As partículas de aerossol absorvedoras também causam um aquecimento local da atmosfera, que pode resultar em estabilização da camada limite e dissipação em larga escala de nuvens. Esse último tem sido chamado de efeito semi-direto das partículas de aerossol no balanço radiativo (McFiggans et al., 2006).

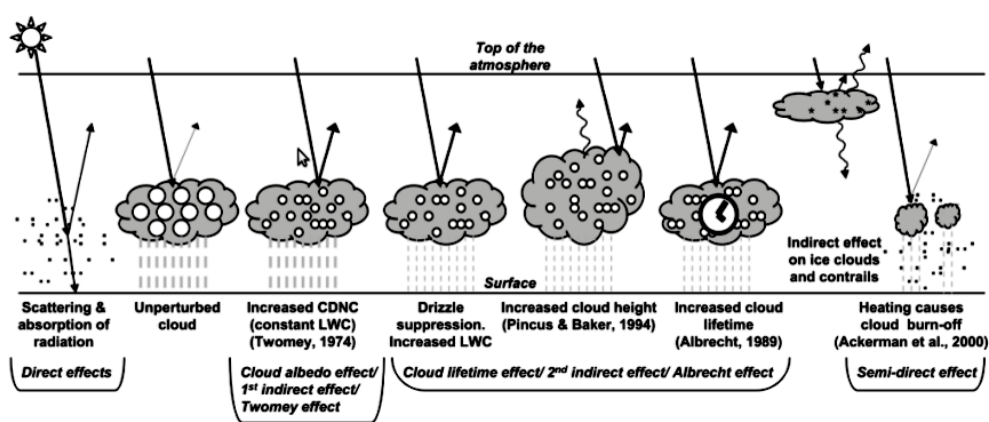


Figura 1.4: Diagrama esquemático ilustrando os diversos mecanismos radiativos associados com os impactos das partículas de aerossol. Efeitos diretos, indireto e semi-direto. Imagem adaptada de Haywood and Boucher (2000).

### 1.3 Nuvens

Quando visto do espaço, o planeta Terra é basicamente dominado pelas nuvens. Elas são constituídas por gotículas e cristais, ambos em suspensão na atmosfera e constituídos de água e de outros compostos químicos. As nuvens são formadas por meio de processos físicos de condensação, que ocorrem como resposta aos movimentos verticais do ar e as variações de temperatura do ar. Consequentemente, os padrões e as estruturas das nuvens são influenciados por fatores dinâmicos, tais como a estabilidade, a convergência e a proximidade a sistemas frontais e a ciclones. Isso não significa, entretanto, que as nuvens são simplesmente resultados dos movimentos atmosféricos. Elas, de fato, afetam os próprios movimentos atmosféricos por meio de processos físicos, incluindo a liberação de calor latente, a redistribuição do vapor atmosférico, e a modulação da radiação solar e infravermelha na atmosfera (Rogers and Yau, 1989). As nuvens têm papel importante no balanço energético da Terra e no ciclo hidrológico.

Tanto suas propriedades macrofísicas, como a fração de área coberta e a extensão vertical, quanto suas propriedades microfísicas, como por exemplo o conteúdo de água líquida e o tamanho das gotículas, determinam como a nuvem interage com a radiação eletromagnética. Devido à variação inerente dos tipos de nuvens e de suas propriedades, e à complexidade dos processos, as nuvens são responsáveis pela maior parte das incertezas nas pesquisas climáticas (Dagan et al., 2015).

As nuvens quentes são aquelas cuja temperatura está sempre acima de  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  em toda sua extensão, portanto contendo apenas gotículas de água líquida, sem cristais de gelo. No diagrama da figura 1.5 estão mostrados os tamanho típicos envolvidos no crescimento das gotículas em nuvens quentes. Em um primeiro momento, as gotículas crescem, a partir dos núcleos de condensação de nuvem, principalmente por condensação do vapor de água e, depois de atingirem um certo tamanho ( $\approx 20\text{ }\mu\text{m}$  em diâmetro), os processos de colisão-coalescência entre diferentes gotículas começam a ser tornar majoritários, podendo levar a formação de gotas de chuva.

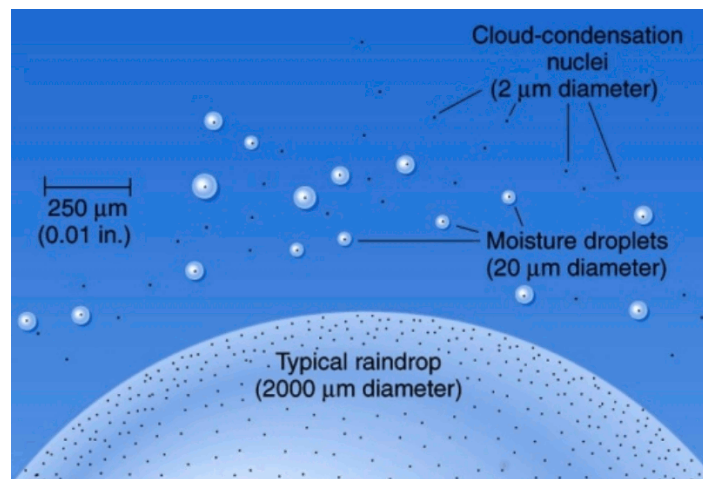


Figura 1.5: Evolução dos diâmetros das gotículas em nuvens quentes. Os núcleos de condensação de nuvem têm tamanhos típicos de até  $2\text{ }\mu\text{m}$ , dando origem, por meio da condensação do vapor de água, a gotículas com  $\approx 20\text{ }\mu\text{m}$  de diâmetro. Essas gotículas podem continuar crescendo por meio dos processos de colisão-coalescência, que no fim geram gotas de chuva, com  $\approx 2.000\text{ }\mu\text{m}$ . Imagem disponível em [http://ffden-2.phys.uaf.edu/211\\_fall2010.web.dir/Levi\\_Cowan/development.html](http://ffden-2.phys.uaf.edu/211_fall2010.web.dir/Levi_Cowan/development.html). Último acesso em 15/01/2017.

As nuvens frias são aquelas com temperaturas abaixo de  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , podendo ainda conter gotículas de água no estado supercongelado. Se uma nuvem fria possuir simultaneamente gotículas de água (no estado supercongelado) e cristais de gelo, diz-se que ela é uma nuvem mista e, caso seja composta inteiramente por gelo, é chamada de nuvem glaciada (Wallace and Hobbs, 2006; Houze Jr, 2014).

Os hidrometeoros, definidos como quaisquer partículas de água ou de gelo que se formam na atmosfera ou na superfície terrestre como resultado de condensação ou sublimação, destacam-se pelas suas propriedades radiativas. A figura 1.6 mostra no painel (a) a faixa de tamanho englobada pelos hidrometeoros, indo de uma molécula

de água até o granizo e, no painel (b), estão as propriedades de excitação da molécula de água no infravermelho. As linhas de absorção da molécula de água formam bandas tanto no infravermelho próximo quanto no infravermelho térmico, tornando-a efetiva na interação com radiação infravermelha. Como resultado da interação das nuvens com a radiação solar, elas são responsáveis por um forte efeito estufa e pelo albedo terrestre, apesar de aproximadamente conterem apenas 0,5 % da água atmosférica (Stevens, 2013).

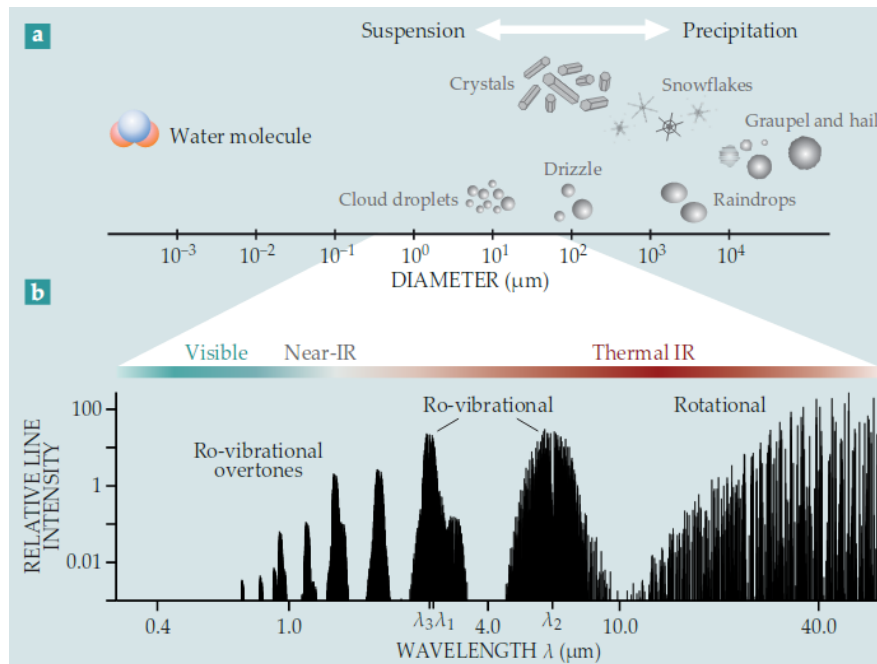


Figura 1.6: No painel (a) estão os tamanhos típicos dos hidrometeoros que, em sua maioria, espalham luz visível e absorvem em ampla faixa no infravermelho. No painel (b) estão as regiões do espectro infravermelho que excitam os modos de vibração e rotação da molécula de água H<sub>2</sub>O. As linhas λ<sub>1</sub>, λ<sub>2</sub> e λ<sub>3</sub> marcam, respectivamente, os modos de esticamento simétrico, de dobramento e de esticamento assimétrico. Imagem adaptada de Stevens (2013).

### 1.3.1 Efeitos dos Aerossóis nas Nuvens Quentes

As respostas das características das nuvens e dos processos de precipitação às crescentes concentrações das partículas de aerossol de origem antrópica representam umas das maiores incertezas no atual entendimento das mudanças climáticas. Um dos desafios adjacentes cruciais é determinar a habilidade das partículas de aerossol de agirem como núcleos de condensação de nuvens em condições atmosféricas relevantes, assunto esse que tem recebido crescente atenção nos últimos anos. Medidas confiáveis da concentração e da distribuição dos núcleos de condensação de nuvens são necessárias para a descrição quantitativa, o entendimento e a avaliação dos efeitos das partículas de aerossol na atmosfera e no clima (Feingold, 2003; Gunthe et al., 2009).

As mudanças na quantidade e nas propriedades das partículas de aerossol afetam o desenvolvimento das nuvens convectivas quentes. Como essas mudanças afetam as propriedades das nuvens, entretanto, ainda é assunto de debates, atualmente. Estudos citados em [Dagan et al. \(2015\)](#) sugerem efeitos opostos. Por um lado, alguns sugerem que um aumento na concentração de partículas de aerossol resulta em evaporação mais eficiente e, portanto, em nuvens menores. Outros estudos, contudo, sugerem haver uma revigoração da nuvem. Para investigar esses resultados aparentemente contraditórios, [Dagan et al. \(2015\)](#) propuseram um esquema teórico de modelagem que analisou os processos chave do crescimento das nuvens quentes, sob diferentes concentrações de partículas de aerossol e condições ambientais (características dos trópicos). O modelo de nuvem utilizado foi o *Tel Aviv University axisymmetric 1.5-D non-hydrostatic Cloud Model TAU-CM* ([Tzivion et al., 1994](#); [Reisin et al., 1996](#)), que possui tratamento detalhado da microfísica de nuvens.

Os resultados revelaram uma mudança robusta na tendência de resposta das nuvens. Quando as condições são mudadas de prístinas para levemente poluídas, as nuvens formadas são mais profundas e tem maiores valores de massa de água. Tal tendência de crescimento continua até uma concentração ótima de partículas de aerossol  $N_{CNop}$ , ponto no qual a nuvem atinge seu máximo em massa de água. A partir daí a tendência no desenvolvimento se inverte e aumentar a concentração de partículas de aerossol significa uma supressão da nuvem, diminuindo portanto sua massa de água. [Dagan et al. \(2015\)](#) mostraram que  $N_{CNop}$  é função das condições termodinâmicas, isto é, dos perfis verticais de temperatura e de umidade. Desse modo, perfis que favorecem nuvens mais profundas ditam valores maiores para  $N_{CNop}$ , ao passo que, para perfis de nuvens convectivas rasas,  $N_{CNop}$  corresponde à faixa prístina de concentração de partículas de aerossol.

Essa visão da reversão na tendência de crescimento da nuvem ajuda a estabelecer o caminho entre resultados aparentemente contraditórios, dos modelos numéricos contra os resultados das observações. Os estudos numéricos de modelagem tendem a simular nuvens únicas e pequenas, que são caracterizadas por valores menores de  $N_{CNop}$  e, portanto, a supressão da nuvem é geralmente encontrada como resultado do aumento na concentração de partículas de aerossol. Por outro lado, os estudos de observação por meio de satélites são enviesados em favor de nuvens maiores e de sistemas de nuvens, por questões de resolução dos píxeis nas imagens obtidas. Tais nuvens observadas são caracterizadas por maiores valores de  $N_{CNop}$  e, assim, a revigoração é reportada nesse estudos, conforme a concentração de partículas de aerossol aumenta.

A mudança no formato inicial da distribuição de tamanho das gotículas de nuvem, resultado de um aumento no carregamento de partículas de aerossol, afeta os processos chave no desenvolvimento das nuvens, e também as interações entre esses processos. No interior da nuvem, onde ela pode ser considerada adiabática e onde há maior disponibilidade do vapor de água, é maior a superfície total das gotículas, agora menores

devido ao aumento de partículas e, portanto, o processo de condensação é mais eficiente. Por outro lado, na periferia da nuvem, onde a disponibilidade do vapor de água é menor, as gotículas agora menores evaporam mais eficientemente e podem aumentar os processos de mistura entre a nuvem e o ar mais seco do entorno, devido aos ventos descendentes induzidos pelo resfriamento causado pela evaporação das gotículas. Esses dois processos, um no interior e o outro nas bordas da nuvem, criam uma interessante competição controlada pelas condições de umidade relativa em diferentes regiões da nuvem e do entorno. Os processos de colisão-coalescência e de precipitação são impactados pelas mudanças da distribuição de tamanho das gotículas que, por sua vez, foram causadas pelas mudanças no carregamento de partículas de aerossol. Um exemplo disso é o atraso na inicialização dos processos de colisão-coalescência em nuvens poluídas, o que atrasa também a precipitação (Koren et al., 2012).

## 1.4 Amazônia

A Amazônia é um excelente laboratório natural para estudar os processos atmosféricos das condições naturais como existiam anteriormente ao impacto da industrialização na atmosfera. Durante a temporada chuvosa, a Amazônia é uma das poucas regiões continentais da Terra onde a composição das partículas de aerossol não é dominada pelas perturbações antrópicas e, portanto, podem ser estudados os processos e as propriedades dessas partículas, assim como suas interações com o clima (Andreae, 2007). O forte acoplamento entre a atmosfera e a floresta pode ser visto como característico das condições anteriores ao desflorestamento em larga escala na Europa, na América do Norte e em outras regiões. Ademais, a Amazônia sustenta um intenso ciclo hidrológico que é mantido (i) por grandes emissões de vapor de água pela floresta, (ii) pela criação de núcleos de condensação de nuvens produzidos pelas emissões da floresta, e (iii) por ser localizada numa região de convecção tropical profunda. Abriga entre 10 e 20 % de toda a biodiversidade do planeta e tem importância global no que diz respeito ao fluxo de carbono, ao ciclo hidrológico e à regulação do clima (Andreae et al., 2015). Entretanto, o vasto sistema Amazônico está mudando devido à expansão e intensificação de práticas agrícolas, à exploração madeireira e à urbanização (Davidson et al., 2012), sendo que as respostas desse bioma às perturbações antrópicas podem afetar o clima regional e global (Artaxo et al., 2013).

### 1.4.1 Geografia

A bacia Amazônica se estende por cerca de  $6,9 \cdot 10^6$  km<sup>2</sup>, incluindo territórios pertencentes a 9 nações e representa, em área, cerca de um terço do continente sul-americano, do qual aproximadamente 80 % é constituído por floresta tropical primária (Andreae et al., 2015). Essa região é limitada à oeste pela Cordilheira dos Andes (com elevações



de até 6.000 m), à norte pelo Planalto das Guianas (com picos montanhosos de até 3.000 m), ao sul pelo Planalto Central (altitudes típicas de 1.200 m) e à nordeste pelo Oceano Atlântico, por onde toda a água captada na bacia escoava para o mar. Seu relevo é basicamente plano, com baixas altitudes (Fisch et al., 1996). A Amazônia Brasileira se estende por aproximadamente  $5,5 \cdot 10^6$  km<sup>2</sup>, correspondendo a 61 % da área do território brasileiro, e o desflorestamento consumiu aproximadamente 18 % de sua área original, principalmente nas porções sul e leste (Artaxo et al., 2013). Na figura 1.7 está mostrado um mapa panorâmico da região na qual está inserida a bacia Amazônica. Além disso são mostradas também as cidades e as localidades que serviram de base para os estudos científicos referentes às partículas de aerossol na Amazônia Brasileira.

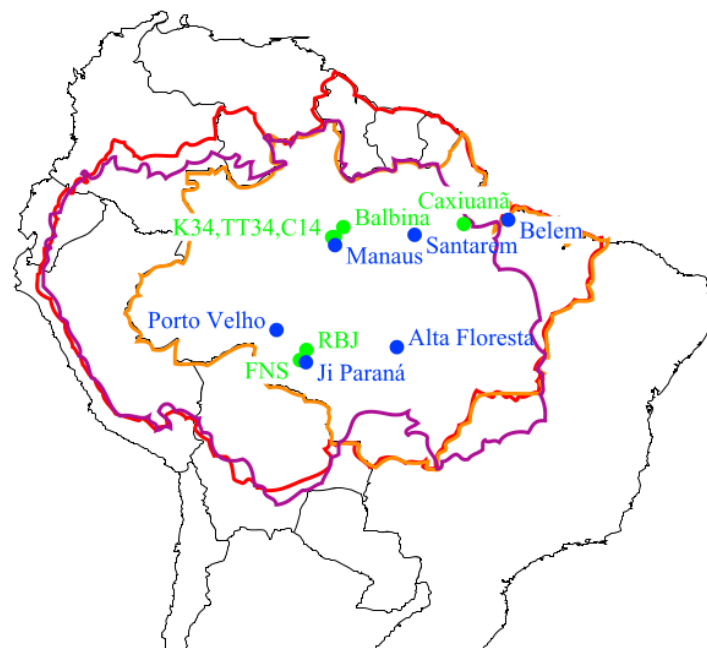


Figura 1.7: Mapa mostrando as fronteiras geográficas da floresta Amazônica (vermelho), as bacias do Rio Amazonas - Tocantins (roxo), e a Amazônia Brasileira (laranja). Algumas das localidades que serviram de base para os estudos científicos referentes às partículas de aerossol na Amazônia Brasileira estão indicadas, incluindo (i) a Fazenda Nossa Senhora Aparecida FNS e a Reserva Biológica Jarú RBJ em Rondônia, (ii) K34, TT34 e C14 (ZF2) ao norte de Manaus, na Amazônia Central, (iii) Balbina, também na Amazônia Central e (iv) Caxiuanã na Amazônia oriental. O mapa cobre 30 °S - 15 °N e 81 °W - 35 °W. Imagem retirada de [Martin et al. \(2010b\)](#).

## 1.4.2 Ciclo Hidrológico

O ciclo hidrológico da bacia Amazônica é crucial para prover a água que mantém a vida em seu interior, e até mesmo além de suas fronteiras. A maior parte da umidade que entra na bacia vem do Oceano Atlântico com a circulação dos ventos alísios, mas a reciclagem do vapor de água por meio da evapotranspiração mantém o fluxo de umidade, que se torna ainda mais importante quando as massas de ar se movem para

a parte oeste da bacia Amazônica (Arraut et al., 2012). Quando atinge os Andes, a umidade é defletida na direção sul, alimentando as chuvas na bacia do Rio Prata (Boers et al., 2014). Sendo assim, perturbações no fluxo de umidade amazônico e os efeitos que as queimadas na Amazônia causam nos processos relacionados às nuvens podem afetar a precipitação em regiões distantes ao Sul, como por exemplo na Argentina (Zemp et al., 2014).

A distribuição sazonal da precipitação sobre a bacia Amazônica está mostrada na figura 1.8. A divisão entre períodos secos e chuvosos é, e geral, clara, contudo o início e o fim de cada estação pode variar dependendo do local na Amazônia. A distinção mais clara é observada entre as regiões acima e abaixo do equador. De maneira geral, ao sul do equador, o período de chuvas ou forte atividade convectiva é compreendido entre Novembro a Março, sendo que o período de seca, sem grande atividade convectiva, ocorre entre os meses de Maio e Setembro. Os meses de Abril e Outubro são meses de transição entre um regime e outro. Ao norte do equador, contudo, a tendência é invertida, onde nos meses de Maio a Setembro são registrados os maiores valores de precipitação, e os meses de seca vão de Novembro a Março. A bacia possui uma precipitação média de aproximadamente 2.300 mm/ano, embora na fronteira entre Brasil, Colômbia e Venezuela o total anual atinge 3.500 mm/ano, não existindo períodos de seca nessa região. Na região costeira, no litoral do Pará ao Amapá, a precipitação também é alta e sem período de seca definido (Fisch et al., 1996).

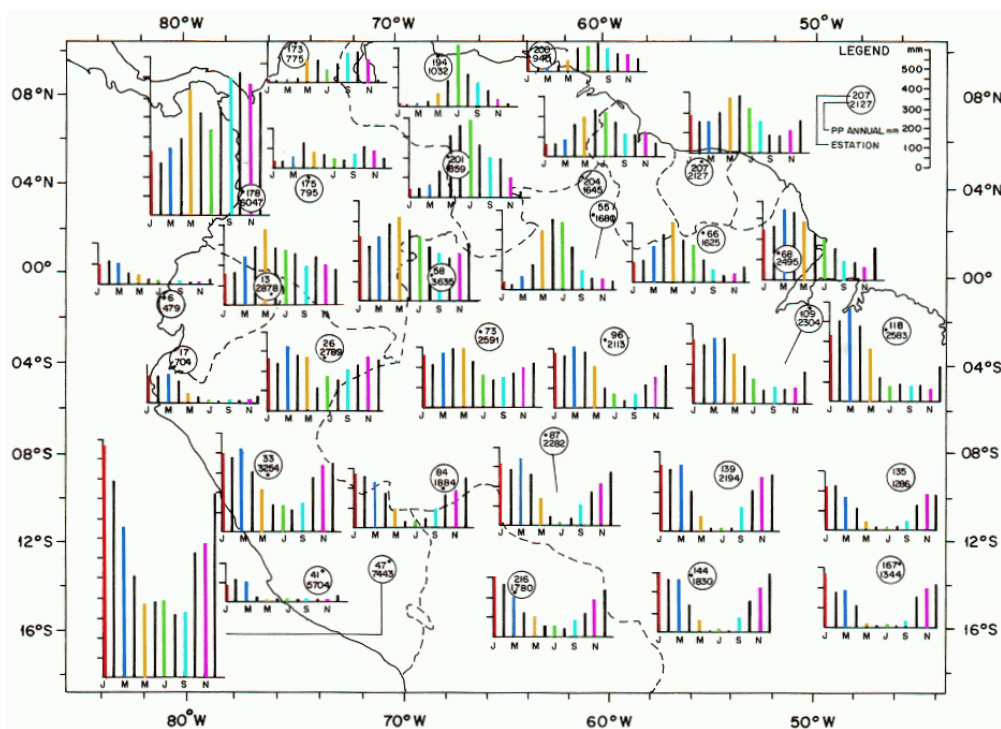


Figura 1.8: Distribuição espacial e temporal da precipitação na Amazônia. Imagem retirada de Fisch et al. (1996).

Para a Amazônia central, as temporadas chuvosa (de Novembro a Março), seca

(de Maio a Setembro) e as de transições (Abril e Outubro) são usualmente definidas baseando-se nos dados de precipitação nessa região. Neste trabalho, entretanto, vamos usar definições ligeiramente diferentes, as mesmas usadas em [Pöhlker et al. \(2016\)](#), baseadas principalmente na sazonalidade das fontes de partículas de aerossol e em sua prevalência na Amazônia central: (i) a temporada chuvosa, tipicamente indo de Fevereiro a Maio, que mostra o estado atmosférico mais limpo; (ii) o período de transição da temporada chuvosa para a seca, tipicamente de Junho a Julho; (iii) a temporada seca, nos meses de Agosto a Novembro, exibe os maiores níveis de poluição devido às queimadas generalizadas por toda a Amazônia; e (iv) o período de transição da temporada seca para a chuvosa, tipicamente de Dezembro a Janeiro. Essas classificações estão indicadas na tabela 1.1.

Tabela 1.1: Definições usadas nesse trabalho para as temporadas, ou estações, na Amazônia central ao longo do ano, de acordo com [Pöhlker et al. \(2016\)](#).

Temporada	Meses
Chuvosa	Fevereiro - Março - Abril - Maio
Transição	Junho - Julho
Seca	Agosto - Setembro - Outubro - Novembro
Transição	Dezembro - Janeiro

### 1.4.3 Partículas de Aerossol na bacia Amazônica

Como apontado por [Andreae \(2007\)](#), existe a necessidade de se saber a carga de partículas de aerossol que havia na atmosfera antes do advento do ser humano, para que assim se possa investigar a perturbação no conteúdo de partículas de aerossol da atmosfera e então estimar as reais mudanças nas nuvens e no clima devido às atividades humanas. Alguns estudos ([Andreae, 2007](#); [Martin et al., 2010b](#); [Pöschl et al., 2010](#)) citam a bacia Amazônica, durante a época chuvosa, como uma das poucas regiões continentais do planeta Terra a apresentar condições representativas da era pré-industrial, pelo menos no que se refere às concentrações de partículas de aerossol. Adiante vamos analisar as partículas de aerossol presentes na bacia Amazônica classificando-as em 2 categorias: as provenientes de fontes naturais e as de fontes antrópicas (vide figura 1.10).

#### Naturais

Em condições não perturbadas pela ação antrópica, a concentração de partículas na atmosfera Amazônica é muito baixa, comparável àquelas encontradas em regiões oceânicas remotas. É um fato de destaque a existência dessas baixas concentrações na Amazônia, pois as regiões continentais, no geral, possuem concentrações mais elevadas. Durante a estação chuvosa foram observadas  $\approx 300 - 400$  partículas/cm<sup>3</sup>, 10 vezes menos do

que o observado em outras áreas continentais, e de 100 a 1000 vezes menos do que o observado em áreas Amazônicas afetadas por queimadas. Como e por qual motivo a floresta sustenta uma baixa concentração de partículas de aerossol ainda não é de todo conhecido (Andreae et al., 2015).

As partículas de aerossol biogênicas primárias são aquelas emitidas diretamente pela floresta, como por exemplo fragmentos de folhas, grãos de pólen, bactérias, fungos e uma enorme variedade de outros tipos de partículas biogênicas (vide figura 1.9) e, em tamanho, ocupam a moda grossa ( $D > 2 \mu\text{m}$ ). As partículas secundárias são produzidas principalmente por meio da conversão gás-partícula, a partir de gases biogênicos emitidos pela vegetação, tais como isopreno e terpenos, incluindo outros compostos orgânicos voláteis. As partículas de aerossol biogênicas orgânicas, primárias e secundárias, são constituídas principalmente de material orgânico e possuem considerável importância do ponto de vista climático, pois estão na moda fina ( $D < 2 \mu\text{m}$ ) e são efetivas como núcleos de condensação de nuvens e também como núcleos de gelo (Pauliquevis, 2005).

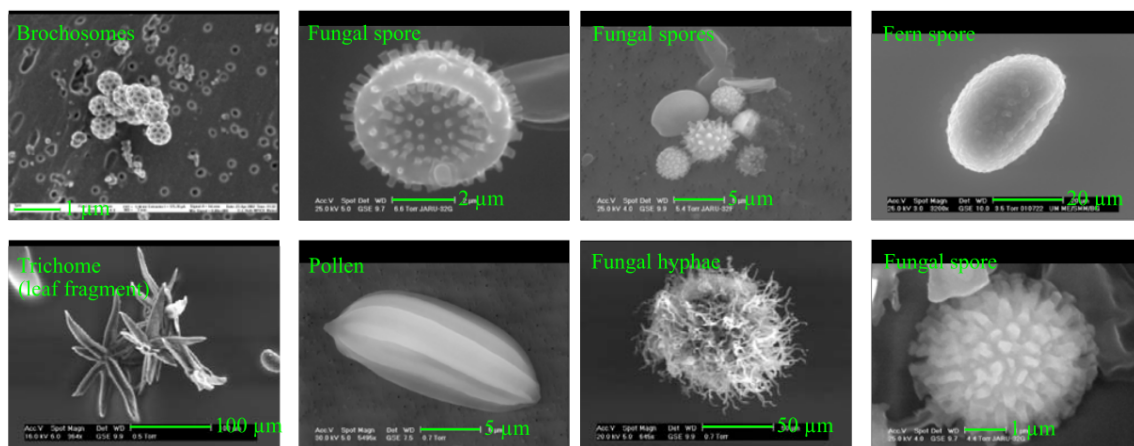


Figura 1.9: Microscopia por escaneamento eletrônico de partículas biológicas primárias coletadas na bacia Amazônica. Imagem adaptada de Martin et al. (2010b).

Na temporada chuvosa (entre os meses de Fevereiro e Maio) a bacia Amazônica recebe um aporte de material particulado oriundo do deserto do Saara. Tais partículas são compostas por poeira mineral, e seus tamanhos estão na moda fina (há emissão de poeira na moda grossa, mas estas partículas não sobrevivem ao transporte de longa distância da África à bacia Amazônica). Essas partículas são observadas nas medidas em superfície como pulsos de altas concentrações que perduram alguns dias e, quando presentes, a poeira mineral frequentemente domina as concentrações em massa dos aerossóis (Martin et al., 2010b). Esse transporte de longo alcance é particularmente importante, à longo prazo, como fornecedor de micronutrientes à Floresta Amazônica, uma vez que as florestas tropicais estão sobre solos pobremente nutridos, sendo dependentes de uma ciclagem eficiente destes nutrientes (Pauliquevis, 2005). O Oceano Atlântico também é uma fonte de partículas de aerossol que pode afetar a bacia Amazônica por meio dos episódios de transporte de longo alcance (Martin et al., 2010b;

[Andreae et al., 2015](#)).

## Antrópicas

A contribuição antrópica ao aerossol atmosférico na bacia Amazônica é basicamente relacionada à queima de biomassa e à poluição proveniente das regiões metropolitanas, como por exemplo Manaus e Belém, assim como de outros assentamentos humanos.

As queimadas geram grandes concentrações em número e em massa de partículas de aerossol devido ao desmatamento e à manutenção de pastos. As regiões mais afetadas estão concentradas no chamado arco do desmatamento (estado de Rondônia, norte do Mato Grosso, sul e leste do Pará, e Tocantins), mas o alcance das plumas dessas emissões abrange a bacia Amazônica quase inteira. As plumas de poluição podem ter de centenas a milhares de quilômetros em extensão, sendo visíveis nas imagens de satélite. Do ponto de vista sazonal, as emissões das queimadas estão concentradas durante a estação seca (entre os meses de Agosto a Novembro), com algumas variações regionais. As partículas de aerossol de queimadas são emitidas predominantemente na moda fina ( $D < 2 \mu\text{m}$ ), compostas principalmente por material orgânico ([Martin et al., 2010b](#)).

Em adição à queima de biomassa dentro da bacia Amazônica, as emissões das queimadas da África são importadas para a Amazônia algumas vezes por ano. Ocorrem incêndios na África tropical e subtropical ao longo de todo o ano e algumas das plumas resultantes são transportadas através do Oceano Atlântico pelos ventos alísios, chegando a bacia Amazônica, e a contribuição dessas partículas pode ser importante, particularmente durante a temporada chuvosa, quando são baixas as concentrações de partículas naturais de aerossol ([Martin et al., 2010b](#)).

As atividades urbanas e industriais em Manaus e em outras cidades na bacia Amazônica também emitem plumas de poluição contendo partículas derivadas de combustão, além de poeira, e essas plumas são significantes quando o local de amostragem está em seu caminho ([Cecchini et al., 2016](#)). Mais detalhes sobre as emissões urbanas de Manaus e sobre o experimento *GoAmazon 2014/5* serão dadas na próxima seção (1.5).

### 1.4.4 Regimes de Formação de Nuvens e de Precipitação

Sobre a bacia Amazônica em condições não perturbadas pela ação antrópica, especialmente durante a temporada chuvosa, o ambiente é similar ao marítimo, no que se refere às concentrações de partículas de aerossol, e por isso recebeu o nome *Green Ocean* ([Williams et al., 2002](#)). Isso é resultado da remoção úmida dessas partículas pela precipitação e, também, da condição facilitada para a formação de grandes gotículas de nuvem pela condensação, o que por sua vez torna os processos de colisão-coalescência

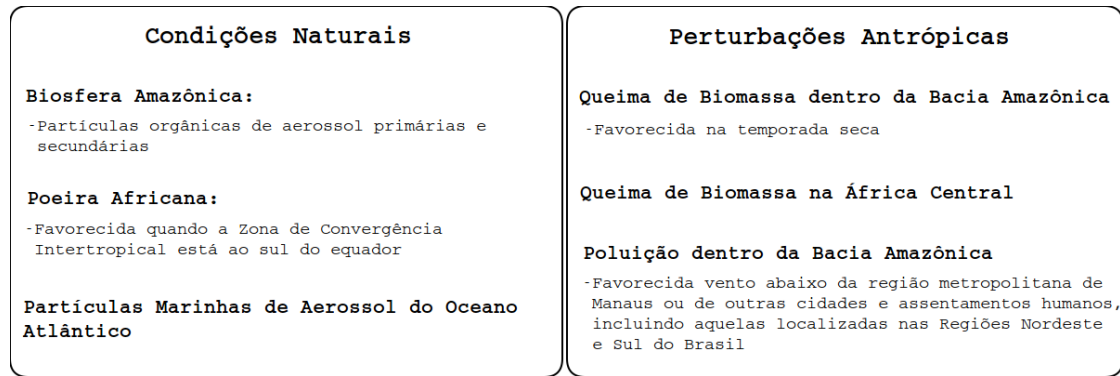


Figura 1.10: Esquema de classificação das fontes de partículas de aerossol na Amazônia. Por “favorecida” entendemos condições de maior probabilidade, embora todas as influências sejam simultaneamente possíveis, na maioria das condições. Por exemplo, na temporada chuvosa, a queima de biomassa pode ainda influenciar algumas observações, tais como em sítios de observação vento abaixo da fronteira entre Brasil, Guiana e Suriname, onde ocorre queima de biomassa durante a temporada chuvosa no norte da Amazônia. Imagem adaptada de [Martin et al. \(2010b\)](#).

mais efetivos, rapidamente levando a formação de gotas de chuva (vide painel superior da figura 1.11).

As queimadas na Amazônia influenciam severamente os mecanismos de formação de nuvens na região, pois, ao injetarem grandes quantidades de núcleos de condensação de nuvens na atmosfera, ocorre um aumento na concentração de gotículas de nuvem, que se tornam menores, ocasionando o aumento do albedo das nuvens e o atraso do início da precipitação (efeito indireto das partículas de aerossol), em relação ao ambiente prístino. Outra maneira pela qual as queimadas alteram a formação de nuvens é pela atenuação de radiação que chega à superfície (efeito direto das partículas de aerossol). Boa parte da precipitação na Amazônia é oriunda de nuvens convectivas, ou seja, nuvens formadas a partir do aquecimento da superfície, o que gera ascensão de massas de ar que podem formar nuvens. Se a quantidade de radiação chegando à superfície é menor, a convecção também o será, comprometendo a formação de nuvens e a precipitação. Como as plumas de queimada se espalham por grandes áreas, esse tipo de efeito de supressão de formação de nuvens ocorre em boa parte da Amazônia durante a temporada seca, que é a estação de queimadas. Esse fenômeno da supressão das nuvens pelas queimadas foi confirmado por observações a partir de satélites ([Andrae et al., 2004](#)). A falta de precipitação permite com que as velocidades ascendentes transportem a nuvem para regiões mais altas e mais frias, onde ela pode liberar mais calor latente devido ao congelamento das gotículas, calor esse que não teria sido liberado no ambiente prístino, no qual as chuvas acontecem mais cedo. Posteriormente, como resultado, há intensa precipitação de gelo e de granizo, raios, trovões e tempestades convectivas violentas (vide painel inferior da figura 1.11).

Os efeitos que a região metropolitana de Manaus tem nas propriedades químicas da atmosfera local potencialmente alteram os mecanismos de formação de nuvens.

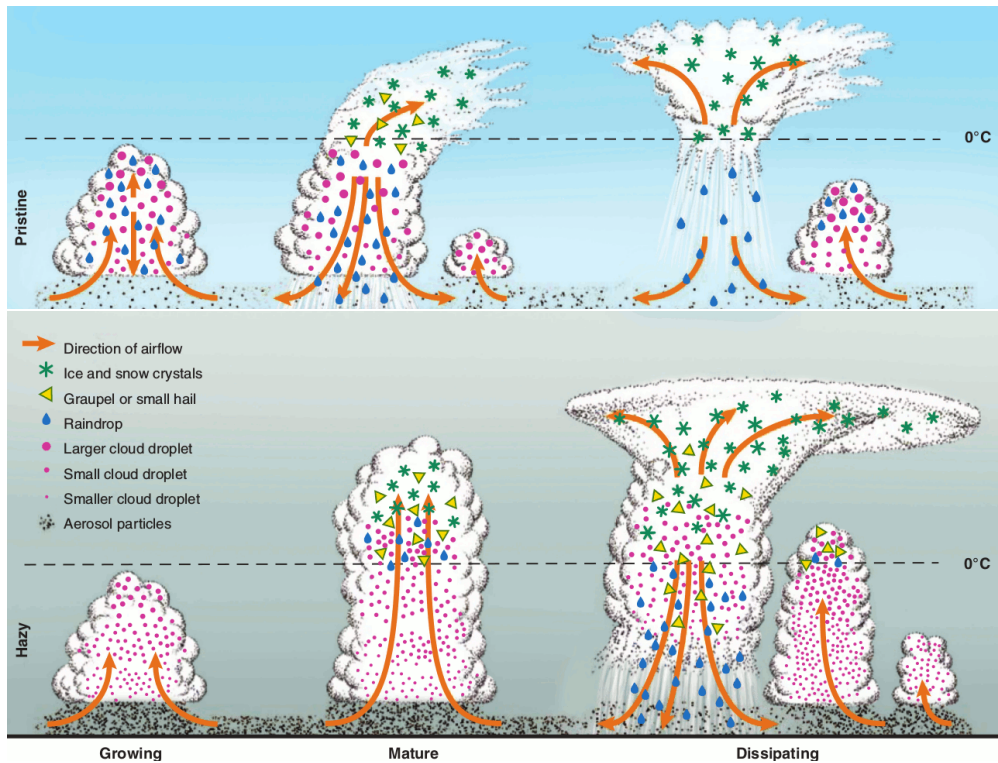


Figura 1.11: Diagrama esquemático da evolução de nuvens convectivas profundas em atmosfera prístina (no painel superior) e em atmosfera poluída (painel inferior). Imagem retirada de [Rosenfeld et al. \(2008\)](#).

Não apenas a atividade humana muda as propriedades das partículas de aerossol, mas também aumenta a concentração em número dessas partículas, ou seja, podendo aumentar a disponibilidade de núcleos de condensação de nuvem ([Cecchini et al., 2016](#)), resultando no efeito indireto das partículas de aerossol, conforme discutido no parágrafo anterior. Neste trabalho, buscaremos justamente entender como as emissões urbanas de Manaus afetam as propriedades das partículas de aerossol e como estas modificações podem alterar as nuvens.

## 1.5 Experimento *GoAmazon 2014/5*

As medidas do experimento *Green Ocean Amazon (GoAmazon 2014/5)* foram realizadas nos arredores de Manaus, na região central da Amazônia, durante 2 anos, de Janeiro de 2014 a Dezembro de 2015, com o objetivo de entender como o ciclo de vida das partículas de aerossol e das nuvens em condições naturais é influenciado pelas emissões urbanas de Manaus. As observações e modelagens realizadas buscaram entender a suscetibilidade das interações nuvem-aerossol-radiação-precipitação às emissões antrópicas. Para essa finalidade, a dispersão da pluma de poluição de Manaus em meio as condições prístinas da Amazonia central serviu como um laboratório natural para a investigação das perturbações antrópicas nos processos naturais ([Martin et al., 2016](#)). O estudo dos processos atmosféricos em tais condições é relevante para a compreensão

das mudanças climáticas regionais e globais.

### 1.5.1 Pluma de Poluição de Manaus

A região metropolitana de Manaus, que reúne 8 municípios, é uma metrópole em rápido crescimento. A população da região, segundo dados do IBGE de 2015, cresceu de 1,5 milhão em 2004 a 2,0 milhões de habitantes em 2014. É o mais rápido crescimento percentual dentre as maiores cidades do Brasil. Manaus representa 80 % da atividade econômica do estado do Amazonas. É uma área urbana altamente poluída, localizada na bacia Amazônica central e rodeada por mais de 1000 km de florestas prístinas em cada direção. A região é extensa o suficiente para ter um efeito de ilha de calor de até 3 °C relativamente à floresta do entorno (Souza and Alvalá, 2014). A região está situada na confluência dos rios Negro e Solimões, que, juntos, formam o rio Amazonas.

A pluma de poluição da região, cujo tamanho se assemelha ao do próprio município de Manaus, tem de 20 a 25 km de largura, e é carregada pelo vento, preferencialmente de E-NE, por centenas de km (Kuhn et al., 2010). Essa pluma de poluição, por ser tão distinta das condições prístinas da Amazônia, motivou a realização da campanha *GoAmazon 2014/5* por oferecer uma oportunidade única para uma avaliação determinística das perturbações antrópicas nas propriedades das partículas de aerossol atmosférico, e os subsequentes efeitos nas nuvens e no clima (Martin et al., 2016).

A pluma tem altas concentrações de nitrogênio, enxofre, monóxido de carbono, material particulado, e fuligem, entre outros poluentes. As maiores fontes de poluição do ar vindas de Manaus incluem a frota de veículos, as centrais elétricas e as atividades industriais, todas as quais crescem anualmente.

Em relação à frota de veículos, segundo dados do DENATRAM de 2015, em Dezembro de 2014 havia 622.675 veículos registrados em Manaus e, fora de Manaus, havia mais 133.088 veículos no restante do estado do Amazonas. Por comparação, 10 anos antes, em Dezembro de 2004 havia 242.893 veículos registrados em Manaus, e isso significa um aumento de 250 % na frota, de 2004 a 2014.

A eletricidade é largamente produzida pela queima de combustíveis fósseis. Segundo dados da Eletrobrás, em 2013 as centrais elétricas consumiram  $2,5 \cdot 10^8$  Kg de óleo combustível (representando 14 % da eletricidade produzida),  $1,3 \cdot 10^9$  m<sup>3</sup> de gás natural (55 % da eletricidade produzida) e  $6,1 \cdot 10^8$  L de diesel (31 % da eletricidade produzida). A capacidade instalada nominal era de 1,5 GW para centrais elétricas movidas a combustíveis fósseis. A geração de energia é complementada por uma usina hidrelétrica de 250 MW, que opera em Balbina, ao norte de Manaus, desde 1989. A partir da abertura de um conduto de gás natural de 661 Km de extensão, de Urucu a Manaus e passando por Manacapuru, em Novembro de 2009, a matriz de combustíveis para a produção de eletricidade tem mudado de historicamente baseada em óleo, carregado de enxofre, para uma matriz que tem participação crescente de gás natural.



### 1.5.2 Influência da Pluma de Poluição de Manaus na Vegetação e na Formação de Nuvens

A pluma de poluição urbana produzida em Manaus tem influência direta e potencialmente prejudicial sobre a biogeoquímica da floresta Amazônica. Por onde passa, a pluma interfere nos mecanismos de produção de partículas de aerossol, com consequências nos mecanismos de formação de nuvens, sua evolução e a produção de chuva (Kuhn et al., 2010).

A interação da pluma com as emissões naturais da floresta produz ozônio  $O_3$  em maiores concentrações do que aquelas encontradas na troposfera da Amazônia prístina, o que pode ser fitotóxico para a vegetação, e reduzir sua fotossíntese. A vegetação da floresta emite naturalmente os chamados compostos orgânicos voláteis (*Volatile Organic Compounds VOCs*) como parte do seu metabolismo. Dentre os compostos orgânicos voláteis, o isopreno  $C_5H_8$  é o gás emitido em maior quantidade pelas plantas. Uma vez na atmosfera, os *VOCs* interagem com outros gases e são oxidados, virando partículas de aerossol que podem agir como núcleos de condensação de nuvem. Portanto esse processo tem papel fundamental na formação de nuvens e, conseqüentemente na chuva que cai na região. Os gases poluentes da pluma alteram as reações químicas dos *VOCs* na atmosfera, produzindo mais partículas de aerossol e com características diferentes em relação ao que ocorreria naturalmente, longe da pluma, podendo alterar a formação e evolução das nuvens que estão vento a baixo da pluma de poluição de Manaus (Liu et al., 2016). Além desse aumento na produção de partículas de aerossol devido à interação da pluma de Manaus com a vegetação, a própria pluma já oferece maiores concentrações de partículas de aerossol, conforme indicaram medidas realizadas a bordo de avião (Kuhn et al., 2010; Cecchini et al., 2016).

## 1.6 Estrutura deste Trabalho

Pelas questões discutidas ao longo deste capítulo introdutório, fica claro a importância de se estudar como as partículas de aerossol antrópicas podem alterar as propriedades das nuvens. Este é justamente o escopo deste projeto de mestrado, que foi desenvolvido no âmbito da campanha *GoAmazon 2014/5*.

Realizamos medidas de núcleos de condensação de nuvem vento abaixo de Manaus (sítio experimental T2, localizado na margem oposta do Rio Negro, a aproximadamente 17 km do centro de Manaus) para investigar a higroscopicidade das partículas de aerossol provenientes da pluma de poluição de Manaus, isto é, a afinidade dessas partículas em agregar água líquida condensada. Então implementamos numericamente um modelo adiabático de parcela de nuvem para inferir, a partir das análises dessas medidas, como a pluma de poluição afeta os primeiros estágios de desenvolvimento das nuvens quentes na região, em relação ao que ocorreria em condições naturais, sem

influência antrópica.

No capítulo 2 vamos detalhar os objetivos do presente trabalho de mestrado. No capítulo 3 vamos estabelecer o arcabouço teórico necessário para poder interpretar os resultados das medidas experimentais. No mesmo capítulo vamos descrever e implementar o nosso modelo adiabático de parcela de nuvem. O capítulo 4 é dedicado a uma breve revisão da literatura referente às partículas de aerossol na Amazônia. No capítulo 5 explicaremos a metodologia experimental. O capítulo 6 é dedicado aos resultados e discussão das medidas experimentais. Já no 7 está a validação do nosso modelo adiabático de parcela de nuvem, onde comparamos nossos resultados com alguns casos de estudo encontrados na literatura referente a esse assunto. Com o modelo validado, damos prosseguimento, no mesmo capítulo, para os resultados e discussão das simulações com o nosso modelo a partir dos resultados experimentais do capítulo anterior. Por fim, no capítulo 8 estão as conclusões e as perspectivas de trabalhos futuros.

# Capítulo 2

## Objetivos

Os principais objetivos deste trabalho são:

1. Estudar a higroscopicidade dos aerossóis em condições poluídas e discuti-la à luz das medidas em condições limpas disponíveis na literatura;
2. Utilizar estes resultados para estudar o impacto da poluição de Manaus na formação de nuvens quentes e rasas através de simulações;

Tais objetivos se inserem no contexto do experimento *GoAmazon 2014/5*, cuja componente de “ciclo de vida dos aerossóis” tinha como objetivos principais entender:

1. Quanto de aumento na concentração de partículas de aerossol  $N_{CN}$  é necessário para mudar o regime de formação de nuvens na Amazônia?
2. Para a mudança observada na concentração de gotículas na base das nuvens  $N_{CD}$ , qual o efeito disso no ciclo de vida das nuvens?

Para este fim, foram realizadas medidas de concentração de núcleos de condensação de nuvens  $N_{CCN}$  em função do diâmetro seco  $D$  das partículas de aerossol e da supersaturação  $S$  do vapor de água. Estas medidas foram realizadas colaborativamente em três sítios experimentais da campanha *GoAmazon 2014/5* (T0a, T2 e T3). A partir delas é possível calcular as higroscopicidades das partículas de aerossol atmosférico, como será detalhado no capítulo 5 dessa dissertação. Além destas, distribuição de tamanho e concentração total das partículas de aerossol atmosférico também foram medidas.



# Capítulo 3

## Arcabouço Teórico

Neste capítulo vamos descrever a teoria necessária para a realização desse projeto de mestrado. A divisão feita aqui é em 3 seções. Na primeira delas vamos estudar o modelo  $\kappa$ -Köhler, que descreve a ativação dos núcleos de condensação de nuvem usando o parâmetro de higroscopicidade  $\kappa$  (Petters and Kreidenweis, 2007). Na segunda seção vamos mostrar as parametrizações usadas para o sulfato de amônio, que foram necessárias para analisar os resultados dos experimentos de calibração do contador de núcleos de condensação de nuvem (Rose et al., 2008). Na terceira e última seção deste capítulo vamos descrever e implementar numericamente um modelo adiabático de parcela de nuvem, partindo de equações fundamentais (Pruppacher et al., 1998; Seinfeld and Pandis, 1998), juntamente com o modelo  $\kappa$ -Köhler, numa abordagem similar a de Reutter et al. (2009) e Sánchez Gácita et al. (2016). A descrição extensiva e detalhada das equações nesse capítulo foi proposital para que o modelo de parcela de nuvem possa ser implementado e melhorado em trabalhos futuros.

### 3.1 Modelo $\kappa$ -Köhler

#### 3.1.1 Equação de Köhler

De acordo com a teoria de Köhler (Köhler, 1936; Pruppacher et al., 1998; Seinfeld and Pandis, 1998), a taxa de saturação  $s(D_{wet})$  sobre uma gotícula de solução aquosa é dada pela seguinte relação:

$$s(D_{wet}) = \frac{P(D_{wet}, T)}{P^{\circ}(T)} = a_w K_e \quad (3.1)$$

sendo  $s(D_{wet})$  definida como a razão da pressão do vapor de água  $P(D_{wet}, T)$  sobre a superfície de uma gotícula esférica de diâmetro  $D_{wet}$ , em relação à pressão de saturação do vapor de água  $P^{\circ}(T)$  sobre uma superfície plana de água pura, ambas à mesma temperatura  $T$ . Esta razão pode ser reescrita como o produto da atividade da água  $a_w$  pelo termo de Kelvin  $K_e$ .

A atividade da água na solução aquosa  $a_w$ , também conhecida como termo de Raoult, é o principal termo que descreve a influência que a composição química da solução exerce na taxa de saturação  $s(D_{wet})$ . Podemos pensar da seguinte forma. Num sistema fechado antes de atingir o equilíbrio, onde há uma superfície plana de água pura ( $D_{wet} \rightarrow \infty$ ) e o respectivo vapor de saturação, cuja pressão é  $P^\circ(T)$ , em princípio qualquer molécula da parte líquida estaria disponível para vaporizar e, quando atingido o equilíbrio, a pressão parcial  $P(\infty, T)$  sobre a superfície seria a máxima permitida  $P^\circ(T)$  para a temperatura  $T$  do sistema, ou seja,  $P(\infty, T) = P^\circ(T)$ , situação essa para a qual a atividade da água é  $a_w = 1$  (o termo de Kelvin é  $K_e \rightarrow 1$  pois  $D_{wet} \rightarrow \infty$ , vide equação (3.4)). Porém, ao se adicionar um soluto na água líquida, parte das moléculas de água vão agora interagir com aquelas do soluto, não ficando mais disponíveis para vaporizar, o que por fim resulta numa diminuição da pressão de equilíbrio  $P(\infty, T)$  no sistema, isto é,  $P(\infty, T) < P^\circ(T)$ , situação essa cujo coeficiente é agora  $a_w < 1$ . Dito isto, podemos então escrever que:

$$P(\infty, T) = a_w \cdot P^\circ(T) \quad (3.2)$$

onde  $a_w$  é função tanto da composição química quanto da quantidade de soluto.

O termo de Kelvin  $K_e$  descreve o aumento da pressão de vapor da água, em relação a uma superfície plana de solução, devido à curvatura da superfície esférica da gotícula:

$$K_e = \frac{P(D_{wet}, T)}{P(\infty, T)} = \exp\left(\frac{4\sigma_{sol}\nu_w}{RTD_{wet}}\right) \quad (3.3)$$

onde  $\sigma_{sol}$  é a tensão superficial da interface entre o ar e a gotícula, também dependente da composição química e da quantidade de soluto, e  $R$  é a constante universal dos gases perfeitos. O volume molar parcial da água é  $\nu_w$ , que, sob a suposição comumente usada de solução diluída, pode ser aproximada pelo volume molar da água pura  $\nu_w = M_w/\rho_w$ , sendo respectivamente  $M_w$  e  $\rho_w$  a massa molar e a densidade da água. Assim reescrevemos o termo de Kelvin como:

$$K_e = \exp\left(\frac{4\sigma_{sol}M_w}{RT\rho_w D_{wet}}\right) \quad (3.4)$$

e os desvios dessa aproximação geralmente são desprezíveis para gotículas de solução aquosa diluídas (Rose et al., 2008).

Combinando as equações (3.1), (3.2) e (3.4) chegamos na seguinte forma da equação de Köhler, usada como base nos nossos estudos de modelagem dos núcleos de condensação de nuvens:

$$s(D_{wet}) = a_w \exp\left(\frac{4\sigma_{sol}M_w}{RT\rho_w D_{wet}}\right) \quad (3.5)$$

Para uma gotícula de solução aquosa em equilíbrio com o meio e nas condições subsaturadas, ou seja, quando  $s(D_{wet}) < 1$ , a taxa de saturação  $s(D_{wet})$ , se escrita em

porcentagem, é idêntica à umidade relativa, que é tipicamente usada para descrever a abundância do vapor de água. Em condições supersaturadas  $s(D_{wet}) > 1$ , costuma-se descrever a abundância do vapor de água pela chamada supersaturação  $S(D_{wet})$ , que é expressa em porcentagem e definida como:

$$S(D_{wet}) = [s(D_{wet}) - 1] \cdot 100 \% \quad (3.6)$$

Adicionalmente vale a pena notar que  $D_{wet}$ , nas equações acima, é o diâmetro da gotícula de solução cujo soluto está completamente dissociado quando  $s(D_{wet}) > 1$  e, se quisermos levar em conta a existência de substâncias insolúveis nas partículas de aerossol, então esse diâmetro deve ser corrigido (Seinfeld and Pandis, 1998). Contudo, como na próxima subseção, a formulação do parâmetro de higroscopicidade  $\kappa$  torna desnecessária essa correção, pois a regra de mistura que será considerada (3.15) prevê que a fração insolúvel tem higroscopicidade nula.

### 3.1.2 Parâmetro de Higroscopicidade $\kappa$

Para melhorar os modelos numéricos de nuvens, de transporte químico e de simulações globais do clima, são necessárias descrições matemáticas simples e acuradas para se entender de que modo as partículas de aerossol atmosférico funcionam como núcleos de condensação de nuvem. O modelo aqui apresentado é o de um único parâmetro de higroscopicidade  $\kappa$ , conforme definido por Petters and Kreidenweis (2007), que representa uma medida das características de captação de água pela partícula de aerossol e de sua atividade como núcleo de condensação de nuvem. Valores de  $\kappa$  para componentes específicos, ou para misturas arbitrárias, podem ser experimentalmente determinados por meio de ajustes aos dados de atividade dos núcleos de condensação de nuvem, conforme veremos em mais detalhe no capítulo 5.

A definição do parâmetro de higroscopicidade  $\kappa$  se dá por meio de seu efeito na atividade da água  $a_w$ :

$$a_w = \frac{1}{1 + \kappa \frac{V_s}{V_w}} \quad (3.7)$$

onde  $V_s$  é o volume do material particulado seco e  $V_w$  é o volume da água. Para um sistema multicomponente, ou seja, múltiplos solutos e água, em equilíbrio, o volume total de água  $V_w$  é a soma dos volumes de água  $V_{wi}$  devidos aos  $i$ -ésimos componentes:

$$V_w = \sum_i V_{wi} \quad (3.8)$$

e os valores individuais  $V_{wi}$  são obtidos fazendo-se  $\kappa \rightarrow \kappa_i$ ,  $V_s \rightarrow V_{si}$  e  $V_w \rightarrow V_{wi}$  na

definição (3.7):

$$a_w = \frac{1}{1 + \kappa_i \frac{V_{si}}{V_{wi}}} \quad (3.9)$$

onde as duas últimas equações representam a relação de Zdanovskii - Stokes - Robinson, que assume não existir interações entre diferentes componentes da solução, e portanto o total de captação de água é simplesmente a soma das captações individuais de cada componente (Zardini et al., 2008). Vamos reescrever a equação acima como:

$$V_{wi} = \frac{a_w}{1 - a_w} \kappa_i V_{si} \quad (3.10)$$

e, realizando a somatória em todas as  $i$ -ésimas componentes, levando em conta a relação (3.8), temos que:

$$V_w = \sum_i V_{wi} = \frac{a_w}{1 - a_w} \sum_i \kappa_i V_{si} \quad (3.11)$$

sendo que o volume total  $V_T$  do sistema é dado pela soma dos volumes dos componentes  $V_{si}$  e  $V_{wi}$ :

$$V_T = \sum_i (V_{si} + V_{wi}) = \sum_i V_{si} + \sum_i V_{wi} = V_s + V_w \quad (3.12)$$

e escrevendo a  $i$ -ésima fração de volume  $\epsilon_i$  dos componentes secos:

$$\epsilon_i = \frac{V_{si}}{V_s} \quad (3.13)$$

combinamos as três equações acima para obter:

$$V_T - V_s = \frac{a_w}{1 - a_w} V_s \sum_i \epsilon_i \kappa_i \quad (3.14)$$

Agora podemos definir uma regra de mistura simples para escrever a higroscopicidade  $\kappa$  da partícula seca a partir das higroscopicidades  $\kappa_i$  de suas componentes, usando a média ponderada pela fração de volume  $\epsilon_i$ :

$$\kappa = \sum_i \epsilon_i \kappa_i \quad (3.15)$$

e assim reescrevemos a equação (3.14) como:

$$V_T - V_s = \frac{a_w}{1 - a_w} V_s \kappa \quad (3.16)$$

Vamos converter os volumes  $V_T$  e  $V_s$  respectivamente em seus diâmetros equivalentes  $D_{wet}$  e  $D$ :

$$V_T = \frac{\pi}{6} D_{wet}^3, \quad V_s = \frac{\pi}{6} D^3 \quad (3.17)$$

onde  $D_{wet}$  é o diâmetro equivalente total da gotícula e  $D$  é o diâmetro equivalente do



material seco. Substituindo essas relações na equação (3.16), o resultado é o seguinte:

$$D_{wet}^3 - D^3 = \frac{a_w}{1 - a_w} D^3 \kappa \quad (3.18)$$

rearranjando a equação acima:

$$a_w = \frac{D_{wet}^3 - D^3}{D_{wet}^3 - D^3(1 - \kappa)} \quad (3.19)$$

que é uma das formas de parametrizar a atividade da água  $a_w$  em função dos diâmetros equivalentes  $D_{wet}$  e  $D$  e da higroscopicidade  $\kappa$ .

O parâmetro  $\kappa$  pode ser entendido como uma expressão do volume de água que está associado com uma unidade de volume da partícula seca, ou, por meio de transformações adequadas de unidades, pode ser pensado como a massa ou número de mols de água agregada em cada unidade de massa ou unidade de mol do material particulado seco. Portanto,  $\kappa$  é um parâmetro que descreve quanta água será agregada ao material seco. Alguns valores de  $\kappa$  estão entre 0,50 e 1,40 para sais altamente ativos na formação de gotículas de nuvem e entre 0,01 e 0,50 para espécies orgânicas (vide figura 2 e tabela 1 de [Petters and Kreidenweis \(2007\)](#)). As componentes não higroscópicas têm higroscopicidade nula. A partir de dados publicados em outros trabalhos, [Petters and Kreidenweis \(2007\)](#) mostraram ser possível calcular os valores de  $\kappa$  para partículas multicomponentes usando a regra de mistura simples (3.15), quando se conhece os constituintes da partícula de aerossol e seus respectivos parâmetros de higroscopicidade. Tal regra de mistura continua válida mesmo quando um ou mais componentes são não higroscópicos, apresentando os mesmos resultados da teoria Köhler convencional, que nesses casos trata a partícula como um núcleo insolúvel imerso numa solução aquosa iônica. Uma partícula com  $\kappa = 0$  representa um núcleo insolúvel coberto por um filme de água pura. Por fim, seguindo a recomendação de [Gunthe et al. \(2009\)](#), nesse trabalho definiremos categorias de higroscopicidade de acordo com o valor de  $\kappa$ : (i) muito baixa  $\kappa < 0,10$ ; (ii) baixa  $0,10 \leq \kappa < 0,20$ ; (iii) média  $0,20 \leq \kappa < 0,40$  e (iv) e alta  $\kappa \geq 0,40$ , como mostrado na tabela 3.1.

Tabela 3.1: Categorias de higroscopicidade conforme sugerido por [Gunthe et al. \(2009\)](#).

<b>Categoria</b>	<b>Valor de <math>\kappa</math></b>
muito baixa	$\kappa < 0,10$
baixa	$0,10 \leq \kappa < 0,20$
média	$0,20 \leq \kappa < 0,40$
alta	$\kappa \geq 0,40$

### 3.1.3 Curvas de Ativação

Substituindo a parametrização da atividade da água (3.19) na equação de Köhler (3.5), encontramos a equação que define o modelo  $\kappa$ -Köhler:

$$s(D_{wet}) = \frac{D_{wet}^3 - D^3}{D_{wet}^3 - D^3(1 - \kappa)} \exp\left(\frac{4\sigma_{sol}M_w}{RT\rho_w D_{wet}}\right) \quad (3.20)$$

Esta equação é válida para toda a faixa de umidade relativa e de higroscopicidade da partícula, e ela foi deduzida sem nenhuma aproximação além da usual, ou seja, a suposição de solução diluída, na passagem da equação (3.3) para a (3.4). Assim, ela pode ser usada para prever o conteúdo de água na gotícula tanto no regime subsaturado  $s(D_{wet}) < 1$  quanto no regime supersaturado  $s(D_{wet}) > 1$ .

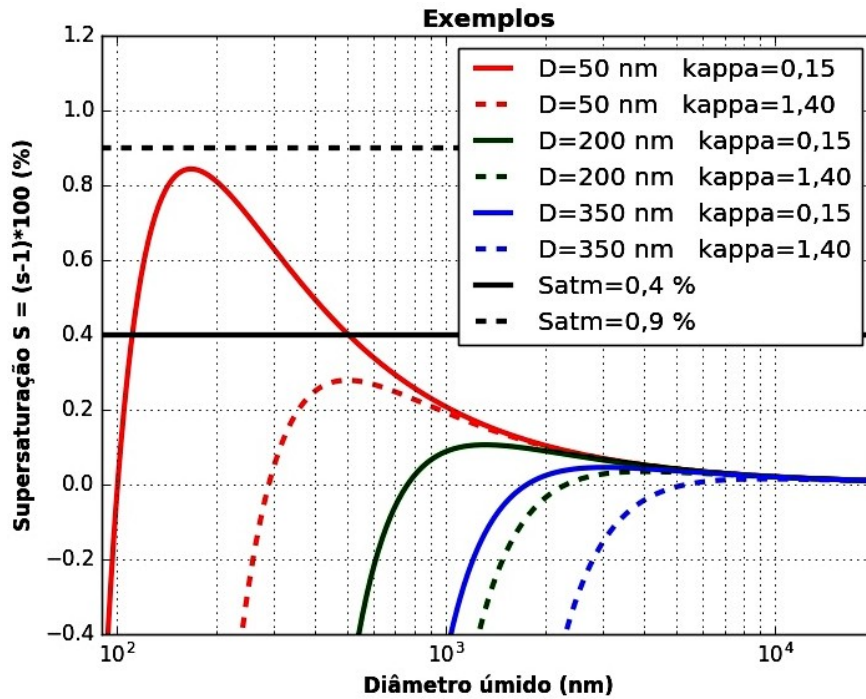


Figura 3.1: Curvas de Köhler para algumas combinações nos valores do diâmetro seco  $D$  e do parâmetro de higroscopicidade  $\kappa$ . No eixo das ordenadas está o valor da supersaturação  $S(D_{wet}) = [s(D_{wet}) - 1] \cdot 100 \%$ , calculada a partir da equação (3.20). As curvas são dadas em função do diâmetro da gotícula  $D_{wet}$ , para partículas com diâmetros secos  $D = 50, 200, 350$  nm e higroscopicidades  $\kappa = 0, 15; 1, 40$ . Os valores usados para a tensão superficial e a temperatura foram respectivamente  $\sigma_{sol} = 0,072$  J/m<sup>2</sup> e  $T = 298,15$  K.

No gráfico da figura 3.1 estão desenhadas algumas das chamadas curvas de Köhler, dadas pela equação (3.20), para diferentes combinações nos valores do diâmetro seco  $D$  e do parâmetro de higroscopicidade  $\kappa$ . A supersaturação crítica  $S_c(D_{wet,c}) = [s_c(D_{wet,c}) - 1] \cdot 100 \%$  é calculada como o máximo da curva de Köhler, sendo  $D_{wet,c}$  o diâmetro crítico. Vamos agora dar uma interpretação física idealizada para essas curvas. Suponha uma situação na qual a supersaturação atmosférica seja  $S_{atm}$ , man-

tida constante, e onde exista uma única gotícula de solução aquosa cujo diâmetro é  $D_{wet}$ . Dessa forma, estamos interessados em saber qual seria o comportamento da gotícula, isto é, se ela diminuiria por evaporação, cresceria por condensação ou estaria em equilíbrio neste ambiente, mantendo o mesmo tamanho.

Primeiramente suponha uma situação na qual  $S_{atm}$  seja menor do que o máximo  $S_c(D_{wet,c})$  da curva de Köhler para essa partícula. Nesse caso temos duas possibilidades, as de que o diâmetro da gotícula  $D_{wet}$  seja maior ou menor do que o diâmetro crítico  $D_{wet,c}$ . Imaginemos ainda que a gotícula está em equilíbrio com o ambiente, isto é,  $S(D_{wet}) = S_{atm}$ . Vamos supor o primeiro caso, no qual  $D_{wet} < D_{wet,c}$ , e assim estamos na porção ascendente da curva (figura 3.1). A condição inicial é de que a pressão na superfície da gotícula é igual à pressão ambiente, devido à situação de equilíbrio. Então se algumas moléculas a mais do ambiente se condensarem na gotícula, isso faz seu diâmetro aumentar um pouco e, como a situação é representada pela porção ascendente da curva, a supersaturação da gotícula aumenta e, conseqüentemente, a pressão em sua superfície também aumenta, criando assim um gradiente de pressão no sentido de fazer algumas moléculas da gotícula evaporarem para o meio ambiente, e assim diminuir o diâmetro, o que faz a pressão em sua superfície diminuir até ficar menor do que a ambiental, criando assim um outro gradiente de pressão, inverso ao anterior, que faz mais moléculas de água do ambiente condensarem na gotícula, fazendo ela crescer. Perceba que, devido ao fato de o diâmetro  $D_{wet}$  estar na porção ascendente da curva, e supondo constante a supersaturação atmosférica  $S_{atm}$ , a situação é de equilíbrio estável. Agora imaginemos uma segunda situação, onde ainda temos a supersaturação ambiental  $S_{atm}$  menor do que o máximo  $S_c(D_{wet,c})$  da curva de ativação da partícula, mas dessa vez, com  $D_{wet} > D_{wet,c}$ , a situação é representada pela porção descendente da curva. Sendo a condição inicial de que a pressão na gotícula é igual à pressão ambiental então, caso ocorra uma pequena perturbação, como por exemplo algumas moléculas de água da gotícula evaporarem, isso faria seu diâmetro diminuir ligeiramente, o que por sua vez faria a pressão aumentar na superfície da gotícula, pois o ramo da curva é descendente, criando assim um gradiente de pressão no sentido de fazer a gotícula evaporar cada vez mais, até atingir o ramo ascendente da curva, situação onde o equilíbrio é estável, como discutido anteriormente. Se, agora, partindo de pressão igual à ambiente, a gotícula ganha algumas moléculas de água por condensação, aumentando de diâmetro e conseqüentemente diminuindo a pressão em sua superfície, que ficaria menor do que a ambiental, isso criaria um gradiente de pressão que cada vez mais induziria as moléculas a condensarem na superfície da gotícula, pois o ramo da curva é descendente, aumentando o diâmetro sem nenhum impedimento. Portanto o ramo descendente representa uma situação de equilíbrio instável.

Por fim, caso a supersaturação ambiental  $S_{atm}$  seja maior do que o máximo da curva  $S_c(D_{wet,c})$ , então na superfície da gotícula sempre haverá pressão menor do que a ambiental, e o gradiente de pressão fará ela crescer livremente. Dizemos então que

a gotícula está ativada. Esse quadro ilustra o crescimento por condensação apenas, numa situação idealizada na qual a supersaturação ambiental é sempre constante. O que acontece na base de uma nuvem é mais complicado, pois existe uma distribuição de gotículas, que vão crescendo por condensação e disputando o vapor disponível, o que faz a supersaturação ambiental baixar, e assim apenas algumas delas ativam, enquanto outras crescem até um certo tamanho limite, dado pela supersaturação ambiente disponível. A partir de um certo ponto começam a se tornar relevantes processos mais complexos como a colisão-coalescência entre gotículas de diferentes tamanhos (Rogers and Yau, 1989) que foge do escopo deste trabalho.

### 3.1.4 Aproximação para a Máxima Supersaturação

O estudo da ativação das gotículas requer o conhecimento da supersaturação crítica  $S_c(D_{wet,c})$ , ou seja, o máximo das curvas de ativação. Perceba, contudo, que não é possível calcular analiticamente o valor do diâmetro crítico  $D_{wet,c}$  a partir da equação (3.20). Desse modo, é de interesse procurar por algum tipo de aproximação que possa ser feita na equação do modelo  $\kappa$ -Köhler a fim de baratear o custo computacional nos modelos de nuvens. Abaixo deduziremos uma aproximação que permite o cálculo direto do máximo das curvas, e vamos observar os limites de validade dessa aproximação.

Tomando o logaritmo natural de ambos os lados da equação (3.20):

$$\ln [s(D_{wet})] = \ln \left[ \frac{D_{wet}^3 - D^3}{D_{wet}^3 - D^3(1 - \kappa)} \right] + \frac{4\sigma_{sol}M_w}{RT\rho_w D_{wet}} \quad (3.21)$$

e supondo que a taxa de saturação seja pequena  $s(D_{wet}) \approx 1$ , usamos no lado esquerdo da equação acima a aproximação usual  $\ln \epsilon \approx (\epsilon - 1)$ , quando  $\epsilon \approx 1$ :

$$\ln [s(D_{wet})] \approx s(D_{wet}) - 1 = S(D_{wet}) \quad (3.22)$$

e no lado direito da equação (3.21), supondo que a gotícula seja suficientemente diluída, de modo que possamos fazer a aproximação  $D_{wet}^3 \gg D^3$ , após algumas manipulações algébricas convencionais e aproximações na função logaritmo, como a feita acima, chegamos no seguinte resultado para o primeiro termo:

$$\ln \left[ \frac{D_{wet}^3 - D^3}{D_{wet}^3 - D^3(1 - \kappa)} \right] \approx -\kappa \frac{D^3}{D_{wet}^3} \quad (3.23)$$

Juntando as três equações acima chegamos numa aproximação útil para a equação que define o modelo  $\kappa$ -Köhler (3.20):

$$S(D_{wet}) \approx -\kappa \frac{D^3}{D_{wet}^3} + \frac{4\sigma_{sol}M_w}{RT\rho_w D_{wet}} \quad (3.24)$$

Por simplicidade escrevemos:

$$A = \frac{4\sigma_{sol}M_w}{RT\rho_w} \quad (3.25)$$

e, derivando essa expressão e igualando-a a zero, quando calculada no diâmetro crítico  $D_{wet,c}$ , encontramos que:

$$D_{wet,c} \approx \left( \frac{3\kappa D^3}{A} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.26)$$

Substituindo as duas últimas equações acima na equação (3.24), encontramos uma relação aproximada entre supersaturação crítica  $S_c(D_{wet,c})$ , parâmetro de higroscopicidade  $\kappa$  e diâmetro seco  $D$ :

$$S_c(D_{wet,c}) \approx \frac{16}{3} \left( \frac{1}{3\kappa} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{\sigma_{sol}M_w}{RT\rho_w D} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (3.27)$$

A figura 3.2 mostra a relação entre supersaturação crítica  $S_c(D_{wet,c})$  e diâmetro seco  $D$ , calculada para uma faixa de valores  $0 \leq \kappa \leq 1$ , usando ambas as equações do modelo  $\kappa$ -Köhler, com (3.27) e sem (3.20) aproximação. Notamos que a aproximação começa a se tornar consideravelmente falha quanto menos higroscópica for a partícula e quanto maior for a supersaturação crítica.

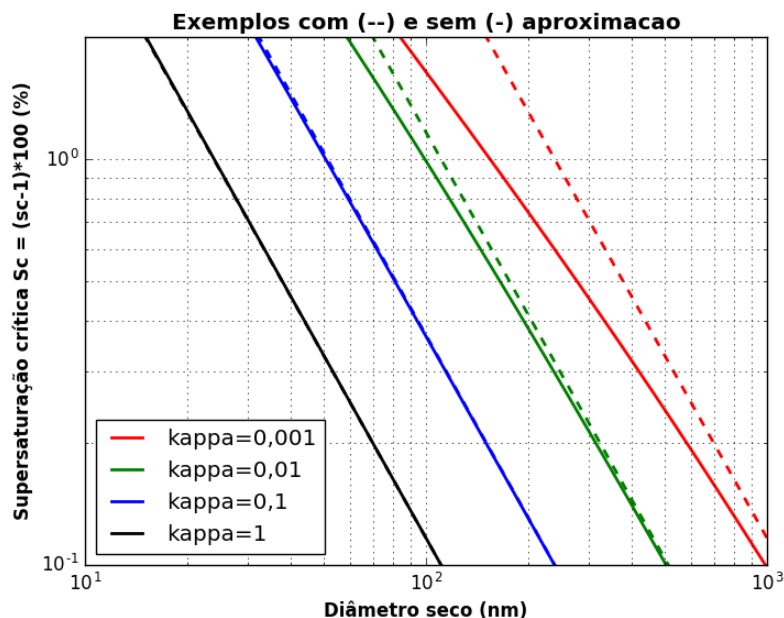


Figura 3.2: Supersaturação crítica  $S_c(D_{wet,c})$  em função do diâmetro seco  $D$ , calculada para valores do parâmetro de higroscopicidade variando na faixa  $0 \leq \kappa \leq 1$ , com aproximação (3.27) (linha pontilhada) e sem aproximação (3.20)(linha contínua). Os cálculos foram realizados com os valores  $\sigma_{sol} = 0,072 \text{ J/m}^2$  e  $T = 298,15 \text{ K}$ .

Pode ser visto a partir das figuras 3.1 e 3.2 que a ativação das gotículas de nuvem é fortemente dependente do tamanho seco da partícula de aerossol. Fixando a com-

posição ( $\kappa$  constante) e a supersaturação ambiente (imagine uma linha horizontal no gráfico da figura 3.2), a ativação, ou não, da partícula depende apenas de seu tamanho seco. Quanto maior ela for, mais superfície de contato ela oferece para a condensação do vapor atmosférico, o que diminui sua supersaturação crítica, (inclinações negativas nas curvas de  $S_c(D_{wet,c})$  vs  $D$  para  $\kappa$  constante, Fig. 3.1) eventualmente se tornando menor do que a supersaturação ambiente, e assim a gotícula ativaria. Caso contrário, para uma partícula muito pequena, sua supersaturação crítica pode ser suficientemente alta, ultrapassando a supersaturação ambiental, de modo que essa gotícula não ativaria. Ademais, a dependência da composição química é secundária se comparada com a dependência do tamanho seco, pois, para uma partícula de tamanho fixo, é necessária um aumento muito grande em seu parâmetro de higroscopicidade (vide a inclinação negativamente acentuada das curvas na figura 3.2) para que sua supersaturação crítica diminua até o ponto de se tornar menor do que a ambiental, ativando assim a gotícula.

## 3.2 Parametrizações para o Sulfato de Amônio

A vantagem de se usar o parâmetro de higroscopicidade  $\kappa$  está no fato dele ser uma quantidade representativa do efeito que a composição química da partícula de aerossol tem no agregamento de moléculas de água em sua superfície, independentemente de quão complexa seja a constituição química da molécula. Para partículas compostas por um único sal inorgânico, existem diversas parametrizações que podem ser usadas para calcular sua supersaturação crítica. Aqui vamos descrever algumas dessas parametrizações para o sulfato de amônio  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Este foi o sal usado nos nossos experimentos de calibração, conforme discutiremos no capítulo 5, e as parametrizações aqui apresentadas foram usadas nos cálculos da supersaturação crítica.

### 3.2.1 Tensão Superficial da Gotícula de Solução Aquosa

Para a tensão superficial  $\sigma_{sol}$  de uma gotícula de solução aquosa contendo apenas um sal inorgânico, descrita em N/m, Seinfeld and Pandis (1998) propõem a seguinte parametrização:

$$\sigma_{sol} = \sigma_w + \gamma_s c_s \quad (3.28)$$

sendo  $\sigma_w$  a tensão superficial da água pura, que pode ser descrita pela seguinte relação:

$$\sigma_w = 0,0761 - \gamma_t(T - 273) \quad (3.29)$$

sendo  $\gamma_t = 1,55 \cdot 10^{-4}$  N/(m · K). Os valores de  $\gamma_s$  e da molaridade  $c_s$  na relação (3.28) dependem do soluto em questão. Para o sulfato de amônio  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  temos que:

$$\gamma_{s(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = 2,17 \cdot 10^{-3} (\text{N} \cdot \text{L})/(\text{m} \cdot \text{mol}) \quad (3.30)$$

e a molaridade  $c_s$  é definida como a quantidade de substância  $n_s$  dividida pelo volume da solução  $V_{sol} = m_{sol}/\rho_{sol}$ , isto é,  $c_s = n_s\rho_{sol}/m_{sol}$ , onde  $\rho_{sol}$  e  $m_{sol}$  são respectivamente a densidade e a massa da solução. Lembrando que o número de mols de soluto se escreve como a razão de sua massa pela massa molar, isto é,  $n_s = m_s/M_s$ , e que a massa da solução é a soma das massas de soluto e de água  $m_{sol} = m_s + m_w$ , e que a fração em massa do soluto na solução é escrita como  $x_s = m_s/m_{sol} = m_s/(m_s + m_w)$ , então a molaridade  $c_s$  é dada por:

$$c_s = \frac{x_s\rho_{sol}}{M_s} \cdot (10^{-3} \text{ m}^3/\text{L}) \quad (3.31)$$

onde o fator de escala  $10^{-3} \text{ m}^3/\text{L}$  é necessário para dar a molaridade em mol/L, pois as unidades das outras quantidades na relação acima geralmente estão dadas no Sistema Internacional de Unidades. Para calcular a densidade da solução  $\rho_{sol}$  na equação (3.31), usamos a seguinte parametrização (Rose et al., 2008):

$$\rho_{sol} = \rho_w + \left[ \sum_q d_q (100x_s)^q \right] 10^3 \text{ Kg/m}^3 \quad (3.32)$$

escrita em função da percentagem de massa de soluto  $100x_s$  e de  $\rho_w$ , que é a densidade da água pura, dependente da temperatura, que pode ser descrita de acordo com Pruppacher et al. (1998):

$$\rho_w = \frac{A_0 + A_1t + A_2t^2 + A_3t^3 + A_4t^4 + A_5t^5}{1 + Bt} \quad (3.33)$$

onde  $t$  é a temperatura em °C, isto é,  $t = T - 273,15$ . Os coeficientes  $d_q$  da relação (3.32) dependem do sal e, para o sulfato de amônio, seus valores estão listados na tabela 3.2, e os valores de  $A_0, A_1, A_2, A_3, A_4, A_5$  e  $B$  da relação (3.33) estão mostrados na tabela 3.3.

Tabela 3.2: Coeficientes do polinômio (3.32) usados para calcular a densidade das gotículas compostas por sulfato de amônio  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_2$  (Rose et al., 2008).

Coeficientes	Valores	Unidades
$d_1$	$5,92 \cdot 10^{-3}$	kg/mol
$d_2$	$-5,036 \cdot 10^{-6}$	kg <sup>2</sup> /mol <sup>2</sup>
$d_3$	$1,024 \cdot 10^{-8}$	kg <sup>3</sup> /mol <sup>3</sup>

### 3.2.2 Modelo *E-AIM* de Partículas de Aerossol

O modelo *E-AIM* (*Extended Aerosol Inorganics Model*), disponível no endereço eletrônico <http://www.aim.env.uea.ac.uk/aim/aim.php>, é usado para calcular o particionamento entre as fases sólido - líquido - gasoso em partículas de aerossol contendo componentes orgânicas, inorgânicas e água, em soluções aquosas e em misturas entre dife-

Tabela 3.3: Coeficientes usados para calcular a densidade da água pura (3.33) em função da temperatura (Pruppacher et al., 1998).

Coeficientes	Valores	Unidades
$A_0$	999,8396	kg/m <sup>3</sup>
$A_1$	18,224944	kg/(m <sup>3</sup> °C)
$A_2$	$-7,92221 \cdot 10^{-3}$	kg/(m <sup>3</sup> °C <sup>2</sup> )
$A_3$	$-55,44846 \cdot 10^{-6}$	kg/(m <sup>3</sup> °C <sup>3</sup> )
$A_4$	$149,7562 \cdot 10^{-9}$	kg/(m <sup>3</sup> °C <sup>4</sup> )
$A_5$	$-393,2952 \cdot 10^{-12}$	kg/(m <sup>3</sup> °C <sup>4</sup> )
$B$	$18,159725 \cdot 10^{-3}$	1/°C

rentes líquidos (Wexler and Clegg, 2002; Clegg and Seinfeld, 2004, 2006; Clegg et al., 2008).

Para uma variedade de substâncias inorgânicas, a molalidade do soluto  $\mu_s$  pode ser calculada *online* para valores prescritos de atividade da água  $a_w$ , e os resultados podem ser baixados na forma de uma tabela, sendo a molalidade  $\mu_s$  definida como o número de mols do soluto  $n_s$  dividido pela massa de água  $m_w$ . Nesse trabalho usamos os resultados disponíveis no suplemento *online* de Rose et al. (2008) para o sulfato de amônio, que estão mostrados no gráfico da figura 3.3. Para soluções aquosas diluídas de sulfato de amônio, a incerteza dos cálculos usando esse modelo é de apenas  $\approx 10^{-6} - 10^{-5}$ , e assim ele pode ser considerado como uma referência segura para a parametrização da atividade da água  $a_w$  nos cálculos de supersaturação crítica.

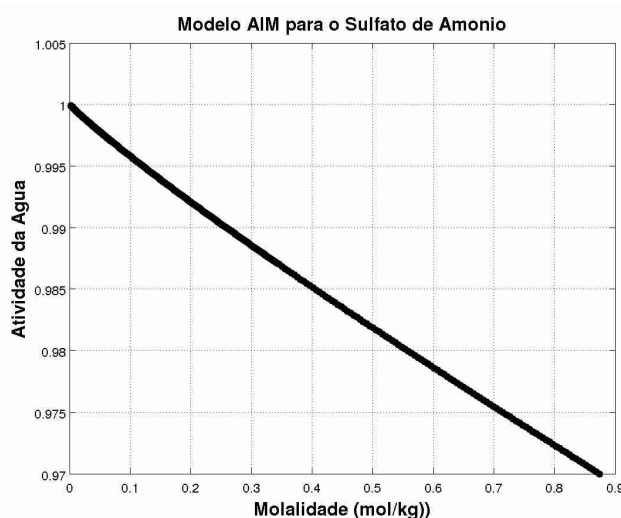


Figura 3.3: Resultado do modelo *E-AIM* para uma gotícula de solução aquosa contendo sulfato de amônio  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  com temperatura  $T = 298,15$  K. Os dados foram retirados do material *online* suplementar de Rose et al. (2008) (<http://www.atmos-chem-phys.net/8/1153/2008/acp-8-1153-2008-supplement.zip>).



### 3.2.3 Modelo *AP3* de Parametrização da Atividade da Água

Existem diversas outras parametrizações para a atividade da água  $a_w$ , conforme explicadas no apêndice A de [Rose et al. \(2008\)](#), e em seu material *online* suplementar. Dentre elas, o modelo *AP3* faz os cálculos usando a equação de Köhler (3.5), com a tensão superficial  $\sigma_{sol}$  calculada de acordo com a parametrização (3.28), e a atividade da água  $a_w$  é calculada com os resultados *E-AIM*. O modelo *AP3* reproduz com a maior acurácia as curvas de Köhler para soluções diluídas de sulfato de amônio mas note, entretanto, que o modelo somente pode ser usado quando se conhece a composição química da gotícula e que, além disso, ela deve conter apenas um tipo de sal. Portanto esse é o melhor modelo que podemos utilizar nos experimentos de calibração.

## 3.3 Modelo Adiabático de Parcela de Nuvem

Implementamos um modelo adiabático de parcela de nuvem para investigar o crescimento por condensação do vapor de água nas partículas de aerossol, o que corresponde ao principal mecanismo de formação nos primeiros estágios de qualquer nuvem cuja base seja quente, isto é, que possua apenas gotículas de água líquida, sem cristais de gelo. Nas subseções abaixo detalharemos os conceitos, as equações e a implementação numérica do nosso modelo.

### 3.3.1 Conceito de Parcela de Ar

Em muitos problemas de mecânica dos fluidos, a mistura é vista como o resultado de movimentos randômicos de moléculas individuais. Na atmosfera, a mistura molecular é importante apenas em poucos centímetros da superfície terrestre, e em níveis acima da turbopausa, da ordem de 105 km de altura. Nos níveis intermediários, praticamente toda mistura na direção vertical é realizada pela troca de **parcelas de ar** macroscópicas, com dimensões horizontais variando de alguns milímetros até a escala do próprio planeta Terra. Para ganharmos discernimento sobre a natureza da mistura vertical na atmosfera, é útil considerar o comportamento de uma parcela de ar cujos volume e formato são arbitrários, sendo assumido que ([Wallace and Hobbs, 2006](#)):

- É termicamente isolada do ambiente, de modo que sua temperatura muda adiabaticamente à medida em que ela sobe ou desce, sempre permanecendo exatamente na mesma pressão do ar ambiental naquele nível de altitude<sup>1</sup>, que é assumido estar em equilíbrio hidrostático.

---

<sup>1</sup>Qualquer diferença de pressão entre a parcela e o ambiente dá origem a ondas sonoras que produzem um ajuste quase instantâneo. As diferenças de temperatura, entretanto, são eliminadas por processos muito mais lentos.

- A parcela de ar se move lento o suficiente, de modo que a energia cinética macroscópica da parcela é uma fração desprezível de sua energia total.

Embora, no caso de parcelas de ar reais, uma ou mais dessas premissas seja quase sempre violada em algum grau, esse modelo simples e idealizado é útil no entendimento de alguns processos físicos que influenciam a distribuição dos movimentos e da mistura verticais na atmosfera.

### 3.3.2 Descrição Qualitativa

As ferramentas mais simples para descrever a evolução temporal de um espectro de gotículas de nuvem, a partir de uma dada população de partículas de aerossol, são baseadas em modelos adiabáticos zero-dimensionais. Por meio da descrição detalhada da condensação do vapor de água ambiental nas gotículas em crescimento, esses modelos podem descrever acuradamente a ativação de uma parte das partículas de aerossol da população, fora de condições de equilíbrio, predizendo a concentração de gotículas na base da nuvem não precipitante. Além disso, esses modelos servem como base teórica ou referência para parametrizações da ativação de gotículas a serem incluídas nos modernos modelos de circulação geral da atmosfera (Segal and Khain, 2006; Ghan et al., 2011). A complexidade desses modelos varia de acordo com a gama de processos físicos que se deseja estudar. Nos modelos mais complexos, pode-se estar interessado em resolver processos químicos entre as fases aquosa e gasosa, além de processos físicos como por exemplo colisão-coalescência. Pode-se ainda incluir processos em fase de gelo.

O diagrama esquemático do nosso modelo adiabático de parcela de nuvem está indicado na figura 3.4. A ascensão é realizada com velocidade prescrita e constante. Baseado numa certa distribuição inicial de tamanhos secos de partículas de aerossol, o modelo inicialmente calcula a distribuição de tamanho de equilíbrio das partículas de aerossol para a umidade relativa inicial prescrita para o começo da simulação. À medida em que a parcela de ar sobe, o modelo simula a expansão e o resfriamento do ar assim como as mudanças resultantes na umidade relativa e conseqüentemente no crescimento das partículas de aerossol por condensação do vapor de água. O nosso modelo adiabático de parcela de nuvem contém descrição espectral detalhada da microfísica de nuvens, numa abordagem similar à de Nenes et al. (2001) e Sánchez Gácita et al. (2016), com as equações fundamentais retiradas de Pruppacher et al. (1998) e Seinfeld and Pandis (1998) e, para uma descrição mais eficiente e realista da ativação dos núcleos de condensação de nuvem usamos o modelo  $\kappa$ -Köhler (Petters and Kreidenweis, 2007). Processos de colisão-coalescência e de entranhamento não foram incluídos, pois estamos interessados na ativação das gotículas na base da nuvem. Sabe-se que a colisão-coalescência pode ser negligenciada nos primeiros estágios de formação das nuvens (Rogers and Yau, 1989; Reutter et al., 2009).

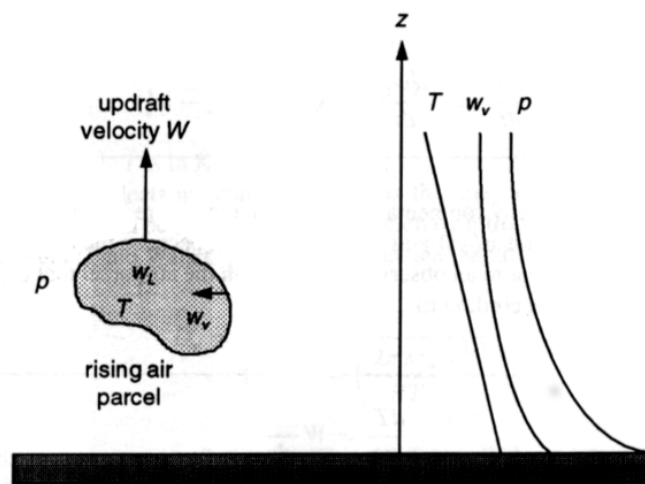


Figura 3.4: Diagrama esquemático do nosso modelo adiabático de parcela de nuvem. A velocidade de ascensão  $W$  é constante e, à medida em que sobe, caem a temperatura  $T$  e a pressão total  $p$  no interior da parcela. Assume-se que a pressão  $p$  no interior da parcela é igual à ambiental, e que a pressão ambiental está em equilíbrio hidrostático. Como não há trocas com o ambiente, a soma das razões de mistura das fases vapor  $w_v$  e líquida  $w_w$  da água permanece constante no interior da parcela, e a condensação faz diminuir  $w_v$  com o aumento da altitude  $z$ . Imagem adaptada de Seinfeld and Pandis (1998).

Em sistemas reais de nuvens ocorre o entranhamento do ar mais seco que está envolta da nuvem, isto é, a entrada desse ar seco pelas bordas da nuvem, deixando de valer portanto o isolamento adiabático conforme o conceito de parcela de ar. A abordagem de ascensão adiabática pode, no entanto, ser considerada como representativa de algumas situações específicas que são relevantes para o início das chuvas, como por exemplo a ascensão da parcela de ar no eixo central em nuvens *cumulus*, e também em nuvens estratiformes de ampla cobertura horizontal. Essas sub-regiões centrais são mais protegidas contra o entranhamento (Houze Jr, 2014). Além do mais, a subida adiabática sem entranhamento representa um limite superior para a evolução da nuvem, pois se a chuva não é iniciada mesmo nessa condição então em nuvens reais, com entranhamento, acaba sendo ainda menos provável que ocorra o início de chuva. Cabe destacar, entretanto, que trabalhos recentes baseados nas medidas realizadas com o avião HALO (*High Altitude and Long Range Research Aircraft*) durante o experimento ACRIDICON-CHUVA (*Aerosol, Cloud, Precipitation, and Radiation Interactions and Dynamics of Convective Cloud Systems*) mostraram que a aproximação adiabática, para o cálculo do número de gotas ativadas na base das nuvens na Amazônia, é bastante razoável (Braga et al., 2016, 2017).

### 3.3.3 Evolução da Temperatura

Essa subseção descreve como a temperatura da parcela varia à medida em que ela sobe com velocidade  $W$  constante. A taxa de variação da temperatura pode ser calculada

por um balanço energético. A energia liberada durante o resfriamento da parcela mais a energia liberada pela condensação do vapor de água é igual ao trabalho necessário para a expansão da parcela de ar.

A energia liberada devido ao resfriamento será  $m_d \hat{c}_p dT$ , sendo  $m_d$  a massa de ar seco dentro da parcela, que se conserva durante a simulação,  $dT$  a variação de temperatura e  $\hat{c}_p$  o calor específico do ar seco, que é praticamente igual ao calor específico do ar dentro da parcela, isto é, o ar seco mais o vapor de água. O calor latente liberado pela condensação será  $\Delta H_v dm_v$ , onde  $\Delta H_v$  é o calor latente de condensação e  $dm_v$  é a variação da massa do vapor de água devido à condensação. Dentro da parcela a pressão total é dada pela soma da pressão do ar seco  $P_d$  e da pressão do vapor de água  $P_v$ , que é desprezível se comparada com a pressão do ar seco. Dessa forma o trabalho de expansão realizado pelo ar seco é  $v dP_d$ , sendo  $v$  o volume arbitrário da parcela. Usando a lei dos gases ideais para o ar seco, esse termo fica reescrito como  $m_d RT dP_d / (M_d P_d)$ .

Portanto a equação de equilíbrio energético é escrita como:

$$m_d \hat{c}_p dT + \Delta H_v dm_v = \frac{m_d RT}{M_d P_d} dP_d \quad (3.34)$$

e, dividindo ambos os lados da equação acima pela massa de ar seco  $m_d$ , temos que:

$$\hat{c}_p dT + \Delta H_v dw_v = \frac{RT}{M_d P_d} dP_d \quad (3.35)$$

onde usamos o fato de a massa de ar seco  $m_d$  ser constante para escrever a variação da razão de mistura do vapor de água como  $dw_v = dm_v / m_d$ . Agora dividindo por  $dz$  ambos os lados da última equação:

$$\hat{c}_p \frac{dT}{dz} + \Delta H_v \frac{dw_v}{dz} = \frac{RT}{M_d P_d} \frac{dP_d}{dz} \quad (3.36)$$

e assim encontramos a relação de como a temperatura varia com a altura:

$$\frac{dT}{dz} = -\frac{\Delta H_v}{\hat{c}_p} \frac{dw_v}{dz} + \frac{RT}{\hat{c}_p M_d P_d} \frac{dP_d}{dz} \quad (3.37)$$

Usando a equação de equilíbrio hidrostático e a equação dos gases ideais para o ar seco:

$$\frac{dP_d}{dz} = -g\rho_d = -\frac{gM_d P_d}{RT} \quad (3.38)$$

onde  $g$  é a aceleração da gravidade e  $\rho_d$  é a densidade do ar seco na parcela, então a equação (3.37) fica reescrita como:

$$\frac{dT}{dz} = -\frac{\Delta H_v}{\hat{c}_p} \frac{dw_v}{dz} - \frac{g}{\hat{c}_p} \quad (3.39)$$

Por fim, lembrando que a velocidade  $W$  é definida como:

$$W = \frac{dz}{dt} \quad (3.40)$$

então usamos a regra da cadeia para escrever a variação temporal de temperatura:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{dz}{dt} \frac{dT}{dz} = W \frac{dT}{dz} \quad (3.41)$$

e usando a equação (3.39) na relação acima, o resultado é o seguinte:

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{\Delta H_v}{\hat{c}_p} \frac{dw_v}{dz} \frac{dz}{dt} - W \frac{g}{\hat{c}_p} \quad (3.42)$$

que, pela regra da cadeia mais uma vez, fica como:

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{\Delta H_v}{\hat{c}_p} \frac{dw_v}{dt} - W \frac{g}{\hat{c}_p} \quad (3.43)$$

Pela conservação da massa de água total dentro da parcela de ar, ou seja, a soma das massas de vapor e de líquido é uma constante, então escrevemos:

$$\frac{dw_v}{dt} = -\frac{dw_L}{dt} \quad (3.44)$$

e, substituindo a relação acima na equação (3.43), encontramos a versão final da equação que dá a evolução temporal da temperatura:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\Delta H_v}{\hat{c}_p} \frac{dw_L}{dt} - W \frac{g}{\hat{c}_p} \quad (3.45)$$

Para calcular a variação da temperatura em função do tempo, usando a relação acima, falta ainda calcular a taxa de variação temporal da razão de mistura de água líquida  $dw_L/dt$  devido à condensação do vapor de água nas gotículas. Para isso devemos conhecer a taxa de crescimento individual da gotícula em função de seu tamanho (vamos calcular essa taxa na próxima subseção), para depois somarmos as contribuições da água líquida de cada gotícula na população.

### 3.3.4 Crescimento das Gotículas por Condensação

Suponha uma única partícula higroscópica de aerossol que esteja localizada num ambiente onde exista uma certa concentração de vapor de água distribuída em seu redor de forma isotrópica, isto é, a concentração desse vapor depende apenas da distância em relação a essa partícula, e não da direção. Suponha, ainda, uma condição estacionária, de modo que a concentração do vapor em cada ponto não varia com o tempo (Rogers and Yau, 1989). Após agregar uma certa quantidade de água líquida, condensada em

sua superfície, essa partícula, inicialmente seca, será agora uma gotícula com diâmetro  $D_{wet}$ . Caso esse diâmetro seja suficientemente grande ( $D_{wet} > 1 \mu\text{m}$ ), então a transferência de massa de vapor de água pode ser expressa de acordo com o regime contínuo (Seinfeld and Pandis, 1998):

$$\frac{dm}{dt} = 2\pi D_{wet} D_v (c_{w,\infty} - c_{w,eq}) \quad (3.46)$$

onde  $m$  é a massa da gotícula,  $c_{w,\infty}$  é a concentração do vapor no ambiente,  $c_{w,eq}$  é a concentração de vapor de água de equilíbrio na superfície da gotícula e  $D_v$  é a difusividade do vapor de água no ar, dada como função da temperatura  $T$  e da pressão  $p$ :

$$D_v = \frac{0,211}{p} \left( \frac{T}{273} \right)^{1,94} \quad (3.47)$$

onde a unidade de  $D_v$  é  $\text{cm}^2/\text{s}$ , a temperatura  $T$  é em K e a pressão  $p$  é em atm. Do modo que a equação (3.47) foi escrita, não foram levados em conta efeitos de descontinuidade que podem influenciar gotículas muito pequenas ( $D_{wet} < 1 \mu\text{m}$ ). Esses efeitos podem ser incluídos nessa equação por meio da difusividade modificada do vapor de água  $D'_v$  (Seinfeld and Pandis, 1998):

$$D'_v = \frac{D_v}{1 + \frac{2D_v}{\alpha_C D_{wet}} \left( \frac{2\pi M_w}{RT} \right)^{1/2}} \quad (3.48)$$

sendo  $\alpha_C$  o coeficiente de acomodação da água, frequentemente chamado de coeficiente de condensação, cujo valor tem sido objeto de debate, e no presente trabalho foi tomado o valor  $\alpha_C = 1$  (Seinfeld and Pandis, 1998). Da equação (3.46) podemos ver que, caso a concentração ambiental do vapor de água seja maior do que a concentração na superfície da gotícula  $c_{w,\infty} > c_{w,eq}$ , então a gotícula crescerá por condensação e, caso  $c_{w,\infty} < c_{w,eq}$ , então a gotícula diminuirá devido à evaporação.

A concentração de equilíbrio  $c_{w,eq}$  pode ser calculada e depende, dentre outros parâmetros, da temperatura  $T_a$  na superfície da gotícula. Porém, durante a condensação da água existe a liberação de calor latente na superfície da gotícula e, dessa forma espera-se que a temperatura  $T_a$  na gotícula seja maior do que a temperatura do ambiente  $T_\infty$ . Vamos calcular a temperatura da gotícula a partir do equilíbrio energético. A difusão do calor  $Q$  na gotícula é dada por uma equação análoga à (3.46), em um regime contínuo:

$$\frac{dQ}{dt} = 2\pi D_{wet} k_a (T_\infty - T_a) \quad (3.49)$$

sendo  $k_a$  a condutividade térmica do ar:

$$k_a = 10^{-3} \cdot (4,39 + 0,071 \cdot T_a) \quad (3.50)$$

onde a unidade de  $k_a$  é em  $\text{J}/(\text{m}\cdot\text{s}\cdot\text{K})$  e  $T_a$  é em K. A equação acima deve ser modificada para se levar em conta efeitos de descontinuidade, já mencionados:

$$k'_a = \frac{k_a}{1 + \frac{2k_a}{\alpha_T D_{wet} \rho_a \hat{c}_p} \left( \frac{2\pi M_a}{RT_a} \right)^{1/2}} \quad (3.51)$$

sendo que  $\alpha_T$  é o coeficiente de acomodação térmica, cujo valor também é incerto, e aqui foi tomado como  $\alpha_T = 1$  (Seinfeld and Pandis, 1998). A densidade do ar é  $\rho_a$  e sua massa molar é  $M_a$ . O calor específico do ar é  $\hat{c}_p$ . O calor latente de condensação é calculado como  $dQ = (-\Delta H_v)dm$ , cuja substituição no lado esquerdo da equação (3.49) resulta em:

$$-\Delta H_v \left( \frac{dm}{dt} \right) = 2\pi D_{wet} k_a (T_\infty - T_a) \quad (3.52)$$

e essa relação nos diz simplesmente que, em condição estacionária, o calor liberado durante a condensação da água (lado esquerdo da equação) é igual ao calor liberado para o ambiente (lado direito). Portanto a temperatura  $T_a$  na superfície da gotícula é dada por:

$$T_a = T_\infty + \frac{\Delta H_v}{2\pi D_{wet} k_a} \left( \frac{dm}{dt} \right) \quad (3.53)$$

e, escrevendo que a massa  $m$  da gotícula de solução é devida apenas a massa de água  $m = \rho_w (\pi/6) D_{wet}^3$ , então:

$$\frac{dm}{dt} = \rho_w \frac{\pi}{2} D_{wet}^2 \frac{dD_{wet}}{dt} \quad (3.54)$$

e esse resultado, substituído na equação (3.53), resulta em:

$$T_a = T_\infty + \frac{\Delta H_v \rho_w}{4k'_a} D_{wet} \frac{dD_{wet}}{dt} \quad (3.55)$$

e, se definirmos um termo  $\delta$  da seguinte forma:

$$\delta = \frac{\Delta H_v \rho_w}{4k'_a T_\infty} D_{wet} \frac{dD_{wet}}{dt} \quad (3.56)$$

então a equação (3.55) fica reescrita como:

$$T_a = T_\infty (1 + \delta) \quad (3.57)$$

sendo esse resultado importante, pois para o crescimento de gotículas na atmosfera,  $\delta \ll 1$ , e assim podemos fazer a aproximação de que as temperaturas na gotícula e no ambiente são iguais:

$$T_a = T_\infty = T \quad (3.58)$$

Por fim, usando a equação de transferência de vapor de água (3.46), a equação da variação de massa da gotícula (3.54), as correções para efeitos de descontinuidade

(3.48) e (3.51), a consideração de aproximar as temperaturas (3.58), a lei dos gases ideais e a equação de Clausius-Clayperon é possível chegar (após diversas passagens algébricas não explicitadas aqui) no seguinte resultado:

$$\frac{dD_{wet}}{dt} = \frac{1}{D_{wet}} \left\{ \frac{4[s_{atm} - s(D_{wet})]}{\frac{\rho_w RT}{P^\circ(T)D'_v M_w} + \frac{\Delta H_v \rho_w}{k'_a T} \left( \frac{\Delta H_v M_w}{TR} - 1 \right)} \right\} \quad (3.59)$$

onde  $s_{atm}$  é a taxa de saturação atmosférica e  $s(D_{wet})$  é a taxa de saturação de equilíbrio na superfície da gotícula, que é calculada com o resultado (3.20) do modelo  $\kappa$ -Köhler. A pressão do vapor de saturação sobre uma superfície plana de água pura  $P^\circ(T)$  é dada por (Seinfeld and Pandis, 1998):

$$P^\circ(T) = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3 + a_4 T^4 + a_5 T^5 + a_6 T^6 \quad (3.60)$$

sendo  $P^\circ(T)$  dada em mbar, com a equação acima válida no intervalo  $-50^\circ\text{C} \leq T \leq 50^\circ\text{C}$ . Os valores dos coeficientes  $a_0$ ,  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ ,  $a_4$ ,  $a_5$  e  $a_6$  estão mostrados na tabela 3.4. Para os cálculos do modelo de parcela de nuvem usamos a tensão superficial da água pura ( $\sigma_{sol} = \sigma_w$ ) com a dependência da temperatura (3.29), ao invés da recomendação de se usar  $\sigma_{sol} = 0,072 \text{ J/m}^2$  (Petters and Kreidenweis, 2007), pois a dependência da tensão superficial com a temperatura é relevante para a ativação dos núcleos de condensação de nuvem (Christensen and Petters, 2012). Ademais, como não se conhece a priori a composição das partículas de aerossol atmosférico, acabamos por não levar em conta o efeito da composição química na tensão superficial, que pode ser considerável caso haja substâncias surfactantes (McFiggans et al., 2006).

Tabela 3.4: Coeficientes para calcular a pressão  $P^\circ(T)$  de vapor de saturação sobre uma superfície plana de água pura em função da temperatura  $T$ . A expressão é válida para o intervalo  $-50^\circ\text{C} \leq T \leq 50^\circ\text{C}$ , com  $P^\circ(T)$  em mbar e  $T$  em  $^\circ\text{C}$  (Seinfeld and Pandis, 1998).

Coeficientes	Valores
$a_0$	6,107799961
$a_1$	$4,436518521 \cdot 10^{-1}$
$a_2$	$1,428945805 \cdot 10^{-2}$
$a_3$	$2,650648471 \cdot 10^{-4}$
$a_4$	$3,031240396 \cdot 10^{-6}$
$a_5$	$2,034080948 \cdot 10^{-8}$
$a_6$	$6,136820929 \cdot 10^{-11}$

A equação (3.59) descreve a taxa de crescimento ou de evaporação de uma gotícula atmosférica. O numerador é a “força” para a transferência de massa da água, a saber, a diferença entre as taxas de saturação ambiental  $s_{atm}$  (dentro da parcela de ar) e de equilíbrio para a gotícula  $s(D_{wet})$ . Caso o numerador seja positivo, então a



gotícula cresce por condensação e, caso seja negativo, a gotícula diminui devido à evaporação, conforme discutimos anteriormente na interpretação das curvas de ativação (vide subseção 3.1.3). Mas agora conhecemos a taxa de variação temporal no diâmetro da gotícula, que é inversamente proporcional ao seu próprio diâmetro. Sendo assim, as gotículas ativadas pequenas crescem mais rapidamente do que as maiores e, como resultado desse modelo, as gotículas menores alcançam rapidamente o tamanho das maiores, gerando uma distribuição unimodal de gotículas ativadas.

Note que, com o resultado do crescimento individual da gotícula (3.59), poderemos então calcular a taxa de variação da razão de mistura de água líquida  $dw_L/dt$  devido à condensação do vapor de água na população de gotículas e, dessa forma, será possível calcular a taxa de variação da temperatura na parcela de ar (3.45). Contudo, antes disso, ainda falta calcularmos a taxa de saturação  $s_{atm}$  dentro da parcela de ar, o que faremos na próxima subseção, a partir das equações termodinâmicas.

### 3.3.5 Equações Termodinâmicas

A taxa de saturação  $s_{atm}$  dentro da parcela de nuvem é dada pela razão da pressão de vapor de água  $p_v$  pela pressão de saturação do vapor de água sobre uma superfície plana de água pura  $P^\circ(T)$ :

$$s_{atm} = \frac{P_v}{P^\circ(T)} \quad (3.61)$$

e precisamos agora calcular  $P_v$ . A pressão total  $P$  dentro da parcela é dada pela soma da pressão do vapor de água  $P_v$  mais a pressão do ar seco  $P_d$ :

$$P = P_d + P_v \quad (3.62)$$

e a pressão parcial do vapor de água é proporcional à quantidade de moléculas de vapor de água:

$$P_v = \frac{n_w}{n_w + n_d} P \quad (3.63)$$

onde  $n_w$  e  $n_d$  são o número de mols do vapor de água e do ar seco. Definindo a quantidade  $\varepsilon$  como sendo a razão das massas molares da água e do ar seco:

$$\varepsilon = \frac{M_w}{M_d} \quad (3.64)$$

então, após duas passagens algébricas simples, podemos reescrever a equação (3.63) da seguinte forma:

$$P_v = \frac{w_v}{w_v + \varepsilon} P \quad (3.65)$$

onde  $w_v$  é a razão de mistura do vapor de água  $w_v = m_v/m_d$ . Com a lei dos gases ideais e a equação de equilíbrio hidrostático, calculamos a pressão total  $P$  de forma

aproximada, já que, de modo geral,  $P_v \ll P_d$ :

$$\frac{dP}{dz} \approx \frac{dP_d}{dz} = -g\rho_d = -\frac{gM_dP_d}{RT} \quad (3.66)$$

Por fim, a partir dessa última relação calculamos então a pressão total  $P$  e, com as demais relações dessa subseção, é possível calcular a taxa de saturação do vapor de água  $s_{atm}$  que, por sua vez, completa a equação de crescimento das gotículas (3.59).

Para fecharmos as equações de nosso modelo falta ainda um último cálculo. Precisamos calcular a taxa de variação do conteúdo de água líquida  $dw_L/dt$ , o que faremos na próxima subseção.

### 3.3.6 Crescimento da População de Gotículas

Considere uma população de partículas de aerossol com tamanhos discretizados, existindo  $n_i$  partículas com diâmetro seco  $D_i$  dentro do volume arbitrário da parcela de nuvem, sendo  $i = 1, 2, 3, \dots, N$ . Cada uma das classes de tamanho crescerá de acordo com a equação (3.59) e, em cada instante, a massa total de água líquida condensada  $m_w$  é dada por:

$$m_w = \rho_w V_w = \rho_w \frac{\pi}{6} \sum_{i=1}^N n_i (D_{wet,i}^3 - D_i^3) \quad (3.67)$$

e, dessa forma, o conteúdo de água líquida será de:

$$w_L = \frac{m_w}{m_d} = \frac{\pi \rho_w}{6m_d} \sum_{i=1}^N n_i (D_{wet,i}^3 - D_i^3) \quad (3.68)$$

Nesse ponto as equações do modelo mostradas até aqui constituem um sistema fechado de equações diferenciais ordinárias e acopladas, que precisam ser simultaneamente integradas, para cada uma das  $N$  classes de tamanho, com o objetivo de descrevermos a evolução temporal da população de gotículas. Na próxima subseção vamos descrever como foi implementada a integração numérica das equações de nosso modelo adiabático de parcela de nuvem.

### 3.3.7 Solução Numérica

O nosso modelo adiabático de parcela de nuvem, descrito pelas equações das subseções 3.3.3 a 3.3.6, foi implementado numericamente por meio de algumas rotinas escritas em MATLAB. O código foi originalmente escrito pelo Professor Theotônio Pauliquevis, da Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP), que gentilmente cedeu as rotinas nas quais trabalhamos para aumentar o desempenho das simulações. Abaixo detalharemos as etapas que constituem uma única simulação, isto é, o resultado da evolução temporal da distribuição de tamanho de uma população de gotículas, juntamente com a evolução

de variáveis termodinâmicas e microfísicas, a partir de um determinado conjunto de parâmetros de entrada. Para varrer o espaço de fase, paralelizamos o código no cluster Silicon Graphics do Laboratorio de Fisica da Atmosfera. Assim, pudemos fazer inumeras simulacoes para diferentes velocidades verticais, concentração de aerossóis, diametro medido de cada moda, higroscopicidades, etc.

### Parâmetros de Entrada

Os parâmetros de entrada de uma simulação individual são os seguintes:

1. Distribuição de tamanho em número de partículas de aerossol  $dN_{CN}(D)/d \log D$ .
2. Parâmetro de higroscopicidade  $\kappa(D)$  em função do diâmetro seco  $D$  das partículas de aerossol.
3. Velocidade constante de ascensão  $W$ .
4. Passo temporal  $\Delta t$  que, em todas as nossas simulações, foi fixado com o valor de  $\Delta t = 0,05$  s.
5. Conteúdo final de água líquida  $w_{L,f}$  que, quando atingido, termina a simulação individual.
6. Temperatura inicial  $T_0$ .
7. Altura inicial  $z_0$ , e a correspondente pressão  $p_0$ .
8. Umidade relativa inicial  $RH_0$ .

### Distribuição de Partículas de Aerossol

A população de partículas de aerossol, na qual o vapor de água se condensa ao longo da simulação, é descrita pela soma de três funções lognormais, cada uma das quais é representada por três parâmetros: a concentração total  $N_{CN,i}$ , o desvio geométrico  $\sigma_{g,i}$  e o diâmetro geométrico  $D_{g,i}$ , onde  $i = 1, 2, 3$  representa respectivamente as modas de nucleação, de Aitken e de acumulação (vide equação 1.1), totalizando portanto 9 parâmetros para descrever o formato da distribuição de partículas de aerossol.

### Evolução Temporal dos Diâmetros

No início da simulação, a discretização dos diâmetros secos é feita com  $n$  de classes de tamanho, os chamados *bins*, espaçados de forma logarítmica, indo de um diâmetro mínimo  $D_{min}$  até um diâmetro máximo  $D_{max}$ . Os valores de  $n$ ,  $D_{min}$  e  $D_{max}$  são escolhidos no início da simulação. Assumimos que todas as partículas de aerossol em cada uma das  $n$  classes de tamanho possuem todas o mesmo diâmetro seco, dado pela

extremidade esquerda do *bin*. Além disso, corresponde a cada *bin* um dado valor de concentração de partículas, todas as quais possuem a mesma higroscopicidade, cujos valores atribuídos aos diferentes *bins* permitem a descrição da composição química das partículas em função de seu tamanho.

Então, para cada classe de tamanho e para cada instante da simulação o programa resolvia a equação de crescimento por condensação (3.59), atualizando portanto os diâmetros umidos das gotículas. Essa abordagem, que discretiza os diâmetros da distribuição e atualiza seus valores à medida em que ocorre a simulação, é o chamado esquema de grade móvel (*full-moving structure*), mais adequado para descrever em detalhe o crescimento das gotículas por condensação, no qual não ocorrem os processos de colisão-coalescência. Em oposição a esse esquema, existe a grade fixa (*full-stationary structure*), na qual os pontos de grade não evoluem com o passar do tempo, podendo causar difusão numérica quando usada para representar o crescimento por condensação das gotículas (Jacobson, 2005), sendo entretanto adequado para representar os processos de colisão-coalescência. Com os mesmos parâmetros de entrada, compararemos na seção de validação 7.1 os resultados do nosso modelo, de grade móvel, com outros modelos adiabáticos de parcela de nuvem encontrados na literatura, alguns dos quais usam grade fixa e outros grade móvel.

### Algoritmo

Abaixo descrevemos o algoritmo implementado em MATLAB para resolver as equações de nosso modelo:

1. Baseado na distribuição de tamanho seco das partículas de aerossol, o modelo inicialmente calcula os diâmetros úmidos de equilíbrio com a umidade relativa inicial prescrita no começo da simulação. Para esse cálculo usa-se a equação (3.20) do modelo  $\kappa$ -Köhler. Nessa etapa o modelo também calcula, a partir dos parâmetros de entrada, as demais variáveis termodinâmicas e microfísicas.
2. A partir desse ponto, com as gotículas já na situação de equilíbrio, o algoritmo entra no *loop* temporal e calcula, primeiramente, os diâmetros que a população de gotículas terá um passo de tempo  $\Delta t$  depois. Esse cálculo é feito resolvendo-se numericamente a equação de crescimento por condensação (3.59). Quando ocorre a ativação, o crescimento das gotículas é muito abrupto e, antes da ativação, a evolução é suave. Dessa forma usamos a função "*ode15s*", que é desenhada para resolver problemas de equações diferenciais de crescimento abrupto (*stiff ordinary differential equations*). No nosso algoritmo, essa função divide em 100 subintervalos cada passo de tempo ( $\Delta t/100 = 500\mu s$ ), tomando a maior parte do consumo de processamento nas nossas simulações.
3. Calcula-se então, nessa ordem, o volume de água adicionado no último passo

temporal, a razão de mistura do vapor de água, a temperatura, a altura da parcela e sua pressão total, a pressão do vapor de água, a pressão do ar seco, a densidade do ar seco, a razão de mistura de saturação do vapor de água, a saturação atmosférica dentro da parcela, a tensão superficial da água pura e, por fim, o conteúdo de água líquida.

4. Por fim, é verificado se conteúdo de água líquida atingiu o valor final. Caso não tenha atingido o algoritmo permite que a parcela continue subindo e repete os passos 2,3 e 4. Caso tenha atingido o limiar, então termina-se o *loop* temporal e calcula-se a concentração ativada total, a fração de partículas ativadas, a máxima supersaturação atmosférica atingida durante a simulação, e o raio efetivo das gotículas ativadas.



# Capítulo 4

## Medidas Anteriores de Partículas de Aerossol na Amazônia

Antes da realização do experimento *GoAmazon 2014/5* (Martin et al., 2016), diversas campanhas já haviam feito medidas de núcleos de condensação de nuvem (*CCN*) na Amazônia Brasileira, tanto em solo, quanto a bordo de avião. Neste capítulo, vamos discutir alguns dos resultados mais importantes que foram obtidos em algumas dessas campanhas anteriores e no *GoAmazon 2014/5*, fazendo uma breve revisão da literatura referente às partículas de aerossol (*CN*) na Amazônia. O capítulo foi dividido em cinco seções. Na primeira delas apresentamos um resumo em ordem cronológica das campanhas. Nas demais seções separamos alguns dos resultados das campanhas anteriores de acordo com o tipo predominante das partículas de aerossol analisadas: de localizações prístinas na temporada chuvosa (seção 4.2), de queima de biomassa (seção 4.3), das partículas provenientes da pluma de poluição de Manaus (seção 4.4) e, por fim, de medidas de longa duração que cobriram ciclos, variando de condições naturais a altamente poluídas devido à ação antrópica (seção 4.5).

### 4.1 Resumo Cronológico

Nesta seção apresentamos um breve resumo em ordem cronológica das campanhas que realizaram medidas de *CCN* na Amazônia, para que assim possamos contextualizar as medidas que realizamos nesse trabalho.

1998 : Roberts et al. (2001, 2002) conduziram as primeiras medidas de *CCN* na Amazônia, no contexto da campanha *LBA/CLAIRE-98*, com medidas em solo no sítio experimental de Balbina, de Março a Abril de 1998. Eles apontaram que, sob condições limpas, as baixas concentrações de *CCN* eram surpreendentemente similares àquelas encontradas na atmosfera marítima. Devido a esse fato, Williams et al. (2002) cunharam o termo *Green Ocean* em comparação às condições marítimas, *Blue Ocean*. Considerando a baixa concentração natural de *CCN*,

os autores ainda sugeriram que as propriedades das nuvens e da precipitação na Amazônia podem reagir sensivelmente a aumentos da massa total de partículas de aerossol, induzidos pela poluição.

- 1999 : Durante a campanha *LBA-EUSTACH*, em 1999, foram realizadas medidas em solo em três diferentes sítios experimentais na bacia Amazônica (Rondônia, Rebio Cuieras - norte de Manaus, e reserva Caxiuanã - oeste de Belém). [Andreae et al. \(2002\)](#) e [Roberts et al. \(2003\)](#) foram os primeiros a estudar as propriedades de *CCN* e da dinâmica de nuvens sob a influência de fortes emissões da queima de biomassa na Amazônia.
- 2001 : No estudo *LBA/CLAIRE-2001*, em Julho de 2001, que é uma sequência da campanha *LBA-EUSTACH*, foram tomadas medidas tanto em solo, no sítio experimental de Balbina, quanto à bordo de avião, ao redor de Manaus. Para os estudos em solo, [Rissler et al. \(2004\)](#) combinaram medidas do instrumento *Hygroscopicity Tandem Differential Mobility Analyzer (HTDMA)* com as medidas de *CCN*, focando na fração das partículas que eram solúveis em água, relevantes para a ativação das gotículas. Além disso, [Rissler et al. \(2004\)](#) também forneceram parametrizações para prever o espectro de *CCN*. No contexto da análise dos dados à bordo de avião, [Kuhn et al. \(2010\)](#) estudaram detalhadamente as propriedades de *CCN* e das partículas de aerossol, focando no contraste entre o ar limpo da Amazônia e a pluma de poluição de Manaus.
- 2002 : Subsequentemente foram realizadas medidas de *CCN* tanto em solo quanto a bordo de avião ([Vestin et al., 2007](#); [Martins et al., 2009](#)), no decorrer da campanha *LBA/SMOCC*, realizada na região Sudeste da Amazônia, no estado de Rondônia, durante os maiores episódios de queima de biomassa, de Setembro a Novembro de 2002. Um importante achado desses estudos foi o de que a eficiência como *CCN* das partículas de aerossol naturais biogênicas e das advindas de queimas antrópicas (e processadas nas nuvens) eram surpreendentemente similares ([Andreae et al., 2004](#)). Além do mais,  $N_{CCN}(0,5\%)$  foi encontrado como sendo um valioso preditor para a profundidade da nuvem quente requerida para a formação de chuva, que é uma importante propriedade da dinâmica das nuvens ([Freud et al., 2008](#)).
- 2008 : No contexto da campanha *AMAZE-08*, com medidas em solo no sítio experimental T0t (TT34), de Fevereiro a Março de 2008, foram realizadas as primeiras medidas de *CCN* resolvidas por tamanho na Amazônia ([Gunthe et al., 2009](#); [Martin et al., 2010a](#)). Este estudo mostrou que as partículas de aerossol nas modas de Aitken e de acumulação, que representam os tamanhos relevantes para a ativação do *CCN*, contêm constituintes orgânicos de baixa higroscopicidade. Os valores observados do parâmetro de higroscopicidade variaram no intervalo



$\kappa \approx 0,1 - 0,2$ , que corresponde à higroscopicidade típica das partículas de aerossol orgânicas secundárias (Andreae and Rosenfeld, 2008).

2014/2015 : Como parte da campanha internacional *GoAmazon 2014/5* (Martin et al., 2016), foram realizadas medidas de *CCN* resolvidas por tamanho em 3 sítios experimentais ao redor de Manaus: (i) no sítio T0a, torre *ATTO* (Andreae et al., 2015), localizada na floresta tropical prístina; (ii) no sítio experimental T2, em Manaus, localizado no *Tiwa Amazonas Eco Resort*, na margem oposta do Rio Negro; e (iii) no sítio experimental T3, que é a principal base de observações do projeto *GoAmazon 2014/5*, em local rural, 70 km afastado de Manaus. Além disso, foram realizadas medidas a bordo de avião durante os dois períodos de observação intensiva (*Intensive Observation Periods, IOP1*). No estudo de Pöhlker et al. (2016), são apresentadas as primeiras medidas contínuas de *CCN*, de longa duração e resolvidas por tamanho, realizadas de Março de 2014 até Fevereiro de 2015 no sítio experimental T0a, cobrindo todo um ciclo anual. O estudo de Thalman et al. (2017) relata os resultados das medidas que foram realizadas no sítio experimental T3, de Março de 2014 a Março de 2015. As massas de ar que chegavam no local variavam de condições quase naturais a fortemente impactadas ou pela poluição urbana de Manaus ou pela queima de biomassa, sendo caracterizadas as higroscopicidades das partículas de acordo com as suas fontes e os níveis de oxidação.

Nas próximas seções vamos detalhar os principais resultados dos estudos acima citados, separando-os de acordo com a origem das partículas de aerossol: condições prístinas, queima de biomassa ou pluma de poluição de Manaus.

## 4.2 Condições Naturais

### 4.2.1 Primeiras Medidas

Roberts et al. (2001) e Roberts et al. (2002) realizaram as primeiras medidas de *CCN* na bacia Amazônica. As medidas foram realizadas durante o *Cooperative LBA Airborne Regional Experiment CLAIRE*, parte do *Large Scale Biosphere-Atmosphere Experiment in Amazonia LBA*, e ocorreram de 28 de Março a 15 de Abril, no ano de 1998, no sítio experimental de Balbina, localizado 125 km a nordeste de Manaus. As trajetórias das massas de ar indicavam que o sítio não era afetado por fontes antrópicas, e as massas de ar viajavam milhares de quilômetros sobre as mais remotas regiões da floresta Amazônica por quase uma semana antes de serem amostradas.

As concentrações em número de núcleos de condensação de nuvem  $N_{CCN}(S)$  e de partículas de aerossol  $N_{CN}$  foram surpreendentemente baixas, respectivamente,  $N_{CCN}(1\%) = (267 \pm 132) \text{ cm}^{-3}$  e  $N_{CN} = (390 \pm 250) \text{ cm}^{-3}$ . Os resultados médios

de  $N_{CCN}(S)$  estão mostrados na tabela 4.1, e as séries temporais das medidas estão mostradas na figura 4.1. As variações observadas de  $N_{CCN}(S)$  e  $N_{CN}$  eram principalmente relacionadas com as flutuações de temperatura e de chuva. Esses valores das concentrações de  $CCN$  e de partículas de aerossol são tipicamente encontrados em ambientes marinhos. Além disso, os autores encontraram que a razão  $N_{CCN}(S)/N_{CN}$  era contundentemente alta, se comparada à maioria das medidas em outras áreas continentais. Esse valor alto de  $N_{CCN}(S)/N_{CN}$  também implica a existência de poucas partículas de aerossol pequenas, menores do que 40 nm. Sendo essas partículas pequenas provavelmente de formação recente, os dados sugeriam uma taxa diminuta de formação de novas partículas de aerossol.

Tabela 4.1: Médias e desvios padrão das concentrações de  $CCN$  e de  $CN$  durante o experimento *LBA/CLAIRE-98*. A média da concentração de partículas de aerossol  $N_{CN}$  mostrada na tabela é referente ao período em que foram realizadas as medidas de  $CCN$ . Para todo o experimento *LBA/CLAIRE-98*, a média e o desvio padrão foram de  $N_{CN} = (460 \pm 320) \text{ cm}^{-3}$ , como indicado na figura 4.1. Tabela transcrita de [Roberts et al. \(2001\)](#).

$S$ (%)	$N_{CCN}(S)$ ou $N_{CN}$ ( $\text{cm}^{-3}$ )
0,15	$33 \pm 24$
0,30	$101 \pm 60$
0,60	$182 \pm 92$
1,00	$267 \pm 132$
1,50	$320 \pm 164$
$CN$	$390 \pm 250$

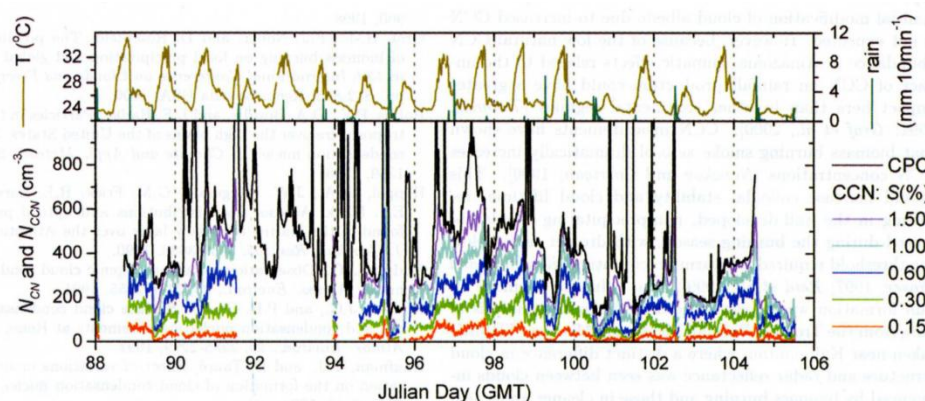


Figura 4.1: Séries temporais durante os 19 dias do experimento *LBA/CLAIRE-98*. No painel superior estão as medidas de chuva e de temperatura. No painel inferior estão as medidas de  $N_{CN}$  e de  $N_{CCN}(S)$  para 5 valores diferentes de supersaturação  $S$ . Imagem retirada de [Roberts et al. \(2001\)](#).

Apesar do caráter marítimo das medidas de  $CCN$ , a longa distância do local das medidas em relação ao oceano Atlântico, que fazia com que as massas de ar levassem de 5 a 7 dias de viagem para chegar ao sítio, e a alta frequência de chuva, tornavam pouco

provável que as partículas de aerossol marinhas tivessem contribuição significativa para a população de *CCN* no local das medidas. As medidas da composição química dos *CCN* mostraram que, em média, a composição em massa das partículas de diâmetros menores do que  $1\ \mu\text{m}$  era de aproximadamente 15 % de sulfato, 5 % de outros compostos inorgânicos e 80 % de material orgânico, e que portanto a higroscopicidade deveria ser baixa.

Os resultados trouxeram questionamentos à distinção convencional entre os dois regimes (continental vs. marítimo), sugerindo que uma distinção mais clara seria entre condições naturais e poluídas. Um fato notável é que concentrações similares de *CCN* e de *CN* prevaleçam na região da Amazônia, durante a temporada chuvosa, e nos ambientes marítimos, apesar dos diferentes mecanismos de produção de partículas de aerossol e de suas diferentes composições nesses dois sistemas. Em concentrações mais baixas de *CCN*, as propriedades das nuvens são mais sensíveis a um aumento dessas concentrações. Portanto, como concluiu o estudo, um aumento das emissões das partículas de aerossol devido à atividade humana na bacia Amazônica poderia ter impacto mais forte no clima regional, e até mesmo no clima global, do que o aumento das emissões em outras regiões continentais.

Em um trabalho posterior mais detalhado, ainda no contexto do *LBA/CLAIRE-98*, Roberts et al. (2002) estudaram os resultados das medidas de propriedades físicas e químicas das partículas de aerossol. Para explorar a dependência paramétrica da ativação, foram independentemente estudadas variáveis que descrevem a distribuição de tamanho, o conteúdo solúvel e a tensão superficial das partículas de aerossol. O estudo concluiu que a fração em massa de sulfato pode explicar a ativação do *CCN*. Entretanto, as incertezas na especiação química e na solubilidade da componente orgânica impediram uma análise rigorosa de sua contribuição à ativação. Dentro do que foi possível caracterizar, especulou-se que houvesse contribuições similares das componentes orgânicas solúveis em água e das componentes inorgânicas à atividade do *CCN*. A parametrização das propriedades das partículas de aerossol que controlam sua atividade como *CCN* revelou que medir a distribuição em número e os efeitos da tensão superficial são relativamente mais importantes do que determinar precisamente o conteúdo solúvel.

### 4.2.2 Primeiras Medidas Resolvidas Por Tamanho

A campanha *Amazonian Aerosol Characterization Experiment 2008 (AMAZE-08)* (Martin et al., 2010a) aconteceu de Fevereiro a Março de 2008 no sítio experimental T0t (TT34), localizado na Reserva Biológica do Cuieiras a 60 km ao norte de Manaus, mantida pelo Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (INPA) e pelo *Large-Scale Biosphere-Atmosphere Experiment (LBA)*. As massas de ar amostradas vinham principalmente da direção nordeste, atravessando aproximadamente 1600 km de floresta

intocada, permitindo assim o estudo das partículas de aerossol em condições naturais da floresta Amazônica. Neste experimento, [Gunthe et al. \(2009\)](#) realizaram medidas com o objetivo de caracterizar a fração ativada e a composição química das partículas de aerossol biogênicas da floresta Amazônica, ambas em função do diâmetro seco  $D$  dessas partículas. Essas foram as primeiras medidas de  $CCN$  resolvidas por tamanho realizadas na Amazônia.

A figura 4.2 mostra os resultados da campanha *AMAZE-08* para a fração ativada das partículas de aerossol  $N_{CCN}(S, D)/N_{CN}$  em função do diâmetro seco  $D$ . No capítulo 5 explicaremos de forma detalhada o procedimento de análise de dados e a interpretação dos resultados desses tipo de curva. Aqui faremos uma rápida discussão dos principais resultados de [Gunthe et al. \(2009\)](#). Como esperado, os diâmetros secos de ativação  $D_a$  (ponto no qual as curvas atingem a metade de seu máximo) aumentam conforme a supersaturação  $S$  diminui. De modo geral, as curvas de ativação atingiram seus máximos próximo à unidade, exceto para a menor supersaturação  $S = 0,10\%$ , cujo máximo ativação é da ordem de  $92\%$ . Isso indica a presença de uma pequena fração de partículas de baixa higroscopicidade e inativas como  $CCN$ , cujos diâmetros  $D$  são maiores do que  $200\text{ nm}$ .

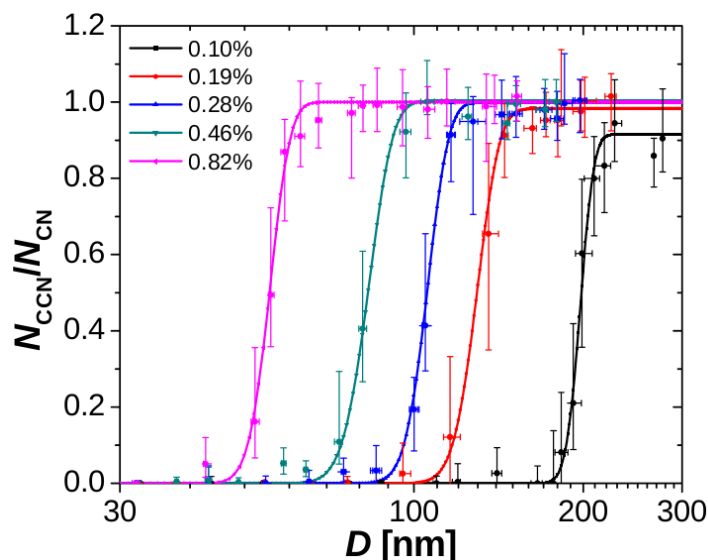


Figura 4.2: Curvas de fração ativada em diferentes níveis de supersaturação, variando na faixa de  $S = 0,10 - 0,82\%$ . Os resultados mostrados representam todo o período do *AMAZE-08* em que foram realizadas as medidas de  $CCN$ . Os pontos experimentais são as medianas da razão  $N_{CCN}(S, D)/N_{CN}$ , e as barras de erro se estendem do menor ao maior quartil. As linhas contínuas são ajustes aos pontos experimentais de funções distribuição Gaussiana acumulada de 3 parâmetros. Esse tipo de procedimento de ajuste e análise de dados está explicado de forma mais completa no capítulo 5. Imagem retirada de [Gunthe et al. \(2009\)](#).

Os resultados mostrados na figura 4.3 dão o panorama dos parâmetros de higroscopicidade  $\kappa$  que foram derivados em função dos diâmetros secos  $D$ . Para a faixa de tamanho  $D \approx 20 - 100\text{ nm}$ , na moda de Aitken, a higroscopicidade mediana foi de

$\kappa \approx 0,1$ , que são valores característicos da higroscopicidade de componentes orgânicas das partículas de aerossol biogênicas secundárias (Andreae and Rosenfeld, 2008). Na faixa de tamanho  $D \approx 100 - 200$  nm, pertencente à moda de acumulação, as partículas apresentaram higroscopicidades maiores em relação à moda de Aitken,  $\kappa \approx 0,18$  para o período todo, ou  $\kappa \approx 0,14$  em relação ao período prístino no final da campanha, do dia 6 ao dia 12 de Março de 2008, quando a precipitação média foi maior do que o restante dos dias de medida.

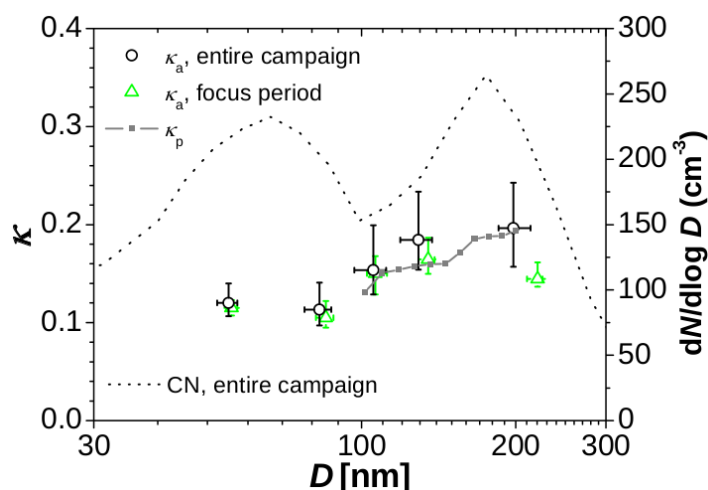


Figura 4.3: Parâmetros de higroscopicidade ( $\kappa_a$ ) em função dos diâmetros secos  $D$ . Os círculos de cor preta são os resultados para a campanha inteira e os triângulos de cor verde são os resultados para o período prístino no final da campanha, do dia 6 ao dia 12 de Março de 2008, quando a precipitação média foi maior do que o restante dos dias de medida. Os pontos experimentais são as medianas correspondentes aos 5 níveis de supersaturação, variando na faixa de  $S = 0,10 - 0,82$  %, e as barras de erro vão do menor ao maior quartil. Os quadrados de cor cinza e a linha correspondente indicam os parâmetros de higroscopicidade médios ( $\kappa_p$ ) determinados a partir das medidas do espectrômetro de massa AMS. A linha pontilhada mostra a distribuição de tamanho mediana de partículas de aerossol, para todo o período de medidas. Maiores detalhes em Gunthe et al. (2009).

O valor mediano do parâmetro de higroscopicidade das partículas de aerossol, investigadas durante o *AMAZE-08*, foi de  $\kappa \approx 0,15$ . Esse valor é menor, por um fator 2, do que os valores tipicamente reportados para as partículas de aerossol em outras regiões continentais da Terra (Andreae and Rosenfeld, 2008; Rose et al., 2010), sendo também consistente com estudos anteriores de higroscopicidade durante a temporada chuvosa na Amazônia. Por exemplo Zhou et al. (2002) e Vestin et al. (2007) investigaram a higroscopicidade das partículas usando outras medidas. Para uma comparação eficiente, Gunthe et al. (2009) converteram estes resultados no equivalente  $\kappa$ , e reproduzimos seus resultados na figura 4.4. Nota-se que os valores  $\kappa_{t,avg}$  derivados dos resultados de Vestin et al. (2007) são muito próximos aos valores de  $\kappa$  obtidos por Gunthe et al. (2009) para a campanha toda. Os valores vão de  $\kappa_{t,avg} \approx 0,12$  para as partículas da moda de Aitken até  $\kappa_{t,avg} \approx 0,20$  para as partículas da moda de acumulação, com valor

médio geral  $\kappa_{t,avg} \approx 0,15$ . Os resultados vindos das medidas de Zhou et al. (2002), por outro lado, são sistematicamente menores do que os valores de  $\kappa$  determinados por Gunthe et al. (2009), variando de  $\kappa_{t,avg} \approx 0,09 - 0,12$  na moda de Aitken até  $\kappa_{t,avg} \approx 0,13$  na moda de acumulação, com valor médio geral dado por  $\kappa_{t,avg} \approx 0,10$ .

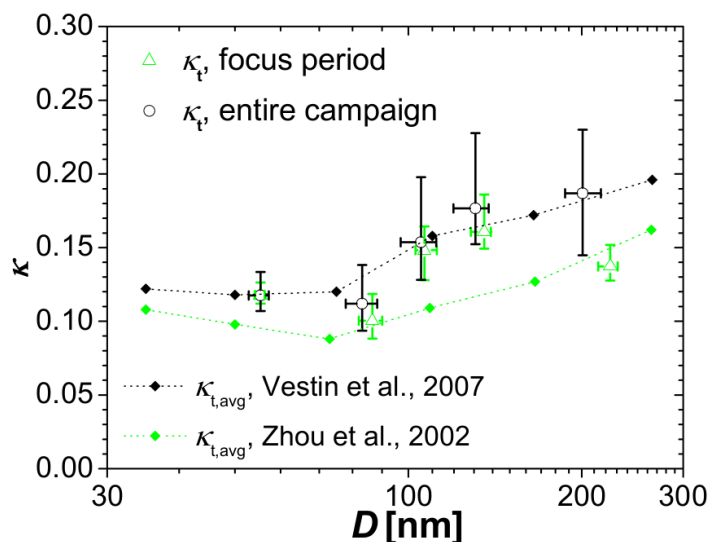


Figura 4.4: Parâmetros de higroscopicidade para a população de partículas de aerossol observados na floresta Amazônica prístina durante as campanhas *AMAZE-08*, *LBA/CLAIRE-98* (Zhou et al., 2002) e *LBA/SMOCC-2002* (Vestin et al., 2007), todas durante a temporada chuvosa. Os parâmetros de higroscopicidade  $\kappa_t$  foram obtidos no estudo de Gunthe et al. (2009) e os pontos representam os valores medianos, com as barras de erro se estendendo do menor ao maior quartil. Os círculos em preto são para a campanha inteira e os triângulos verdes são para o período em que houve maior precipitação no final da campanha *AMAZE-08*. Os parâmetros  $\kappa_{t,avg}$  foram calculados por Gunthe et al. (2009) a partir dos resultados reportados em Zhou et al. (2002) e Vestin et al. (2007), onde os pontos ligados por linhas representam os valores médios das respectivas medidas. Imagem retirada de Gunthe et al. (2009).

## 4.3 Queima de Biomassa

### 4.3.1 Primeiras Medidas

No contexto da campanha *European Studies on Trace Gases and Atmospheric Chemistry*, como contribuição ao *Large-Scale Biosphere-Atmosphere Experiment in Amazonia* (*LBA-EUSTACH*), Andreae et al. (2002) e Roberts et al. (2003) investigaram, pela primeira vez, as propriedades químicas e físicas das partículas de aerossol durante as temporadas chuvosa, seca e de transição na Amazônia. As medidas em solo foram realizadas em três sítios experimentais diferentes: (i) em Rondônia, na Fazenda Nossa Senhora Aparecida FNS e na Reserva Biológica Jarú RBS; (ii) na reserva florestal Cuieiras (ZF2), 60 km ao norte de Manaus e (iii) na reserva florestal Caxiuanã, aproximadamente 350 km na direção oeste de Belém (vide figura 1.7 para localizar esses

sítios experimentais). A campanha ocorreu no ano de 1999 durante os meses de Abril a Maio, e depois de Setembro a Outubro.

Na tabela 4.2 estão os resultados médios das concentrações de  $CCN$  e de  $CN$  para as estações chuvosa e seca. Nota-se a grande diferença entre as estações, pois, para todas as supersaturações investigadas, variando na faixa  $S = 0,22 - 1,17\%$ , as concentrações de núcleos de condensação de nuvem são, no mínimo, 11 vezes maiores durante a temporada seca, em relação ao valores típicos da estação chuvosa (vide tabela 4.1). As partículas de aerossol também apresentaram diferenças significativas em suas concentrações médias para as diferentes estações e, ademais, apresentaram grande variabilidade durante a mesma estação, como podemos ver pelos altos valores dos desvios padrão relativos, da ordem de 71% para a temporada chuvosa e 77% para a temporada seca.

Tabela 4.2: Concentrações médias de núcleos de condensação de nuvem e de partículas de aerossol (média  $\pm$  desvio padrão) observadas durante as estações chuvosa (de Abril a Maio) e seca (de Setembro a Outubro) no sítio experimental da Reserva Biológica Jarú RBJ em Rondônia, durante a campanha *LBA-EUSTACH*, em 1999. Tabela adaptada de [Andreae et al. \(2002\)](#).

$S$ (%)	$N_{CCN}(S)$ ou $N_{CN}$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	
	<b>Estação Chuvosa</b>	<b>Estação Seca</b>
0,22	50	1440
0,37	105	1910
0,58	175	2560
0,93	244	3040
1,17	272	3200
$CN$	$450 \pm 320$	$6200 \pm 4800$

Os espectros de  $CCN$ , isto é, os gráficos de concentração de núcleos de condensação de nuvem  $N_{CCN}(S)$  em função da supersaturação  $S$ , medidos durante as campanhas *LBA/CLAIRE-98* e *LBA-EUSTACH*, nas temporadas chuvosa, seca e de transição estão mostrados juntos na figura 4.5. Os espectros medidos durante a temporada chuvosa foram baixos, resultando em típicos espectros de ambientes marítimos, embora as medidas de campanhas diferentes tenham sido realizadas em anos diferentes e em sítios experimentais afastados quase 1.000 km um do outro. As mudanças mais óbvias foram observadas durante a mudança da temporada chuvosa para a temporada de transição, quando os focos de incêndio aumentaram. As concentrações de  $CCN$  aumentaram, mudando também o formato do espectro. Essa curvatura mais acentuada do espectro, durante a transição da estação chuvosa para a seca, ocorre, segundo os autores, devido ao aumento do diâmetro médio da distribuição de tamanho das partículas de aerossol de fumaça que foram amostradas já envelhecidas. Durante a temporada seca,  $N_{CCN}(S)$  foi altamente variável, dependendo da proximidade com os focos de incêndio e, em média, aproximadamente uma ordem de grandeza maior do que os valores me-

didos durante a estação chuvosa. As fontes dessas partículas de aerossol incluem as queimas locais de biomassa, assim como a fumaça envelhecida vinda de outros locais da Amazônia, e até de outras regiões do Brasil.

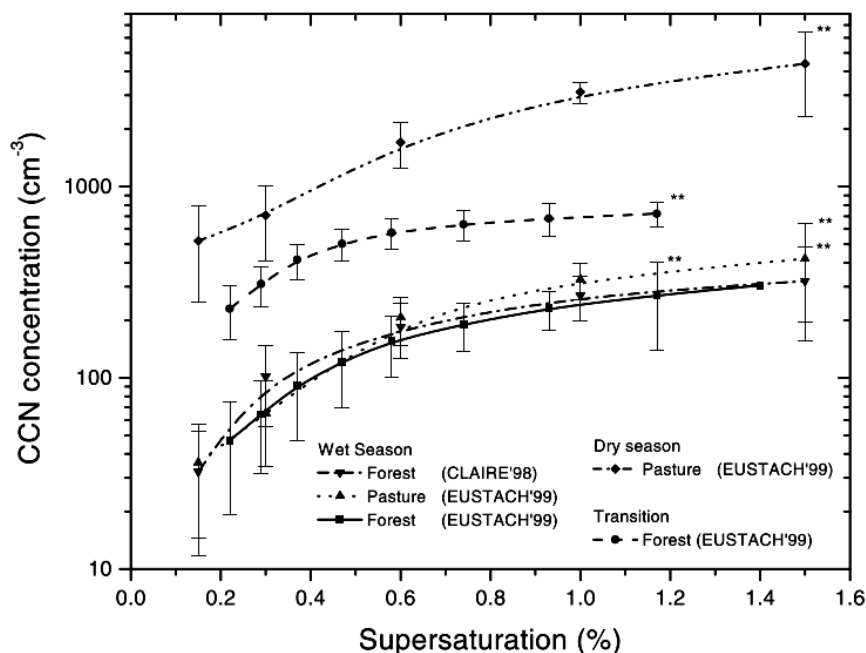


Figura 4.5: Sumário dos espectros médios de  $CCN$  medidos durante as campanhas *LBA/CLAIRE-98* e *LBA-EUSTACH*. Nos trabalhos aqui apresentados, a temporada chuvosa se refere aos meses de Abril e Maio, a temporada seca aos meses de Setembro e Outubro e a transição é no final de Outubro. No *LBA-EUSTACH*, os sítios *Forest* e *Pasture* respectivamente se referem à Reserva Biológica Jarú RBS e à Fazenda Nossa Senhora Aparecida FNS, ambas em Rondônia. O sítio experimental do *LBA/CLAIRE-98* é em Balbina, localizada 125 km a nordeste de Manaus. Os pontos experimentais são as médias e as barras de erro são os desvios padrão. Imagem retirada de [Roberts et al. \(2003\)](#).

### 4.3.2 Espectros de Núcleos de Condensação de Nuvem

As medidas da campanha *LBA/CLAIRE-2001* (*Large-Scale Biosphere Atmosphere Experiment in Amazonia / Cooperative LBA Airborne Regional Experiment*) foram realizadas no sítio experimental de Balbina, durante a transição da temporada chuvosa para a temporada seca, de 4 a 28 de Julho de 2001. [Rissler et al. \(2004\)](#) realizaram medidas (1) da distribuição de tamanho das partículas de aerossol, (2) de seu crescimento higroscópico em umidades relativas de 90 %, e (3) de espectros de núcleos de condensação de nuvem. Durante o período das medidas, foram identificadas e comparadas três tipos de massas de ar: (i) ar em condição limpa; (ii) ar influenciado pela queima de biomassa envelhecida e (iii) ar moderadamente poluído pela queima de biomassa local e recente.

[Rissler et al. \(2004\)](#) propuseram que o espectro de  $CCN$  pudesse ser modelado a partir de propriedades físicas fundamentais das partículas de aerossol: a distribuição de



tamanho em número de partículas de aerossol e a fração em volume de material solúvel da partícula. O modelo que eles propuseram foi muito bem sucedido na previsão das concentrações de *CCN*, como pode ser visto na figura 4.6. Seus resultados, em concordância com os de Roberts et al. (2003), mostraram que as partículas de aerossol provenientes da queima de biomassa envelhecida são mais eficientes como *CCN* do que aquelas advindas de queimadas recentes (compare figuras 4.5 e 4.6).

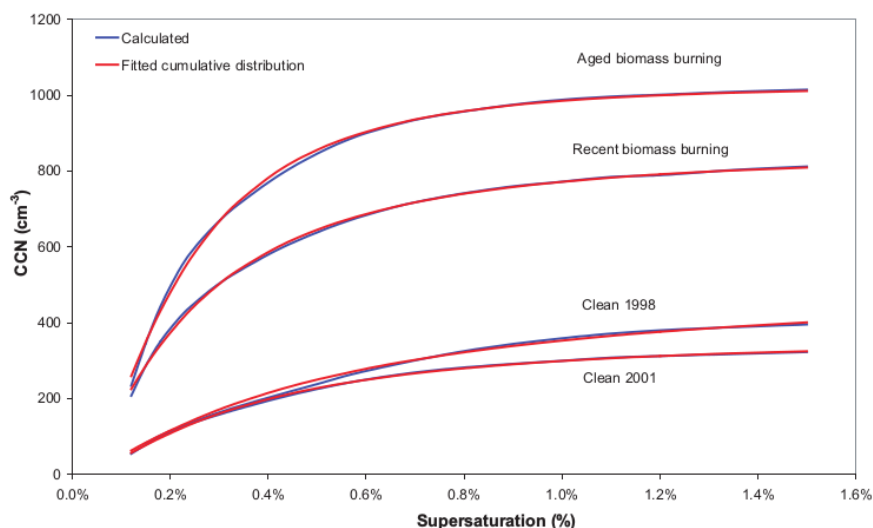


Figura 4.6: Resultados da parametrização do espectro de *CCN* (curvas azuis) em comparação com as medições (dadas pelas curvas ajustadas, de cor vermelha), no contexto da campanha *LBA/CLAIRE-2001*. Os resultados indicados por *Clean 1998* se referem às medidas realizadas durante a campanha *LBA/CLAIRE-98* (Roberts et al., 2001, 2002). Este modelo é baseado numa mistura externa de partículas de aerossol, com o sulfato hidrogênio de amônio  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  como o sal modelo. Imagem retirada de Rissler et al. (2004).

Subsequentemente à finalização da campanha *LBA/CLAIRE-2001*, foi realizado o experimento *LBA-SMOCC-2002* (*Large-Scale Biosphere-Atmosphere Experiment in Amazonia - Smoke, Aerosols, Clouds, Rainfall and Climate*) (Andreae et al., 2004; Vestin et al., 2007; Martins et al., 2009). A campanha teve uma componente no sítio experimental em Fazenda Nossa Senhora Aparecida FNS, em Rondônia. Foram realizadas medidas detalhadas das propriedades físicas e de composição química das partículas de aerossol sob forte influência de queima de biomassa, durante a estação seca, durante os meses de Setembro a Novembro de 2002. Essas medidas foram complementadas por uma campanha com dois aviões, indo de 23/09/2002 a 19/10/2002. Um dos aviões estava equipado principalmente para realizar medidas microfísicas, e o outro para medidas de gases traço e de partículas de aerossol, fora das nuvens.

O espectro de eficiência de *CCN* obtido durante o *LBA-SMOCC-2002* está mostrado no gráfico da figura 4.7. As medidas foram feitas em condição de poluição recente, da ordem de horas a dias, e os resultados mostram que aproximadamente 50 % das partículas de aerossol são capazes de nuclear gotículas de nuvem em supersaturações

$S = 1,0 \%$ , ao passo que, na mesma supersaturação, as partículas envelhecidas das queimadas, da ordem de dias, têm eficiências maiores, com aproximadamente  $70 \text{ nm}$ . Cabe ressaltar que as partículas envelhecidas da queima de biomassa possuem tamanhos tipicamente maiores do que aquelas de origem das queimadas recentes, o que parcialmente explica as maiores frações ativadas das partículas envelhecidas. Ademais, nas condições prístinas, como já havíamos discutido, as eficiências são igualmente altas, com frações ativadas de aproximadamente  $65 \%$  em supersaturações de  $S = 1 \%$ .

Esse resultado mostrou que, embora as fontes, composições e concentrações das partículas de aerossol fossem diferentes, nas regiões limpas em comparação com as regiões enfumaçadas, suas frações ativada, eram surpreendentemente similares. Por um lado as partículas de aerossol sobre a Amazônia prístina são principalmente de origem biogênica e, por outro lado, a fumaça das queimadas é uma mistura de cinzas, fuligem, materiais orgânicos e sais inorgânicos. Contudo, ambos os tipos de partículas, são predominantemente constituídas por aproximadamente  $80 \%$  de material orgânico (Roberts et al., 2002). Isso acabou por resultar em propriedades similares nos espectros de eficiência de *CCN* entre as condições naturais e perturbadas.

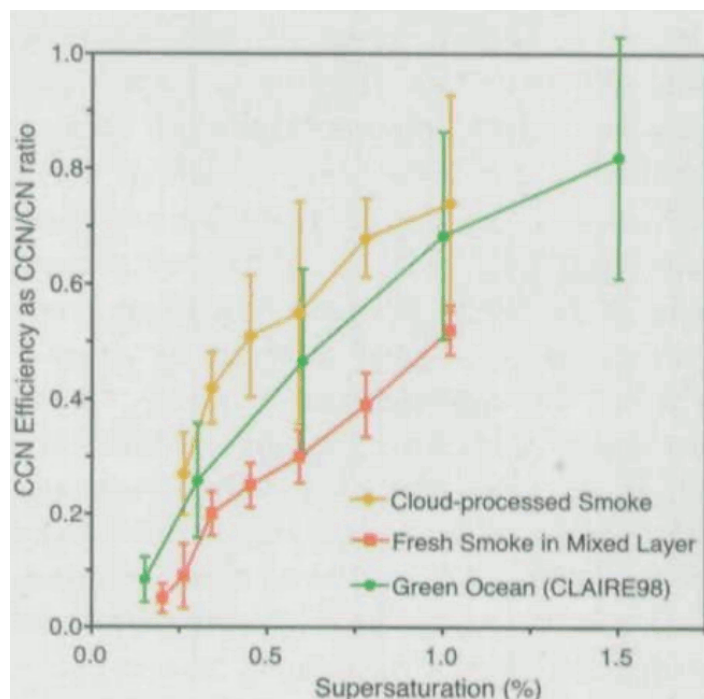


Figura 4.7: Espectro de eficiência dos núcleos de condensação de nuvem, dados como a fração das partículas ativadas  $N_{CCN}(S)/N_{CN}$  em função da supersaturação  $S$ . Os dados para as partículas envelhecidas de fumaça, que foram processadas nas nuvens e para as partículas frescas de fumaça foram obtidas em voos durante o *LBA-SMOCC-2002*. Os dados de condições limpas (*Green Ocean*) foram medidos no *LBA/CLAIRE-98* (Roberts et al., 2001, 2002). Imagem retirada de Andreae et al. (2004).

### 4.3.3 Distribuição e Higroscopicidade das Partículas

Vários estudos conduzidos na Amazônia relataram propriedades bastante similares para as partículas de aerossol na camada limite, originadas da queima de biomassa, principalmente no que se refere às distribuições de tamanho e higroscopicidade dessas partículas (Andreae et al., 2004; Rissler et al., 2004, 2006; Artaxo et al., 2013; Brito et al., 2014)

Para os resultados dos experimentos *LBA/CLAIRE-2001* e *LBA-SMOCC-2002*, as distribuições de tamanho foram ajustadas usando a soma de três funções lognormais, conforme a equação (1.1). Os resultados desses ajustes estão mostrados na tabela 4.3. Na campanha *LBA/CLAIRE 2001*, os diâmetros geométricos médios ajustados  $D_g$  foram semelhantes tanto para as partículas recentes quanto para as envelhecidas, em todas as três modas. Além disso, esses resultados são similares ao segundo período do experimento *LBA-SMOCC-2002* (9 - 30 de Outubro de 2002). Os maiores diâmetros das modas de acumulação e de Aitken apareceram para o primeiro período do *LBA-SMOCC-2002* (11 de Setembro a 8 de Outubro de 2002), quando as queimadas ocorreram de forma mais intensa por toda a Amazônia.

Tabela 4.3: Ajustes para as distribuições médias de tamanho em número das partículas de aerossol provenientes da queima de biomassa, segundo os resultados das campanhas *LBA/CLAIRE-2001* e *LBA-SMOCC-2002*. Os parâmetros ajustados são as concentrações  $N_{CN}$ , os diâmetros médios geométricos  $D_g$  e os desvios padrão geométricos médios  $\sigma_g$ . Tabela adaptada de Sánchez Gácita et al. (2016).

Exp.	Moda	$N_{CN}$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$D_g$ (nm)	$\sigma_g$	Notas e referências
<i>LBA CLAIRE 2001</i>	<b>Recente</b>				Balbina, período de transição da temporada chuvosa para a seca, em Julho de 2001 (Rissler et al., 2004). Recente se refere às plumas de queimadas de uma hora de idade (plantações secas, resíduos), 3 dias de medidas. O período de fumaça envelhecida, com 4 dias de medidas, foi considerada ser representativa de fumaça de 2,5 a 5 dias de idade.
	Nucleação	302	14,0	1,31	
	Aitken	280	69,0	1,35	
	Acumulação	529	148,0	1,43	
	<b>Envelhecida</b>				
	Nucleação	276	15,0	1,29	
Aitken	304	68,0	1,32		
Acumulação	736	139,0	1,45		
<i>LBA SMOCC 2002</i>	<b>Primeiro Período</b>				Experimento realizado em Rondônia, na estação seca, de Setembro a Novembro de 2002 (Rissler et al., 2006). Os dados podem ser considerados representativos da neblina regional e inclui ambas partículas frescas e envelhecidas. Aqui são mostrados os resultados dos ajustes para as médias diárias para o primeiro período (11 de Setembro a 8 de Outubro de 2002) e para o segundo (9 - 30 de Outubro de 2002).
	Nucleação	1090	21,0	1,82	
	Aitken	5213	92,0	1,63	
	Acumulação	5214	190,0	1,53	
	<b>Segundo Período</b>				
	Nucleação	841	12,0	1,89	
Aitken	984	66,0	1,39		
Acumulação	3708	131,0	1,69		

Nos experimentos *LBA/CLAIRE-2001* e *LBA-SMOCC-2002*, o comportamento higroscópico e a habilidade como  $CCN$  das partículas de aerossol de fumaça também foram analisados. Rissler et al. (2004) e Vestin et al. (2007) caracterizaram a higroscopicidade usando equivalente- $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$  e equivalente- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , respectivamente, e mostraram que as partículas de fumaça eram externamente misturadas, em termos de higroscopicidade. Sánchez Gácita et al. (2016) converteram esses equivalentes salinos em um  $\kappa$  equivalente, e também calcularam o parâmetro efetivo  $\kappa_{eff}$  da população de partículas de aerossol assumindo mistura interna, para grupos higroscópicos e faixas

de tamanho das modas de Aitken e de acumulação. Os resultados dessa conversão estão mostrados na tabela 4.4. Nenhum conjunto de observações registrou partículas de fumaça com higroscopiedades média ( $0,2 \leq \kappa < 0,4$ ) ou alta ( $\kappa \geq 0,4$ ).

As diferenças entre as populações de partículas de aerossol recentes e envelhecidas no *LBA/CLAIRE-2001* foram muito pequenas, apesar da diferença em termos de idade da fumaça e das origens, e provavelmente diferentes tipos de combustível e condições de queima. Em todos os resultados do *LBA-SMOCC-2002* notamos uma predominância da fração de partículas com higroscopiedade muito baixa. Os valores de higroscopiedade  $\kappa_{VLH}$  e  $\kappa_{LH}$  para as médias da tarde foram sistematicamente menores do que as médias da manhã, para toda as modas e em ambos os períodos do experimento. Também o valor efetivo  $\kappa_{eff}$  foram maiores no segundo período do que no primeiro. Ademais, houve uma tendência de as partículas maiores serem mais higroscópicas em todas as observações. As diferenças em  $\kappa_{eff}$  para as modas de Aitken e de acumulação foram de modo geral mais pronunciadas no *LBA/CLAIRE 2001* do que no *LBA-SMOCC-2002*.

A fração de partículas com higroscopiedade baixa foi predominante no *LBA/CLAIRE-2001*, em média 80 %, sendo surpreendentemente similares tanto para as partículas recentes, quanto para as envelhecidas. De forma contrária, entretanto, no *LBA-SMOCC-2002* as partículas com higroscopiedade muito baixa predominaram na maioria dos casos. Partículas com higroscopiedade muito baixa foram encontradas mais abundantemente no primeiro período do *LBA-SMOCC-2002*. Em média a higroscopiedade muito baixa representou aproximadamente 85 % do total de partículas no primeiro período e no segundo período as médias da tarde e da manhã foram respectivamente 73 % e 61 %. Os resultados do *LBA-SMOCC-2002* sugerem uma relação entre a concentração em número de partículas e o processo de envelhecimento das partículas de aerossol de queima de biomassa, isto é, uma maior carga de partículas de higroscopiedade muito baixa em ambientes mais poluídos.

Os baixos valores de higroscopiedade encontrados nas partículas de queima de biomassa na Amazônia pode ser parcialmente explicados por sua composição. Essas partículas são amplamente formadas por material orgânico carbonáceo e, numa extensão menor, *black carbon*, com pequenas frações de espécies inorgânicas que podem aumentar a agregação de vapor de água das partículas. Uma grande fração da massa orgânica nas partículas de queima de biomassa pode ser atribuída a compostos orgânicos solúveis em água e as partículas de fumaça podem conter quantidades significantes de nitrogênio orgânico solúvel em água, alguns dos quais são surfactantes.

Os compostos orgânicos solúveis em água tem, entretanto, solubilidade limitada, e pode afetar o comportamento higroscópico e a atividade de núcleo de condensação de nuvens devido às suas propriedades de surfactante e de solubilidade (McFiggans et al., 2006).

Tabela 4.4: Resultados de higroscopicidade das campanhas *LBA/CLAIRE-2001* e *LBA-SMOCC-2002*. Parâmetros de higroscopicidade  $\kappa$ , calculados por [Sánchez Gácita et al. \(2016\)](#) a partir de outros parâmetros, e as frações  $f$  em número de partículas para os grupos de higroscopicidade muito baixa ( $\kappa_{VLH} < 0,1$ ) e baixa ( $0,1 \leq \kappa_{LH} < 0,2$ ). O parâmetro de higroscopicidade efetiva da população é calculado segundo a relação  $\kappa_{eff} = f_{VLH} \cdot \kappa_{VLH} + f_{LH} \cdot \kappa_{LH}$ . Os valores são dados para partículas na moda de Aitken, na moda de acumulação e em ambas as modas ao mesmo tempo. Tabela transcrita de [Sánchez Gácita et al. \(2016\)](#).

Exp.	Moda	$\kappa_{VLH}$	$f_{VLH}$	$\kappa_{LH}$	$f_{LH}$	$\kappa_{eff}$	Notas e referências
<i>LBA CLAIRE 2001</i>	<b>Recente</b>						Balbina, período de transição da temporada chuvosa para a seca, em Julho de 2001 ( <a href="#">Rissler et al., 2004</a> ). Recente se refere às plumas de queimadas de uma hora de idade. O período de fumaça envelhecida foi considerada ser representativa de fumaça de 2,5 a 5 dias de idade.
	Aitken	0,026	0,24	0,128	0,76	0,103	
	Acumulação	0,052	0,15	0,182	0,85	0,163	
	Ait. + Acu.	0,039	0,19	0,155	0,71	0,133	
	<b>Envelhecida</b>						
	Aitken	0,017	0,33	0,139	0,67	0,096	
<i>LBA SMOCC 2002</i>	Acumulação	0,059	0,11	0,173	0,89	0,160	Experimento realizado em Rondônia, na estação seca, de Setembro a Novembro de 2002 ( <a href="#">Rissler et al., 2006</a> ). Os dados podem ser considerados representativos da neblina regional e inclui ambas partículas frescas e envelhecidas. Aqui são mostrados os resultados dos ajustes para as médias diárias para o primeiro período (11 de Setembro a 8 de Outubro de 2002) e para o segundo (9 - 30 de Outubro de 2002).
	Ait. + Acu.	0,038	0,21	0,156	0,78	0,128	
	<b>Médias tarde</b>						
	<b>Primeiro período</b>						
	Aitken	0,051	0,90	0,146	0,10	0,061	
	Acumulação	0,068	0,91	0,154	0,19	0,084	
	Ait. + Acu.	0,059	0,85	0,150	0,15	0,072	
	<b>Segundo período</b>						
	Aitken	0,061	0,72	0,154	0,28	0,087	
	Acumulação	0,064	0,50	0,172	0,50	0,119	
	Ait. + Acu.	0,062	0,61	0,163	0,39	0,103	
	<b>Médias manha</b>						
<b>Primeiro período</b>							
Aitken	0,032	0,93	0,120	0,07	0,038		
Acumulação	0,041	0,80	0,119	0,20	0,056		
Ait. + Acu.	0,037	0,86	0,119	0,14	0,048		
<b>Segundo período</b>							
Aitken	0,038	0,87	0,131	0,13	0,050		
Acumulação	0,042	0,59	0,127	0,41	0,077		
Ait. + Acu.	0,040	0,73	0,129	0,27	0,064		

## 4.4 Pluma de Poluição de Manaus

Os estudos relacionados às partículas de aerossol de origem antrópica na Amazônia, até os anos 2000, focavam na queima de biomassa, durante a estação seca ou na transição da estação seca para a chuvosa ([Andreae et al., 2002](#); [Roberts et al., 2003](#); [Rissler et al., 2004](#); [Andreae et al., 2004](#); [Vestin et al., 2007](#); [Martins et al., 2009](#)). Nesses estudos foi mostrado que, sob condições naturais na floresta Amazônica, a prevalência é de baixas concentrações de partículas de aerossol e de núcleos de condensação de nuvem ( $\approx 100 - 400 \text{ cm}^{-3}$ ) e, quando ocorrem os episódios de queima de biomassa, essas concentrações podem aumentar em até duas ordens de grandeza. Ademais, até mesmo diminutos aumentos das concentrações de *CCN* podem levar a mudanças pronunciadas nas propriedades das nuvens em relação às condições naturais ([Andreae et al., 2004](#); [Freud et al., 2008](#)). Dessa forma, as emissões urbanas de cidades como Belém ou Manaus têm potencial para causar mudanças significativas nas propriedades das nuvens, fato esse que nenhum dos estudos anteriores investigou. Mais recentemente, [Kuhn et al. \(2010\)](#) e de [Cecchini et al. \(2016\)](#) analisaram diversas medidas realizadas a bordo de avião, em trajetórias transversais à pluma de poluição vento abaixo de

Manaus, com o objetivo de entender as diferenças dentro e fora da pluma, e como essas diferenças podem afetar a formação das nuvens e da chuva na região. Vamos analisar, nesta seção, alguns dos resultados desses dois estudos, no que se refere às partículas de aerossol, dentro e fora da pluma.

#### 4.4.1 Medidas na Transição da Temporada seca para a Chuvosa

No contexto do experimento *LBA/CLAIRE-2001*, [Kuhn et al. \(2010\)](#) analisaram, a bordo de um avião Embraer Bandeirante EMB-110B1, a dinâmica espacial e temporal da pluma de poluição de Manaus durante a transição da temporada chuvosa para a temporada seca, em Julho de 2001. Foram feitas medidas de diversos constituintes traços, incluindo  $O_3$ ,  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $CO$ ,  $H_2O$  e compostos orgânicos voláteis (*VOCs*). Além disso, as concentrações totais em número de partículas de aerossol e de núcleos de condensação de nuvem foram registradas em função da trajetória da aeronave, assim como as propriedades de espalhamento da luz.

Na época em que as medidas foram realizadas, no ano de 2001, estimava-se que a cidade de Manaus tivesse 1,2 milhões de habitantes<sup>1</sup>. A energia elétrica era fornecida por três usinas que funcionavam à base de carvão, todas localizadas na fronteira sul de Manaus. Além das emissões dessas usinas e dos veículos, outras fontes de material particulado incluíam queimas de resíduos de serrarias e queimas em menor escala de lixo residencial. Na península entre os Rios Negro e Solimões haviam alguns fornos de carvão e fábricas de tijolos, estas alimentadas a carvão e lenha.

Durante a campanha *LBA/CLAIRE-2001*, o avião Bandeirante realizou 21 voos, de 4 a 20 de Julho de 2001. Os resultados discutidos no trabalho de [Kuhn et al. \(2010\)](#) focam no particular voo de número #18, realizado em 19 de Julho das 10:00 - 14:00 *LT* (*Local Time*), pois esse voo resultou no mais abrangente conjunto de medidas para análise da pluma de Manaus. A figura 4.8 mostra o mapa bidimensional com a trajetória desse voo. São mostrados também os resultados do modelo de dispersão de pluma para a data e horário em que foram feitas as medidas. Seu tamanho era de aproximadamente 20 - 25 km, assemelhando-se ao tamanho da própria cidade, com pouca dispersão vento abaixo de Manaus. Após decolar do aeroporto de Manaus, o padrão de voo foi programado para conduzir um experimento Lagrangiano, com uma série de perfis verticais empilhados (cada um dos quais com 3 a 6 transectos transversais) em sucessivas distâncias do ponto de partida (10, 40, 70 e 100 km) na direção vento abaixo de Manaus. As altitudes em que foram registradas as medidas tipicamente variaram na faixa de  $\approx 200 - 2.800$  m (acima do nível do mar). As bordas da pluma de poluição eram distintas do ar no entorno, em ambos os seus lados. Pelas previsões do modelo *HYSPLIT* ([Stein et al., 2015](#)), a pluma não seria significativamente

---

<sup>1</sup>Atualmente a cidade passa dos 2 milhões de habitantes.

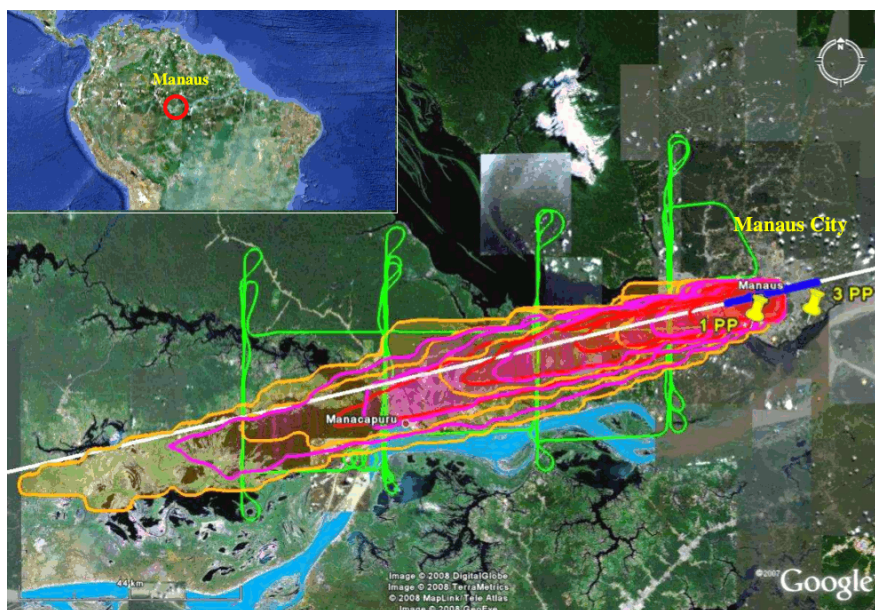


Figura 4.8: Mapa ilustrando as medidas a bordo de avião durante o *LBA/CALIRE-2001*. A linha verde representa a trajetória do voo de número #18, realizado com o avião Embraer Bandeirante EMB-110B1 no dia 19 de Julho de 2001, das 10:00 - 14:00 *LT* (*Local Time*). Os contornos nas cores vermelha e laranja são o resultado do modelo *HYSPLIT* (Stein et al., 2015) para a dispersão da pluma de poluição de Manaus na data e horário em que as medidas foram feitas. A linha de cor branca e azul representam o caminho do modelo de transporte e de química unidimensional. Os dois pinos amarelos na cidade de Manaus indicam as áreas onde as usinas de energia estão localizadas. O mapa ampliado no painel superior mostra a localização de Manaus na floresta Amazônica. Imagem retirada de Kuhn et al. (2010).

fragmentada pela turbulência nas condições meteorológicas prevalentes. Dessa forma, o avião foi capaz de amostrar as massas de ar com progressivo envelhecimento. As concentrações de  $N_{CN}$  e de  $N_{CCN}(0,6\%)$  foram obtidas, à medida em que o voo se desenvolvia, dentro e fora da pluma de Manaus.

### Fora da Pluma

Fora da pluma, as concentrações de  $CN$  foram um tanto quanto elevadas se comparadas às condições prístinas durante a estação chuvosa, com médias variando na faixa  $N_{CN} = 700 - 1.700 \text{ cm}^{-3}$ , enquanto que os valores típicos para a Amazônia não poluída são  $N_{CN} \approx 200 - 500 \text{ cm}^{-3}$  (Roberts et al., 2001, 2002; Gunthe et al., 2009; Pöschl et al., 2010). Lembramos que as condições mais limpas durante o *LBA/CLAIRE-2001* foram observadas após a realização da campanha de medidas a bordo de avião, durante os dias 23 - 25 de julho, quando as concentrações médias de  $CN$  medidas em Balbina foram de  $N_{CN} = (513 \pm 160) \text{ cm}^{-3}$ . Durante os voos, fora da pluma, as concentrações de núcleos de condensação de nuvem estavam na faixa  $N_{CCN}(0,6\%) = 400 - 1.200 \text{ cm}^{-3}$  e, assim como  $CN$ , decresciam com a altitude (ver voo #18 na tabela 4.5). De modo geral, as medidas de concentração de  $CN$  realizadas com o avião, vento abaixo e fora da pluma

de Manaus, estavam em boa concordância com as medidas simultâneas realizadas em solo, no sítio experimental de Balbina, a 125 km na direção nordeste de Manaus. Em média,  $(66 \pm 15 \%)$  das partículas de aerossol presentes na camada limite e fora da pluma eram ativas como *CCN* em níveis de supersaturação  $S = 0,6 \%$ . Essa fração de ativação é condizente com as medidas de campanhas realizadas em condições prístinas na Amazônia.

Tabela 4.5: Medidas realizadas a bordo de avião fora da pluma de poluição e vento abaixo de Manaus, e em solo, no sítio experimental de Balbina, a 125 km a nordeste de Manaus. As médias aqui apresentadas são do voo de número #18, realizado em 19 de Julho de 2001, no contexto da campanha *LBA/CLAIRE-2001*. Todas as concentrações foram normalizadas para as condições padrão do ar seco (273,15 K, 1.000 hPa). Tabela adaptada de [Kuhn et al. \(2010\)](#).

Alt. (m)	Press. (hPa)	Temp. (°C)	Concentrações ( $\text{cm}^{-3}$ )		
			$N_{CCN}$ (avião)	$N_{CCN}$ (solo)	$N_{CCN}(0,6\%)$
1950	808	19,3	387		267
1230	880	22,5	1011		704
910	911	24,8	1143		756
600	945	27,2	1227		692
290	980	29,1	1243	1047	572

### Dentro da Pluma

A figura 4.9 mostra as séries temporais das medidas aéreas obtidas para o voo de número #18, incluindo a cronologia completa de todos os transectos em diferentes altitudes e distâncias de Manaus. Na figura 4.10 está um esquema com a concentração de partículas de aerossol em função da trajetória desse voo. As medidas de  $N_{CCN}(0,6\%)$  atingiram seus maiores valores em  $2.000 - 4.000 \text{ cm}^{-3}$  para todos os transectos, e a concentração total de partículas de aerossol era próxima a  $N_{CCN} = 30.000 \text{ cm}^{-3}$ , para os transectos a 10 km de distância de Manaus. Enquanto que na atmosfera prístina uma grande fração das partículas de aerossol serve como núcleos de condensação de nuvens, da ordem de  $60 - 80 \%$  em supersaturações  $S \approx 0,6 \%$ , essas frações dentro da pluma indicaram valores baixos, em média  $(16 \pm 12) \%$ , indicando que poucas partículas da pluma de poluição servem como núcleos de condensação de nuvens. A baixa eficiência como *CCN* das partículas de aerossol da pluma de Manaus é, muito provavelmente, atribuível ao fato dessas partículas possuírem tamanhos pequenos, como sugerido pelas baixas eficiências de espalhamento. A formação de partículas desse tamanho é típica de ambientes urbanos, seja por exaustão dos veículos ou pela oxidação fotoquímica do  $\text{SO}_2$ . Quase todos os voos sugeriram a existência de perda de número de partículas por processos de coagulação, à medida em que as partículas vão envelhecendo, na viagem vento abaixo de Manaus. Essa diminuição também sugere que não houve significativa formação de novas partículas ocorrendo dentro da pluma, dentro do período



investigado, isto é, a faixa de tempo de  $\approx 1$  a  $\approx 12$  h após a massa de ar deixar a área urbana. Por outro lado, enquanto diminui a concentração de partículas de aerossol, há o crescimento do tamanho dessas partículas, conforme sugerido pelo aumento do coeficiente de espalhamento das partículas e da razão  $N_{CCN}(0,6\%)/N_{CN}$ , à medida em que aumenta a distância a Manaus. O aumento das concentrações de núcleos de condensação de nuvem sugere um aumento da massa de material solúvel.

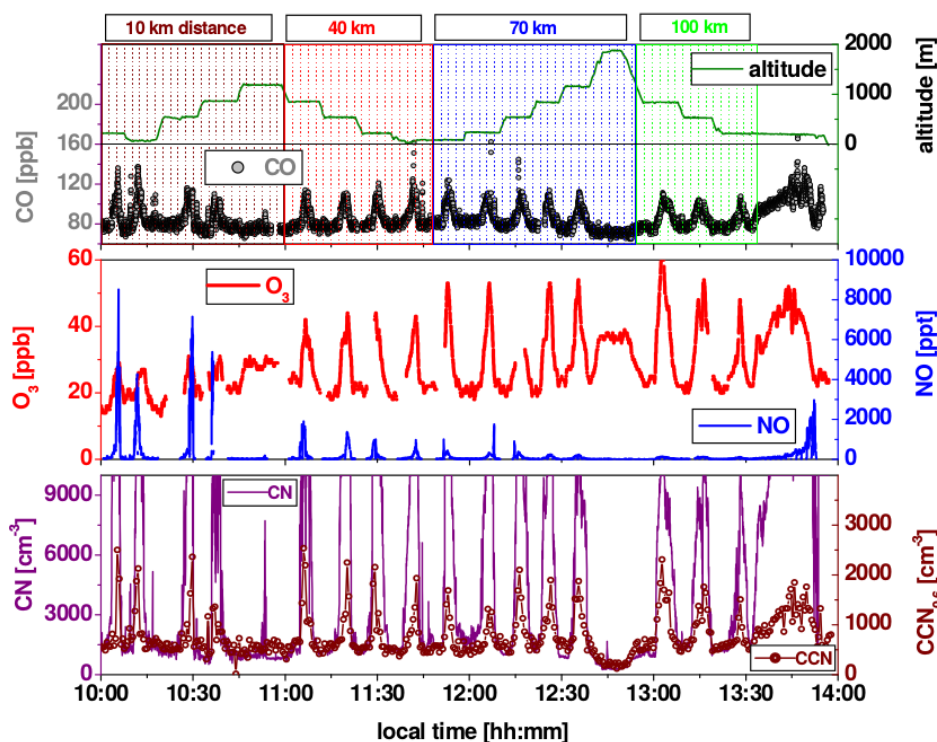


Figura 4.9: Série temporal completa das medidas ao longo da trajetória do voo de número #18, em 19 de Julho das 10:00 - 14:00 LT. Os perfis verticais dos transectos na pluma urbana estão mostrados para sucessivas distâncias (10, 40, 70 e 100 km) vento abaixo da cidade de Manaus. A parte mais à direita dos gráficos mostra a viagem de volta à Manaus na altitude de 200 m (acima do nível do mar), atravessando a pluma. Imagem retirada de [Kuhn et al. \(2010\)](#).

#### 4.4.2 Medidas Durante a Temporada Chuvosa

No contexto da campanha internacional *GoAmazon 2014/5* ([Martin et al., 2016](#)), o trabalho realizado por [Cecchini et al. \(2016\)](#) considerou os impactos da pluma de poluição de Manaus nas propriedades microfísicas das nuvens quentes. O período analisado correspondeu à estação chuvosa, de 22 de Fevereiro a 23 de Março, no ano de 2014, durante o primeiro período de observações intensivas do *GoAmazon 2014/5* (*IOP1*). O principal objetivo do estudo foi entender os efeitos que a poluição de Manaus têm nas propriedades e no desenvolvimento das gotículas de nuvem da Amazônia, durante a temporada chuvosa. Mais especificamente, o foco esteve na comparação das propriedades das nuvens quentes que são e que não são afetadas pela pluma de Manaus.

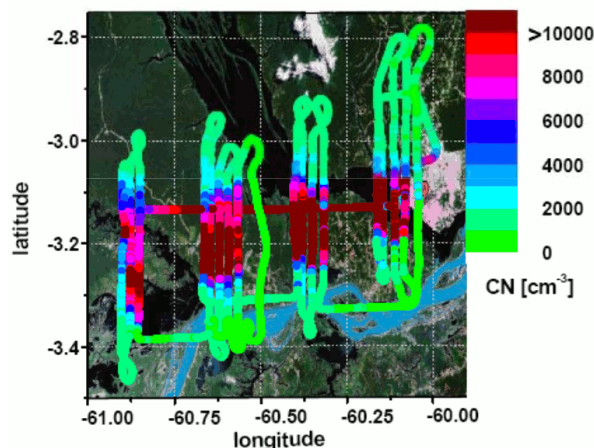


Figura 4.10: Imagem com as concentrações de partículas de aerossol, codificadas pela escala de cores, em função da trajetória do voo de número #18 em 19 de Julho, das 10:00 - 14:00 LT, na campanha LBA/CLAIRE-2001. Imagem retirada de [Kuhn et al. \(2010\)](#).

Foram realizados 16 voos nos arredores de Manaus com o avião *Gulfstream-1 G-1* do *US Department of Energy Atmospheric Radiation Measurement program*, enquanto eram realizadas medidas de concentração e composição de aerossol, de quantidades radiativas, de química em fase gasosa, e de propriedades microfísicas das nuvens. Os padrões de voo eram focados em medir as propriedades dentro e ao redor da pluma da cidade. No gráfico da figura 4.11, está ilustrado um esquema conceitual dos padrões de voo.

### Classificação da Pluma

Para comparar as nuvens poluídas e não poluídas, um esquema de classificação foi desenvolvido por [Cecchini et al. \(2016\)](#). A diferença mais discernível e mais facilmente observável entre as atmosferas poluída e de fundo foi a concentração total em número de partículas de aerossol. Portanto, um esquema simples, porém efetivo, foi usado para distinguir os ambientes a partir de um limiar de concentração partículas. Contudo, um limiar fixo para separar as observações não foi suficiente, pois também a altitude das medidas teve que ser levada em consideração. Além do mais, o ambiente considerado pluma de poluição teve de seguir um padrão espacial, seguindo a direção de propagação da pluma. Seguindo esse esquema, as concentrações observadas fora da pluma não ultrapassavam  $N_{CN} \approx 500 \text{ cm}^{-3}$ , enquanto que, dentro da pluma, foram observados valores variando na faixa  $N_{CN} \approx 4.000 - 20.000 \text{ cm}^{-3}$ , para distâncias de até 40 km do aeroporto de Manaus.

Na figura 4.12 estão mostradas as médias das concentrações de núcleos de condensação de nuvem dentro e fora da pluma, para três valores de supersaturação e altitudes menores do que 1.000m. Note as baixas concentrações representativas da estação chuvosa, as quais não aumentam de forma significativa mesmo quando a su-

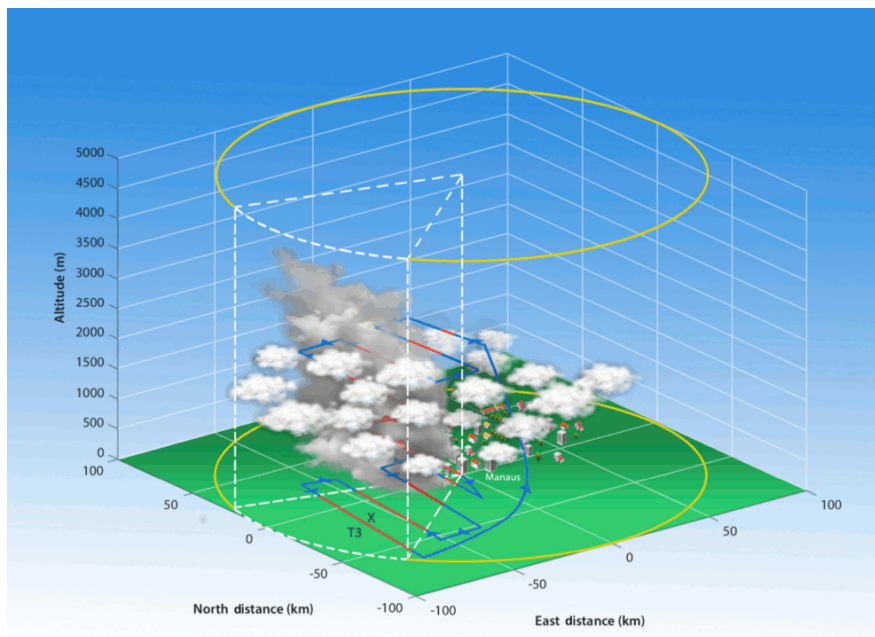


Figura 4.11: Diagrama com o esquema dos padrões de voo realizados nos arredores de Manaus durante o IOP1 do GoAmazon 2014/5 (Cecchini et al., 2016). O esquema mostra Manaus e a dispersão de sua pluma de poluição na floresta do entorno. A circunferência amarela representa uma distância de 100 km do aeroporto de Manaus. As linhas com flechas mostram o plano de voo mais comum, onde as regiões em azul são possíveis localizações do ar limpo, e as linhas vermelhas indicam medidas dentro da pluma, que está na seção angular delimitada pelas linhas brancas tracejadas. Imagem retirada de Cecchini et al. (2016).

persaturação atinge valores de  $S = 0,5\%$ . Para a pluma de poluição, o comportamento é distinto, pois as concentrações de  $CCN$  são maiores do que a condição natural, exibindo um crescimento conforme aumenta-se a supersaturação. Isso mostra que a pluma de Manaus aumenta a concentração de partículas de aerossol que são capazes de formar gotículas de nuvem em condições razoáveis de supersaturação, mesmo que elas sejam menos eficientes (menos higroscópicas) do que as partículas naturais.

### Propriedades Microfísicas das Nuvens Dentro e Fora da Pluma

Dado que a população de partículas de aerossol afeta diretamente a formação de nuvens durante o processo de ativação dos núcleos de condensação de nuvem, as propriedades microfísicas das nuvens sob condições poluídas devem diferir das propriedades em condições naturais. A figura 4.13 mostra a distribuição de frequências para as concentrações em número de gotículas  $N_{CD}$ , o conteúdo de água líquida  $w_L$  e para o diâmetro efetivo  $D_{eff}$ , representando todas as medidas, dentro e fora da pluma, independentemente da altura. As nuvens limpas apresentaram concentrações de gotículas menores do que  $200\text{ cm}^{-3}$ , na maioria dos casos, sendo mais dispersas para as nuvens poluídas. Isso mostra que concentrações mais altas de gotículas são mais prováveis de serem encontradas sob condições poluídas do que em condições limpas. Numa primeira explicação,

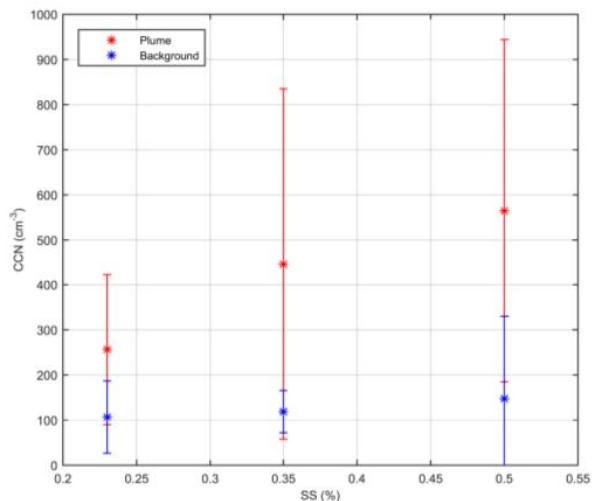


Figura 4.12: Concentrações dos núcleos de condensação de nuvem como função da supersaturação. As medidas dentro da pluma de poluição são mostradas na cor vermelha, enquanto as medidas em condição limpa são representadas na cor azul. Imagem retirada de [Cecchini et al. \(2016\)](#).

podemos pensar que esse resultado é justificado devido a um aumento na competição pelo vapor de água, que leva à formação de um maior número de gotículas, com menores diâmetros. Todavia, a competição pelo vapor de água é usualmente discutida quando o conteúdo de água líquida é constante, o que não é o caso para a estatística mostrada nesta figura. As nuvens limpas apresentaram menor conteúdo de água líquida, de modo geral, o que pode, em parte, justificar as concentrações menores das gotículas observadas fora da pluma.

Os histogramas dos diâmetros efetivos mostram distribuições de tamanho de gotículas distintas para ambas as populações. Enquanto aproximadamente 50 % das gotículas das nuvens poluídas têm diâmetro efetivo na faixa  $8 - 12 \mu\text{m}$ , a distribuição de frequência para as nuvens limpas mostram maior ocorrência de gotículas cujo diâmetros são maiores do que  $12 \mu\text{m}$ , embora ambos os casos tenham picos em diâmetros efetivos similares. Isso mostra que, embora as gotículas maiores das nuvens limpas condensem menos conteúdo total de água líquida, as nuvens limpas são capazes de produzir gotículas maiores do que nas nuvens poluídas. De modo geral, os resultados mostrados na figura 4.13 estão consistentes com o conceito de competição pelo vapor de água disponível dentro da nuvem.

Uma questão interessante de se discutir é o motivo de o conteúdo de água líquida ser menor para as nuvens limpas, isto é, por qual motivo esse tipo de nuvem é relativamente ineficiente em converter vapor de água em gotículas líquidas. A resposta mais imediata é relacionada com a área de superfície total das partículas de aerossol num dado volume. No caso das partículas numa nuvem poluída, existe uma competição maior pelo vapor de água disponível, e as mais numerosas e menores gotículas assim formadas crescem mais rapidamente pela condensação do que as gotículas numa nuvem

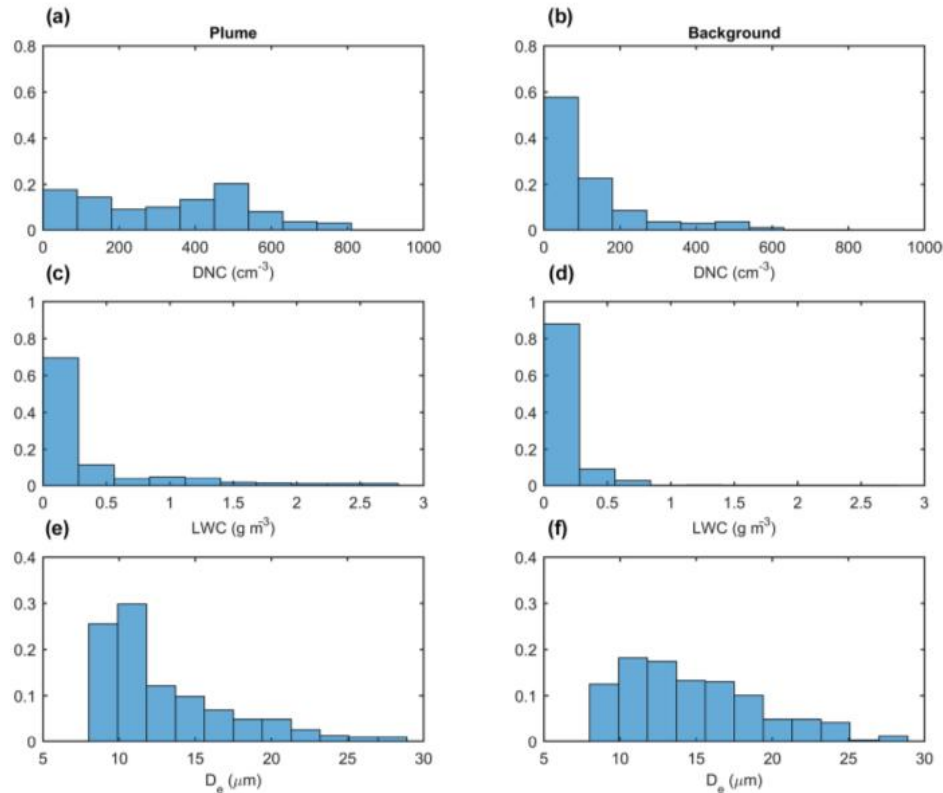


Figura 4.13: Histogramas normalizados das propriedades das gotículas de nuvem afetadas (*Plume*, coluna esquerda) e não afetadas (*Background*, coluna direita) pela pluma de poluição de Manaus, independentemente da altitude. Em (a) e (b) estão as concentrações totais em número de gotículas  $N_{CD}$ . Em (c) e (d) estão os conteúdos de água líquida  $w_L$  e em (e) e (f) estão os diâmetros efetivos  $D_{eff}$ . Imagem retirada de Cecchini et al. (2016).

limpa, pois a taxa de condensação é inversamente proporcional ao tamanho da gotícula, vide equação (3.59). Um aspecto a ser lembrado é que existe uma maior disponibilidade de vapor de água durante a temporada chuvosa. Há de se lembrar ainda que, das condições limpas para as poluídas, a distribuição de partículas de aerossol também muda. Adicionalmente, se a condensação é mais eficiente num ambiente poluído, isso deveria então levar a um aumento da liberação de calor latente que, por sua vez, leva a velocidades ascendentes maiores. Com a velocidade aumentada, as supersaturações alcançadas tendem a ser maiores, que retroalimenta uma taxa de condensação ainda maior. Ainda outra possível explicação para o maior conteúdo de água líquida nas nuvens poluídas incluem processos associados com as gotículas que possuem tamanhos grandes o suficiente para precipitar. Pois, se a pluma, rica em partículas de aerossol, é capaz de reduzir os tamanhos efetivos das gotículas líquidas então ela também será capaz de atrasar a formação de chuvisco, de modo que o conteúdo de água líquida permaneça dentro da nuvem ao invés de precipitar.

Para detalhar um pouco mais os efeitos da poluição na taxa de condensação e nas propriedades da distribuição de tamanho das gotículas, propriedades médias para dife-

rentes conteúdos de água líquida e velocidades verticais foram analisados por [Cecchini et al. \(2016\)](#). A velocidade ascendente na base da nuvem pode ser entendida como um representante das condições termodinâmicas, pois é resultado dos perfis meteorológicos nos níveis abaixo da base da nuvem. Na figura 4.14 estão as médias de diversas medidas realizadas para os primeiros 1000m acima da base das nuvens. Essa faixa foi escolhida para maximizar a estatística e capturar a camada na qual ocorra a ativação das partículas de aerossol. Tal camada é possivelmente maior nas nuvens poluídas devido à maior disponibilidade de núcleos de condensação de nuvem. No painel **(a)** está mostrado a média das diversas medidas de conteúdo de água líquida para diferentes valores de velocidades ascendente. Para velocidades de subida semelhantes, isto é, perfis termodinâmicos semelhantes, a média do conteúdo de água líquida é sempre maior para as nuvens poluídas. Eliminando a dependência das condições termodinâmicas, isto é, para as mesmas velocidades, os autores concluíram que os valores de conteúdo de água líquida são significativamente influenciados pela população de partículas de aerossol. Além disso, o conteúdo de água líquida para as nuvens poluídas cresce com a velocidade, ao passo que, na atmosfera limpa, como a maioria das partículas de aerossol já estão ativadas, um aumento da velocidade não causa mais condensação e, portanto, o conteúdo de água líquida não aumenta. Por outro lado, a maior disponibilidade de núcleos de condensação de nuvens dentro da pluma de poluição permite como que o crescimento condensacional ocorra tanto quanto permitam as máximas supersaturações atingidas. As barras de desvio padrão indicam que, enquanto existe mais variabilidade para o conteúdo de água líquida nas nuvens poluídas, as limpas são bastante consistentes considerando a eficiência de condensação.

O efeito de competição pelo vapor de água pode ser observado examinando o diâmetro efetivo da gotícula e a concentração de gotículas num certo intervalo de conteúdo de água líquida, como mostrado respectivamente nos gráficos **(b)** e **(c)** da figura 4.14. Dessa forma é possível estudar as propriedades das gotículas independentemente da eficiência em transformar vapor de água em água líquida das nuvens em diferentes ambientes. Pode se notar que, mesmo com a variabilidade das medidas, representada pelas barras de erro, as propriedades das populações de gotículas são em média consistentemente diferentes entre os ambientes limpo e poluído, para todos os intervalos de conteúdo de água líquida. Para um mesmo intervalo de água líquida, o diâmetro efetivo médio é sempre maior nas nuvens limpas. Esses resultados mostram que, dado um certo conteúdo de água, o crescimento das gotículas é mais eficiente nas nuvens de condição limpa. Esse processo faz com que as nuvens de condição limpa sejam mais eficientes na produção de chuva a partir dos mecanismos de colisão-coalescência.

Outro ponto importante é a diferença entre os relacionamentos do diâmetro efetivo e da concentração de gotículas em relação ao conteúdo de água líquida, para ambos os ambientes poluído e limpo. Enquanto que o diâmetro efetivo médio varia linearmente com o conteúdo de água líquida, parece haver uma curva assintótica na concentração

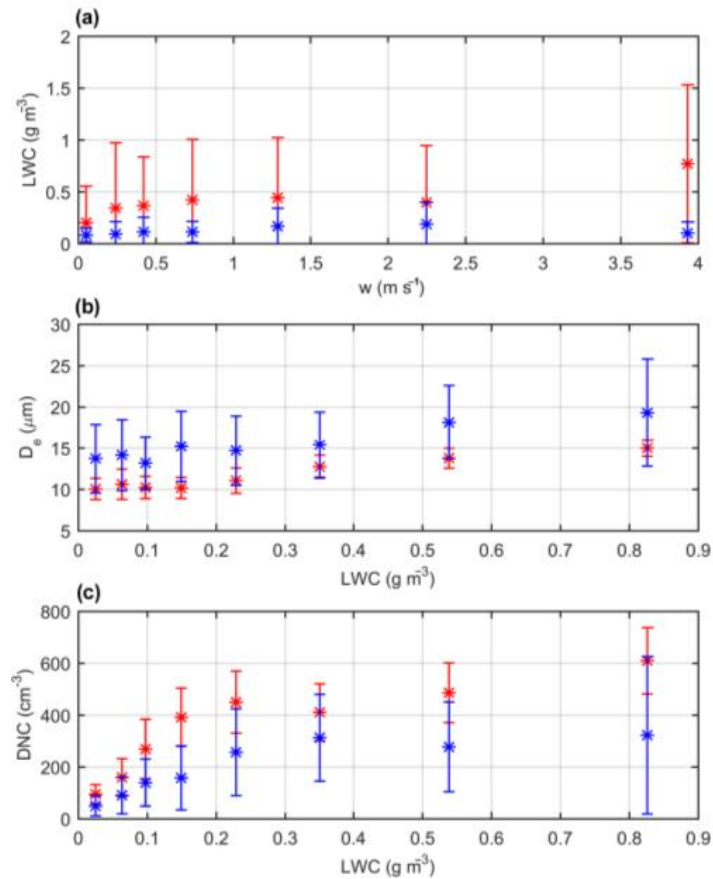


Figura 4.14: Em (a) são mostrados os valores de conteúdo de água líquida para intervalos de velocidade ascendentes logaritmicamente espaçadas. Em (b) e em (c) estão respectivamente o diâmetro efetivo e a concentração em número de gotículas, ambos para intervalos de conteúdo de água líquida logaritmicamente espaçados. As barras de erro são os desvios padrão para cada intervalo. Os pontos em azul indicam as medidas em condição limpa, enquanto que os vermelhos são relacionados às medidas afetadas pela pluma de Manaus. Os pontos estão localizados no meio dos respectivos intervalos. Esses resultados foram colhidos nos primeiros 1000m de altura a partir da base da nuvem. Imagem retirada de [Cecchini et al. \(2016\)](#).

de gotículas, à medida em que se aumenta o conteúdo de água líquida. Para valores maiores de conteúdo de água líquida, a concentração média permanece relativamente constante, enquanto que o diâmetro médio cresce. Isso sugere que, para conteúdos de água menores, isto é, para os primeiros estágios de formação das nuvens, a formação de novas gotículas tem um impacto relativamente maior no conteúdo de água líquida. À medida em que a nuvem evolui, o conteúdo de água líquida é relacionado ao diâmetro efetivo das gotículas, e o impacto da formação de novas gotículas é fraco nesse ponto. Esse efeito é mais claro nas nuvens limpas, dado que a disponibilidade de núcleos de condensação é limitada.

## Desenvolvimento Vertical

A análise das propriedades microfísicas das nuvens indicam uma clara diferença entre as nuvens afetadas e as não afetadas pela pluma de poluição. Na medida em que a maioria dos núcleos de condensação de nuvem ativam próximos a base das nuvens, o efeito de se aumentar a concentração de partículas deveria, a princípio, ser limitado a essa região apenas. O efeito desse aumento, entretanto, pode repercutir até em estágios posteriores do ciclo de vida das nuvens, visto que ela se desenvolveria em condições iniciais perturbadas. Dessa forma, [Cecchini et al. \(2016\)](#) desenvolveu uma escala de altura relativa das nuvens, onde a base era dada pela altura de condensação (*Lifting Condensation Level LCL*), e o topo era dado pela isoterma de 0°. A partir desses dois níveis, a altitude relativa é calculada em percentagens, onde 0 % é a base e 100 % é o topo. As altitudes da base da nuvem variavam no intervalo de 100 a 1.200 m, e as altitudes dos topos de 4.670 a 5.300 m, aproximadamente. Três camadas foram então definidas: (i) a inferior, na qual as altitudes relativas variavam na faixa entre 0 e 20 %; (ii) a média, com altitudes relativas de 20 a 50 %; e (iii) a camada superior, onde as altitudes eram acima de 50 %. A figura 4.15 mostra os resultados estatísticos para as três camadas, e a tabela 4.6 mostras as médias e desvios padrão.

Tabela 4.6: Propriedades médias para as três camadas das nuvens quentes e os respectivos desvios padrão. A camada inferior é definida por altitudes relativas entre 0 e 20 %, a camada média entre 20 e 50 % e a camada superior por 50 e 100 %. Tabela transcrita de [Cecchini et al. \(2016\)](#).

Camada	$N_{CN}$ (cm <sup>-3</sup> )		$D_{eff}$ (μm)		$w_L$ (g/m <sup>3</sup> )	
	Pluma	Limpa	Pluma	Limpa	Pluma	Limpa
Inferior	317 ± 190	127 ± 131	11,3 ± 2,00	14,2 ± 4,19	0,206 ± 0,216	0,114 ± 0,122
Média	360 ± 276	81,6 ± 77,4	17,7 ± 4,12	18,4 ± 6,18	0,848 ± 0,788	0,183 ± 0,218
Topo	191 ± 203	7,64 ± 14,9	15,5 ± 5,28	31,7 ± 4,12	0,522 ± 0,703	0,0766 ± 0,151

De acordo com os resultados mostradas na tabela 4.6, para todos as camadas, as nuvens poluídas apresentam as maiores médias de concentração e de conteúdo de água líquida, com a menor média para os diâmetros efetivos. Além do mais, nas nuvens poluídas, a concentração de gotículas decai lentamente com a altitude, e o crescimento das gotículas é significativamente suprimido em relação às nuvens limpas. Essas observações são indícios de que a eficiência dos processos de colisão-coalescência é maior nas nuvens limpas.

Observando o painel (a) da figura 4.15, a característica mais discernível entre as diferentes altitudes está relacionada com as concentrações de gotículas com diâmetros acima de 25 μm. As concentrações nessa faixa de tamanho crescem com a altitude, em média. Por outro lado, as concentrações de gotículas menores do que 15 μm tendem a diminuir com a altura. Assim, conforme a progressão vertical, as gotículas maiores crescem às custas das menores. Esse mecanismo de crescimento é representado pelos processos de colisão-coalescência, no qual as gotas maiores coletam as menores,



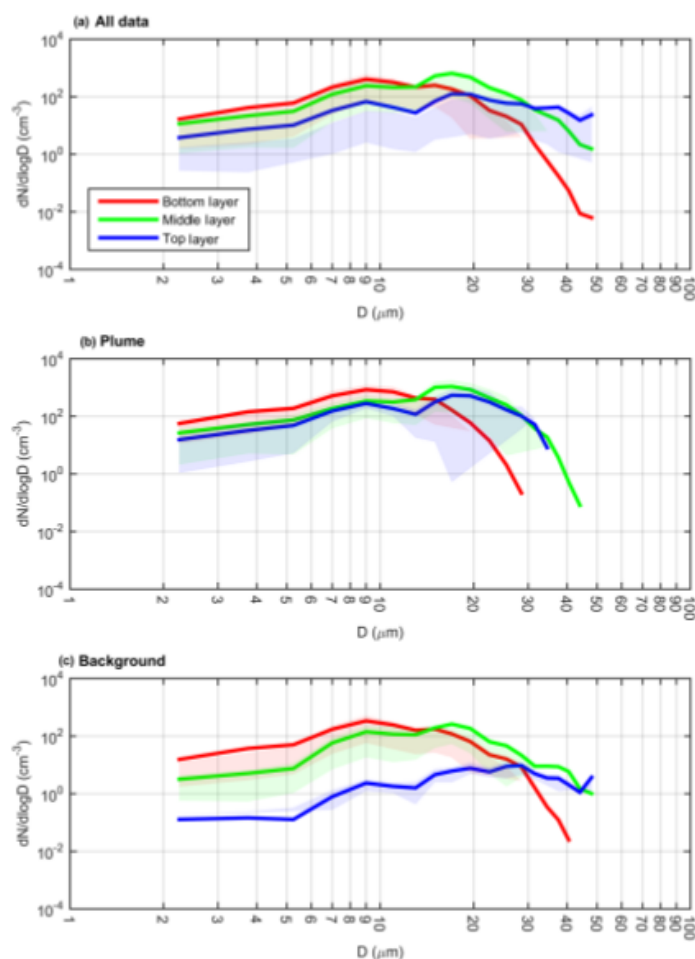


Figura 4.15: Distribuições de tamanho em número de gotículas ativadas nas três camadas das nuvens: inferior (*bottom*), média (*middle*) e superior (*top*). O painel (a) mostra todos os resultados, independentemente da classificação de limpo ou poluído. Nos painéis (b) e (c) estão respectivamente as distribuições para as nuvens poluídas e para as limpas. As linhas representam as médias, enquanto que as áreas sombreadas representam a dispersão entre os quartis de 25 e de 75 %. Imagem retirada de [Cecchini et al. \(2016\)](#).

adquirindo suas massas.

Os resultados estatísticos da evolução temporal das distribuições de tamanho das gotículas foram discriminados para as medidas dentro e fora da pluma, como mostrado respectivamente nos painéis (b) e (c) da figura 4.15. As medidas influenciadas pela pluma apresentam maiores concentrações na camada inferior, com fraco crescimento com a altitude. As concentrações de gotículas menores ( $D_{wet} < 15 \mu\text{m}$ ) não mudam significativamente com a altura, e a distribuição média da camada superior é similar com a encontrada na camada média. Por outro lado, as distribuições nas nuvens limpas exibem forte crescimento com a altura. A camada inferior apresenta distribuição média com concentrações mais baixas de gotículas pequenas e apresentam concentrações mais altas de gotículas grandes, do que na mesma camada das nuvens poluídas. Essa coexistência entre gotículas relativamente grandes e pequenas ativa os processos

de colisão-coalescência, acelerando o crescimento das gotículas. Após comparar ambas as distribuições médias, de condições limpa e poluídas, com as médias gerais, fica claro que mais carregamento de partículas de aerossol leva a taxas de crescimento menores do que a média, sendo válido o oposto para as nuvens limpas. A taxa média de crescimento para o diâmetro efetivo  $D_{eff}$  é de  $5,59 \mu\text{m}/\text{km}$  para as nuvens limpas, e de  $2,90 \mu\text{m}/\text{km}$  para as poluídas.

## 4.5 Medidas de Longa Duração

Nas próximas duas subseções vamos discutir alguns dos principais resultados das medidas de  $CCN$  de longa duração e resolvidas por tamanho, que foram realizadas nos sítios experimentais T0a e T3, no contexto da campanha internacional *GoAmazon 2014/5*. No capítulo 6, iremos detalhar os nossos resultados, obtidos no sítio experimental T2.

### 4.5.1 Torre *ATTO* (Sítio T0a)

Pöhlker et al. (2016) realizaram medidas de partículas de aerossol atmosférico, de núcleos de condensação de nuvem e de higroscopicidade no sítio experimental *Amazon Tall Tower Observatory ATTO* (Andreae et al., 2015), que está em um local de floresta intocada na Amazônia Central, aproximadamente 150 km a nordeste de Manaus (sítio T0a, figura 5.1 e tabela 5.1), portanto longe da influência da pluma de poluição de Manaus. As medidas foram tomadas de Março de 2014 a Fevereiro de 2015. Durante o período, de quase um ano, foram analisados 10.253 espectros de eficiência, medidos em 10 diferentes níveis de supersaturação de vapor de água, na faixa de  $S = (0,11 - 1,10)$  %. Assim como no nosso trabalho, Pöhlker et al. (2016) seguiram a abordagem de Gunthe et al. (2009) e Rose et al. (2010). Para maiores detalhes sobre a metodologia, ver o capítulo 5.

### Séries Temporais para a Campanha Inteira

O painel (a) da figura 4.16 apresenta os dados de precipitação e fica claro que as taxas de precipitação durante o período das medidas não desviam de forma significativa da média climatológica de 18 anos.

O painel (b) mostra o ciclo temporal de  $N_{CN,10}$  e de  $c_{CO}$ . Ambos os traçadores de poluição atingem seu máximo durante a temporada seca ( $N_{CN,10} = 1400 \pm 710 \text{ cm}^{-3}$ ;  $c_{CO} = 144 \pm 45 \text{ ppb}$ ), enquanto que os menores valores são observados durante a temporada chuvosa ( $N_{CN,10} = 285 \pm 131 \text{ cm}^{-3}$ ;  $c_{CO} = 117 \pm 12 \text{ ppb}$ ). Uma característica dos meses de temporada seca é a ocorrência de picos intensos e de curta duração (alcançando  $N_{CN,10} \approx 5000 \text{ cm}^{-3}$  e  $c_{CO} \approx 400 \text{ ppb}$ ), originados de fontes mais próximas, sendo os níveis de fundo já elevados.

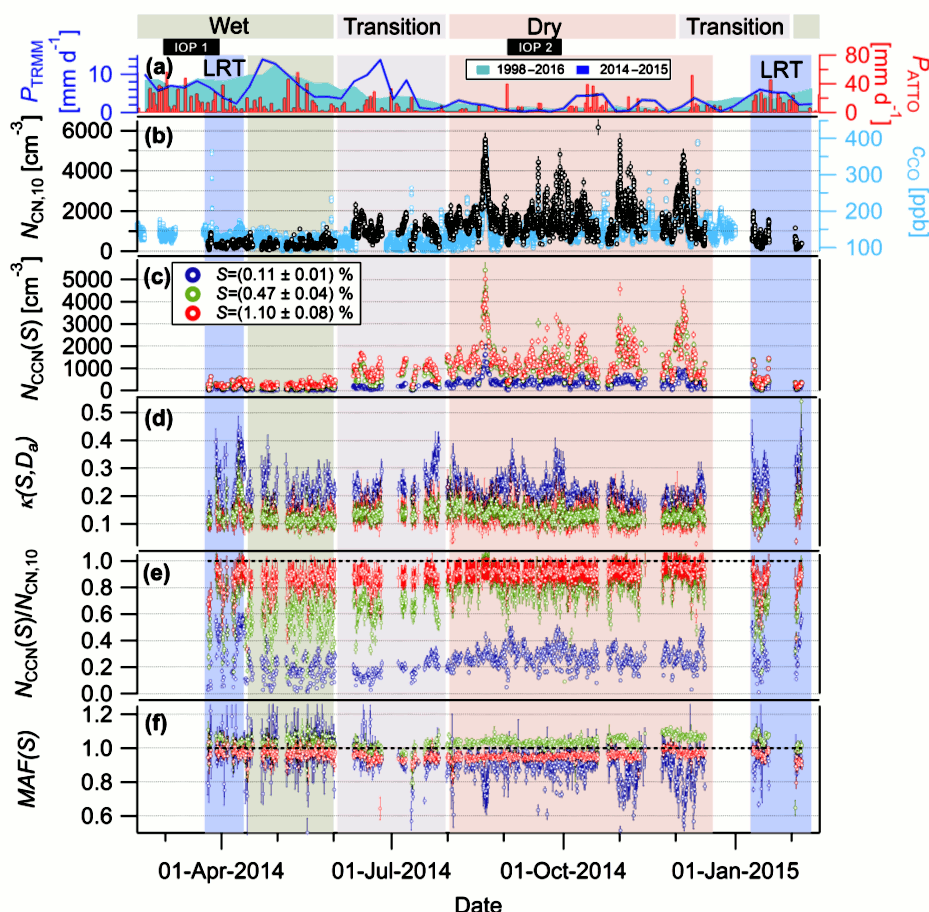


Figura 4.16: Séries temporais das medidas no sítio experimental T0a. No painel (a) estão as taxas de precipitação  $P_{TRMM}$  e  $P_{ATTO}$ , obtidas respectivamente pelo *Tropical Rainfall Measuring Mission TRMM* e pelas medidas em solo. Em (b) estão os traçadores de poluição: a concentração total de partículas  $N_{CN,10}$  com diâmetros maiores do que 10 nm e a fração molar de monóxido de carbono  $c_{CO}$ . Nos demais painéis são mostrados alguns dos resultados espectrais obtidos para três níveis de supersaturação: em (c) as concentrações em número de núcleos de condensação de nuvem  $N_{CCN}(S)$ , em (d) os parâmetros de higroscopicidade  $\kappa(S, D_a)$ , em (e) as eficiências de ativação  $N_{CCN}(S)/N_{CN,10}$  e, no painel (f), as máximas frações ajustadas de ativação  $MAF(S)$ . Maiores detalhes em Pöhlker et al. (2016).

O painel (c) mostra que a concentração de núcleos de condensação de nuvens  $N_{CCN}(S)$  segue a mesma tendência global de  $N_{CN,10}$  e de  $c_{CO}$ . Em (d) vemos que os valores do parâmetro de higroscopicidade  $\kappa(S, D_a)$  são notavelmente estáveis ao longo de todo o ano. Isso ilustra que os máximos em  $N_{CCN}(S)$  estão relacionados ao aumento de  $N_{CN,10}$  e não a um aumento de  $\kappa(S, D_a)$ .

O painel (e) dá uma visão geral das eficiências  $N_{CCN}(S)/N_{CN,10}$  para os três níveis de supersaturação exemplificados, e de suas tendências sazonais. Notamos as altas frações de partículas continuamente ativadas para supersaturações altas, por exemplo  $N_{CCN}(1, 10\%)/N_{CN,10} > 0,9$ , sem quase nenhuma sazonalidade. Para valores intermediários tais como  $S = 0,47\%$  os valores de eficiência estão na faixa de  $N_{CCN}(0,47\%)/N_{CN,10} \approx 0,6 - 0,9$ , e revelam um leve ciclo sazonal, com os maiores va-

lores durante a temporada seca. Com ciclos sazonais pronunciados, a eficiência para a saturação mais baixa apresenta valores  $N_{CCN}(0, 11\%)/N_{CN,10} < 0,4$  na maior parte da série temporal. Essas observações podem ser explicadas pela distribuição de tamanho característica durante a temporada seca, a maior quantidade das partículas na moda de acumulação (que, por serem maiores, agem mais facilmente como núcleos de condensação de nuvens) resulta em níveis maiores de  $N_{CCN}(S)/N_{CN,10}$ , particularmente para as menores supersaturações  $S$ .

A máxima fração ativada  $MAF(S)$ , cujas série temporal está no painel (e), representa um parâmetro adicional importante para determinar a abundância das partículas de aerossol que não ativaram na faixa da supersaturação testada. Para as supersaturações  $S > 0,11\%$ , a máxima fração ativada é próxima à unidade, ao longo do ano inteiro. Em contraste,  $MAF(0,11\%)$  flutua ao redor da unidade durante os meses da temporada chuvosa, caindo abaixo da unidade, entretanto, durante a temporada seca, impactada pela queima de biomassa, e também durante o subsequente período de transição.

### Diferença Sazonais nas Propriedades das Partículas de Aerossol

A figura 4.17 mostra as curvas de ativação para todos os níveis de supersaturação  $S$ , subdivididos nos quatro períodos de interesse, indicados por cores na figura 4.16. Embora os gráficos para os períodos de interesse pareçam diferir muito pouco entre si, existe uma diferença principal: o formato variável da curva de ativação para a menor supersaturação,  $S = 0,11\%$ . Particularmente, o comportamento para a máxima fração ativada  $MAF(0,11\%)$  mostra diferenças claras para os quatro períodos. Esse valor atinge a unidade durante a temporada chuvosa, diminuindo para o período com transporte de longo alcance (*Long Range Transport LRT*), depois na transição e, particularmente, para a temporada seca. A fração de partículas com  $D < 245$  nm não ativadas, em  $S = 0,11\%$ , é de  $\approx 10\%$  durante o período de transição e de  $\approx 20\%$  durante estação seca. Esse efeito é observado, todavia, apenas para  $S = 0,11\%$ , e os demais valores  $MAF(> 0,11\%)$  atingem a unidade ao longo de todo o ano. Uma possível explicação para essa observação seria a intrusão de plumas de partículas de aerossol provenientes de queima de biomassa recente, que contém partículas ineficientes como *CCN*.

Na figura 4.18 estão os resultados, subdivididos nos períodos de interesse, para as distribuições de tamanho das partículas de aerossol e para suas higroscopicidades em função do diâmetro. As distribuições de tamanho foram ajustadas, a partir das distribuições médias, com distribuições lognormais bimodais, e os correspondentes resultados estão mostrados na tabela 4.7.

As diferenças nas distribuições características para os períodos de interesse aparecem de forma mais clara: em adição às variações fortes na concentração total de

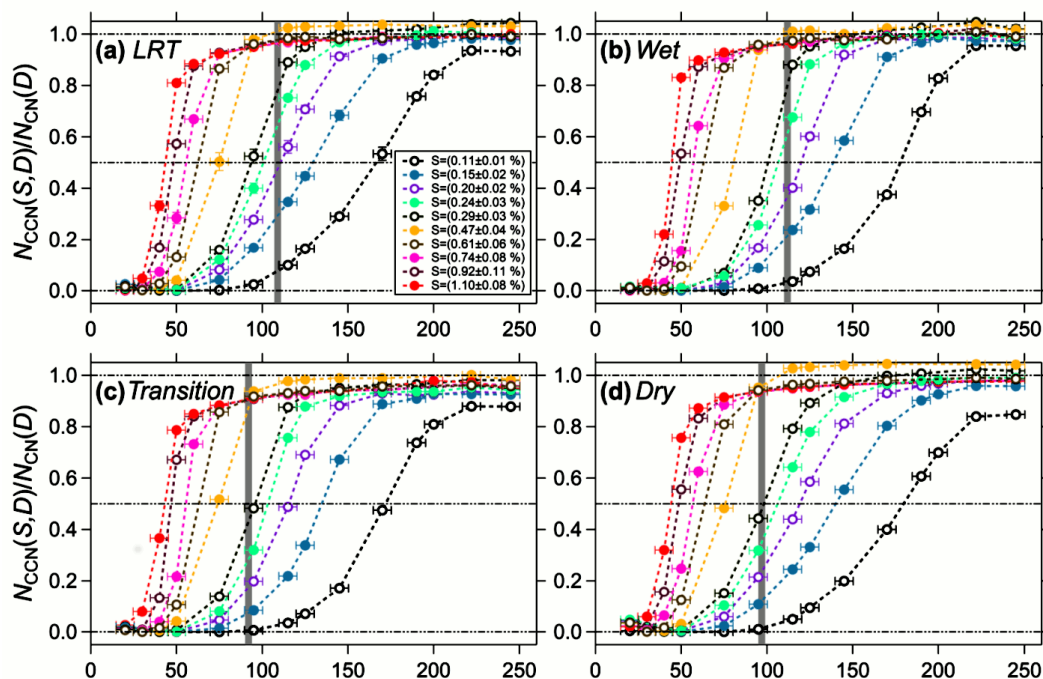


Figura 4.17: Curvas de ativação médias para todos os valores de supersaturação  $S$ , subdivididas nos períodos de interesse. Para os valores de fração ativada as barras de erro são os desvios padrão da média (imperceptíveis). Para os diâmetros secos  $D$ , as barras são os erros experimentais. Detalhes em: Pöhlker et al. (2016).

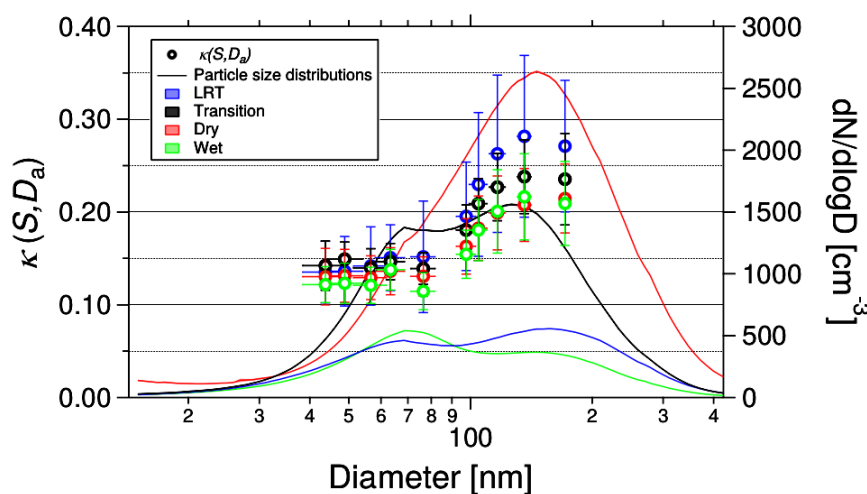


Figura 4.18: Dependência com o tamanho do parâmetro de higroscopicidade  $\kappa(S, D_a)$  subdividido nos períodos de interesse. Para  $\kappa(S, D_a)$ , as barras de erro são os desvios padrão. Para  $D_a$ , as barras de erro são experimentalmente determinadas. Adicionalmente são mostradas as distribuições de tamanho ajustadas a partir das distribuições médias. Parte desses resultados são mostrados também na tabela 4.7. Mais detalhes em: Pöhlker et al. (2016).

partículas, a moda de acumulação ultrapassa a moda de Aitken durante a estação seca, ao passo que ambas as modas ocorrem em quantidades comparáveis na estação chuvosa. A distribuição do período de transição representa um estado intermediário entre os dois extremos. A comparação da temporada chuvosa, com e sem a influência

Tabela 4.7: Ajustes bimodais, com funções de distribuição lognormal, às distribuições médias de tamanho de partículas de aerossol, para a média anual, e também separados pelos períodos de interesse. Para cada moda, são mostrados os resultados da concentração total  $N_{CN}$ , do diâmetro geométrico médio  $D_g$  e do desvio geométrico médio  $\sigma_g$ . Adicionalmente são mostrados os parâmetros médios (e desvios padrão) de higroscopicidade para cada moda. Para as distribuições, os erros são a incerteza dos parâmetros ajustados. Tabela adaptada de Pöhlker et al. (2016).

Temporada	Moda	$N_{CN}$ (cm <sup>-3</sup> )	$\kappa_m$	$D_g$ (nm)	$\sigma_g$
Anual	Aitken	397 ± 31	0,13 ± 0,03	69 ± 1	1,44 ± 0,02
	Acumulação	906 ± 29	0,22 ± 0,05	149 ± 2	1,57 ± 0,01
<i>LRT</i>	Aitken	231 ± 8	0,14 ± 0,04	67 ± 1	1,63 ± 0,01
	Acumulação	232 ± 10	0,28 ± 0,08	172 ± 1	1,51 ± 0,01
Chuvosa	Aitken	246 ± 9	0,13 ± 0,02	70 ± 1	1,53 ± 0,01
	Acumulação	145 ± 8	0,21 ± 0,05	170 ± 2	1,42 ± 0,01
Transição	Aitken	405 ± 24	0,14 ± 0,02	65 ± 1	1,42 ± 0,01
	Acumulação	668 ± 24	0,24 ± 0,04	135 ± 1	1,53 ± 0,01
Seca	Aitken	483 ± 49	0,13 ± 0,03	71 ± 2	1,42 ± 0,03
	Acumulação	1349 ± 47	0,21 ± 0,04	150 ± 2	1,58 ± 0,01

de eventos de longo transporte, não revela diferenças significativas nas concentrações. A pequena diferença existente, entretanto na moda de acumulação durante eventos de longo transporte, entretanto, indica a presença de poeira, fumaça, poluição e *sea spray* envelhecido, todos misturados com a população de partículas biogênicas emitidas pela floresta.

Os parâmetros de higroscopicidade na faixa de tamanho da moda de Aitken são surpreendentemente estáveis, entre 0,13 e 0,14, ao longo de todo o ano. Isso é um indicativo que a população de partículas na moda de Aitken é persistentemente dominada por material orgânico. Em contraste, as diferenças sazonais são mais evidentes nas partículas da moda de acumulação, com valores médios de higroscopicidade variando de 0,21 a 0,28. Isso indica que a moda de acumulação possui conteúdos não desprezíveis de materiais inorgânicos, possuindo ainda, todavia, quantidades elevadas de material orgânico. De modo geral, uma observação notável é que, tanto na temporada chuvosa quanto na seca, os parâmetros de higroscopicidade resolvidos por tamanho são altamente similares, enquanto que muitos outros parâmetros físicos e químicos das partículas de aerossol apresentam variações sazonais significantes (Andreae et al., 2015).

#### 4.5.2 Manacapuru (Sítio T3)

No trabalho de Thalman et al. (2017), são reportados os resultados das medidas de *CCN* resolvidas por tamanho no sítio experimental T3 (vide figura 5.1 e tabela 5.1). As medidas foram realizadas no período de aproximadamente um ano, de 12 de Março de 2014 a 3 de Março de 2015. As massas de ar que chegavam no local das medidas variavam desde condições naturais até fortemente impactadas ou pela poluição urbana

de Manaus e/ou pela queima de biomassa. A higroscopicidade e os estados de mistura química das partículas de aerossol foram obtidos a partir dos espectros de  $CCN$  e esses resultados, juntamente com as medidas de composição química das partículas, permitiram a obtenção da higroscopicidade de suas componentes orgânicas.

### Classificação das Massas de Ar

O período de quase um ano de amostragem foi dividido em diferentes temporadas, como indicado na figura 4.19.

Para cada uma das temporadas, as massa de ar que chegavam no T3 foram classificadas em três diferentes tipos: (i) condições de fundo regional (*background*), 13% do tempo amostrado; (ii) plumas de poluição urbana (*urban pollution*), 35% e (iii) queima de biomassa local (*local biomass burning*), 40%. Durante as temporadas chuvosas, condições de fundo (*background*) eram representativas da condição natural, com mínimo impacto das emissões antrópicas, enquanto que, na estação seca, as condições de fundo eram dominadas por partículas de queima de biomassa na Amazônia. As massas de ar poluídas (*urban pollution*) representavam forte influência das emissões urbanas, que eram em sua maioria vindas de Manaus. O tipo da queima de biomassa local (*local biomass burning*) era fortemente influenciado pelas queimadas locais, com partículas recentes que dominavam o impacto de pluma de poluição de Manaus, caso existisse. As condições *background* eram identificadas quando as concentrações de monóxido de carbono CO e de partículas de aerossol estavam abaixo de um certo limite, determinado a partir de medidas em solo nos sítios experimentais T0a e T0k (figura 5.1 e tabela 5.1) para as respectivas temporadas, isto é, chuvosa, seca ou transição. Devido ao fato de as partículas de aerossol provenientes da queima de biomassa local apresentarem maiores concentrações na moda de acumulação, ao passo que emissões de Manaus eram dominadas por partículas na moda de Aitken, a fração das partículas com diâmetros menores do que 70 nm foi usada para diferenciar as massas de ar influenciadas pela queima de biomassa daquelas impactadas pela pluma de poluição de Manaus.

### Parâmetros de Higroscopicidade para as Diferentes Massas de Ar

Os resultados para os parâmetros médios de higroscopicidade estão mostrados na figura 4.19. O parâmetro  $\kappa_{CCN}$  aumenta conforme aumenta-se o tamanho seco  $D_p$  da partícula, durante todas as temporadas e para todas as massas de ar, consistente com o fato de que a fração de material orgânico diminui para as partículas maiores na Amazônia (Gunthe et al., 2009). Os valores de  $\kappa_{CCN}$  e sua dependência com o tamanho, nas condições de fundo, são consistentes entre as diferentes temporadas, e estão em boa concordância com os resultados obtidos por Gunthe et al. (2009) em condições prístinas, na estação chuvosa, durante o *AMAZE-08*. Comparando ao  $\kappa_{CCN}$ , o  $\kappa_{org}$  foi independente do tamanho da partícula, para todos os três tipos de massas de ar,

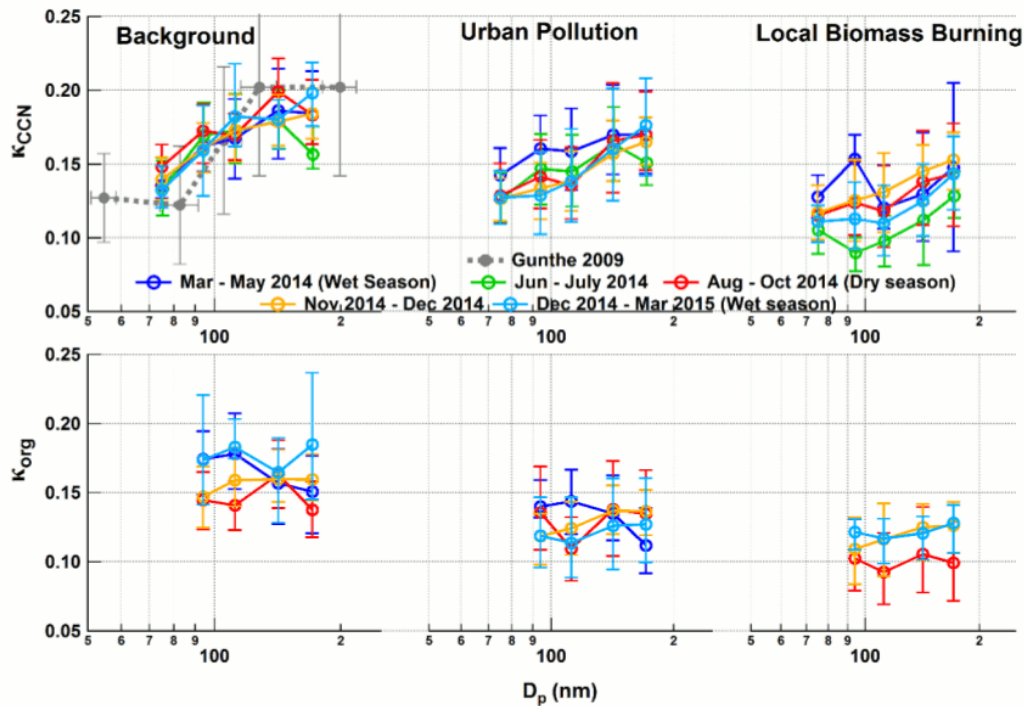


Figura 4.19: Variação do parâmetro de higroscopicidade das partículas de aerossol  $\kappa_{CCN}$  (painéis superiores) e da fração orgânica das partículas  $\kappa_{org}$  (painéis inferiores), em função do diâmetro seco  $D_p$ . Os resultados estão separados para os três tipos de massas de ar (pelas colunas) e para as diferentes temporadas (código de cores). Os pontos são as médias e as barras os desvios padrão. Adicionalmente são mostrados os resultados de [Gunthe et al. \(2009\)](#), obtidos durante a estação chuvosa no âmbito do *AMAZE-08* (vide subseção 4.2.2). Imagem retirada de [Thalman et al. \(2017\)](#).

indicando que a dependência com o tamanho de  $\kappa_{CCN}$  era principalmente devida à dependência com o tamanho da fração de volume orgânica. As partículas de aerossol das massas que foram classificadas como poluição urbana, e como queima de biomassa local exibiram valores menores de  $\kappa_{org}$  se comparadas as partículas da condição de fundo, contribuindo assim para os baixos valores de  $\kappa_{CCN}$  das partículas de emissões antrópicas.



# Capítulo 5

## Materiais e Métodos

Este capítulo está dividido em quatro seções, e nele apresentaremos a metodologia dos experimentos e das análises de dados para alcançar os objetivos específicos deste trabalho. A primeira seção é dedicada à descrição geral dos sítios experimentais da campanha *GoAmazon 2014/5*, incluindo o sítio T2, onde realizamos nossas medidas. A segunda seção descreve o arranjo experimental utilizado nas observações e suas partes constituintes. Na terceira seção encontramos o procedimento usado para calibrar o contador de núcleos de condensação de nuvem *CCNC*. Por fim, na quarta e última seção, explicamos como foram feitas as análises dos dados obtidos no T2. A metodologia usada nas simulações está separada deste capítulo por motivos de clareza na apresentação do texto, e pode ser encontrada na seção 7.2, no capítulo referente aos resultados do modelo adiabático de parcela de nuvem.

### 5.1 Sítios Experimentais da Campanha *GoAmazon 2014/5*

As medidas da campanha internacional *Green Ocean Amazon (GoAmazon 2014/2015)*, vide seção 1.5, foram realizadas no arredores de Manaus, na região central da Amazônia, durante 2 anos, de Janeiro de 2014 a Dezembro de 2015. Foram montados nove sítios experimentais em solo: as bases T0 (T0e, T0t, T0k e T0a), vento acima de Manaus, as bases T1 (T1 e T1p), no meio da cidade, a base T2, na margem oposta do Rio Negro, logo vento abaixo de Manaus e as bases T3 (T3 e T3u), distantes aproximadamente 70 km na direção preferencial da pluma de poluição, vento abaixo de Manaus. Essas bases estão indicadas no mapa da figura 5.1, com maiores detalhes descritos na tabela 5.1. Também foram realizados voos coordenados com os aviões de pesquisa *G-1* e *HALO*. A pluma de poluição de Manaus está presente o ano todo, e é transportada pelos ventos vindos predominantemente da direção nordeste, na temporada chuvosa, e da direção leste, na temporada seca. A campanha reuniu essa rede de locais de observação para interceptar tanto os ares prístinos, da bacia Amazônica, quanto os

ares poluídos, seja pela região metropolitana de Manaus ou pela queima de biomassa. Nesse contexto, como vimos no estudo de [Thalman et al. \(2017\)](#) (vide subseção 4.5.2), o fluxo de ar interceptando os sítios experimentais T3, vento abaixo de Manaus, oscila entre (i) uma das mais naturais e limpas condições continentais na Terra e (ii) massas de ar caracterizadas pelas interações das emissões da floresta com a poluição da cidade de Manaus, ou eventualmente com as plumas originadas nas queimadas que ocorrem durante a estação seca.



Figura 5.1: Localizações dos sítios experimentais da campanha *GoAmazon 2014/2015*, nos arredores de Manaus, que fica na confluência dos Rios Negro e Solimões que, juntos, formam o rio Amazonas. O retângulo do mapa corresponde de  $(-3,66^{\circ}\text{S}, -60,92^{\circ}\text{W})$  na ponta sudoeste a  $(-1,91^{\circ}\text{S}, -58,58^{\circ}\text{W})$  na ponta nordeste. O recorte esquerdo acima na figura mostra as localizações dos sítios experimentais em relação à América do Sul, e o recorte à direita mostra a iluminação noturna nos arredores de Manaus, no ano de 2010. Imagem retirada de [Martin et al. \(2016\)](#).

Embora o sítio experimental T0a estivesse ativo desde 2012, a torre *ATTO* (*Amazonian Tall Tower Observatory*), de 325 m de altura, foi inaugurada em Agosto de 2015, e não estava ainda completa durante os períodos de operação intensa *IOP1* e *IOP2* do *GoAmazon 2014/2015*. Então as medidas foram feitas a partir das duas torres de 80 m de altura que estavam no local. O sítio T0e estava localizado em um território da EMBRAPA, aproximadamente 10 km além do limite norte da Região Metropolitana de Manaus. Os sítios T0k e T0t estavam situados na reserva biológica de Cuieiras ZF2, que tem sido uma parte central dos estudos da ecologia e do clima Amazônicos por mais de 20 anos. Em particular, em T0k está a torre K34, que tem sido, desde sua construção em 1999, a peça chave do experimento *Large Scale Biosphere Atmosphere LBA*. No sítio T0t estava a torre TT34, estabelecida para o *Amazonian Aerosol Characterization Experiment AMAZE-08*. Os sítios T0 estavam localizados vento acima de

Tabela 5.1: Nomes e localizações dos sítios experimentais e plataformas implantados na campanha *GoAmazon 2014/5*. São listados também outros nomes comuns, assim como as distâncias e ângulos relativos a partir de T1, onde fica o Instituto Nacional de Pesquisas Amazônicas INPA. Tabela transcrita de [Martin et al. \(2016\)](#).

Referência <i>GoAmazon</i> <i>2014/2015</i>	Referências outras	Latitude (°)	Longitude (°)	Distância de T1 (km)	Direção de T1 (0 ° N)	Descrição
T0a	<i>ATTO</i>	-2,1466	-59,0050	151,4	45,8	Local florestado vento acima de Manaus. Torre com 325 m de altura, inaugurada em Agosto de 2015 ( <a href="#">Andrae et al., 2015</a> ).
T0e	EMBRAPA	-2,8942	-59,9718	22,5	4,3	Local de pasto ao norte de Manaus.
T0k	K34, ZF2	-2,6091	-60,2093	59,4	335,5	Floresta fechada ao norte de Manaus.
T0t	TT34, ZF2	-2,5946	-60,2093	60,9	336,1	Abertura em floresta coberta ao norte de Manaus.
T1	INPA	-3,0972	-59,9867	0	0	No campus do INPA em Manaus.
T1p	Ponta Pelada	-3,1461	-59,9864	5,4	179,6	Aeroporto de Ponta Pelada (PLL).
T2	Hotel <i>Tiwa</i>	-3,1392	-60,1315	16,8	253,9	Adjacente ao rio Negro, logo vento abaixo de Manaus. A largura do rio varia de 7,5 a 11,7 km, dependendo da direção predominante do vento.
T3	MAOS, AMF-1, Fazenda Agro- pecuária Exata	-3,2133	-60,5987	69,4	259,2	Local de pasto vento abaixo de Manaus.
T3u	Universidade Estadual do Amazonas UEA	-3,2953	-60,6282	74,6	252,9	No campus da Universidade Estadual do Amazonas UEA em Manacapuru.
<i>G-1</i>	<i>AAF,</i> <i>G-159</i> <i>Gulfstream</i> <i>I</i>	*	*	*	*	Avião de pesquisa.
<i>HALO</i>	<i>Gulfstream</i> <i>G550</i>	*	*	*	*	Avião de pesquisa.

Manaus, de modo que a pluma de poluição não era presente na maioria do tempo.

Dentro de Manaus, o sítio T1 era uma torre em uma região florestada do campus do INPA. O sítio T1p estava localizado no aeroporto militar de Ponta Pelada, também dentro de Manaus. Na próxima subseção vamos descrever com um pouco mais de detalhe o sítio T2, local onde realizamos nossas medidas.

O sítio experimentais T3u estava no campus regional da Universidade Estadual do Amazonas. O sítio T3 era o mais amplamente instrumentado, localizado 70 km vento abaixo de Manaus, o que representa algumas horas de viagem da pluma de poluição até o local, dependendo da velocidade dos ventos. Ambos os sítios, separadas 10 km um do outro, estavam no município de Manacapuru.

Além dos locais de observação em solo, duas aeronaves de pesquisa também realizaram medidas: o *low-flying G-159 Gulfstream (G-1)*, que amostrou na camada limite atmosférica e nas nuvens baixas, e o *high-flying Gulfstream G550 (HALO)*, que tinha mais capacidade de voo, realizando medidas na troposfera livre. O domínio dos voos

cobriu grande parte da bacia Amazônica.

### 5.1.1 Sítio Experimental T2

O sítio experimental T2, mostrado no mapa da figura 5.2, foi instalado em Fevereiro de 2014 e desmontado em Março de 2015, e esteve estrategicamente localizado vento abaixo de Manaus, no curso preferencial da pluma urbana de poluição emitida pela cidade. Nesse período foram continuamente medidas as propriedades das partículas de aerossol imediatamente após a emissão de Manaus, antes do processo de interação da pluma com as emissões da floresta, entre a transição que vai do T2 ao sítio experimental T3, em Manacapuru.

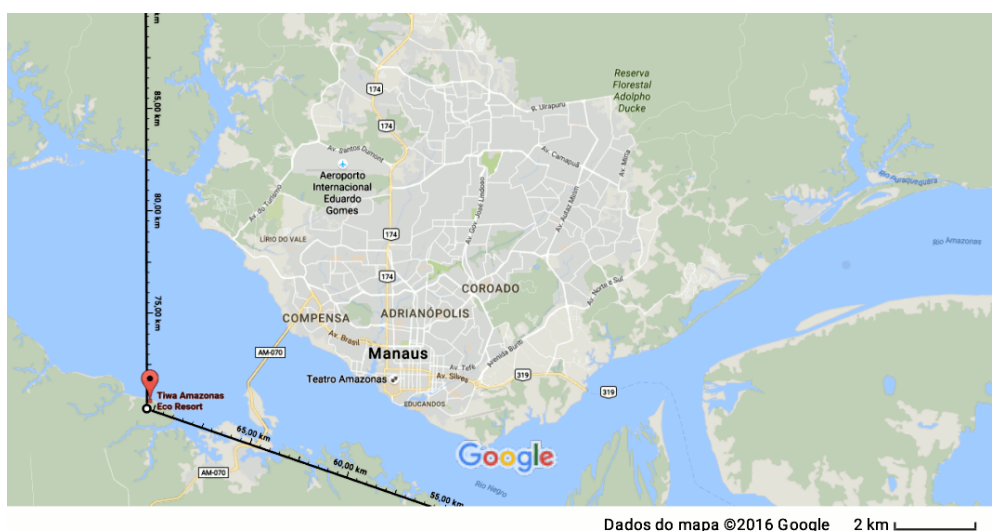


Figura 5.2: Localização do sítio experimental T2 próximo à cidade de Manaus. O T2 foi instalado em Fevereiro de 2014 e desmontado em Março de 2015, e contou com diversos instrumentos para medir propriedades físicas das partículas de aerossol. As coordenadas eram latitude 3, 1392° S e longitude 60, 1315 W, na margem oposta do Rio Negro, nos arredores do *Tiwa Amazonas Eco Resort*, a 16,8 km do campus do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia INPA. As linhas de cor preta com origem no T2 delimitam o que chamamos de seção angular de Manaus, dada por  $0^\circ < \varphi < 120^\circ$  ( $\varphi$  é o ângulo crescente no sentido horário, medido a partir da direção Norte). A seção angular complementar, ou seja, aquela dada por  $120^\circ \leq \varphi \leq 360^\circ$  foi aqui denominada como outras direções. Imagem retirada do *Google Maps*.

As linhas de cor preta mostradas no mapa, centradas no T2, caracterizam o que aqui chamamos de seção angular de Manaus. Conforme será explicado na subseção 6.2.4, foi necessário separar as medidas segundo a direção do vento, para garantir que as observações representassem, de fato, as partículas da pluma de poluição de Manaus. Dessa forma, as medidas que correspondessem à seção angular de Manaus eram classificadas como representativas da pluma, e as medidas de outras direções eram desconsideradas. Definindo o ângulo  $\varphi$  como sendo medido a partir da direção Norte ( $\varphi = 0^\circ$ ) e que cresce no sentido horário, então a seção angular de **Manaus** é tal que

$0^\circ < \varphi < 120^\circ$ . Analogamente, vamos denotar por **outras direções** como sendo a seção replementar, isto é, aquela dada por  $120^\circ \leq \varphi \leq 360^\circ$ .

## 5.2 Arranjo Experimental

A figura 5.3 mostra o esquema do arranjo experimental que foi montado no sítio T2. O arranjo consiste de um contador de núcleos de condensação de nuvem (*Cloud Condensation Nuclei Counter CCNC*) (Roberts and Nenes, 2005), acoplado a um analisador de mobilidade diferencial (*Differential Mobility Analyzer DMA*). A amostra de ar é puxada do exterior e secada até a umidade relativa atingir valores menores do que 40 %. Então cada partícula dessa amostra de ar seco é eletrizada com uma ou mais cargas positivas no neutralizador (*Neutralizer*), que é uma fonte radiativa de Kr-85 com  $10\mu\text{s}$ . À medida em que as partículas continuam sendo carregadas pelo fluxo da amostra, o campo elétrico produzido no *DMA* desvia cada partícula de acordo com o seu tamanho aerodinâmico equivalente, o número de cargas e a razão entre os fluxos de amostra (*ambiente sample*) e de carregamento (*sheath flow*), desse modo selecionando apenas as partículas de um tamanho específico. Depois do *DMA*, o fluxo da amostra é dividido de modo que a concentração total de partículas do tamanho selecionado possa ser medida pelo contador condensacional de partículas (*Condensational Particle Counter CPC*) ao mesmo tempo em que a concentração de partículas ativadas é medida pelo *CCNC*. A razão entre essas medidas dá a fração das partículas ativadas para o tamanho seco selecionado no *DMA* e a supersaturação escolhida no *CCNC*. A distribuição de tamanho em número de partículas de aerossol foi medido com um amostrador da distribuição de partículas (*Scanning Mobility Particle Sizer SMPS*), vide subseção 5.2.2, montado em paralelo com esse arranjo experimental.

### 5.2.1 Contador de Núcleos de Condensação de Nuvem (*CCNC*)

O contador de núcleos de condensação de nuvem (*CCNC*) mede a habilidade que as partículas de aerossol têm para funcionarem como núcleos de condensação de nuvem. Para esse estudo foi usado o modelo *CCNC 100* da *Droplet Measurement Technologies DMT*, mostrado no lado esquerdo da figura 5.4. O *CCNC* consiste de uma coluna cilíndrica de 50 cm de altura, verticalmente montada, com a parede interna umidificada e um gradiente de temperatura aproximadamente linear na direção em que correm os fluxos de ar, como esquematizado no painel direito da figura 5.4. A magnitude do gradiente de temperatura é controlado por três refrigeradores termoelétricos que estão anexados no começo (temperatura  $T_1$ ), meio (temperatura  $T_2$ ) e fim (temperatura  $T_3$ ) da parede externa da coluna. Tanto o vapor de água quanto o calor das paredes internas se difundem em direção ao centro da coluna. Devido ao fato de o vapor de água (curva azul BC no painel direito da figura 5.4) se difundir mais rapidamente do que o calor

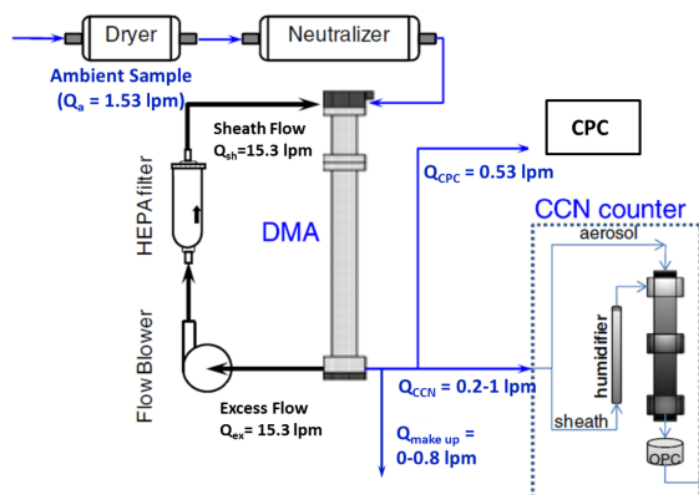


Figura 5.3: Diagrama esquemático da medição dos núcleos de condensação de nuvem resolvida por tamanho. A configuração foi montada no sítio experimental T2 da campanha *GoAmazon 2014/5*. O modelo do contador de núcleos de condensação de nuvem é o *CCNC 100* da *Droplet Measurement Technologies DMT* (Roberts and Nenes, 2005).

(curva vermelha), a linha central se torna supersaturada, de acordo com a teoria de operação discutida em Roberts and Nenes (2005).

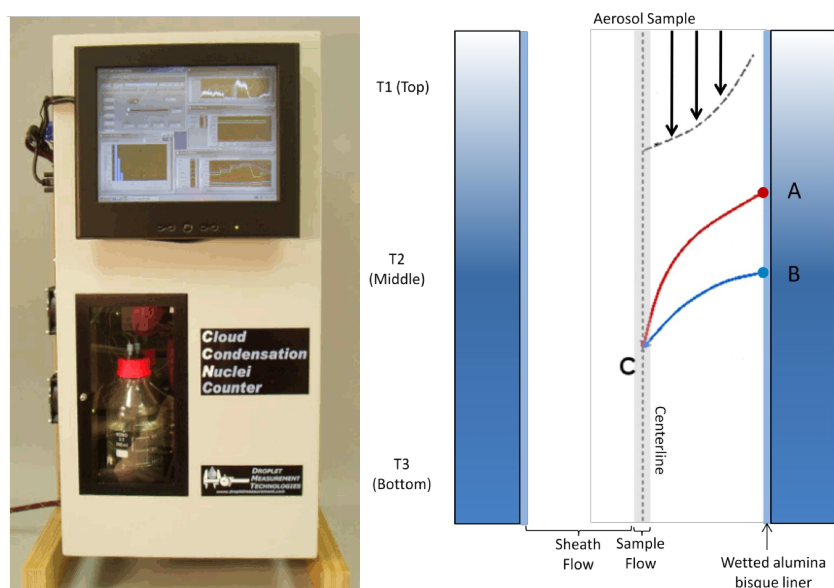


Figura 5.4: No painel da esquerda está a frente do contador de núcleos de condensação de nuvem modelo *CCNC 100* da *Droplet Measurement Technologies DMT*, com a tela de *touch screen*. No painel da direita é mostrada a representação esquemática do princípio de funcionamento da coluna do *CCNC*. Imagens retiradas do manual do fabricante.

A amostra de ar contendo partículas de aerossol (*aerosol sample*) entra na linha central (*center line*) da coluna a partir do topo, onde a temperatura  $T_1$  é menor, sendo envolta pelo ar de carregamento (*sheath flow*) que foi previamente filtrado. A taxa de fluxo recomendada é uma parte de ar de amostra para dez partes de ar de carregamento,

pois essa razão entre os fluxos assegura que a partícula de aerossol seja exposta a um perfil de supersaturação uniforme, já que, desse modo, a coluna opera em fluxo laminar. O aparelho funciona a uma única supersaturação por vez, porque os gradientes de temperatura e de vapor de água ao longo das paredes úmidas são aproximadamente constantes. A supersaturação na linha central depende da diferença de temperatura entre o topo  $T_1$  e o fundo  $T_3$  da coluna, da razão entre os fluxos e da pressão absoluta na coluna. Se a supersaturação da linha central é maior do que a supersaturação crítica  $S_c$  das partículas de aerossol no ar amostrado, então as partículas se tornam ativadas, crescendo por condensação do vapor de água a ponto de se tornarem gotículas, que depois são contadas e medidas por um contador óptico de partículas (*Optical Particle Counter OPC*) que fica na saída da coluna, e usa tecnologia de espalhamento lateral para a determinação dos tamanhos das gotículas. Como fonte de luz, utiliza-se um diodo laser com comprimento de onda 660nm. São detectadas as gotículas ativadas na faixa de tamanho  $0,75 - 10\mu\text{m}$ , e as leituras são distribuídas em 20 *bins* de tamanho.

### 5.2.2 Amostrador da Distribuição de Partículas de Aerossol (*SMPS*)

o instrumento que mede a distribuição de tamanho em número de partículas de aerossol é o *Scanning Mobility Particle Sizer SMPS*, mostrado na figura 5.5. Ele tem princípio de funcionamento similar ao arranjo mostrado na figura 5.3, e consiste basicamente de um neutralizador, um *DMA* e um *CPC*. Ao passar pelo neutralizador, as partículas ganham cargas elétricas e posteriormente, no *DMA*, é selecionado a estreita faixa de tamanho das partículas que desejamos medir na amostra de ar e, depois, no *CPC*, as partículas são contadas (Hinds, 2012). As nossas medidas, no T2, foram realizadas com o modelo *TSI 3082*, cuja resolução temporal era de 5 minutos, tomando medidas continuamente da distribuição de partículas de aerossol, com diâmetros variando logaritmicamente na faixa  $D = 9,47 - 495,80\text{nm}$ , distribuídos em 111 canais com resolução  $\Delta \log(D/1\text{nm}) = 0,0155$ .

### 5.2.3 Contador Condensacional de Partículas (*CPC*)

Um contador de partículas semicromáticas *CPC*, como o esquematizado na figura 5.6, foi utilizado para contar partículas de aerossol com diâmetros maiores que 10 nm. Nestes contadores, as partículas são detectadas e contadas por um sistema óptico a laser, de uma forma muito semelhante a um contador óptico comum de partículas *OPC*. Entretanto nos *CPCs* as partículas são primeiramente submetidas a um processo forçado de crescimento por condensação até diâmetros na faixa de  $10 - 12\mu\text{m}$  para que assim sejam facilmente detectadas. O limite de detecção inferior do diâmetro das partículas pode variar com o modelo do *CPC* utilizado. Durante o experimento

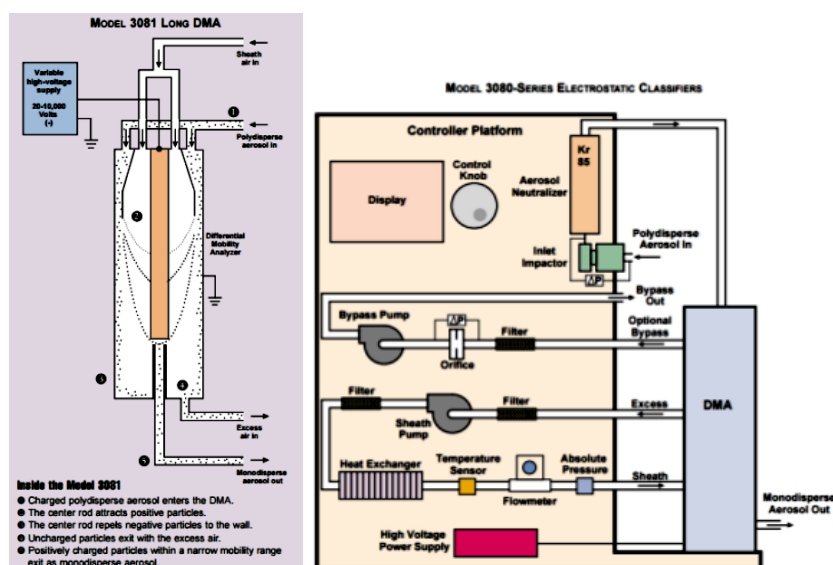


Figura 5.5: Esquema do SMPS da TSI Instruments, utilizado em nossas medidas. Ambos DMA (painel esquerdo) e classificador (painel direito) fazem parte do SMPS. No topo da figura tem-se a entrada de uma amostra de aerossol polidisperso, neutralizado com uma carga conhecida ao passar pelo neutralizador. O DMA contém um cilindro interior que está ligado a uma fonte de alimentação negativa (0 a 10.000 VDC). Este elemento, uma vez carregado, proporciona um potencial negativo preciso que influencia o fluxo de trajetória das partículas carregadas, seleciona e separa as partículas que são contadas pelo CPC no final do processo.

foram utilizados os modelos *CPC-3772* e *CPC-3010*, capazes de detectar partículas com diâmetros tão pequenos quanto 10 nm e concentrações da ordem de  $10^4$  partículas de ar por  $cm^3$ .

### 5.2.4 Estação Meteorológica (HOBO)

A estação meteorológica que foi montada no sítio experimental T2 é basicamente composta pelo dispositivo de monitoramento e registro de dados *HOBO U30-GSM Station* e pelo tripé *M-TPB* de três metros de altura, ambos mostrados na figura 5.7. A estação monitorou os dados de intensidade e direção do vento, de precipitação, de temperatura, umidade e pressão ambientais. A partir dos dados da estação, conseguimos separar as nossas medidas pela direção do vento, para selecionar as partículas de aerossol cuja origem indicasse a direção de Manaus.

### 5.2.5 Rede AERONET

Antes de separar nossas medidas pela direção do vento, descartamos também as medidas que foram feitas em épocas de queima de biomassa nos arredores de Manaus, para que não houvesse intrusão de partículas de fumaça nos instrumentos. Essas duas seleções foram realizadas para assegurar que as observações representassem de fato as partículas da pluma de poluição de Manaus. Usamos a rede *AERONET* para procurar



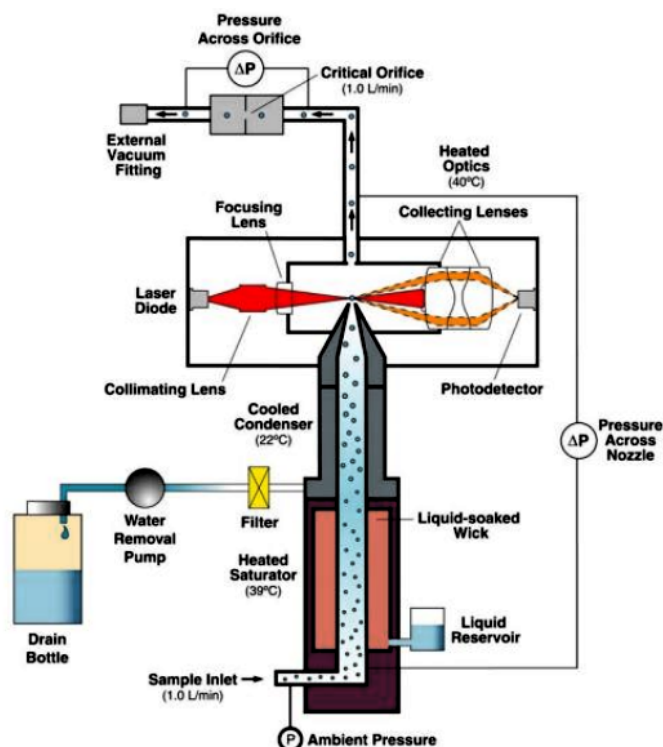


Figura 5.6: Esquema interno de um *CPC 3772* fabricado pela *TSI instruments*. Um *inlet* é projetado e utilizado para coletar uma pequena amostra do ar ambiente (*sample inlet*, na parte inferior esquerda da figura). Um reservatório de butanol saturado de vapor é utilizado internamente para forçar o crescimento das partículas na amostra de ar coletada (*liquid reservoir*, em marrom). Um sensor óptico é instalado na parte superior do instrumento para contar individualmente cada partícula que interage com o feixe de luz emitido (em vermelho).

as épocas de queimadas.

A rede *AERONET* (*Aerosol Robotic Network*), estabelecida no início dos anos 90 pela *National Aeronautics and Space Administration* (*NASA*), é uma rede de sensoriamento remoto em solo que faz o monitoramento global da profundidade óptica das partículas de aerossol (*Aerosol Optical Depth AOD*) e de outras propriedades integradas na coluna atmosférica, derivadas do algoritmo inversão, tais como a distribuição de tamanho das partículas e o albedo de espalhamento único (Holben et al., 1998). Os dados são de domínio público e podem ser acessados facilmente através da página <http://aeronet.gsfc.nasa.gov/>, e as análises apresentadas aqui foram feitas a partir dos dados da versão 3 nível 1.5 da *AERONET*, significando que foi retirada a influência das nuvens nos dados e que os controles de qualidade foram aplicados, mas que talvez a calibração final não tenha sido aplicada, e portanto os dados podem ainda mudar (último acesso em 28/11/2016).

A profundidade óptica do aerossol *AOD* diz respeito à quantidade de partículas opticamente ativas na coluna atmosférica e é uma propriedade importante para a determinação da forçante radiativa. Tipicamente a estação chuvosa é caracterizada por valores de  $AOD_{500\text{ nm}}$  abaixo de 0,2 em diversas regiões da Amazônia monitoradas pela

Diagram

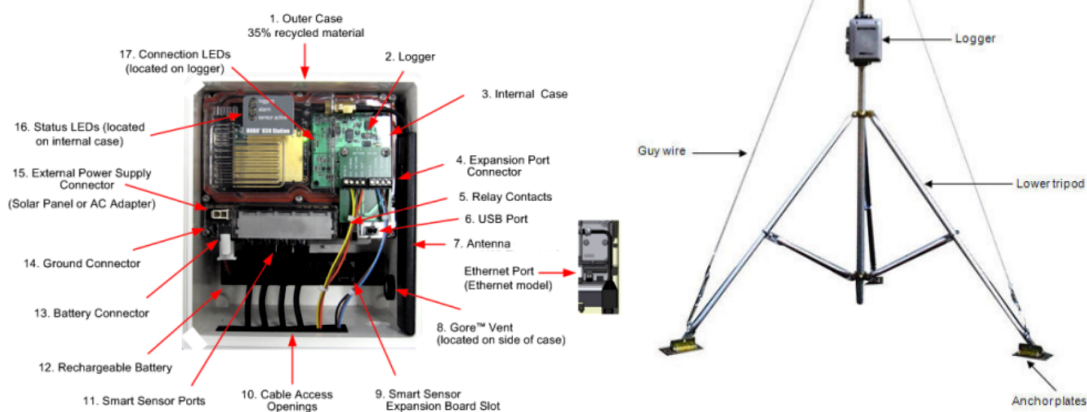


Figura 5.7: Estação meteorológica *HOBO* montada no sítio experimental T2. No painel esquerdo está o dispositivo de monitoramento e registro de dados *HOBO U30-GSM Station* e, no painel direito, o tripé *M-TPB* de três metros no qual o dispositivo foi montado. A estação foi operada pela equipe do Professor Rodrigo Souza da Universidade do Estado de Amazonas (UEA), que gentilmente compartilhou os dados com o nosso grupo. Imagens retiradas do manual do fabricante.

rede *AERONET*, como por exemplo Alta Floresta, Balbina, Belterra, Cuiabá Miranda e Rio Branco. Portanto esse valor indica uma referência das condições prístinas, ou seja, característico das emissões biogênicas. Durante a estação seca, por outro lado, observa-se aumentos significativos no valor de  $AOD_{500\text{ nm}}$ , com grande variabilidade temporal e espacial, com valores tipicamente maiores do que a unidade.

### 5.3 Calibração do *CCNC*

O procedimento de calibração do *CCNC* consiste em realizar medidas de partículas de aerossol internamente misturadas e de composição química cuja higroscopicidade seja conhecida, usando o mesmo arranjo experimental mostrado na figura 5.3. O objetivo desse procedimento é calcular a supersaturação que de fato existe na coluna do *CCNC*, a chamada supersaturação efetiva  $S$ . Fazendo a calibração para diversos valores de pressão ambiental, fluxos de ar, temperaturas da amostra de partículas de aerossol e gradientes de temperatura na coluna do *CCNC*, tem-se então a supersaturação  $S$  do instrumento para as diferentes condições de trabalho. Um estudo deste tipo é o [Rose et al. \(2008\)](#). De todos os parâmetros físicos sob os quais o *CCNC* opera, os que mais têm influência na supersaturação efetiva são, primeiramente, o gradiente de temperatura  $\Delta T = T_3 - T_1$  ao longo de sua coluna e, depois, a temperatura média na qual as partículas de aerossol se transformam em gotículas na coluna do *CCNC*.

Tabela 5.2: Supersaturações nominais  $S_{nom}$  da calibração do *CCNC* vinda de fábrica, escolhidas nos experimentos de calibração no sítio experimental T3 e também nas medidas realizadas com partículas de aerossol atmosférico no sítio T2.

$S_{nom}$ (%)									
0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,50	0,65	0,80	1,00	1,20

Portanto o resultado da calibração será entender como  $S$  varia em função de  $\Delta T$ , levando em conta a temperatura  $T_1$  do topo da coluna.

### 5.3.1 Experimentos de Calibração

Os dois experimentos de calibração de que dispomos foram ambos realizadas com partículas de sulfato de amônio  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  no sítio experimental T3, sendo que o primeiro deles foi realizado em 07/03/2015 e o segundo em 08/03/2015, doravante chamados de calibração 1 e de calibração 2, respectivamente.

O experimento da calibração 1 durou aproximadamente 9 horas e 30 minutos, e a calibração 2 aproximadamente 5 horas e 10 minutos. Em ambos experimentos, cada medida levava em torno de 50 segundos, isto é, mantendo-se constantes a supersaturação nominal  $S_{nom}$  do aparelho e o diâmetro seco  $D$  selecionando no *DMA*, durante esse tempo, segundo a segundo, o *OPC* registrava o número de gotículas ativadas no final da coluna do *CCNC*, por unidade de volume, e o *CPC* contava o número total de partículas, por unidade de volume. Registrava-se também, entre outras informações, a temperatura média do topo  $T_1$  e o gradiente de temperatura  $\Delta T$  na coluna. O programa de aquisição de dados, desenvolvido em *LabView* em cooperação com o grupo do *Max Planck Institute* em Mainz, Alemanha, calculava então as médias e os desvios padrão dessas medidas de 50 segundos. Depois, mantendo-se constante ainda a supersaturação nominal  $S_{nom}$ , passava-se para o próximo diâmetro seco  $D$ , e essa transição durava em torno de 30 segundos, repetindo assim a medida de 50 segundos, até terminar a varredura, ou seja, percorrer todos os diâmetros secos selecionados. Foram 16 valores escolhidos para o diâmetro, variando de 10 nm a 350 nm, dependendo da supersaturação nominal  $S_{nom}$ . Quando terminado essa varredura, trocava-se então a supersaturação, o que demorava aproximadamente 3 minutos, percorrendo novamente os diâmetros selecionados. Desse modo, cada varredura, com  $S_{nom}$  constante, levava em torno de 25 a 30 minutos. Foram escolhidos 10 valores diferentes de supersaturação nominal, mostrados na tabela 5.2.

### 5.3.2 Espectros de Ativação e Correção de Múltiplas Cargas

A partir dos valores registrados durante as medidas com as partículas de sulfato de amônio, calculamos a eficiência de ativação das partículas de aerossol, isto é, a razão da concentração de núcleos de condensação de nuvem  $N_{CCN}(S_{nom}, D)$  pela concentração

total de partículas de aerossol  $N_{CN}(D)$ , em função da saturação nominal  $S_{nom}$  diâmetro seco  $D$ . Dessa forma, para  $S_{nom}$  fixo, temos um espectro de eficiência das partículas de aerossol, dado como a fração ativada em função do diâmetro seco, conforme os dois exemplos mostrados na figura 5.8, onde os espectros são dados pelos pontos e barras de erro<sup>1</sup>.

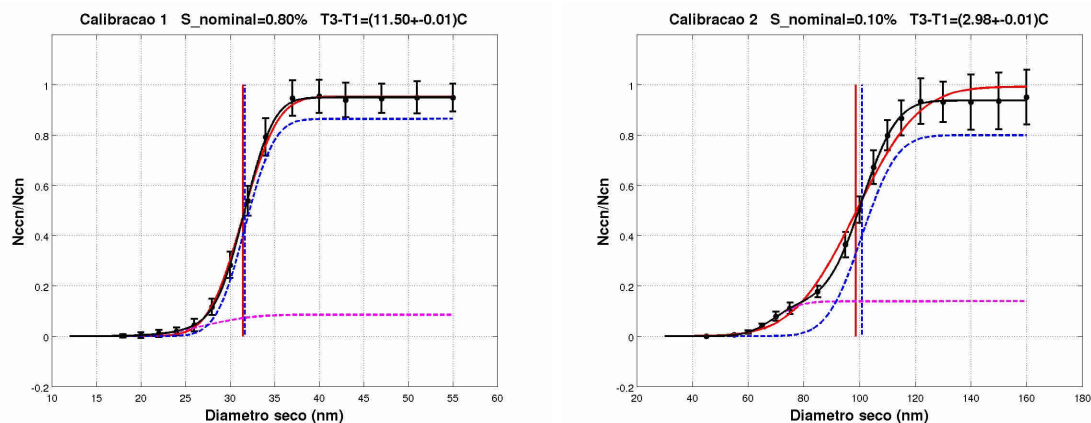


Figura 5.8: São apresentados os ajustes para: uma (linha contínua vermelha) ou duas (linha contínua preta) funções Gaussiana acumulada de três parâmetros cada. As linhas verticais de mesma cor indicam os respectivos os diâmetros secos de ativação. Para o ajuste com duas Gaussianas, também mostramos cada uma separadamente (linhas tracejadas magenta e azul).

A correção mais importante a ser feita nos dados de calibração é a de múltiplas cargas, como será explicado nessa subseção. Podemos ver mais claramente o efeito das múltiplas cargas no exemplo do painel direito na figura 5.8, onde nota-se a existência de um pequeno platô, não esperado, nos diâmetros secos em torno de 60 – 80 nm. Esse efeito é explicado da seguinte forma. Antes de as partículas passarem pelo *DMA*, elas passam pelo neutralizador, que retira elétrons, tornando-as positivamente carregadas. Quando as partículas chegam no *DMA*, onde há um campo elétrico, então cada partícula é defletida de acordo com a sua mobilidade elétrica  $Z$ , dada pela relação (5.5), que é basicamente a razão carga - diâmetro da partícula. O que se espera então é que as partículas estejam com uma única carga positiva, para o cálculo da mobilidade elétrica  $Z$  ser realizado corretamente. Contudo, quando as partículas saem do neutralizador, elas não estão todas unicamente carregadas, existindo aquelas com duas cargas e, mais raramente, com três ou quatro cargas, sendo praticamente nulas as probabilidades de um número igual maior do que cinco cargas (Wiedensohler, 1988). Quanto maior o tamanho de uma partícula, maior é a probabilidade de que ela fique multiplamente carregada. Já que a mobilidade elétrica é calculada supondo-se uma única carga, quando uma partícula multiplamente carregada passa, seu diâmetro equivalente é calculado de

<sup>1</sup>Como dito anteriormente, nas medidas também foram tomados os desvios padrão das concentrações de núcleos de condensação de nuvem  $\sigma_{NCCN}$  e do total de partículas  $\sigma_{N_{CN}}$ . Assim, usando esses desvios padrão, propagamos, da maneira usual, a incerteza para a fração ativada, cujos resultados são as barras de erro mostradas na figura 5.8.

forma errada, menor do que o diâmetro equivalente verdadeiro. Portanto as partículas multiplamente carregadas aparecerão no espectro com os diâmetros secos menores do que os corretos, deslocadas para a esquerda, o que resulta num platô inesperado, como visto no painel da direita na figura 5.8. A altura desse platô corresponde à fração em número das partículas multiplamente carregadas.

O procedimento usual é ajustar ao espectro de eficiência uma função acumulada da distribuição Gaussiana:

$$f(D) = a \left[ 1 + \operatorname{erf} \left( \frac{D - D_a}{\sigma_a \sqrt{2}} \right) \right] \quad (5.1)$$

onde  $\operatorname{erf}(x)$  é a função erro, também chamada de função erro de Gauss, que é a integral da distribuição normal:

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt \quad (5.2)$$

e essa integral não pode ser expressa por funções elementares. A curva representada pela função (5.1) tem uma forma sigmoide, como mostrado pelas linhas vermelhas nos gráficos da figura 5.8. O máximo valor que a função atinge é  $2a$ , e o diâmetro seco de ativação  $D_a$  é aquele para o qual a função vale metade de seu valor máximo, isto é,  $f(D_a) = a$ . O desvio padrão da função distribuição Gaussiana acumulada é  $\sigma_a$ , e ele dá uma medida da inclinação da curva em torno de  $D_a$ , pois valores pequenos de  $\sigma_a$  representam a curva mais íngreme, e para valores maiores a curva fica mais alargada, com a subida suave. O objetivo então é calcular o diâmetro seco de ativação  $D_a$  para que se possa calcular supersaturação efetiva  $S$  na coluna do *CCNC*, conforme será explicado na próxima subseção. Um caso em que é pequena a influência das partículas multiplamente carregadas está mostrado no painel esquerdo da figura 5.8, pois notamos que o platô é praticamente inexistente. Note que o ajuste dado pela função (5.1) ao caso em que há múltiplas cargas não representa bem os dados experimentais, sendo pior o resultado do ajuste quando maior for o platô. Isso ocasiona erro no cálculo do diâmetro seco de ativação  $D_a$  e, conseqüentemente, na supersaturação efetiva  $S$ .

Para corrigir a distorção causada pelas partículas multiplamente carregadas, nos experimentos de calibração, ao invés de usar uma única função distribuição Gaussiana acumulada (5.1), um possível procedimento é ajustar aos espectros de ativação a soma de duas funções distribuição Gaussiana acumuladas (Rose et al., 2008):

$$f(D) = f_1(D) + f_2(D) = a_1 \left[ 1 + \operatorname{erf} \left( \frac{D - D_{a1}}{\sigma_1 \sqrt{2}} \right) \right] + a_2 \left[ 1 + \operatorname{erf} \left( \frac{D - D_{a2}}{\sigma_2 \sqrt{2}} \right) \right] \quad (5.3)$$

como exemplificado pelas curvas de cor preta nos gráficos da figura 5.8. Esse método dá 6 parâmetros como resultado:  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$ ,  $D_{a1}$  e  $D_{a2}$ . O menor diâmetro seco de ativação  $D_{a1}$  pode ser considerado como o diâmetro para o qual metade das partículas multiplamente carregadas estão ativadas. E o diâmetro maior  $D_{a2}$  então pode ser con-

siderado como o diâmetro seco de ativação, no qual metade das partículas unicamente carregadas estão ativadas. Note como esse tipo de ajuste representa os dados melhor do que o ajuste com uma única função Gaussiana acumulada. Caso não existam quantidades consideráveis de partículas multiplamente carregadas, então os dois tipos de ajuste, (5.1) e (5.3), concordam muito bem no cálculo do diâmetro seco de ativação, respectivamente  $D_a$  ou  $D_{a2}$ .

A aplicabilidade dessa técnica é tanto maior quanto mais dados existirem na região do platô de partículas multiplamente carregadas. Nos casos em que não exista um platô e o espectro tenha a forma sigmoide esperada, então os resultados dos dois tipos de ajuste (5.1) e (5.3) concordam muito bem, como podemos ver no exemplo do lado direito na figura 5.8. Por fim, cabe ressaltar que esse método assume que a fração de partículas carregadas é constante ao longo de toda a faixa de tamanho (Rose et al., 2008).

### 5.3.3 Cálculo das Supersaturações Efetivas

Tendo em vista o que foi discutido na subseção anterior, ajustamos a soma de duas funções distribuição Gaussiana acumuladas (5.3) a cada um dos espectros de calibração de que dispúnhamos. Após o ajuste, tomando como diâmetro seco de ativação o resultado  $D_{a2}$  e usando todas as parametrizações para o sulfato de amônio, descritas na seção 3.2, então calculamos a supersaturação efetiva achando o máximo da equação de Köhler, escrita na forma (3.5), para as partículas cujo diâmetro seco varia em torno de  $D_{a2}$ . Esse resultado para a supersaturação crítica  $S_c$  então é de fato a supersaturação efetiva  $S$  à qual as partículas de aerossol de calibração estavam sujeitas ao longo da coluna do *CCNC*, que possuía diferença de temperatura  $\Delta T = T_3 - T_1$  entre seus extremos.

A chamada calibração, então, consiste em conhecer a supersaturação efetiva  $S(\Delta T, T_1)$  na coluna do *CCNC* em função da diferença de temperatura  $\Delta T$ , sendo que essa relação depende principalmente da temperatura  $T_1$  no topo da coluna, mantida um pouco acima da temperatura ambiente  $T$  e, de forma secundária, depende também de outros parâmetros como a pressão atmosférica e os fluxos de ar no instrumento. Quanto maior  $T_1$ , menor é a saturação efetiva  $S$ , mantendo-se os demais parâmetros fixos. Para os valores de supersaturação efetiva resultantes  $S > 0,1\%$ , esperamos um regime linear com desvios relativos menores do que  $3\%$  (Rose et al., 2008) e, portanto, a calibração tem a seguinte forma funcional:

$$S(\Delta T, T_1) = K_s(T_1) \cdot \Delta T + S_0(T_1) \quad (5.4)$$

com os parâmetros  $K_s(T_1)$  e  $S_0(T_1)$  a serem determinados para cada um dos dois experimentos de calibração realizados.

Como a ativação das partículas de aerossol ocorre na primeira metade da coluna, onde a temperatura aumenta de  $T_1$  a  $T_2$  de modo aproximadamente linear, então podemos considerar que os coeficientes em (5.4) dependem de  $T_1$ . Entretanto, como  $T_1$ ,  $T_2$  e  $T_3$  variam linearmente, a variação dos coeficientes de calibração com a temperatura pode ser analisada em termos de  $T_1$ ,  $T_2$  ou até mesmo  $T_3$ . Por fim, cabe ressaltar que o formato e a microestrutura das partículas de aerossol usadas na calibração podem influenciar fortemente a calibração do contador (Rose et al., 2008).

### 5.3.4 Função de Transferência do *DMA* e Eficiências de Contagem

Idealmente, para partículas de aerossol internamente misturadas e de composição química homogênea, e diâmetro seco  $D$  selecionado com precisão infinita, o espectro de eficiência deveria ter o formato de uma função degrau, com  $\sigma_a \rightarrow 0$ . Além disso, o valor máximo atingido deveria ser  $2a = 1$ , pois nenhuma das partículas de diâmetro seco  $D$  menores do que o diâmetro seco de ativação  $D_a$  teriam sido ativadas, e todas as partículas maiores do que  $D_a$  ativariam, para a saturação constante à qual elas foram expostas. Mas como podemos perceber nos exemplos da figura 5.8, isso não acontece, pois a subida é suave e, também, os dados não atingem o máximo valor unitário. A principal explicação para a curva não ser abrupta vem do fato de haver incerteza na escolha do diâmetro seco  $D$  no *DMA*, pois acabam passando partículas menores e maiores do que  $D$ , sendo essa resolução dada pela função de transferência do *DMA*. E a explicação para os pontos experimentais não atingirem a unidade pode vir de diferenças nas eficiências de contagem do *CPC* e do *OPC*, e também da perda de partículas ao longo do arranjo experimental. Existe um procedimento de correção para a função de transferência do *DMA* (Rose et al., 2008), que no nosso trabalho não foi aplicado, pois a correção, apesar de estreitar o espectro e diminuir o valor de  $\sigma_a$ , é simétrica em torno do diâmetro seco de ativação  $D_a$ , não alterando seu resultado. Mesmo após essa correção, o espectro ainda não fica com aspecto de uma função degrau, e a explicação para esse fato é haver pequenas heterogeneidades no perfil de supersaturação ao longo da coluna do *CCNC*, além de outras não idealidades, tais como o fato de as partículas não serem esféricas. Para corrigir o máximo da curva, bastaria multiplicar o espectro pelo valor ajustado  $1/2a$ . Essa normalização, por não alterar o valor do diâmetro seco crítico  $D_a$  (Rose et al., 2008), acabou também por não ser feita. Essa correção, entretanto, foi feita para as medidas do T2, conforme veremos na seção 6.1.

## 5.4 Análise dos Dados do Sítio Experimental T2

As medidas de partículas de aerossol atmosférico resolvidas por tamanho, analisadas nesse trabalho, são as que foram realizadas pelo nosso laboratório no sítio experimental

T2, onde as medidas eram tomadas de forma semelhante às que foram realizadas em T3, nos experimentos de calibração, com as mesmas supersaturações nominais escolhidas, mostradas na tabela 5.2. A principal diferença em relação aos experimentos de calibração é que os diâmetros selecionados eram menos numerosos e estavam numa faixa mais reduzida, escolhendo-se 11 valores na faixa 20 – 220 nm, a depender da supersaturação nominal. A partir dos resultados da calibração do *CCNC*, vamos explicar, nessa seção, como processar as medidas obtidas para derivarmos a higroscopicidade das partículas de aerossol da pluma de poluição de Manaus. Além disso, mostraremos como calcular as concentrações e as distribuições de tamanho dos núcleos de condensação de nuvem, em função da supersaturação efetiva.

### 5.4.1 Espectros de Eficiência

As medidas começaram em 14/09/2014 e terminaram em 02/03/2015 e, durante esse tempo, coletamos 6278 espectros de eficiência. Desse total, nem todos os espectros estavam completos pois, devido a problemas logísticos de fornecimento de energia elétrica, algumas das medidas eram interrompidas, e o varrimento dos diâmetros se tornava incompleto. Após selecionar os espectros que pudessem ser usados na análise, isto é, aqueles que estavam completos e aparentemente não apresentavam nenhum erro grosseiro mais evidente<sup>2</sup>, conseguimos 3590 espectros de ativação nos quais foi possível aplicar todas as correções e obter os resultados dos parâmetros espectrais de interesse, tais como os diâmetros secos de ativação e os parâmetros de higroscopicidade, conforme será explicado na subseção 5.4.3. Mas, lembrando que um dos objetivos desse trabalho é caracterizar a pluma de poluição vinda de Manaus, ainda foi necessária realizar mais dois tipos de seleção dos espectros, uma temporal e outra espacial.

Como dito acima, as nossas medidas começaram a ser realizadas durante a estação seca, em Setembro de 2014, quando geralmente há muita queima de biomassa por toda a Amazônia, e as plumas dessas queimadas podem impactar de forma considerável os arredores de Manaus ([Andreae et al., 2015](#)), portanto perturbando a caracterização que desejamos fazer das partículas de aerossol das emissões da cidade. Dito isso, foi necessário selecionar apenas os espectros que foram medidos quando o sinal de queima de biomassa foi considerável baixo o suficiente. Para tal usamos medidas de concentração total da partículas medidas no T0a, assim como medidas de profundidade óptica, com a rede *AERONET*, nos sítios experimentais T0e e T3. Como resultado dessa seleção temporal, do total de 3590 espectros aproveitados, restaram 1369, medidos a partir de 7 Dezembro de 2014 até o final da campanha, em Março de 2015.

Depois disso, ainda foi necessário selecionar os espectros cuja direção do vento indicasse, de forma confiável, que as partículas de aerossol estavam vindo da direção de

---

<sup>2</sup>Tivemos problemas, por exemplo, com a comunicação serial *RS232* entre o *CPC*, o *CCNC* e o computador utilizado para aquisição de dados. Neste caso, a comunicação travava e o programa registrava o mesmo valor de  $N_{CN}$  ou de  $N_{CCN}$  durante algumas horas.



Manaus, como pode ser visualizado de forma mais clara no mapa da figura 5.2, no qual mostramos a seção angular de Manaus. Essa seleção espacial resultou na identificação de 326 dos 1369 espectros selecionados no procedimento anterior, de seleção temporal. A contabilidade completa desses procedimentos de seleção está resumida na tabela 6.4.

### 5.4.2 Correção de Múltiplas Cargas

Como explicado na subseção 5.3.2, a correção mais importante a ser realizada nos espectros de eficiência é aquela referente às múltiplas cargas, que causam erro na seleção do tamanho das partículas. Diferentemente do procedimento lá descrito para corrigir as medidas de calibração, não se conhece a priori a composição química das partículas de aerossol atmosférico, e por isso os tamanhos escolhidos são mais espaçados, não permitindo utilizar o método de ajuste de uma segunda função distribuição Gaussiana acumulada no platô. Neste caso o procedimento adotado é outro, conforme explicado em [Frank et al. \(2006\)](#) e brevemente descrito nessa subseção.

Ao se utilizar de um *DMA* para selecionar o tamanho das partículas de aerossol, o que acontece na verdade é a seleção pela mobilidade elétrica  $Z$ , proporcional à razão entre carga e tamanho da partícula. O resultado é que as partículas selecionadas estão todas numa estreita faixa de mobilidade elétrica  $Z$ . Para uma partícula idealmente esférica de diâmetro  $D$ , sua mobilidade elétrica é dada pela seguinte relação:

$$Z = \frac{ieC_c(D)}{3\pi\eta D} \quad (5.5)$$

onde  $i$  é o número de cargas elétricas na partícula (podendo ser positivas ou negativas),  $e$  é o módulo da carga elementar,  $\eta$  é a viscosidade do ar e  $C_c(D)$  é o fator de correção de Cunningham:

$$C_c(D) = 1 + \frac{2\lambda(T, p)}{D} \left\{ 1,142 + 0,558 \exp \left[ -\frac{0,999D}{2\lambda(T, p)} \right] \right\} \quad (5.6)$$

sendo  $\lambda(T, p)$  o livre caminho médio, calculado segundo a relação:

$$\lambda(T, p) = \lambda_0 \frac{T}{T_0} \frac{p_0}{p} \frac{\left(1 + \frac{S}{T_0}\right)}{\left(1 + \frac{S}{T}\right)} \quad (5.7)$$

com  $\lambda_0 = 66,5$  nm para  $T_0 = 293,15$  K,  $p_0 = 1013,25$  hPa e  $S = 103$  K. Como podemos observar na relação (5.5), partículas com mesma mobilidade elétrica  $Z$  podem ter diferentes diâmetros  $D_1, D_2, D_3, \dots$ , correspondendo respectivamente a 1, 2, 3, ... cargas. Mas, como o *DMA* seleciona pela mobilidade, então os valores  $D_2, D_3, \dots$  são erroneamente classificados como sendo  $D_1$ , superestimando portanto a contagem. Tais

partículas, contabilizadas com tamanho menor do que o verdadeiro, acabam ativando com mais facilidade, pois são grandes, ficando deslocadas de sua posição verdadeira no eixo dos diâmetros, causando o platô num local inesperado do espectro de eficiência, para os diâmetros menores do que o diâmetro seco de ativação, como vimos no painel direito da figura 5.8.

Antes de passar pelo *DMA* as partículas passam por um neutralizador onde uma distribuição de cargas positivas é imposta às partículas. A distribuição de cargas é dada pela probabilidade  $P_i(D_i)$  de se encontrar uma partícula de diâmetro  $D_i$  possuindo  $i$  cargas elementares, que pode ser calculada da seguinte maneira, conforme [Wiedensohler \(1988\)](#). Primeiramente vamos calcular quais são os diâmetros  $D_i$  que partículas multiplamente carregadas com  $i$  cargas teriam para uma mesma mobilidade elétrica  $Z$ , onde  $i = 2, 3, 4, \dots$ . Para fazer isso devemos minimizar a função diferença  $f_{dif}(D_i)$ :

$$f_{dif}(D_i) = \left[ i \frac{C_c(D_i)}{D_i} - \frac{C_c(D_1)}{D_1} \right]^2 \quad (5.8)$$

e assim encontrar o diâmetro  $D_i$  para o valor estipulado de  $i$ . A fração de partículas  $P_i(D_i)$  carregando  $i$  cargas, de diâmetro  $D_i$ , pode ser calculada seguindo as relações abaixo. Para três ou mais unidades de carga elementar,  $i = 3, 4, \dots$ , usamos a seguinte expressão:

$$P_i(D_i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi G(D_i)}} \exp \left\{ -\frac{[i - G(D_i) \ln 0,875]^2}{2G(D_i)} \right\} \quad (5.9)$$

onde  $G(D_i)$  é o fator de Gunn:

$$G(D_i) = \frac{2\pi\epsilon_0 D_i kT}{e^2} \quad (5.10)$$

sendo  $\epsilon_0$  a constante dielétrica e  $k$  a constante de Boltzmann. Até duas cargas,  $i = 0, 1, 2$ , podemos usar a seguinte relação aproximada:

$$P_i(D_i) = 10^{\left\{ \sum_{j=0}^5 a_j(i) \left[ \ln \left( \frac{D_i}{1 \text{ nm}} \right) \right]^j \right\}} \quad (5.11)$$

onde os coeficientes  $a_j(i)$  estão na tabela 5.3. A relação acima é válida para o regime sub-micrométrico  $20 \text{ nm} \leq D_i \leq 1000 \text{ nm}$ . Por fim, calculamos as probabilidades  $P_i(D_i)$ , com  $i = 1, 2, 3, 4$ , sendo que, no presente trabalho, corrigimos até quatro cargas positivas, ou seja, até  $i = 4$ , pois as probabilidades acima de quatro cargas são praticamente nulas ([Wiedensohler, 1988](#)). Além disso, note que, para o nosso trabalho, só estamos levando em conta as cargas positivas, pois o neutralizador usado impunha tais cargas às partículas de aerossol.

A concentração em número das partículas unicamente carregadas  $N_{CN}(D_1)$  que penetram o *DMA* pode ser calculada multiplicando o número total de partículas  $N_{CN,tot}$

Tabela 5.3: Coeficientes da aproximação (5.11), retirados de [Wiedensohler \(1988\)](#).

$a_j(i)$	$i = 0$	$i = 1$	$i = 2$
$a_0(i)$	-0,0003	-2,3484	-44,4756
$a_1(i)$	-0,1014	0,6044	79,3772
$a_2(i)$	0,3073	0,4800	-62,8900
$a_3(i)$	-0,3372	0,0013	26,4492
$a_4(i)$	0,1023	-0,1544	-5,7480
$a_5(i)$	-0,0105	0,0320	0,5059

que penetram o *DMA*, para o diâmetro selecionado, pela fração  $f(D_1)$  das partículas unicamente carregadas:

$$N_{CN}(D_1) = N_{CN,tot} \cdot f(D_1) \quad (5.12)$$

onde essa fração pode ser calculada usando a distribuição de tamanho em número de partículas de aerossol  $s(D_i) = dN_{CN}(D_i)/d \log D$ , medida pelo *SMPS*:

$$f(D_1) = \frac{s(D_1)P_1(D_1)}{\sum_i s(D_i)P_i(D_i)} \quad (5.13)$$

e, agrupando essas duas últimas equações, temos  $N_{CN}(D_1)$ :

$$N_{CN}(D_1) = N_{CN,tot} \cdot \frac{s(D_1)P_1(D_1)}{\sum_i s(D_i)P_i(D_i)} \quad (5.14)$$

Para um certo diâmetro selecionado, a concentração dos núcleos de condensação de nuvem das partículas unicamente carregadas  $N_{CCN}(D_1)$ , que ativam em uma certa supersaturação no *CCNC*, pode ser calculada subtraindo da concentração medida  $N_{CCN,tot}$  as partículas multiplamente carregadas que também ativam à mesma supersaturação:

$$N_{CCN}(D_1) = N_{CCN,tot} - N_{CN,tot}f_a(D_{i>1}) \quad (5.15)$$

onde  $f_a(D_{i>1})$  é a fração ativada de múltiplas cargas:

$$f_a(D_{i>1}) = \frac{\sum_{i>1} s(D_i)P_i(D_i)a(D_i)}{\sum_i s(D_i)P_i(D_i)} \quad (5.16)$$

onde  $a(D_i)$  é a fração ativada das partículas para os respectivos diâmetros à mesma supersaturação:

$$a(D_i) = \frac{N_{CCN}(D_i)}{N_{CN}(D_i)} \quad (5.17)$$

Quando a fração ativada  $a(D_i)$ , das partículas multiplamente carregadas tem de ser calculada para diâmetros  $D_{i>1}$  maiores do que o último valor selecionado pelo *DMA*, é necessário realizar uma extrapolação usando o ajuste da Gaussiana de 3 graus de liber-

dade (5.1) aos espectros de eficiência. Quando os diâmetros  $D_{i>1}$  estão na faixa encoberta pelo *DMA* então são feitas interpolações lineares nos espectros para se determinar  $a(D_{i>1})$ . Para as medidas do *SMPS*, quando  $s(D_{i>1})$  corresponde a um diâmetro maior do que o máximo  $D_{max}$ , então a distribuição é a dada nesse valor  $s(D_{i>1}) = s(D_{max})$  e, quando está na faixa, então é feita um interpolação linear.

Agrupando essas 3 últimas equações temos o  $N_{CCN}(D_1)$ :

$$N_{CCN}(D_1) = N_{CCN,tot} - N_{CN,tot} \frac{\sum_{i>1} s(D_i)P_i(D_i)a(D_i)}{\sum_i s(D_i)P_i(D_i)} \quad (5.18)$$

Portanto para calcularmos o espectro corrigido, basta dividir a equação (5.18) pela equação (5.14). Fazendo isso, e após algumas passagens algébricas, finalmente encontramos que:

$$\frac{N_{CCN}}{N_{CN}}(D_1) = \frac{N_{CCN,tot}}{N_{CN,tot}} + \sum_{i>1} \frac{s(D_i)P_i(D_i)}{s(D_1)P_1(D_1)} \left[ \frac{N_{CCN,tot}}{N_{CN,tot}} - a(D_i) \right] \quad (5.19)$$

que é a relação usada para a correção do efeito das múltiplas cargas nos espectros de eficiência para medidas de partículas de aerossol atmosférico. Note que o primeiro termo do lado direito na equação acima  $N_{CCN,tot}/N_{CN,tot}$  nada mais é do que a eficiência medida experimentalmente, e o segundo termo é a correção propriamente dita, que só pode ser aplicada caso haja medidas da distribuição de tamanho em número de partículas de aerossol  $s(D_i)$ , medida pelo *SMPS*. Dito isso, quando essas medidas não estão disponíveis, acaba se tornando impraticável, portanto, a correção de múltiplas cargas.

### 5.4.3 Parâmetros Espectrais Básicos

Depois de serem corrigidos para o efeito das partículas multiplamente carregadas, a cada espectro de eficiência foi ajustada uma função distribuição Gaussiana acumulada com 3 graus de liberdade (5.1):

$$f_a(D) = a \left[ 1 + \operatorname{erf} \left( \frac{D - D_a}{\sigma_a \sqrt{2}} \right) \right] \quad (5.20)$$

e assim são obtidos 3 parâmetros descrevendo o comportamento das partículas de aerossol atmosférico: (i) o diâmetro seco de ativação  $D_a$ , (ii) o desvio padrão  $\sigma_a$  e (iii) a metade da máxima fração de ativação ajustada  $a = MAF_f/2$ . Em adição a esse ajuste com 3 graus de liberdade, nós também fizemos, para cada espectro, um outro ajuste, de 2 graus de liberdade com uma função similar à anterior:

$$f_t(D) = \frac{1}{2} \left[ 1 + \operatorname{erf} \left( \frac{D - D_t}{\sigma_t \sqrt{2}} \right) \right] \quad (5.21)$$

mas, dessa vez, impondo fixo o valor  $a = 1/2$ , resultando portanto em 2 parâmetros obtidos do ajuste: (i) o diâmetro seco de ativação  $D_t$  e (ii) o desvio padrão  $\sigma_t$ . Esse último tipo de ajuste força com que a máxima fração de ativação ajustada  $MAF_f$  seja unitária, já que  $MAF_f = 2a = 2(1/2) = 1$ . Além dos parâmetros ajustados, também usaremos a fração de ativação medida  $MAF_m$  no máximo diâmetro do espectro  $D_{max}$ , ou seja,  $MAF_m = N_{CCN}(S, D_{max})/N_{CN}(D_{max})$ . Mais à frente, nesta mesma subseção, discutiremos as diferenças entre as interpretações físicas dos resultados dos dois ajustes. Antes disso, todavia, vamos mostrar como foram realizados os cálculos dos correspondentes parâmetros de higroscopicidade  $\kappa_a$  e  $\kappa_t$ . O método de análise e a discussão dos resultados, descritos nessa subseção, estão baseados nos trabalhos de [Gunthe et al. \(2009\)](#) e de [Rose et al. \(2010\)](#).

De posse dos diâmetros secos de ativação  $D_a$  e  $D_t$ , obtidos pelos ajustes, e da supersaturação efetiva  $S$  à qual foi submetido o espectro, calculamos os correspondentes parâmetros de higroscopicidade  $\kappa_a$  e  $\kappa_t$  usando a equação  $\kappa$ -Köhler (3.20) da seguinte maneira. Inserindo os diâmetros secos de ativação  $D_a$  ou  $D_t$  no diâmetro seco  $D$  da equação, variamos ambos os valores de  $\kappa$  e do diâmetro da gotícula  $D_{wet}$  até que a taxa de saturação  $s(D_{wet})$  fosse, ao mesmo tempo, igual ao valor correspondente efetivo  $s$  (lembrando que  $s = 1 + S/100$ ) e, também, igual ao máximo da curva  $\kappa$ -Köhler. Fizemos isso implementando a procura numérica pelo mínimo de  $-s(D_{wet})$  na equação (3.20) com a função *fminsearch* do *software Matlab*, onde os valores iniciais eram  $\kappa = 0, 2$  e  $D_{wet} = D$ . Para a temperatura inserimos  $T = T_1$ , ou seja, a que foi medida no topo da coluna do *CCNC*, e então calculamos a tensão superficial  $\sigma_{sol}$  da solução como sendo igual à tensão superficial da água pura  $\sigma_w$ , dada pela (3.29). Com esse procedimento, então, calculamos os parâmetros de higroscopicidade  $\kappa_a$  e  $\kappa_t$  a partir das medidas de *CCN*, usando a teoria  $\kappa$ -Köhler e assumindo a tensão superficial como sendo a da água pura. Note, entretanto, que os valores de  $\kappa_a$  e  $\kappa_t$  devem ser considerados como parâmetros de higroscopicidade *efetiva*, que leva em conta não apenas a redução da atividade da água pelo soluto, mas também os efeitos da tensão superficial.

Vamos agora discutir os dois tipos de ajuste (5.20) e (5.21) por meio dos exemplos de espectros e ajustes mostrados na figura 5.9 e na tabela 5.4. Caso as partículas de aerossol fossem altamente higroscópicas, internamente misturadas e de composição química homogênea (como nos experimentos de calibração), então a população de partículas teria comportamento químico semelhante, independentemente do tamanho. Com isso os espectros de eficiência atingiriam a unidade para os maiores diâmetros, ou seja,  $MAF_f \approx MAF_M \approx 1$  e, justamente por atingirem o máximo na unidade, não haveria diferenças significativas nos resultados para ajustes com 2 ou 3 graus de liberdade, isto é,  $\sigma_a \approx \sigma_t$ ,  $D_a \approx D_t$  e, conseqüentemente,  $\kappa_a \approx \kappa_t$ , algo parecido com os exemplos da coluna esquerda na figura 5.9.

Se, por outro lado, as partículas de aerossol fossem externamente misturadas, de composições químicas distintas, algumas mais e outras menos higroscópicas, então para

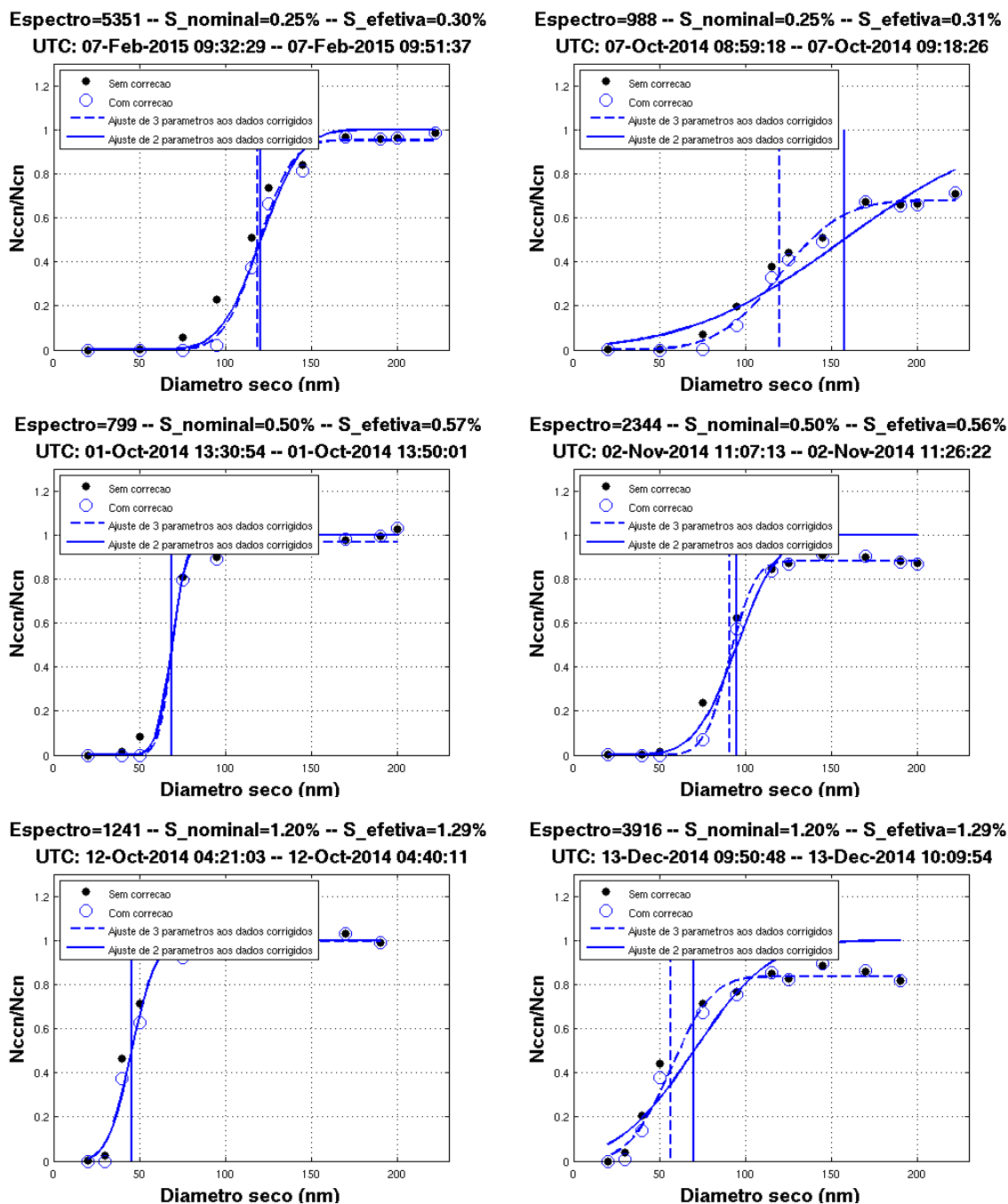


Figura 5.9: Exemplos de espectros individuais medidos e corrigidos do sítio experimental T2. No título das figuras estão indicados o número do espectro, as supersaturações nominal  $S_{nom}$  e efetiva  $S$ , e as datas e horas  $UTC$  do início e fim da medida. Note que cada espectro leva aproximadamente 20 minutos para ser medido. Os pontos de cor preta representam as medidas originais, sem correção para o efeito das partículas multiplamente carregadas. Os círculos de cor azul são os resultados dessa correção. As curvas azuis representam os ajustes aos dados corrigidos, sendo a linha tracejada o ajuste com 3 graus de liberdade (5.20) e a linha contínua com 2 graus de liberdade (5.21). As linhas verticais azuis representam  $D_a$  (tracejada) e  $D_t$  (contínua). Os resultados dos parâmetros espectrais ajustados estão na tabela 5.4.

partículas de tamanhos semelhantes haveria comportamentos higroscópicos diferentes, resultando em diferenças nos ajustes com 2 ou 3 graus de liberdade, como nos exemplos

Tabela 5.4: Resultados dos parâmetros espectrais ajustados aos exemplos mostrados na figura 5.9. Para cada exemplo são mostrados o número do espectro, a supersaturação efetiva  $S$  e os parâmetros ajustados para 2 e 3 graus de liberdade, com os respectivos parâmetros de higroscopicidade. Os exemplos da coluna esquerda na figura 5.9 correspondem às três primeiras linhas de resultados da tabela, e os exemplos da coluna direita correspondem às três últimas linhas.

Espectro	$S$ (%)	2 graus de liberdade			3 graus de liberdade				$MAF_m$
		$D_t$ (nm)	$\sigma_t$ (nm)	$\kappa_t$	$D_a$ (nm)	$\sigma_a$ (nm)	$\kappa_a$ (nm)	$MAF_f = 2a$	
5351	0,30	120,69	18,60	0,082	119,02	15,81	0,085	0,95	0,98
799	0,57	69,01	7,32	0,12	69,05	6,46	0,12	0,97	1,03
1241	1,29	45,59	11,18	0,078	45,46	11,07	0,079	0,99	0,99
988	0,31	157,44	71,24	0,035	119,95	28,82	0,082	0,68	0,71
2344	0,56	95,2260	19,20	0,047	90,82	11,67	0,055	0,88	0,87
3916	1,29	70,18	34,97	0,018	56,55	19,17	0,039	0,84	0,82

mostrados na coluna direita na figura 5.9. Não só seriam diferentes os resultados dos ajustes, como também eles teriam interpretações físicas diferentes. Os resultados dos ajustes de 3 graus de liberdade representam propriedades das partículas ativas como núcleos de condensação de nuvem. Isso significa, por exemplo, que, para diâmetros na faixa indo de  $D_a$  a  $D_{max}$  apenas uma fração  $MAF_f$  se tornara ativa para a supersaturação imposta, e assim o restante  $1 - MAF_f$  das partículas, na mesma faixa de tamanho, não ativaram. Além disso,  $\kappa_a$  representaria a higroscopicidade das partículas ativas de tamanho seco aproximado  $D_a$ . Os resultados para ajustes com 2 graus de liberdade, por outro lado, representam as propriedades gerais da mistura externa, composta tanto das partículas ativas quanto das inativas. Assim, o resultado  $\kappa_t$  representa a higroscopicidade geral das partículas cujos tamanhos estão ao redor de  $D_t$ , tanto as ativas quanto inativas, para a supersaturação imposta. Os desvios padrão  $\sigma_a$  e  $\sigma_t$  são indicadores gerais da extensão da mistura externa e da heterogeneidade da composição química das partículas. Quanto menor seus valores, mais íngreme é a subida da curva ajustada, como nos exemplos da coluna esquerda na figura 5.9, ao passo que, nos gráficos da coluna direita, os correspondentes valores são maiores, já que as curvas são mais alargadas na subida. Seguindo na linha do que foi discutido anteriormente,  $\sigma_a$  representa a heterogeneidade das partículas ativas cujos diâmetros são da ordem de  $D_a$ , enquanto que  $\sigma_t$  indica a heterogeneidade das partículas ativas e inativas e que possuem diâmetros ao redor de  $D_t$ .

Por esses motivos, os subscritos  $a$  em  $D_a$ ,  $\sigma_a$  e  $\kappa_a$  se referem a *activated*, ou seja, apenas às partículas ativadas, enquanto que os subscritos  $t$  em  $D_t$ ,  $\sigma_t$  e  $\kappa_t$  significam *total*, representando, portanto, as propriedades da população total. Dito isso, para o caso de partículas de aerossol atmosférico de composição heterogênea, os resultados dos ajustes com 2 graus de liberdade são fisicamente mais representativos.

### 5.4.4 Cálculo das Distribuições e Concentrações de Núcleos de Condensação de Nuvem

Cada espectro de eficiência demora em torno de 20 minutos para ser medido no arranjo experimental, com os 11 diâmetros escolhidos variando na faixa  $D = 11 - 222$  nm, dependendo da supersaturação nominal. Simultaneamente foram realizadas medidas da distribuição de partículas de aerossol com o *SMPS*, de resolução temporal de 5 minutos. Dessa forma, sincronizando as medidas desses dois instrumentos, foi possível calcular uma distribuição média de partículas de aerossol  $dN_{CN}(D)/d\log D$  correspondente a cada espectro de eficiência. Lembrando que a fração ativada de partículas de aerossol em função do diâmetro seco,  $N_{CCN}(S, D)/N_{CN}(D)$ , é dada pelo ajuste de três graus de liberdade (5.20), ou seja:

$$\frac{N_{CCN}(S, D)}{N_{CN}(D)} = f_a(D) \quad (5.22)$$

então, para calcular a distribuição de núcleos de condensação de nuvem  $dN_{CCN}(S, D)/d\log D$  correspondente a cada espectro basta multiplicar a fração ativada pela distribuição média de partículas de aerossol:

$$\frac{dN_{CCN}(S, D)}{d\log D} = f_a(D) \cdot \frac{dN_{CN}(D)}{d\log D} \quad (5.23)$$

Após esse cálculo, podemos obter então a concentração total de núcleos de condensação de nuvem  $N_{CCN}(S)$  integrando a correspondente distribuição:

$$N_{CCN}(S) = \int_{\log D_i}^{\log D_f} \frac{dN_{CCN}(S, D)}{d\log D} \cdot d\log D \quad (5.24)$$

sendo respectivamente  $D_i$  e  $D_f$  os diâmetros mínimo e máximo nos canais do *SMPS*.

Na figura 5.10 mostramos dois exemplos de espectros corrigidos com as correspondentes distribuições de partículas de aerossol e de núcleos de condensação de nuvem. Nos gráficos dos painéis superiores a supersaturação efetiva é a mínima,  $S = 0,147$  % e, nos painéis inferiores, foi máxima,  $S = 1,290$  %. Podemos notar, no primeiro caso, que a máxima fração ativada foi  $MAF_f \approx 0,45$ , e apenas as partículas com diâmetros maiores do que  $D_a \approx 150$  nm se tornam ativadas em núcleos de condensação de nuvem, resultando numa concentração total de  $N_{CCN}(0,147\%) \approx 670$  cm<sup>-3</sup>. Sendo a concentração total de partículas de aerossol  $N_{CN} \approx 7.757$  cm<sup>-3</sup> para esse espectro, então a fração ativada total foi de  $N_{CCN}(0,147\%)/N_{CN} \approx 9$  %. Para o segundo caso, entretanto, como a supersaturação efetiva era maior  $S_{eff} = 1,290$  %, a máxima fração ativada foi maior  $MAF_f \approx 0,8$  % e, dessa forma, partículas menores se tornaram ativas, com diâmetros secos a partir de  $D_a \approx 50$  nm, resultando em mais núcleos de condensação de nuvem  $N_{CCN}(1,290\%) \approx 3.236$  cm<sup>-3</sup>. Nesse exemplo a concen-



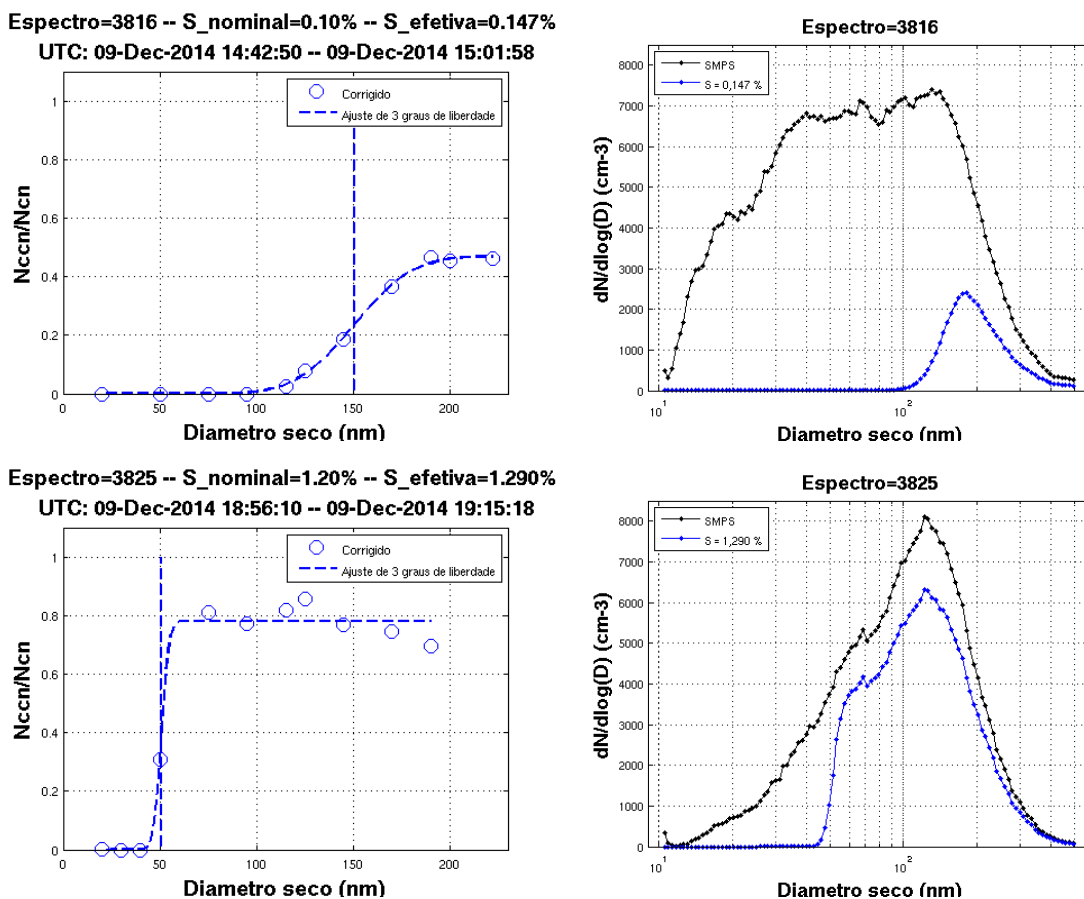


Figura 5.10: Nos painéis superiores mostramos um espectro corrigido e medido com a menor supersaturação  $S = 0,147\%$ , juntamente com o ajuste de 3 graus de liberdade (5.20) e as correspondentes distribuições de partículas de aerossol e de núcleos de condensação de nuvem. Nos painéis inferiores mostramos os mesmos resultados, mas dessa vez para outro espectro corrigido de supersaturação máxima  $S = 1,290\%$ .

tração total de partículas de aerossol foi de  $N_{CN} \approx 5.028 \text{ cm}^{-3}$  e a fração total ativada  $N_{CCN}(0,147\%)/N_{CN} \approx 64\%$  foi maior que o caso anterior, de acordo com o esperado, já que a supersaturação efetiva era maior.



# Capítulo 6

## Resultados Experimentais

Neste capítulo iremos apresentar e discutir os resultados experimentais das medidas de higroscopicidade que realizamos no sítio experimental T2. O capítulo está dividido em quatro seções. Na primeira delas, apresentamos os resultados da calibração do instrumento utilizado para contar os *CCN*. A segunda seção é dedicada aos resultados das medidas de *CCN* e de *CN*, a partir das quais caracterizamos a higroscopicidade e as distribuições de tamanho das partículas de aerossol da pluma de poluição de Manaus. Os resultados dessa seção servem como parâmetros de entrada do nosso modelo adiabático de parcela de nuvem, cujos resultados serão apresentados no próximo capítulo. Na terceira seção, vamos estudar e propor parametrizações para prever as concentrações de núcleos de condensação de nuvem sob influência da pluma de poluição de Manaus, que poderiam ser incorporadas em modelos atmosféricos. Por fim, a quarta e última seção é reservada para as conclusões gerais dos resultados obtidos neste capítulo.

### 6.1 Calibração do *CCNC*

Como descrito na seção 5.3, os dois experimentos de calibração foram realizados com a montagem experimental esquematizada na figura 5.3. Ambos os experimentos foram realizados no sítio experimental T3, o primeiro deles em 07/03/2015 (calibração 1) e o segundo em 08/03/2015 (calibração 2), quando as medidas atmosféricas no T2 já tinham sido finalizadas. O sal utilizado foi o sulfato de amônio  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  e, para as supersaturações nominais, tanto nos experimentos de calibração quanto nas medidas atmosféricas, foram escolhidos 10 valores na faixa  $S_{nom} = 0, 10-1, 20\%$ , como mostrado na tabela 5.2. Os experimentos de calibração foram realizados com duas temperaturas diferentes dentro do laboratório/*container*, correspondendo a dois valores distintos de temperatura  $T_1$  no topo da coluna do *CCNC*, indicados na tabela 6.1.

Nos gráficos da figura 6.1, vemos dois exemplos de espectros obtidos nos experimentos de calibração. No espectro do painel esquerdo, existe um platô muito baixo causado pela presença de poucas partículas multiplamente carregadas, representado

Tabela 6.1: Experimentos de calibração do contador de núcleos de condensação de nuvem (*CCNC*) utilizado nas medidas experimentais no sítio T2 do experimento *Go-Amazon 2014/5*. Na terceira coluna estão os valores da média e do desvio padrão para a temperatura  $T_1$  do topo da coluna do *CCNC*.

Calibração	Data	$T_1$ (°C)
1	07/03/2015	$23,36 \pm 0,82$
2	08/03/2015	$26,55 \pm 0,80$

pelo máximo da curva tracejada de cor magenta, da ordem de 0,06. O ajuste com uma única função distribuição Gaussiana acumulada de três parâmetros (5.1), representado pela curva contínua vermelha, representa bem os dados, e o resultado para o diâmetro de ativação é  $D_a \approx 31$  nm, representado pela linha vertical vermelha. Esse ajuste concorda com o segundo ajuste, de duas Gaussianas acumuladas de três parâmetros cada (5.3), dado pela curva contínua na cor preta, cujas funções constituintes são as curvas tracejadas magenta  $f_1(D)$  e azul  $f_2(D)$ . O resultado desse último ajuste para o diâmetro seco de ativação é  $D_{a2} \approx 31$  nm, mostrado pela linha tracejada vertical de cor azul. De modo geral, como discutido na subseção 5.3.2, quando o platô de múltiplas cargas é pequeno (menor do que 0,1), os ajustes com uma ou duas Gaussianas acumuladas concordam relativamente bem. Por outro lado, no exemplo do painel direito na figura 6.1, notamos que o platô é maior do que 0,1 e assim os resultados dos dois procedimentos de ajuste diferem de forma mais significativa. Note, por exemplo, que a curva vermelha representa grosseiramente as medidas, principalmente para os três maiores diâmetros, onde a função ajustada atinge o valor unitário, ao passo que as medidas chegam a valores em torno de 0,9.

Durante os dois experimentos de calibração, os valores alcançados pelos platôs de múltiplas cargas variaram no intervalo de 0,02 a 0,26. Para todos esses espectros foi considerada a correção de múltiplas cargas e tomamos o valor de  $D_{a2}$  para o cálculo da supersaturação efetiva  $S$ , conforme descrito na subseção 5.4.3. O painel esquerdo da figura 6.2 mostra os 10 espectros de eficiência que puderam ser aproveitados da calibração 1, para todas as supersaturações e, no painel direito, estão os 9 espectros da calibração 2. Desta figura podemos notar que, para todas as supersaturações, os máximos das funções ajustadas não atingem a unidade, como seria esperado já que as partículas de sulfato de amônio têm higroscopicidade alta e composição química homogênea. A diferença em relação à unidade é mais pronunciada para a calibração 2, cuja temperatura média  $T_1$  no topo da coluna do *CCNC* é  $\approx 3^\circ\text{C}$  maior do que na calibração 1. Como mencionamos na subseção 5.3.4, o fato das máximas frações ajustadas não atingirem a unidade, nos experimentos de calibração, se deve à diferença entre as eficiências de contagem do *CPC* e do *CCNC*. Essas diferenças entre as eficiências de contagem são amplificadas conforme diminui-se o tamanho seco das partículas de calibração. Isso é devido, provavelmente, às perdas de partículas ao longo do arranjo

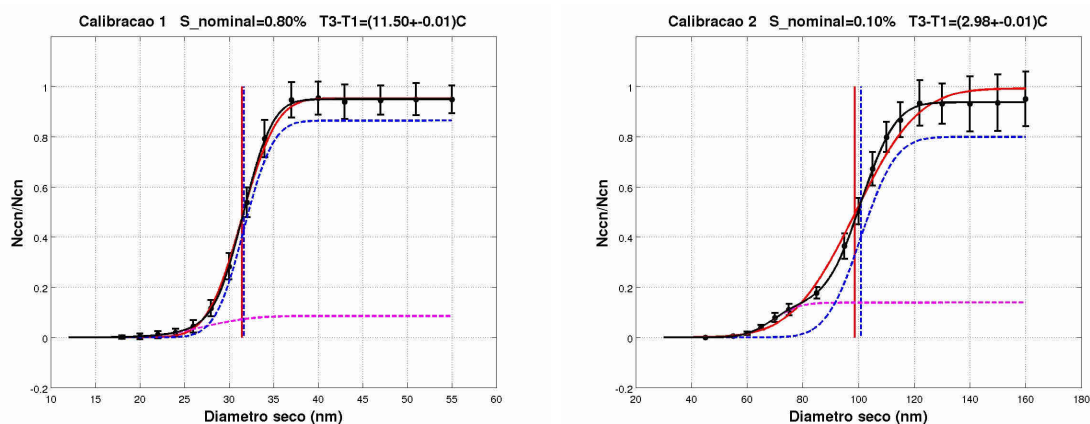


Figura 6.1: Exemplos de espectros de eficiência obtidos durante os experimentos de calibração com sulfato de amônio. No painel esquerdo, o espectro foi medido com  $S_{nom} = 0,80\%$ . No painel da direita, o espectro foi medido com  $S_{nom} = 0,10\%$ . Em ambas as figuras mostram-se os resultados dos ajustes para uma única função distribuição Gaussiana acumulada de três parâmetros (curvas vermelhas) e também com duas funções do mesmo tipo (curvas pretas). Dos ajustes com duas Gaussianas também são mostradas cada uma delas separadamente (linhas tracejadas nas cores magenta e azul). As linhas verticais nas cores e estilos correspondentes representam os resultados para os diâmetros secos de ativação ( $D_a$  ou  $D_{a2}$ ) para cada tipo de ajuste.

experimental e também a outras não idealidades (Rose et al., 2008). Para fazer a correção bastaria multiplicar os valores observados de  $N_{CCN}(S, D)/N_{CN}(D)$  de cada espectro medido pelo inverso do correspondente máximo ajustado (Rose et al., 2010). Esse procedimento de normalização, por ser simétrico em relação ao diâmetro seco de ativação  $D_{a2}$ , não altera seu valor e, conseqüentemente, não altera o resultado da supersaturação efetiva  $S$ . Portanto, esse procedimento não muda a calibração do  $CCNC$ , conforme reportado por Rose et al. (2008). Apesar dessa diferença nas eficiências de contagem não influenciar os resultados da calibração, ela modifica os resultados das medidas atmosféricas, e por isso fizemos a correção neste caso. Para a calibração 1, como a média dos máximos ajustados foi de  $(95,79 \pm 0,95)\%$ , então as medidas atmosféricas devem ser corrigidas por um fator inversamente proporcional, resultando num aumento de  $\approx 4\%$ . Para a calibração 2, a média dos máximos ajustados foi de  $(92,40 \pm 1,66)\%$ , resultando numa correção de  $\approx 8\%$ , maior que a da calibração 1. Essas correções devido às diferenças nas eficiências de contagem foram feitas após a correção de múltiplas cargas, descrita na subseção 5.4.2.

A partir de cada espectro dos experimentos de calibração, medido com um valor fixo de gradiente de temperatura  $\Delta T$  ao longo da coluna do  $CCNC$ , o diâmetro seco de ativação  $D_{a2}$  é obtido pelo ajuste (5.3) e, com esses diâmetro, calcula-se a supersaturação efetiva  $S$ , conforme descrito na subseção 5.3.3. Cada experimento de calibração, portanto, resulta em pontos experimentais de  $S$  em função de  $\Delta T$ , aos quais são ajustados uma reta de calibração com a forma (5.4), cujos parâmetros obtidos são os coeficientes angular  $K_S(T_1)$  e linear  $S_0$ , ambos função da temperatura

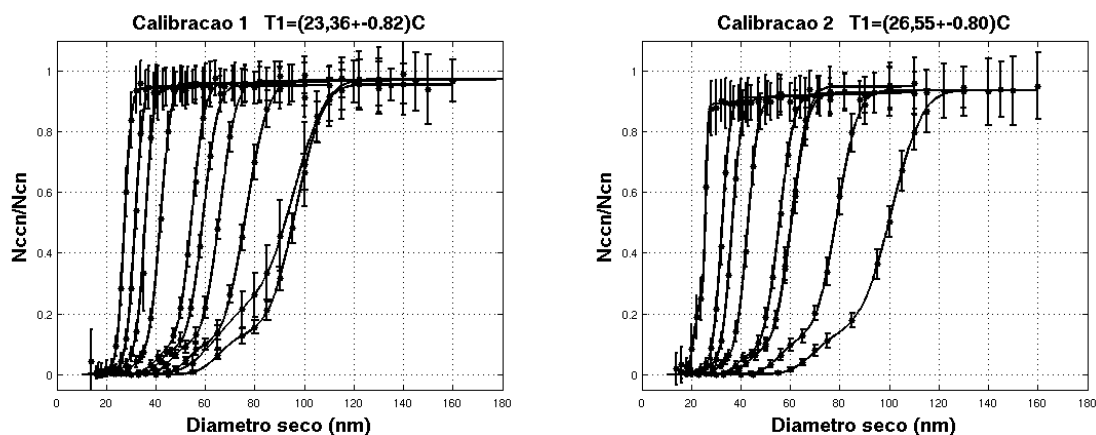


Figura 6.2: Espectros de eficiência para os dois experimentos de calibração, com as médias e desvios padrão da temperatura  $T_1$  no topo da coluna do *CCNC*.

$T_1$ . Os resultados destas calibrações estão na figura 6.3 e na tabela 6.2, juntamente com a calibração padrão que vem instalada no *CCNC* (realizada em Boulder, EUA), e a calibração retirada de [Rose et al. \(2008\)](#). Notamos que a calibração padrão resulta em valores de supersaturação efetiva sistematicamente menores do que as demais calibrações (como exemplo, para um gradiente de temperatura  $\Delta T = 12$  K, há um desvio relativo de  $\approx 21\%$  entre as supersaturações efetivas dadas pela calibração 1 e pela calibração padrão). Ademais, conforme aumenta-se o gradiente de temperatura, maior ficam essas diferenças. Dessa forma, vemos que a utilização da calibração vinda de fábrica introduziria erros sistemáticos consideráveis no cálculo das supersaturações às quais as partículas de aerossol atmosférico foram expostas. Podemos notar também que a diferença da temperatura ambiente causa um grande efeito na resposta do instrumento. Lembrando que as temperaturas médias no topo do *CCNC* foram  $T_1 = (23, 38 \pm 0, 82)^\circ\text{C}$  durante o experimento de calibração 1, e  $T_1 = (26, 55 \pm 0, 80)^\circ\text{C}$  durante a calibração 2, essa diferença de aproximadamente  $3^\circ\text{C}$  (desvio relativo de  $\approx 14\%$ ) causa uma diferença não desprezível na supersaturação do instrumento (por exemplo, para um gradiente de  $\Delta T = 12$  K, o desvio relativo entre as calibrações 1 e 2 é de  $\approx 7\%$ ).

Tabela 6.2: Resultados para as duas retas de calibração obtidas nos nossos experimentos, juntamente com os resultados de uma calibração encontrada em [Rose et al. \(2008\)](#) e da calibração do fabricante. Os resultados dos ajustes lineares são da forma  $S(\Delta T, T_1) = K_s(T_1) \cdot \Delta T + S_0(T_1)$ . Os gráficos dos ajustes estão mostrados na figura 6.3.

Fonte	$T_1$ (C)	Parâmetros Ajustados	
		$K_s(T_1)$ (%/K)	$S_0(T_1)$ (%)
Calibração 1	$23, 36 \pm 0, 82$	$0, 0918 \pm 0, 0006$	$-0, 1126 \pm 0, 0021$
Calibração 2	$26, 55 \pm 0, 80$	$0, 0855 \pm 0, 0006$	$-0, 1059 \pm 0, 0025$
<a href="#">Rose et al. (2008)</a>	25, 5	0,0849	-0,1109
<i>CCNC DMT 100</i>		0,0767	-0,1419

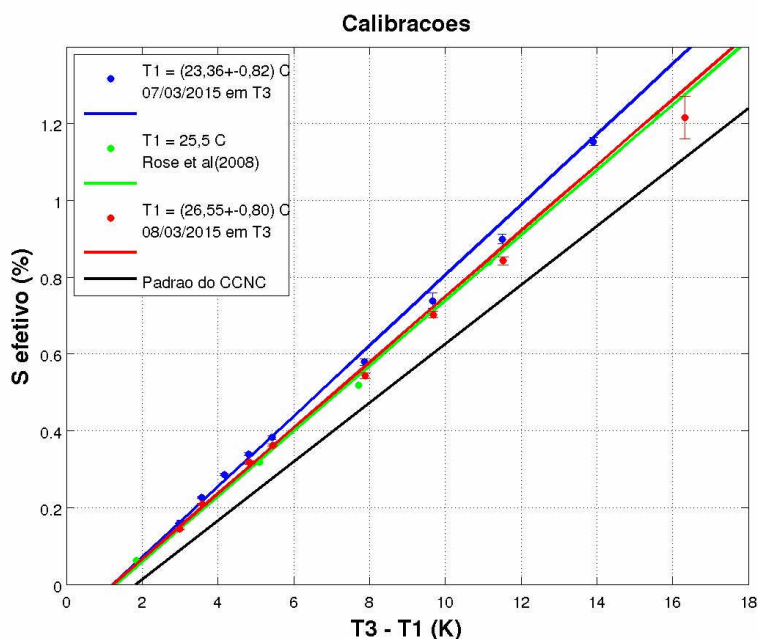


Figura 6.3: Resultados para as duas retas de calibração obtidas nos nossos experimentos (pontos e retas nas cores azul e vermelha). Adicionalmente são mostrados os resultados de uma calibração realizada por [Rose et al. \(2008\)](#) com temperatura média  $T_1 = 25,5$  °C no topo do *CCNC* (reta e pontos de cor verde), e também da calibração que já vem implementada de fábrica (reta de cor preta). Os valores dos parâmetros das retas estão na tabela 6.2.

Como foi dito no início da seção 5.3, a supersaturação que existe dentro da coluna do *CCNC* depende, principalmente, do gradiente  $\Delta T$  e da temperatura  $T_1$  internos à coluna do instrumento. As outras dependências, secundárias, são com a pressão ambiental e com os fluxos de ar no arranjo experimental. No estudo de [Lance et al. \(2006\)](#), os autores implementaram um modelo numérico para calcular a supersaturação efetiva e o crescimento dos núcleos de condensação de nuvem na coluna do *CCNC* para toda a faixa de operação do instrumento, isto é, para diversos gradientes de temperatura, pressões ambientais e fluxos de ar. O modelo foi validado comparando seus resultados para partículas de aerossol de calibração com as medidas realizadas pelo instrumento. Como resultado, foram fornecidas parametrizações para determinar a supersaturação efetiva e o limite de detecção ótimo para o *OPC*, localizado no final da coluna do *CCNC*. Como as diferenças entre as pressões nos dois experimentos de calibração foi menor do que 1%, e os fluxos de ar foram os mesmos, adotamos um procedimento mais simplificado do que o de [Lance et al. \(2006\)](#). Para cada espectro de ativação medido no sítio experimental T2, comparamos a temperatura média  $T_1$  em que ele foi medido com as temperaturas médias  $T_1$  das duas calibrações, e por fim utilizamos a calibração que minimizasse a diferença dessas temperaturas. Como resultado desse método, acabamos por usar a calibração 2 em todas as nossas medidas.

Na tabela 6.3 estão as médias e os desvios padrão da supersaturação efetiva para

Tabela 6.3: Supersaturações efetivas médias  $S$  e desvios padrão para os 3590 espectros medidos no sítio experimental T2, separados pela supersaturação nominal  $S_{nom}$ .

Supersaturações (%)		Espectros T2	
$S_{nom}$	$S$	quantidade	percentual (%)
0,10	$0,149 \pm 0,003$	363	10,11
0,15	$0,203 \pm 0,003$	372	10,36
0,20	$0,255 \pm 0,002$	369	10,28
0,25	$0,307 \pm 0,002$	364	10,14
0,30	$0,358 \pm 0,002$	364	10,14
0,50	$0,567 \pm 0,003$	359	10,00
0,65	$0,723 \pm 0,004$	358	9,97
0,80	$0,879 \pm 0,004$	353	9,83
1,00	$1,087 \pm 0,005$	347	9,67
1,20	$1,294 \pm 0,006$	341	9,50
<b>Total</b>		3590	100,00

os 3590 espectros medidos por completo no sítio experimental T2, separados pela supersaturação nominal. Como vimos anteriormente nas retas de calibração, as supersaturações efetivas eram sistematicamente maiores do que os valores nominais, em torno de  $\approx 9 - 50\%$ . Além disso, notamos que os desvios relativos foram menores do que  $2\%$  para as supersaturações efetivas, indicando que houve estabilidade no controle do gradiente de temperatura  $\Delta T$  durante as medidas atmosféricas.

## 6.2 Medidas no Sítio Experimental T2

A campanha das medidas dos núcleos de condensação de nuvem, realizada no sítio experimental T2, ocorreu durante o período de 14/09/2014 a 01/03/2015. Durante a campanha inteira, obtivemos 6278 espectros de ativação com o arranjo experimental esquematizado na figura 5.3. Devido principalmente a falhas no fornecimento de energia elétrica, apenas 3590 estavam completos e em condições de serem aproveitados. Como estamos interessados no efeito das emissões de Manaus, tivemos que selecionar um período de observação sem um sinal considerável de queima de biomassa, procedimento o qual denominamos seleção temporal. Além disso, devemos também selecionar os horários de medida para os quais a direção do vento indica que as partículas de aerossol vem da direção de Manaus, procedimento denominado de seleção espacial. Feitas essas duas seleções, será possível então caracterizar as partículas de aerossol da pluma de poluição de Manaus. Antes de fazer essas duas seleções, entretanto, nas próximas duas subseções será analisado brevemente o comportamento geral das medidas e dos parâmetros espectrais obtidos, para a campanha inteira, a fim de se observar, principalmente, como se dá a evolução temporal desses dados.



### 6.2.1 Efeitos das Correções nos Espectros

Na figura 6.4 mostramos, como exemplo, os espectros aproveitados para três valores diferentes de supersaturação efetiva  $S = 0,149 - 0,358 - 1,294\%$ , com as respectivas correções de múltiplas cargas e de diferenças nas eficiências de contagem. Independentemente da supersaturação imposta, como podemos ver no comportamento médio (em cor preta), as correções atuam de forma mais evidente nos primeiros diâmetros da porção ascendente dos espectros, não alterando de forma visível os demais diâmetros. Portanto, as correções tornam os espectros mais inclinados na porção ascendente, resultando em um pequeno aumento dos diâmetros secos de ativação.

Uma característica marcante desses resultados é que os espectros, mesmo depois de corrigidos, continuam apresentando variabilidades muito grandes, inclusive para aqueles espectros cuja supersaturação imposta foi a maior ( $S = 1,294\%$ ). Notemos que as eficiências de ativação no maior diâmetro variam na faixa de  $\approx 0,4 - 1,0$  para a menor supersaturação ( $S = 0,149\%$ ), e na faixa de  $\approx 0,6 - 1,0$  para a maior supersaturação ( $S = 1,294\%$ ). Até onde sabemos, comportamento semelhante não foi encontrado na literatura recente, seja para as partículas de aerossol da Amazônia prístina (Gunthe et al., 2009; Pöhlker et al., 2016) ou de outros locais próximos a grandes cidades, como por exemplo Guangzhou, na China (Rose et al., 2010). Nesse ponto da discussão, podemos supor que essa grande variabilidade observada seja resultado, principalmente, da superposição das partículas de aerossol provenientes da queima de biomassa com aquelas da pluma de poluição de Manaus, pois as partículas dessas queimadas apresentam higroscopicidades baixas ( $0,1 \leq \kappa < 0,2$ ) e muito baixas ( $\kappa < 0,1$ ), tanto na moda de Aitken, quanto na moda de acumulação (vide tabela 4.4). Além disso, como existem centenas de fábricas de tijolos entre os sítios experimentais T2 e T3 (Martin et al., 2016), parte desses espectros podem ser representativos das emissões dessas fábricas, dependendo da direção do vento.

### 6.2.2 Séries Temporais Para a Campanha Inteira

Na figura 6.5 estão as séries temporais da concentração total de partículas de aerossol  $N_{CN}$ , das concentrações de núcleos de condensação de nuvem  $N_{CCN}(0,149\%)$  e  $N_{CCN}(1,294\%)$  e das respectivas fracções ativadas totais  $N_{CCN}(0,149\%)/N_{CN}$  e  $N_{CCN}(1,294\%)/N_{CN}$ . Adicionalmente, os principais dados meteorológicos estão mostrados nos gráficos da figura 6.6.

As concentrações de partículas de aerossol medidas no T2 variam numa faixa de três ordens de grandeza, indo de  $N_{CN} \approx 100 \text{ cm}^{-3}$ , no final de Fevereiro de 2015 durante a estação chuvosa, até  $N_{CN} \approx 10.000 \text{ cm}^{-3}$ , principalmente durante os meses de Setembro, Outubro e Novembro de 2014, na estação seca. As concentrações de núcleos de condensação de nuvem seguem o mesmo padrão e, de acordo com o esperado, quanto maior a supersaturação, maior a concentração total de partículas ati-

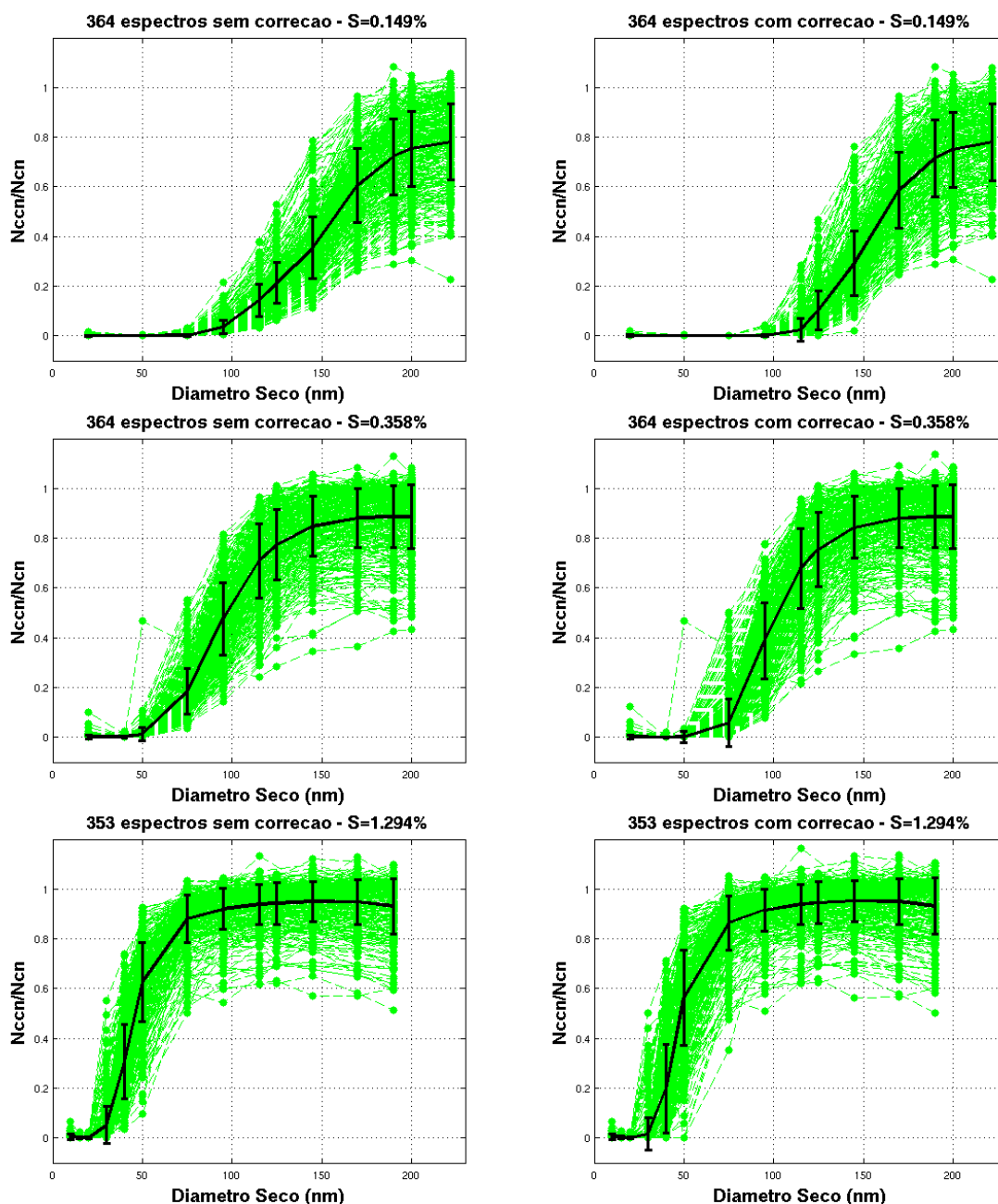


Figura 6.4: Exemplos de espectros obtidos durante a campanha no sítio experimental T2. São mostrados os espectros para três valores de supersaturação efetiva  $S = 0, 149$  (topo),  $0, 358$  (meio), e  $1, 294\%$  (baixo). Na coluna esquerda estão os espectros sem nenhuma correção, e na direita os mesmo com correções de múltiplas cargas (vide subseção 5.4.2) e de diferenças nas eficiências de contagem (vide seção 6.1). Os pontos em verde, ligados por linhas retas, são as eficiências  $N_{CCN}(S, D)/N_{CN}(D)$  de ativação em função do diâmetro seco  $D$  e da supersaturação efetiva  $S$ . Os pontos pretos são as correspondentes médias e as barras de erro são os desvios padrão.

vadas. Desse modo, as menores concentrações ocorreram no final de Fevereiro de 2015, quando  $N_{CCN}(0, 149\%) \approx 50 \text{ cm}^{-3}$  e  $N_{CCN}(1, 294\%) \approx 600 \text{ cm}^{-3}$ , e as maiores concentrações foram registradas em Setembro, Outubro e Novembro de 2014, meses nos quais  $N_{CCN}(0, 149\%) \approx 800 \text{ cm}^{-3}$  e  $N_{CCN}(1, 294\%) \approx 4000 \text{ cm}^{-3}$ . A fração de partículas

ativadas, ao longo da campanha inteira, varia na faixa de  $N_{CCN}(0, 149\%)/N_{CN} \approx 5-35\%$  para a menor supersaturação e na faixa de  $N_{CCN}(1, 294\%)/N_{CN} \approx 35-90\%$  para a maior supersaturação. Apesar das altas variabilidades nas séries temporais, é possível perceber a existência de uma certa correlação entre o total de partículas de aerossol e as frações ativadas. Quando o total de partículas aumenta, parece haver uma correspondente diminuição das frações ativadas, e vice-versa. Isso pode ser também um efeito da queima de biomassa, principalmente para os meses de Setembro a Dezembro, quando geralmente há mais focos de incêndio por toda a Amazônia.

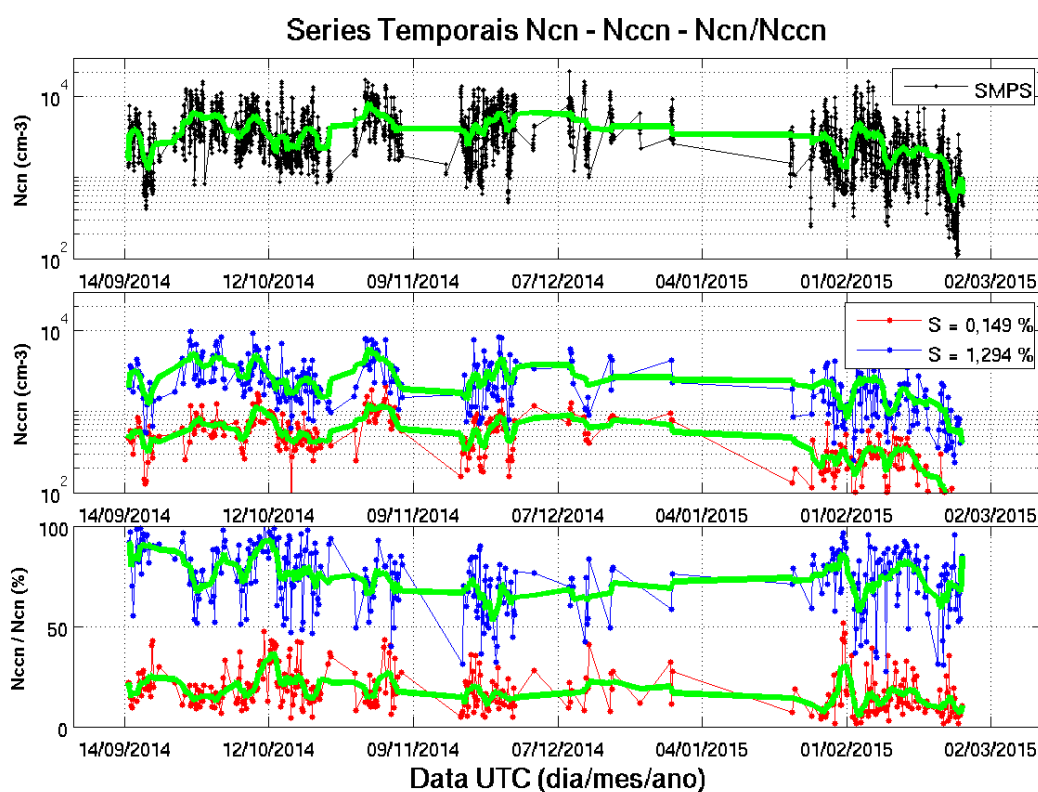


Figura 6.5: Medidas durante a campanha no sítio experimental T2. No painel superior está a série temporal da concentração total de partículas de aerossol  $N_{CN}$ , calculada a partir das medidas do *SMPS*. No painel intermediário estão as séries temporais para as concentrações totais de núcleos de condensação de nuvem  $N_{CCN}(0, 149\%)$  e  $N_{CCN}(1, 294\%)$ , respectivamente para a maior e a menor supersaturação efetiva. No painel inferior estão as frações ativadas totais. As linhas de cor verde mostram uma média móvel com 91 pontos.

Nos gráficos dos painéis superiores e intermediários da figura 6.7 mostramos a evolução temporal de alguns dos parâmetros espectrais básicos, a saber as higroscopicidades  $\kappa_a$  e  $\kappa_t$  e os respectivos diâmetros secos de ativação  $D_a$  e  $D_t$ , para alguns valores de supersaturação efetiva. A falta de resultados no período indo do final de Dezembro em 2014 até meados de Janeiro de 2015 se deve à ausência de medidas no *SMPS*, o que torna inviável a correção de múltiplas cargas, mesmo havendo medidas no *CCNC*. Nos gráficos dos painéis inferiores mostramos também como as higroscopicida-

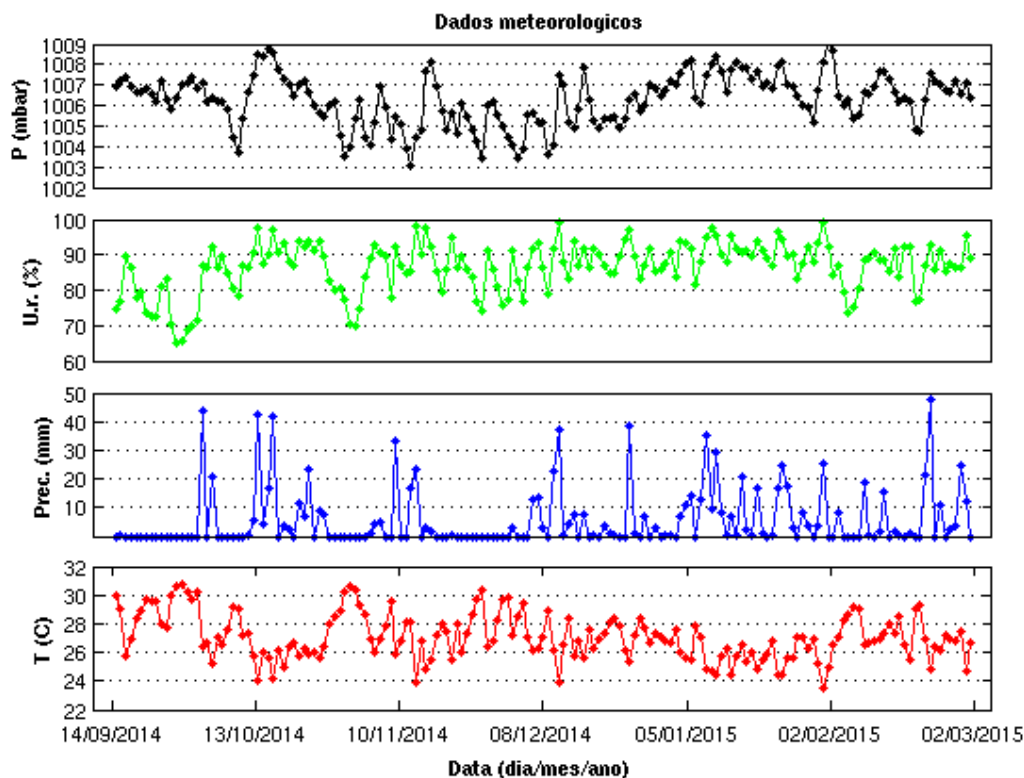


Figura 6.6: Dados meteorológicos durante o período da campanha no sítio experimental T2. São mostrados os resultados para as médias diárias de temperatura, de umidade relativa e de pressão. A série de precipitação é dada pelos valores diários acumulados. Os dados são da estação meteorológica *HOBO* cedida pelo prof. Rodrigo Souza da Universidade do Estado do Amazonas (UEA).

des se relacionam com os diâmetros secos, para todos os dez valores de supersaturação efetiva. Como explicado na subseção 5.4.3, o parâmetro  $\kappa_a$  representa a higroscopicidade das partículas ativadas cujos diâmetros secos são da ordem de  $D_a$  (os subscritos  $a$  referem-se a *activated*), e os valores de  $\kappa_t$  representam a higroscopicidade coletiva das partículas ativadas e não ativadas, cujos diâmetros secos são da ordem de  $D_t$  (os subscritos  $t$  referem-se a *total*). De forma mais evidente, podemos notar dois comportamentos distintos nas séries dos parâmetros espectrais. Nos meses de Setembro, Outubro e Novembro de 2014, durante a temporada seca, quando a concentração total de partículas de aerossol chegou a atingir valores de  $N_{CN} \approx 10.000 \text{ cm}^{-3}$ , os parâmetros ajustados apresentam uma variabilidade que é menor do que a observada durante as temporadas de transição e chuvosa, em Dezembro de 2014, Janeiro e Fevereiro de 2015. Ademais, principalmente durante a estação seca, parece haver uma correlação inversa entre os parâmetro de higroscopicidade  $\kappa_a$  e  $\kappa_t$  e a concentração total de partículas de aerossol  $N_{CN}$ . Pois quando as concentrações atingem seus maiores valores, as higroscopicidades atingem seus menores valores, e vice-versa. Sabendo que as higroscopicidades das partículas resultantes de queima de biomassa tem valores baixos ( $0,1 \leq \kappa_t < 0,2$ ) e muito baixos ( $\kappa_t < 0,1$ ) (Sánchez Gácita et al., 2016), podemos supor a existência

de um forte sinal dessas partículas em nossas medidas durante a temporada seca. De certa forma, as partículas da queima de biomassa se sobrepõem às partículas da pluma de poluição de Manaus e, portanto, os resultados observados durante a temporada seca não caracterizam a pluma de Manaus. Adicionalmente, ainda durante a estação seca, parece haver uma relação diretamente proporcional entre os diâmetros secos de ativação  $D_a$  e  $D_t$  e a concentração total de partículas de aerossol  $N_{CN}$ . Essa observação é compatível com a anterior, pois, conforme a concentração total das partículas aumenta e, simultaneamente, as higroscopicidades diminuem, então, para os mesmos valores de supersaturação efetiva, os diâmetros secos de ativação devem aumentar de forma correspondente.

Lembrando que os parâmetros de higroscopicidade  $\kappa_a$  e  $\kappa_t$  são calculados a partir dos respectivos diâmetros secos de ativação  $D_a$  e  $D_t$  e da supersaturação efetiva  $S$ . Pelos resultados mostrados nos últimos painéis da figura 6.7 vemos que as supersaturações efetivas não variaram de forma significativa ao longo da campanha, pois os resultados  $\kappa_a(D_a, S)$  e  $\kappa_t(D_t, S)$  caem todos sobre uma mesma reta, para um determinado valor de  $S$ . Como vimos anteriormente (vide tabela 6.3), os desvios padrão relativos foram menores do que 2% para as supersaturações efetivas ao longo da campanha. Portanto isso demonstra que a calibração permaneceu estável ao longo das medidas no T2. Além disso, pela aproximação (3.27) que deduzimos para a supersaturação crítica  $S_c(D_{wet,c})$ , (vide subseção 3.1.4), esperamos que  $\partial \log \kappa_a / \partial \log D_a = \partial \log \kappa_t / \partial \log D_t \approx -3$ , e isso é exatamente o que vemos nos gráficos dos painéis inferiores na figura 6.7. Dessa forma, a aproximação (3.27) poderia ter sido usada em nossa análise dos dados ambientais sem introduzir erros no cálculo da higroscopicidade das partículas, e ao mesmo tempo resultando em ganho computacional e maior facilidade de implementação numérica.

A partir dos resultados discutidos nessa subseção, fica mais claro que é necessário realizar a seleção temporal para que sejam considerados apenas os espectros que foram medidos sem influência significativa da queima de biomassa. Para isso, todavia, é necessário saber quanto o número de focos de queimadas na Bacia Amazônica cai o suficiente a ponto de não perturbar as medidas da pluma de poluição de Manaus. Vamos estabelecer essa data na próxima subseção por meio das medidas de concentração de partículas de aerossol no sítio T0a e das medidas de propriedades ópticas nos sítios T0e e T3.

### 6.2.3 Seleção Temporal

As médias diárias da concentração e da distribuição de tamanho das partículas de aerossol, calculadas a partir das nossas medidas no T2, estão mostradas na figura 6.8. Durante a temporada seca e parte da temporada de transição, as concentrações totais médias ( $N_{CN} \approx 4000 \text{ cm}^{-3}$ ) são claramente maiores do que as observadas durante a temporada chuvosa ( $N_{CN} \approx 2200 \text{ cm}^{-3}$ ), a partir de Fevereiro de 2015. Mesmo durante

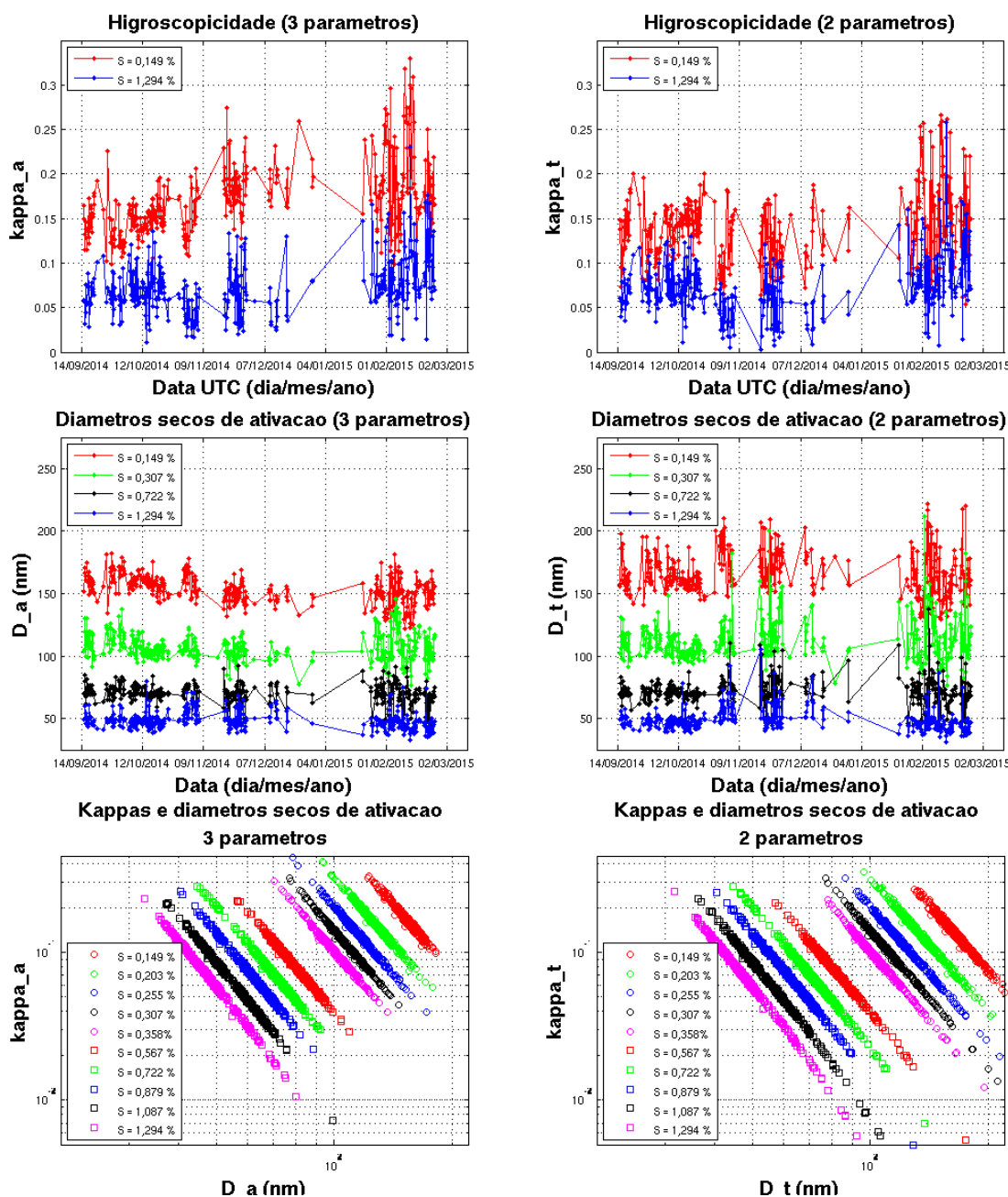


Figura 6.7: Nas figuras do painel superior estão mostradas a evolução temporal dos parâmetros de higroscopicidade  $\kappa_a$  e  $\kappa_t$  para a maior e menor supersaturações. Nos painéis centrais estão a evolução temporal dos diâmetros secos de ativação  $D_a$  e  $D_t$ . Nos painéis inferiores estão os parâmetros de higroscopicidade  $\kappa_a$  e  $\kappa_t$  em função dos respectivos diâmetros secos de ativação  $D_a$  e  $D_t$ , para todos os dez valores de supersaturação efetiva. Na coluna da esquerda estão os resultados dos ajustes com três graus de liberdade, representativos das partículas ativadas e, na coluna direita, com dois graus de liberdade, representativos da população total, ou seja, tanto das partículas ativadas quanto das inativadas.

a estação chuvosa, porém, as concentrações no sítio experimental T2 são altas se comparadas àquelas encontradas em condições prístinas, vento acima e longe da pluma de poluição de Manaus ( $N_{CN} \approx 400 \text{ cm}^{-3}$ ) (Gunthe et al., 2009; Pöschl et al., 2010; Pöhlker et al., 2016). Além disso, quando as concentrações são maiores, durante a estação

seca, ocorre um correspondente aumento da proporção de partículas na moda de acumulação ( $D_{acc} \approx 200$  nm). Isso está de acordo com observações anteriores de partículas de aerossol provenientes das queimadas na Amazônia, nas quais as concentrações na moda de acumulação geralmente são maiores do que nas modas de nucleação e de Aitken (vide tabela 4.3). Por outro lado, durante a estação chuvosa, essa proporção de partículas da moda de acumulação cai de forma visível.

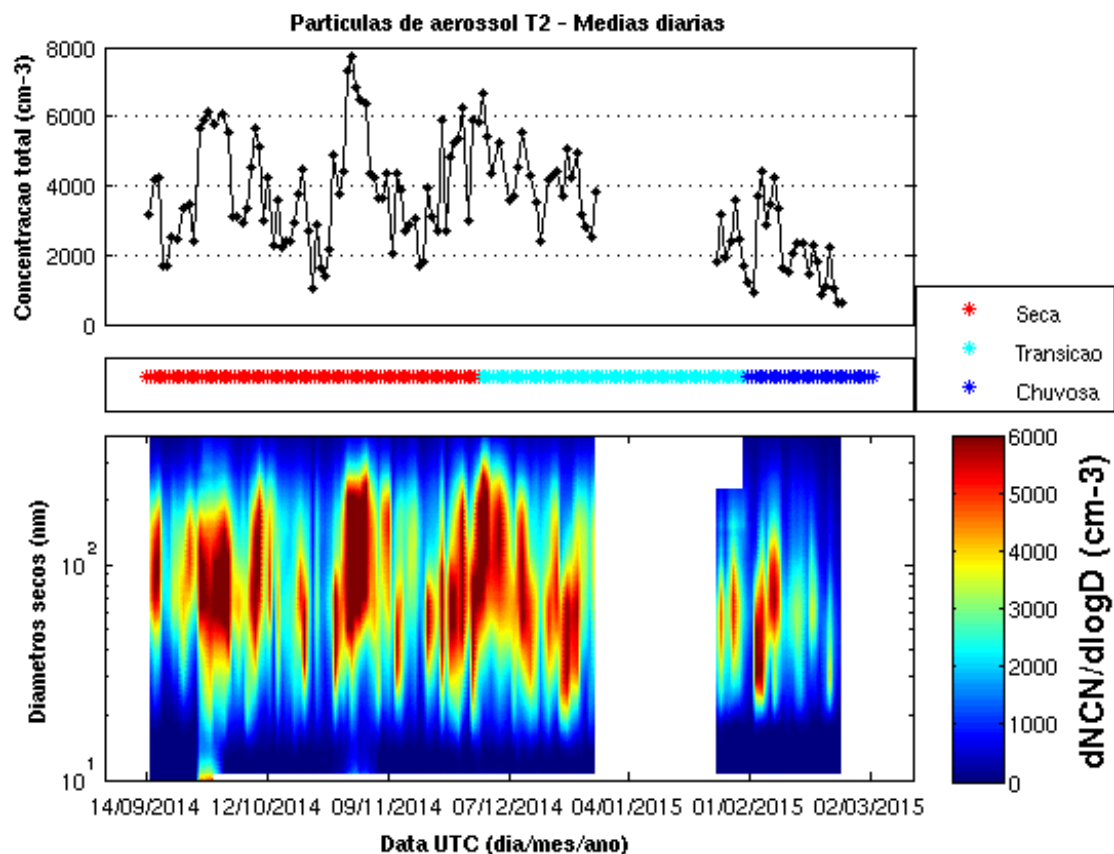


Figura 6.8: Médias diárias da concentração  $N_{CN}$  e distribuição de tamanho  $dN_{CN}(D)/d \log D$  de partículas de aerossol durante a campanha no sítio experimental T2. Os dados foram tomados por um *SMPS* modelo *TSI 3082*, descrito em mais detalhes na subseção 5.2.2. No painel superior mostramos a média diária da concentração total em número de partículas de aerossol  $N_{CN}$ . No painel intermediário, as cores dos pontos indicam as estações do ciclo hidrológico, de acordo com a tabela 1.1. No painel inferior está a média diária da distribuição de tamanho em número de partículas de aerossol  $dN_{CN}(D)/d \log D$ .

O nosso objetivo nessa subseção é selecionar o período de medidas no T2 durante o qual a influência das queimadas pode ser desprezada. Com base apenas nas séries temporais de concentração e distribuição de partículas de aerossol no T2, entretanto, não é possível determinar com precisão esse período, já que as medidas de concentração apresentam valores elevados durante toda a campanha. Por outro lado, usar apenas as médias durante a estação chuvosa, a partir de Fevereiro de 2015, ocasionaria uma perda considerável de estatística. Para nos auxiliar a decidir qual é o período sem influência das queimadas, vamos considerar a concentração de partículas no sítio T0a, e também

a profundidade óptica obtida com a rede *AERONET* nos sítios experimentais T0e e T3. No painel esquerdo da figura 6.9 estão as séries temporais das médias diárias de  $N_{CN}$  em ambos os sítios T0a e T2, para o período da nossa campanha de medidas. Notamos uma diminuição nas concentrações nos dois locais a partir de 07/12/2014, durante a estação de transição, indicando que a influência da queima de biomassa começa a diminuir a partir dessa data. As medidas de profundidade óptica em 500 nm são mostradas no painel direito da figura 6.9. Notamos a tendência de queda no valor da espessura óptica também a partir de 07/12/2014, alguns dias depois dos maiores valores registrados, da ordem de  $AOD_{500\text{nm}} \approx 0,6$  no T3 e  $AOD_{500\text{nm}} \approx 0,9$  no T0e. Assim, tomamos a decisão de considerar que as medidas realizadas a partir de 07/12/2014 não possuem sinal considerável da queima de biomassa. Doravante, vamos denominar o período indo do começo da campanha (em 14/09/2014) até a data de 07/12/2014 como sendo a época de **queimada**, e dessa data em diante até o final da campanha (em 02/03/2015) como sendo a época **chuvosa**.

Do total de 3590 espectros que foram medidos durante a campanha inteira, 1366 foram medidos a partir de 07/12/2014. Na próxima subseção vamos dar continuidade ao processo de seleção, que consiste em separar os espectros que foram medidos enquanto a direção do vento indicava de forma confiável que as partículas eram provenientes da cidade de Manaus.

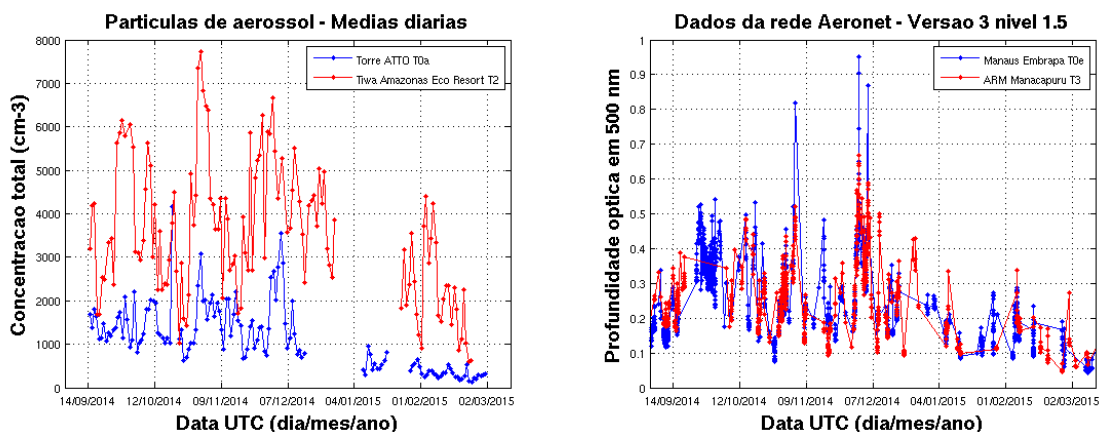


Figura 6.9: Séries temporais das concentrações médias diárias de aerossol ( $cm^{-3}$ ) nos sítios experimentais T0a e T2 (esquerda) e da profundidade óptica de aerossóis em 500 nm nos sítios T0e e T3 (direita) durante o período de medidas de  $CCN$  no T2. As medidas de concentração no T0a foram realizadas por nosso laboratório em parceria com o grupo do *Max Planck Institute* de Mainz, na Alemanha, com um *SMPS* similar ao que esteve no T2. O  $AOD_{500\text{nm}}$  é a versão 3, nível 1.5 da rede *AERONET*

### 6.2.4 Seleção Espacial

Para selecionar os períodos durante os quais as amostras de ar analisadas no T2 eram provenientes de Manaus utilizamos a direção e a velocidade dos ventos que foram



medidas pela estação meteorológica *HOBO* (vide subseção 5.2.4). O critério de seleção exigiu que a direção do vento estivesse na seção angular de Manaus (figura 5.2) e, ao mesmo tempo, que a velocidade fosse de no mínimo 0,5 m/s para tornar válida a correspondente medida de direção do vento.

Vamos agora analisar (i) o ciclo diurno da velocidade do vento e (ii) a distribuição dos horários em que o vento sopra das duas seções angulares, mostrados na figura 6.10, para a seção angular de Manaus (em azul) e para as outras direções (em vermelho). Para a seção angular de Manaus, as intensidades medianas do vento estão na faixa de 2 – 3 m/s durante todo o dia. Para as outras direções, as velocidades medianas do vento atingem seus maiores valores na faixa de 1 – 2 m/s durante o dia, das 8:00 às 18:00 na hora local. Dessa forma, durante o dia, as intensidades do vento são maiores, vindas de ambas as seções angulares. A distribuição dos horários em que o vento sopra de Manaus (histograma azul) evidencia que as massas de ar da cidade chegam no T2 mais frequentemente durante o dia, o que é um indício do ciclo diurno da brisa do rio Negro (Silva Dias et al., 2004; Santos et al., 2014), que inverte a direção preferencial do vento durante a noite, soprando em direção à Manaus. Além disso, o vento pode vir das demais direções ao longo de todos os horários. Esses resultados mostram que a variabilidade da direção do vento é alta, mesmo para uma resolução temporal de cinco minutos, na qual foram feitas as medidas.

Esta breve análise da distribuição estatística dos ventos nos quadrantes que definimos, entretanto, ainda não é a nossa seleção espacial. Mesmo durante o dia, o vento muda de direção muitas vezes, assim como sua velocidade. Lembrando que cada espectro de eficiência levou em torno de vinte minutos para ser medido, e que a resolução temporal das medidas da estação meteorológica era de cinco minutos, então criamos três classificações para os espectros no que se refere à seleção espacial: (i) de Manaus, (ii) outras direções e (iii) mistos. Os espectros que foram classificados como de Manaus eram aqueles cujos dados de direção do vento indicavam que, durante toda a medida de vinte minutos, os ventos eram provenientes da seção angular de Manaus e com intensidades maiores ou iguais a 0,5 m/s). Portanto, eram necessários pelo menos cinco dados meteorológicos seguidos satisfazendo essas condições para assegurar que as partículas medidas no *CCNC* eram provenientes das emissões antrópicas da cidade. De forma análoga, os espectros que foram classificados como vindos de outras direções eram aqueles cujos cinco dados seguidos de direção do vento apontavam na correspondente seção angular, também com intensidades maiores ou iguais a 0,5 m/s. Ademais, como a direção do vento era de grande variabilidade, podendo inverter de sentido entre uma medida e a próxima, então alguns dos espectros foram classificados como mistos, pois os correspondentes cinco dados seguidos de direção do vento não eram todos de uma mesma seção angular. Também foram classificados como mistos os espectros que não satisfaziam à condição de velocidade mínima.

O resultado dessa seleção espacial classificou 2029 espectros como mistos, 845 como

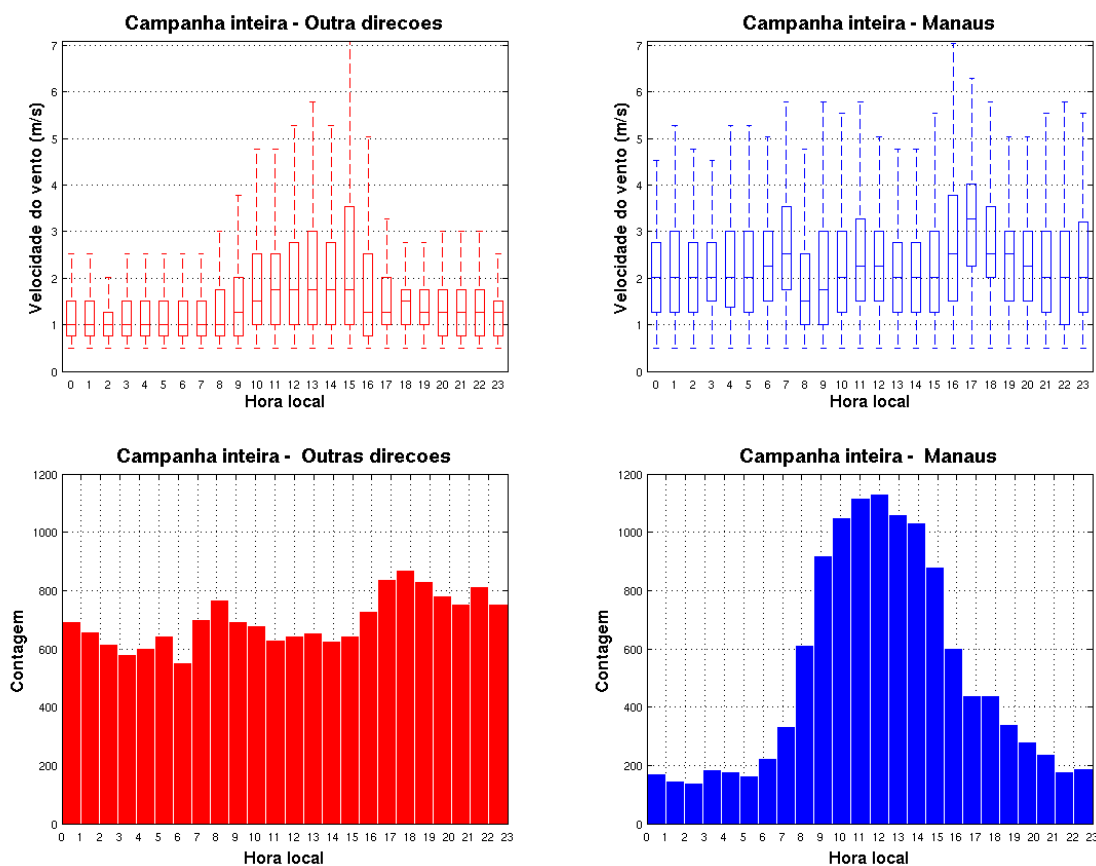


Figura 6.10: Ciclo diurno da intensidade do vento (em cima) e distribuição dos horários (em baixo) em que o vento sopra de Manaus (direita,  $0^\circ < \varphi < 120^\circ$ ) ou de outras direções (esquerda,  $120^\circ \leq \varphi \leq 360^\circ$ ). Nos *boxplots* são mostrados as medianas, os quartis de 25 % e de 75 % e os pontos extremos. Foram utilizados médias de 5-min e incluído todo o período da campanha de medidas no sítio experimental T2.

não de Manaus e 716 como de Manaus, totalizando os 3590 espectros que foram obtidos durante a campanha inteira. Poderíamos ter sido mais ou menos restritivos nas nossas escolhas dos parâmetros usados na seleção espacial. Por exemplo, a seção angular de Manaus poderia ter sido definida num intervalo menor (ao invés de  $0^\circ < \varphi < 120^\circ$ ), ou poderíamos exigir mais dados seguidos de direção do vento vindos de uma mesma seção angular (ao invés cinco), cobrindo um período maior e que englobasse os vinte minutos necessários para medir cada espectro. Entretanto, depois de termos feitos vários testes, julgamos ter escolhido os parâmetros que deram a maior quantidade de espectros classificados de forma confiável como sendo de Manaus.

Os procedimentos que realizamos para as seleções temporal e espacial são independentes um do outro, e a contabilidade completa da classificação dos espectros está detalhada na tabela 6.4. Para caracterizarmos as partículas da pluma de poluição precisamos dos espectros que foram medidos durante a época chuvosa e classificados como vindos de Manaus, ou seja, os resultados mostrados na última coluna da tabela 6.4. Portanto, do total de 3590 espectros aproveitados, 326 ( $\approx 9\%$  dos espectros aproveitados) serão usados no restante desse trabalho para obtermos os parâmetros

de higroscopicidade das partículas e para analisarmos as concentrações e distribuições de  $CCN$  sob influência da pluma. Antes de fazer isso, contudo, na próxima subseção vamos observar como as concentrações e distribuições de  $CN$  variam conforme a seção angular.

Tabela 6.4: Dos 6278 espectros de  $CCN$  que foram medidos no sítio experimental T2, 3590 estavam completos e puderam ser usados nas análises. A partir desse total, nessa tabela, estão mostrados os resultados das seleções temporal e espacial, separados para cada valor de supersaturação efetiva  $S$ . Os espectros da época de queimada são aqueles medidos até a data de 07/12/2014, e os da época chuvosa, dessa data em diante. Na seleção espacial, os espectros foram classificados como de Manaus ( $0^\circ < \varphi < 120^\circ$ ), ou outras direções ( $120^\circ \leq \varphi \leq 360^\circ$ ) ou mistos.

Contabilidade dos 3590 espectros de eficiência							
$S$ (%)	Aproveitados	Mistos		Outras direções		De Manaus	
		Queimada	Chuvosa	Queimada	Chuvosa	Queimada	Chuvosa
0,149	372	126	78	61	25	41	41
0,203	380	132	78	59	28	43	40
0,255	360	131	78	54	27	39	31
0,307	376	130	80	67	25	41	33
0,358	371	128	80	65	28	42	28
0,567	339	124	78	48	26	36	27
0,723	354	126	76	59	24	37	32
0,879	355	124	75	59	29	38	30
1,087	347	117	77	59	28	35	31
1,294	336	116	75	49	25	38	33
<b>Total</b>	3590	1254	775	580	265	390	326
<b>Percentual</b>		34,93 %	21,59 %	16,17 %	7,38 %	10,86 %	9,08 %

### 6.2.5 Distribuições dos Aerossóis de Manaus e Outras Direções

Para cada espectro medido no T2, existiam as correspondentes medidas de concentração total  $N_{CN}$  e distribuição de tamanho  $dN_{CN}(D)/d \log D$  de partículas de aerossol realizadas em paralelo com o  $SMPS$ . Nessa subseção vamos analisar essas medidas, na época chuvosa, separando-os para as duas seções angulares.

As séries temporais e os histogramas para as concentrações totais de partículas de aerossol estão mostrados na figura 6.11, e as estatísticas estão na tabela 6.5. Notamos que, apesar das estatísticas apresentarem valores semelhantes para ambas as seções angulares, as concentrações para os eventos de Manaus apresentam medidas que ultrapassam valores de  $N_{CN} \approx 10.000 \text{ cm}^{-3}$ , enquanto que, para as outras direções, tais episódios não foram observados. Nesse ponto da discussão, lembramos que as observações de [Kuhn et al. \(2010\)](#) a bordo de avião eram da ordem de  $N_{CN} \approx 30.000 \text{ cm}^{-3}$  para o núcleo da pluma de Manaus, 10 km vento abaixo da cidade, ultrapassando  $N_{CN} \approx 10.000 \text{ cm}^{-3}$  para distâncias maiores (vide último painel da figura 4.9).

As distribuições de tamanho em número das partículas de aerossol e as respectivas distribuições médias estão mostradas na figura 6.12. Tornam-se muito claras as diferenças das distribuições para as duas direções consideradas. Algumas das observações vindas de Manaus apresentam picos pronunciados de partículas na moda de nucleação,

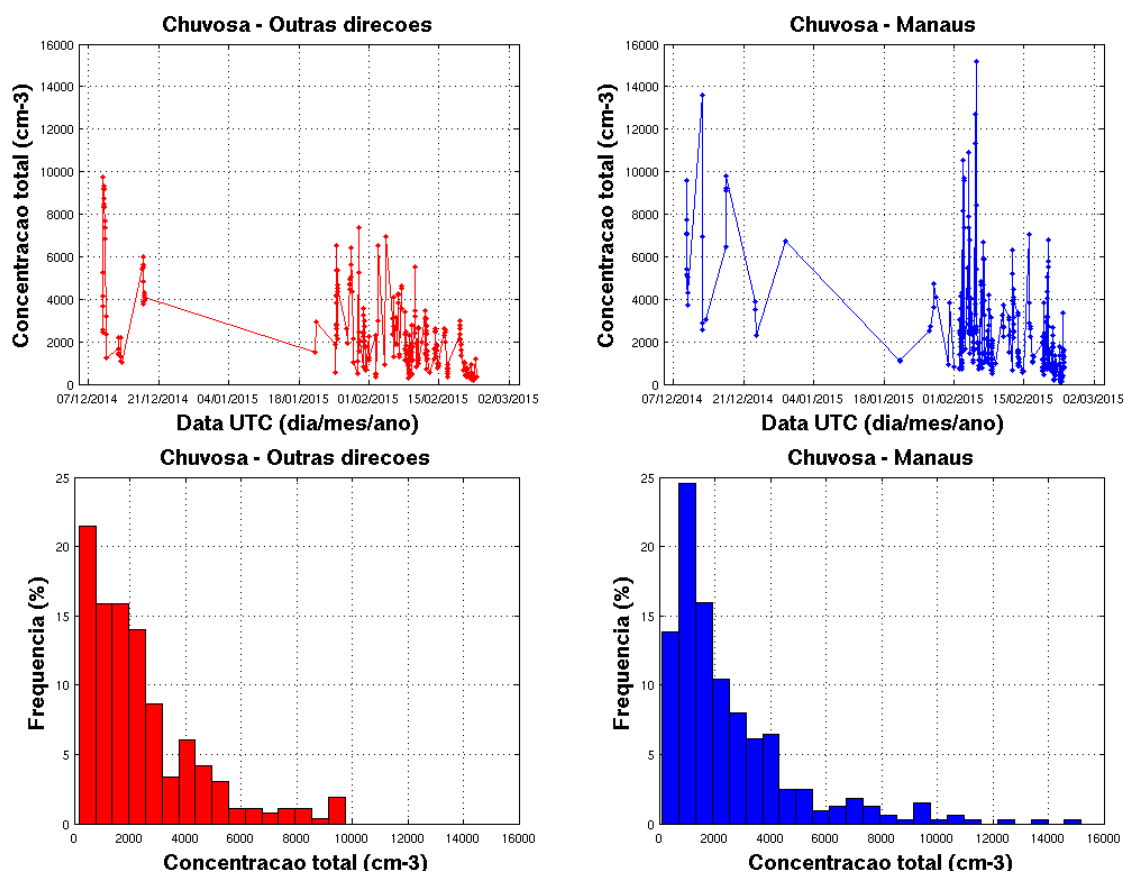


Figura 6.11: Séries temporais e distribuição das concentrações totais de partículas de aerossol  $N_{CN}$  no sítio experimental T2 durante a época chuvosa. Em azul estão os resultados para a seção angular de Manaus ( $0^\circ < \varphi < 120^\circ$ ) e, em vermelho, para as outras direções ( $120^\circ \leq \varphi \leq 360^\circ$ ). Os valores das médias, desvios padrão, medianas e quartis das concentrações estão na tabela 6.5.

com diâmetros na faixa de  $\approx 20 - 40$  nm e, também, de partículas na moda de acumulação, na qual os diâmetros são da ordem de 100 nm. O comportamento médio das distribuições apresenta diferenças que são mais facilmente perceptíveis. Os resultados dos ajustes com três modas lognormais estão na tabela 6.6. Para a distribuição média de Manaus, que é composta de emissão recente, a moda de nucleação tem concentração média maior do que a distribuição de outras direções. De forma contrária, a concentração das partículas na moda de acumulação da pluma de Manaus é menor do que as concentrações dessas partículas vindas de outras direções. Na moda de Aitken, intermediária, as distribuições médias apresentam concentrações comparáveis.

Esses resultados sugerem que as partículas vindas de outras direções podem ser a própria pluma de poluição de Manaus voltando quando a direção do vento inverte. Essas partículas, mais envelhecidas e oxidadas, teriam passado por processos que resultam na diminuição da concentração total e aumento do diâmetro, aumentando assim a contribuição da moda de acumulação. A concentração total nas duas direções, entretanto, não é diferente, o que sugere a contribuição de outras fontes de emissão quando o vento vem de outras direções, como as olarias e as cidades de Iranduba e Manacapuru.

Tabela 6.5: Informações estatísticas referentes às séries temporais das concentrações totais de partículas de aerossol  $N_{CN}$ , separado pelas seções angulares, vide figura 6.11.

Estatísticas das concentrações ( $\text{cm}^{-3}$ )		
	Outras direções	Manaus
Média e desvio padrão	$2.402 \pm 2.019$	$2.425 \pm 2.435$
Quartil inferior (25 %)	946	937
Mediana	1862	1693
Quartil superior (75 %)	3101	3259
Número de amostras	265	326

Fugiria do escopo deste trabalho realizar uma classificação completa das massas de ar medidas no sítio T2. Assim, na próxima subseção vamos discutir os resultados para a higroscopicidade das partículas de aerossol sem levar em conta as outras direções que não vem de Manaus.

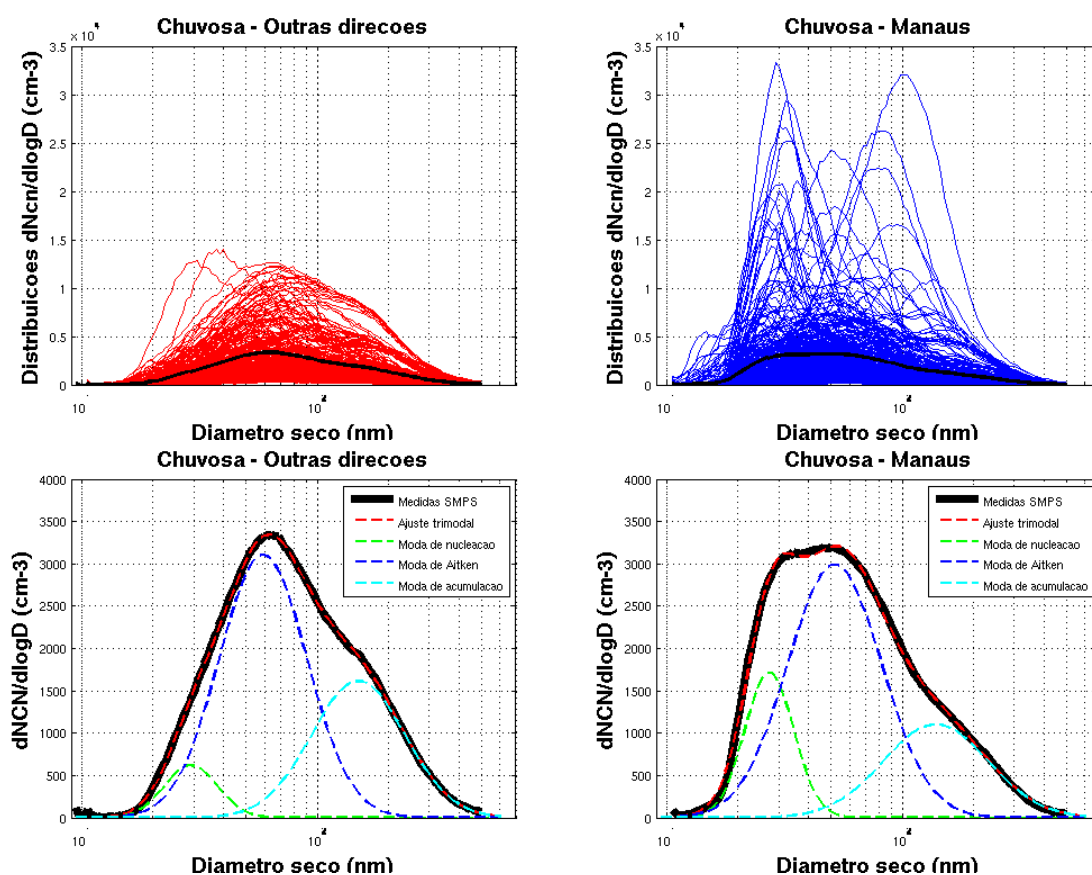


Figura 6.12: Distribuições de tamanho em número de partículas de aerossol medida no sítio T2 separadas pela seção angular. Nos painéis superiores estão cada um das medidas do SMPS ( $\approx 5\text{-min}$ ) e as respectivas médias (em preta). Nos painéis inferiores estão as médias e os ajustes trimodais dados pela equação (1.1). Os resultados desses ajustes estão na tabela 6.6.

Tabela 6.6: Resultados dos ajustes trimodais dados pela equação (1.1) para as distribuições médias mostradas na figura 6.12.

Seção angular	$N_{CN}$ (cm <sup>-3</sup> )	Moda	$N_{CN}$ (cm <sup>-3</sup> )	$D_g$ (nm)	$\sigma_g$
Outras Direções (120° ≤ φ ≤ 360°)	2.426 ± 24	nucleação	174 ± 31	29,08 ± 0,45	1,29 ± 0,02
		Aitken	1.449 ± 79	58,88 ± 0,41	1,53 ± 0,02
		acumulação	803 ± 50	149 ± 4	1,58 ± 0,02
Manaus (0° < φ < 120°)	2.555 ± 41	nucleação	445 ± 51	27,24 ± 0,13	1,27 ± 0,01
		Aitken	1.497 ± 123	51,66 ± 0,86	1,58 ± 0,03
		acumulação	613 ± 82	139 ± 9	1,67 ± 0,05

### 6.2.6 Caracterização da Higroscopidade dos Aerossóis Urbanos

Com os resultados das seleções temporal e espacial, vimos que possuímos 326 espectros de eficiência que foram classificados como provenientes da pluma de poluição de Manaus, representando aproximadamente 9% dos espectros completos medidos durante a campanha no sítio T2 (vide última coluna da tabela 6.4). Nos gráficos da figura 6.13 e na tabela 6.7 estão os resultados das propriedades médias dos espectros de Manaus e das distribuições de  $CN$  e de  $CCN$  sob influência da pluma.

Comparando os espectros de eficiência médios da pluma de Manaus com os resultados obtidos por Pöhlker et al. (2016) no sítio T0a em condições prístinas (figura 4.17b) notamos que os máximos das curvas ajustadas não atingem a unidade nos espectros de Manaus, como acontece no T0a para todas as supersaturações. Ademais, para a maior supersaturação que impusemos às nossas medidas ( $S = 1,294\%$ ), em média apenas  $\approx 53\%$  das partículas de Manaus são ativadas. Nessas condições, o diâmetro seco de ativação médio é da ordem de  $\approx 46$  nm e, por isso, a quantidade significativa de partículas na moda de nucleação ( $D \approx 27$  nm) na pluma de poluição de Manaus não serão ativadas. Isso explica, em parte, as baixas frações ativadas médias. Outra parte da explicação é a presença de uma porção substancial ( $1 - MAF_f \approx 10\%$ ) de partículas grandes externamente misturadas e inativas como  $CCN$  para  $S = 1,294\%$ . A situação no sítio experimental T0a é completamente diferente. Não existem quantidades consideráveis de partículas na moda de nucleação na estação chuvosa, como pode ser visto pela distribuição média representada pela linha verde no gráfico da figura 4.18. Além disso, as partículas grandes são sempre ativadas ( $MAF_f \approx 1$ ) e, assim, para um valor de  $S = (1,10 \pm 0,08)\%$ , as frações ativadas medidas foram da ordem de  $N_{CCN}(S)/N_{CN} \approx 80 - 100\%$  (figura 4.16d).

Os valores obtidos no T2 para a fração de mistura externa ( $1 - MAF_f$ ) de partículas grandes e inativas como  $CCN$  são sistematicamente maiores do que os valores obtidos por Rose et al. (2010) para as partículas de aerossol do ar poluído e da fumaça de queima de biomassa a 60 km na direção Noroeste da cidade de Guangzhou, no Sudeste da China, no contexto do experimento *PRIDE-PRD2006*. Além disso, outra característica de nossos resultados é a alta variabilidade das medidas, como podemos ver pelas barras de erro (desvio padrão) no painel esquerdo da figura 6.13.

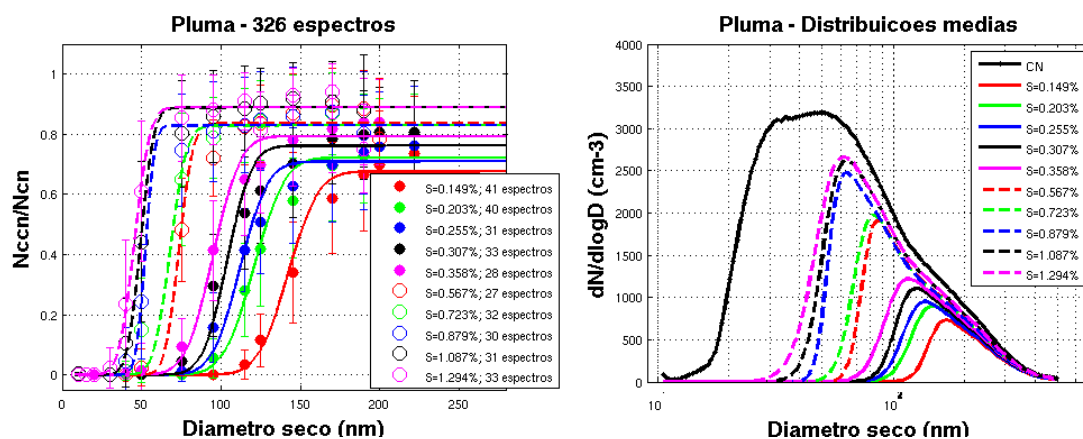


Figura 6.13: Médias dos espectros de ativação de CCN (esquerda) e para as distribuições de tamanho em número de  $CN$  e de  $CCN$  (direita) representativos da pluma de poluição de Manaus. Os ajustes aos espectros de ativação foram feitos com Gaussianas acumuladas com três graus de liberdade (5.1). Os pontos são as médias e as barras de erros são os desvios padrão das eficiências medidas. As distribuições de tamanho de  $CCN$  foram calculadas multiplicando-se os ajustes aos espectros médios pela distribuição média de  $CN$ , vide equações (5.22) e (5.23). Todos esses resultados estão detalhados na tabela 6.7.

Tabela 6.7: Propriedades médias para os espectros representativos da pluma de poluição de Manaus e para as respectivas distribuições de tamanho em número de  $CN$  e de  $CCN$  (figura 6.13). As concentrações totais médias  $N_{CCN}(S)$  foram calculadas integrando-se as respectivas distribuições.

$S$ (%)	Ajustes na equação (5.1)			Higroscopicidades		$CCN$	
	$2 \cdot a = MAF_f$	$D_a$ (nm)	$\sigma_a$ (nm)	$\kappa_a$	$\kappa_t$	$N_{CCN}(S)$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$N_{CCN}(S)/N_{CN}$ (%)
0,149	$0,68 \pm 0,03$	$142,4 \pm 2,5$	$15,1 \pm 1,1$	$0,19 \pm 0,05$	$0,14 \pm 0,06$	214	8,37
0,203	$0,72 \pm 0,03$	$121,0 \pm 2,4$	$15,3 \pm 1,2$	$0,17 \pm 0,06$	$0,13 \pm 0,06$	306	11,99
0,255	$0,71 \pm 0,03$	$112,1 \pm 2,4$	$13,9 \pm 1,0$	$0,15 \pm 0,06$	$0,09 \pm 0,05$	340	13,32
0,307	$0,76 \pm 0,04$	$104,1 \pm 3,9$	$12,2 \pm 1,3$	$0,13 \pm 0,05$	$0,10 \pm 0,06$	409	16,02
0,358	$0,79 \pm 0,03$	$95,2 \pm 2,7$	$13,6 \pm 1,0$	$0,12 \pm 0,04$	$0,09 \pm 0,04$	495	19,37
0,567	$0,84 \pm 0,02$	$73,7 \pm 1,7$	$7,0 \pm 2,2$	$0,10 \pm 0,04$	$0,08 \pm 0,03$	738	28,87
0,723	$0,83 \pm 0,03$	$68,2 \pm 3,3$	$8,2 \pm 1,3$	$0,11 \pm 0,06$	$0,09 \pm 0,06$	815	31,88
0,879	$0,83 \pm 0,02$	$52,5 \pm 1,3$	$4,7 \pm 1,2$	$0,10 \pm 0,05$	$0,08 \pm 0,05$	1096	42,88
1,087	$0,89 \pm 0,02$	$49,6 \pm 1,5$	$6,7 \pm 0,9$	$0,08 \pm 0,04$	$0,07 \pm 0,05$	1250	48,92
1,294	$0,89 \pm 0,02$	$45,7 \pm 2,2$	$7,7 \pm 1,1$	$0,08 \pm 0,04$	$0,08 \pm 0,04$	1359	53,17

No painel esquerdo da figura 6.14 mostramos os resultados médios para os parâmetros de heterogeneidade  $\sigma_a/D_a$  e  $\sigma_t/D_t$  em função dos respectivos diâmetros secos de ativação. Como detalhado na subseção 5.4.3, o parâmetro  $\sigma_a/D_a$  caracteriza a heterogeneidade das partículas ativadas cujos tamanhos secos são da ordem de  $D_a$ , enquanto que  $\sigma_t/D_t$  caracteriza a heterogeneidade geral das partículas de aerossol, tanto as ativas quanto as inativas, com diâmetros da ordem de  $D_t$ . Para os experimentos de calibração realizados por Rose et al. (2008), nos quais as partículas de aerossol eram internamente misturadas e de composição química homogênea, os parâmetros de heterogeneidade eram da ordem de  $\sigma_a/D_a \approx \sigma_t/D_t \approx 0,03$ , representando assim uma referência para comparação. Nas nossas medidas atmosféricas, para as partículas ativadas em todos os diâmetros investigados (em azul), os parâmetros de heterogeneidade  $\sigma_a/D_a$  apresen-

tam valores  $\sigma_a/D_a \approx 0,20$ , indicando que as partículas ativadas de Manaus não são completamente homogêneas em seus conteúdos de soluto. Para a população total de partículas (em vermelho), as heterogeneidades  $\sigma_t/D_t$  têm dependência mais pronunciada com o tamanho  $D_t$  das partículas, variando na faixa de  $\approx 0,20 - 0,40$ . Além disso, as partículas de diâmetro maior aparentam ser mais heterogêneas do que as menores.

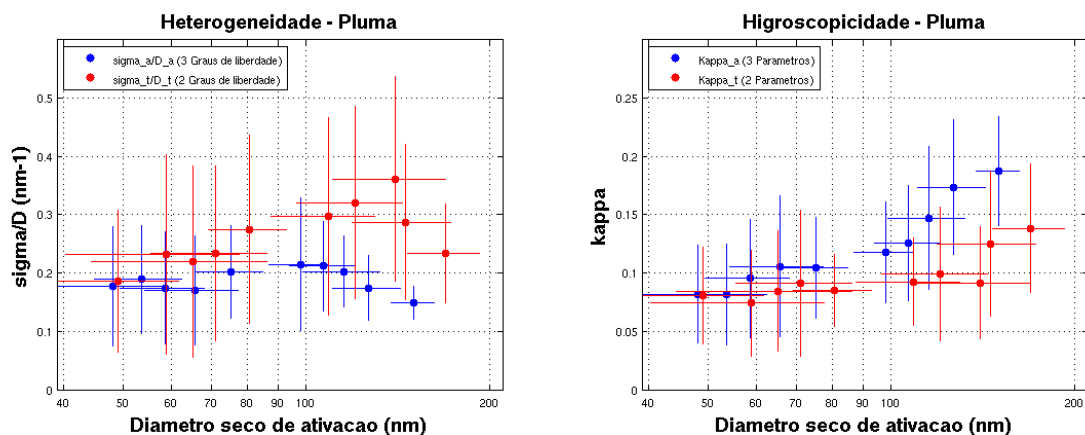


Figura 6.14: Parâmetros de heterogeneidade ( $\sigma_a/D_a$ ,  $\sigma_t/D_t$ ) e de higroscopicidade ( $\kappa_a$ ,  $\kappa_t$ ) em função dos respectivos diâmetros secos de ativação ( $D_a$ ,  $D_t$ ), para as partículas vindas na pluma de poluição de Manaus. Os pontos representam as médias e as barras de erro os desvios padrão.

No painel direito da figura 6.14 estão os parâmetros de higroscopicidade  $\kappa_a$  e  $\kappa_t$  respectivamente em função de  $D_a$  e  $D_t$ . O parâmetro  $\kappa_a$  é a higroscopicidade das partículas ativas de tamanho  $\approx D_a$ , ao passo que  $\kappa_t$  é um *proxy* para a higroscopicidade da mistura de partículas ativadas e inativadas com tamanhos  $\approx D_t$ . Vemos que, de modo geral, quanto maiores os tamanhos  $D_a$  e  $D_t$ , maiores são os respectivos parâmetros de higroscopicidade  $\kappa_a$  e  $\kappa_t$ . Até onde sabemos, esse comportamento é observado em diversos locais, continentais e marítimos, e representa a tendência de que as partículas mais envelhecidas (maiores) foram mais oxidadas, tornando-se mais higroscópicas. Os valores de  $\kappa_a$  e  $\kappa_t$  são similares para as partículas na moda de Aitken, até aproximadamente 90 nm, e a partir desse tamanho os resultados diferem mais significativamente. Para a higroscopicidade geral das partículas com diâmetros na faixa de  $\approx 50 - 100$  nm, ou seja, da moda de Aitken, o parâmetro de higroscopicidade médio é  $\kappa_t \approx (0,08 \pm 0,02)$  e, para as partículas maiores, com diâmetros na faixa  $\approx 100 - 180$  nm a média é  $\kappa_t \approx (0,10 \pm 0,02)$ . A média representativa da população total em todos os diâmetros investigados ( $\approx 50 - 170$  nm) é, portanto, da ordem de  $\kappa_t \approx (0,09 \pm 0,01)$ .

Um dos intuitos desse estudo é analisar as diferenças entre simulações de nuvens quentes com e sem a influência da pluma de poluição de Manaus. Nos gráficos da figura 6.15, mostramos como são as distribuições médias ajustadas de tamanho de partículas de aerossol e os parâmetros de higroscopicidade  $\kappa_t$  resolvidos por tamanho, para ambos os sítios experimentais T0a e T2. Como o parâmetro de higroscopicidade  $\kappa_t$  representa o conjunto geral da população de partículas de aerossol, então decidimos



usá-lo como representativo das partículas de Manaus. Adicionalmente, [Thalman et al. \(2017\)](#) realizaram medidas similares no T3. Dessa forma, compilando os resultados dos três estudos, foi possível montar a tabela 6.8, que mostra como os parâmetros da distribuição média e da higroscopicidade variam no trajeto T0a - T2 - T3. Os resultados mostrados para o T3 são representativos das massas de ar que foram classificadas por Thalman e colaboradores como sendo da pluma de poluição de Manaus (figura 4.19). Dessa forma vemos que, no caminho da pluma de poluição de Manaus, saindo do T2 e chegando no T3, diminui-se a concentração total média de partículas, de  $N_{CN} \approx 2.425 \text{ cm}^{-3}$  no T2 até  $N_{CN} \approx 1.900 \text{ cm}^{-3}$  no T3. Além disso, a higroscopicidade das partículas aumenta em ambas as modas, de Aitken e de acumulação, o que representa o envelhecimento e a oxidação das partículas de aerossol da pluma de Manaus no caminho indo do T2 ao T3.

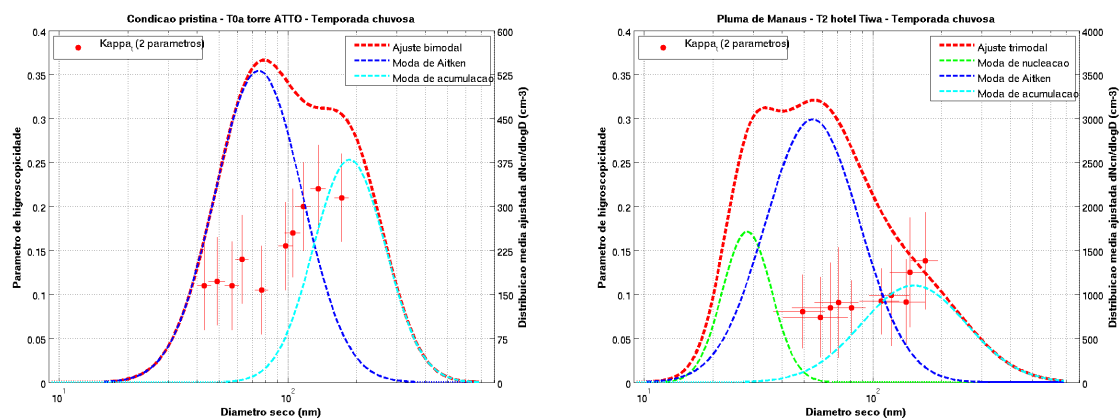


Figura 6.15: Distribuições de tamanho em número das partículas de aerossol (curvas) e parâmetros de higroscopicidade  $\kappa_t$  resolvidos por tamanho (pontos) para os sítios T0a ([Pöhlker et al., 2016](#), esquerda) e T2 (direita). Ajustes com duas modas para o T0a e com três para o T2, assumindo valores no eixo direito (note escala diferente).

Tabela 6.8: Resultados para os ajustes das distribuições médias de tamanho em número de partículas de aerossol nos sítios experimentais T0a e T2. Os resultados mostrados para o T3 são das massas de ar que foram classificadas como pluma de poluição de Manaus, e os valores da tabela mostram o mínimo e o máximo, a depender da hora do dia. As medidas do T0a ([Pöhlker et al., 2016](#)), do T3 ([Thalman et al., 2017](#)) e T2 (nossas medidas) foram obtidas em uma ampla colaboração no contexto da campanha *GoAmazon 2014/5*.

Sítio experimental	$N_{CN} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	Moda	$N_{CN} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	$D_g \text{ (nm)}$	$\sigma_g$	$\kappa_t$
T0a - ATTO <a href="#">Pöhlker et al. (2016)</a>	$391 \pm 12$	Nucl.				
		Aitk.	$246 \pm 9$	$70 \pm 1$	$1,53 \pm 0,01$	$0,13 \pm 0,02$
		Acum.	$145 \pm 8$	$170 \pm 2$	$1,42 \pm 0,01$	$0,21 \pm 0,05$
T2 - Manaus ( $0^\circ < \varphi < 120^\circ$ )	$2.555 \pm 41$	Nucl.	$445 \pm 51$	$27,24 \pm 0,13$	$1,27 \pm 0,01$	
		Ait.	$1.497 \pm 123$	$51,66 \pm 0,86$	$1,58 \pm 0,03$	$0,08 \pm 0,02$
		Acum.	$613 \pm 82$	$139 \pm 9$	$1,67 \pm 0,05$	$0,10 \pm 0,02$
T3 - Manacapuru <a href="#">Thalman et al. (2017)</a>	$\approx 1.500 - 2.300$	Nucl.				
		Aitk.				$\approx 0,13 - 0,15$
		Acum.				$\approx 0,17$

## 6.3 Previsão das Concentrações de $CCN$ sob Influência da Pluma de Poluição de Manaus

Os modelos de nuvens, desde as simulações de vórtices turbulentos aos modelos de clima, precisam de parametrizações simples e eficientes da complexa microfísica de nuvens para descrever a ciclagem espacial e temporal dos núcleos de condensação de nuvem (Andreae, 2009). Qualquer parametrização busca uma combinação eficiente de um mínimo de dados na entrada, por um lado, e uma boa representação da população de  $CCN$ , de outro. A concentração total em número de partículas que ativam, a uma dada supersaturação, é considerada como um dos parâmetros centrais na formação e evolução das nuvens, possibilitando caracterizar os efeitos indiretos das partículas de aerossol no clima. Devido às dificuldades associadas com as medidas da composição das partículas de aerossol em função do tamanho e, a partir dessas medidas, com os cálculos necessários para obter as propriedades dos núcleos de condensação de nuvem, uma série de parametrizações empíricas têm sido desenvolvidas (Gunthe et al., 2009; Rose et al., 2010; Deng et al., 2013; Pöhlker et al., 2016).

Nessa seção vamos investigar três diferentes tipos de parametrização para a previsão das concentrações totais de  $CCN$  na pluma de poluição de Manaus, comparando os resultados dessas previsões com as nossas medidas no T2. O primeiro tipo é a parametrização dada pelo ajuste das concentrações totais médias em função da supersaturação  $N_{CCN}(S)$ , que exige apenas a supersaturação  $S$  como parâmetro de entrada para a previsão. O segundo tipo de parametrização analisado vem do ajuste da curva de eficiência média em função da supersaturação  $N_{CCN}(S)/N_{CN}$ , que demanda, além da supersaturação  $S$ , da medida de concentração total de partículas de aerossol  $N_{CN}$ . Por fim, a terceira e última parametrização é baseada no modelo  $\kappa$ -Köhler (vide seção 3.3). Das três parametrizações investigadas, esta última é a que necessita de mais parâmetros de entrada: a supersaturação  $S$ , as medidas de distribuição de tamanho em número de partículas de aerossol  $dN_{CN}(D)/d\log D$  e o parâmetro de higroscopicidade médio  $\kappa_t$  das partículas.

### 6.3.1 Parametrizações Clássica e Nova

As parametrizações mais utilizadas descrevem como a concentração total de núcleos de condensação de nuvens  $N_{CCN}(S)$  varia com a supersaturação  $S$ , e têm sido amplamente utilizadas em vários estudos para representar as concentrações observadas na faixa de supersaturação atmosférica relevante para formação de nuvens, em um dado tempo e um dado local (Twomey and Wojciechowski, 1969; Andreae and Rosenfeld, 2008). Várias formas analíticas foram propostas para ajustar as observações de  $N_{CCN}(S)$  e, no contexto do presente estudo, vamos analisar duas dessas parametrizações nessa

subseção. A primeira delas é a clássica lei de potência de [Twomey \(1959\)](#):

$$N_{CCN}(S) = c_0 \cdot \left[ \frac{S}{(1\%)} \right]^{k_0} \quad (6.1)$$

com os parâmetros  $c_0$  e  $k_0$  a serem ajustados, sendo que  $c_0$  representa a concentração de partículas ativadas a 1 % de supersaturação, ou seja,  $N_{CCN}(1\%)$ . Essa função apresenta a particular desvantagem da não convergência para o valor da concentração total média de partículas de aerossol quando a supersaturação tende a valores suficientemente altos, o que representa um vínculo físico esperado para as medidas. Ademais, para um valor de supersaturação não nula e suficientemente pequena, a concentração de *CCN* deixa de ser nula, ainda que pequena, o que não é observado experimentalmente. Para contornar esses dois problemas, outra parametrização desse tipo foi recentemente proposta por [Pöhlker et al. \(2016\)](#):

$$N_{CCN}(S) = A_0 \cdot \operatorname{erf} \left[ \frac{1}{w_0} \ln \left( \frac{S}{S_0} \right) \right] \quad (6.2)$$

onde os parâmetros a serem ajustados são  $A_0$ ,  $w_0$  e  $S_0$ , e  $\operatorname{erf}$  é a função erro, vide equação (5.2). Analiticamente, essa função representa a integração de uma distribuição de tamanho lognormal de moda única. Para supersaturações suficientemente altas, a função converge para o valor médio da concentração de partículas de aerossol  $A_0 = N_{CN}$ . O parâmetro  $S_0$  representa a supersaturação a partir da qual as partículas começam a ativar, e o parâmetro adimensional  $w_0$  é uma medida da dispersão dos tamanhos das partículas de aerossol.

As informações à respeito de composição e tamanho das partículas de aerossol observadas estão representadas nos valores dos parâmetros ajustados nas equações acima. Devido à grande variabilidade espaço-temporal das partículas de aerossol, os ajustes nas parametrizações (6.1) e (6.2) podem variar significativamente, tornando bastante questionável o uso dessas relações em modelos numéricos ([Seinfeld and Pandis, 1998](#)), conforme veremos adiante nos nossos resultados.

Na figura 6.16 e na tabela 6.9 estão os resultados dos ajustes das parametrizações clássica (6.1) e nova (6.2). A parametrização nova foi proposta por [Pöhlker et al. \(2016\)](#) para ser usada em suas medidas de longa duração, realizadas na Amazônia prístina (torre *ATTO*, sítio experimental T0a, vide subseção 4.5.1), o que resultou num ajuste de qualidade ligeiramente superior à parametrização clássica. Para as nossas medidas da pluma de poluição de Manaus, todavia, tivemos problemas com a convergência numérica da parametrização nova, pois o modelo parece ter pouca sensibilidade à variação de alguns dos seus parâmetros. Dessa forma, os valores ajustados de  $A_0$ ,  $S_0$  e  $w_0$  não têm significado físico confiável, como podemos ver na tendenciosidade dos resíduos, principalmente para as maiores supersaturações. Por outro lado, não obtivemos problemas desse tipo para a parametrização clássica. Podemos supor, então, que a parametrização clássica seja mais adequada para ambientes urbanos, onde geral-

mente há concentrações significativas de partículas pequenas na moda de nucleação, o que não acontece na Amazônia prístina, principalmente durante a temporada chuvosa, tornando a parametrização nova um pouco melhor do que a clássica para as medidas nesse ambiente.

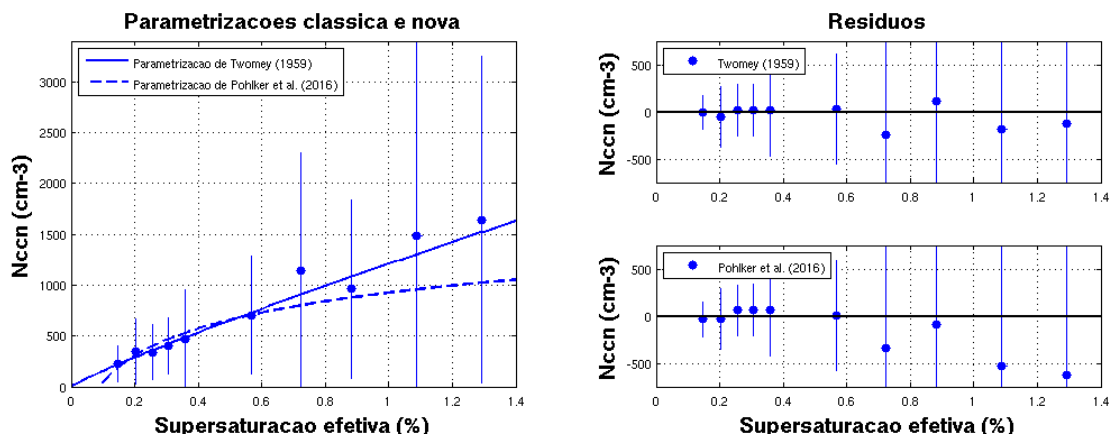


Figura 6.16: Resultados dos ajustes para as parametrizações clássica (6.1) e nova (6.2). Os valores dos parâmetros ajustados estão na tabela 6.9. No painel da esquerda, os pontos são as médias das concentrações de  $CCN$ , e as barras são os desvios padrão. Nos painéis da direita estão os resíduos desses ajustes.

Tabela 6.9: Resultados dos ajustes para as parametrizações clássica (6.1) e nova (6.2) (figura 6.16). A parametrização nova não convergiu, por isso não são informados as incertezas os valores ajustados não confiáveis. Isso significa que a forma funcional da equação (6.2) não pode ser usada no ajuste deste conjunto de dados.

Parametrizações das médias de $N_{CCN}(S)$				
Clássica (Twomey, 1959)		Nova (Pöhlker et al., 2016)		
$c_0$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$k_0$	$A_0$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$S_0$ (%)	$w_0$
$1.209 \pm 71$	$0,89 \pm 0,05$	$2,47 \cdot 10^8$	0,09	$7,25 \cdot 10^5$

Apesar desse problema de convergência numérica na parametrização nova, usamos seus resultados para prever as concentrações de  $CCN$ , apenas para ilustrar o método. Nos gráficos da figura 6.17 mostramos os resultados das concentrações previstas  $N_{CCN,p}(S)$  em comparação com as concentrações medidas  $N_{CCN}(S)$  na pluma de poluição de Manaus, para ambas as parametrizações, clássica e nova. Podemos notar que os ajustes (6.1) e (6.2) são igualmente insuficientes para prever de forma confiável as concentrações totais de  $CCN$ , respectivamente gerando desvios relativos médios de  $\approx 139\%$  e  $\approx 129\%$ , e vieses de  $\approx +112\%$  e  $\approx +98\%$ , como pode ser visto na tabela 6.11. De acordo com o que dissemos anteriormente, essas parametrizações levam em conta apenas a supersaturação  $S$ , sem nenhuma informação sobre as concentrações totais de partículas de aerossol.  $N_{CCN}$  é altamente variável, como pode ser verificado no painel superior direito da figura 6.11, assim como  $N_{CCN}$ , principalmente para as maiores supersaturações (vide as barras de erro no painel esquerdo da figura 6.16).

Na próxima subseção, vamos estudar as parametrizações dadas pelas frações ativas das médias  $N_{CCN}(S)/N_{CN}$  que, para serem utilizadas na modelagem dos núcleos de condensação de nuvem, demandam como entrada, além da supersaturação  $S$ , também as medidas de concentração total de  $CN$ .

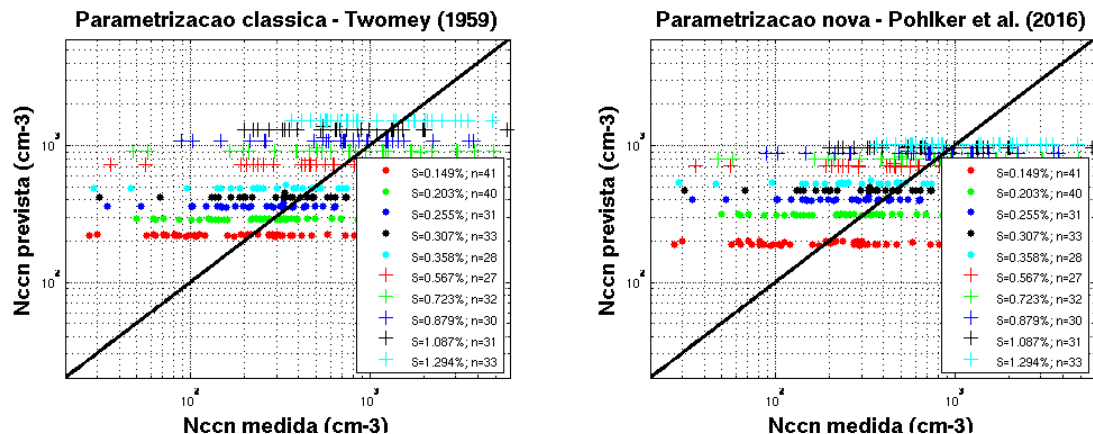


Figura 6.17: Comparação entre as concentrações totais de  $CCN$  previstas e as concentrações medidas, usando as parametrizações clássica (6.1) (esquerda) e nova (6.2) (direita). Os resultados para os vieses e desvios relativos estão na tabela 6.11.

### 6.3.2 Parametrizações Modificadas

Baseado na parametrização clássica de [Twomey \(1959\)](#), dada pela equação (6.1), vamos propor um ajuste a ser realizado nas médias de fração ativada  $N_{CCN}(S)/N_{CN}$  em função de  $S$ , dado pela seguinte relação:

$$\frac{N_{CCN}(S)}{N_{CN}} = c_1 \cdot \left[ \frac{S}{(1\%)} \right]^{k_1} \quad (6.3)$$

cujos parâmetros a serem ajustados são  $c_1$  e  $k_1$ , sendo que  $c_1$  representa a fração ativada a 1% de supersaturação. De forma análoga, propomos a correspondente modificação na parametrização (6.2), reescrevendo-a como:

$$\frac{N_{CCN}(S)}{N_{CN}} = A_1 \cdot \operatorname{erf} \left[ \frac{1}{w_1} \ln \left( \frac{S}{S_1} \right) \right] \quad (6.4)$$

onde os parâmetros são  $A_1$ ,  $w_1$  e  $S_1$ , com interpretações físicas respectivamente semelhantes a  $A_0$ ,  $w_0$  e  $S_0$  em (6.2). A partir dos parâmetros ajustados nas duas equações acima, podemos prever a concentração total de  $CCN$  multiplicando-se a fração ativada calculada na supersaturação  $S$  de interesse pela concentração total  $N_{CN}$  medida.

Nos gráficos da figura 6.18 e na tabela 6.10 estão os resultados dos ajustes dessas duas parametrizações modificadas. Semelhante ao ocorrido na subseção anterior, houve problemas na convergência numérica da parametrização modificada de [Pöhlker et al. \(2016\)](#), e portanto os valores ajustados de  $A_1$ ,  $S_1$  e  $w_1$  não são confiáveis e não

representam a realidade física das medidas. De forma clara, vemos que os valores de fração ativada  $N_{CCN}(S)/N_{CN}$  apresentam variabilidades menores e mais uniformes do que as medidas de  $N_{CCN}(S)$  (compare as barras de erro entre as figuras 6.16 e 6.18).

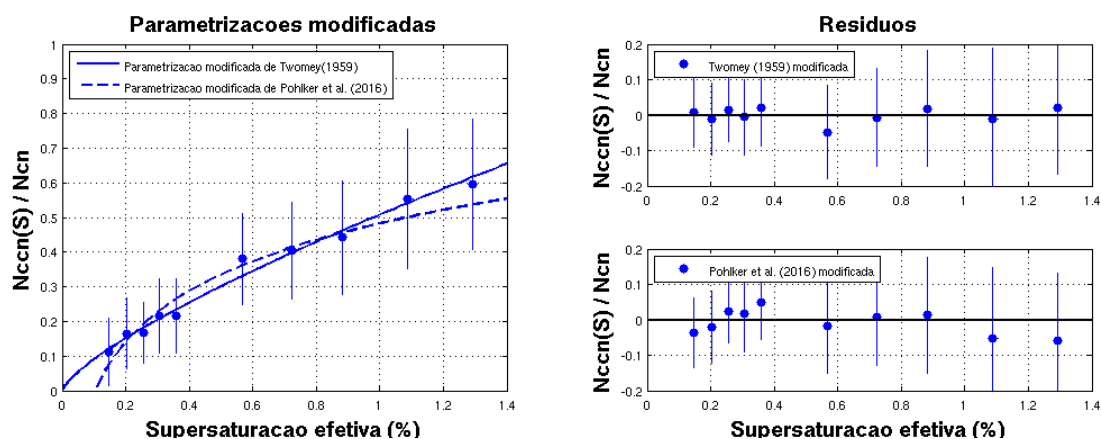


Figura 6.18: Resultados dos ajustes para as parametrizações modificadas de Twomey (1959) e de Pöhlker et al. (2016), respectivamente dadas pelas relações (6.3) e (6.4). Os valores dos parâmetros ajustados estão na tabela 6.10. No painel da esquerda, os pontos experimentais são as médias das frações ativadas  $N_{CCN}(S)/N_{CN}$ , e as barras de erro são os desvios padrão. Nos painéis da direita estão os resíduos desses ajustes.

Tabela 6.10: Resultados dos ajustes para as parametrizações modificadas (6.3) e (6.4), como visto na figura 6.18. A parametrização (6.4) apresentou valores ajustados não confiáveis, pois o modelo parece ser insensível a alguns de seus parâmetros.

Parametrizações das médias de $N_{CCN}(S)/N_{CN}$				
Twomey (1959) modificada		Pöhlker et al. (2016) modificada		
$c_1$	$k_1$	$A_1$	$S_1$ (%)	$w_1$
$0,51 \pm 0,01$	$0,76 \pm 0,04$	$8,46 \cdot 10^6$	0,10	$4,49 \cdot 10^7$

Ainda para ilustrar o método, embora os parâmetros ajustados na equação (6.2) não representem valores confiáveis, usamos essas parametrizações modificadas para a comparação entre as previsões e as medidas de concentração de  $CCN$ , cujos resultados são mostrados na figura 6.19. Essas previsões são feitas multiplicando-se os resultados das curvas ajustadas de  $N_{CCN}(S)/N_{CN}$  pela medida de concentração total  $N_{CN}$  de partículas de aerossol, em função da supersaturação desejada. Sendo assim, são necessárias mais informações de entrada ( $S$  e  $N_{CN}$ ) nas parametrizações modificadas do que nas anteriores, clássica e nova (apenas  $S$ ). Notemos que, ao incluir a variabilidade temporal das medidas de  $N_{CN}$ , as previsões  $N_{CCN,p}(S)$  melhoram consideravelmente (compare os resultados entre os gráficos das figuras 6.17 e 6.19). Respectivamente para as parametrizações (6.3) e (6.4), as médias dos desvios relativos nas previsões foram da ordem de  $\approx 51\%$  e  $\approx 46\%$ , e as médias dos vieses relativos da ordem de  $\approx +29\%$  e  $\approx +22\%$ . Esses valores são menores do que os obtidos nas correspondentes parametrizações anteriores (6.1) e (6.2), respectivamente com desvios relativos de  $\approx 139\%$  e

$\approx 129\%$ , e vieses relativos de  $\approx +112\%$  e  $\approx +98\%$  (vide tabela 6.11).

Na próxima subseção vamos analisar o melhor tipo de parametrização que investigamos, baseado no modelo  $\kappa$ -Köhler, que gera as previsões de  $CCN$  mais próximas das medidas, mas que, entretanto, demanda a maior quantidade de parâmetros de entrada e mais recursos computacionais.

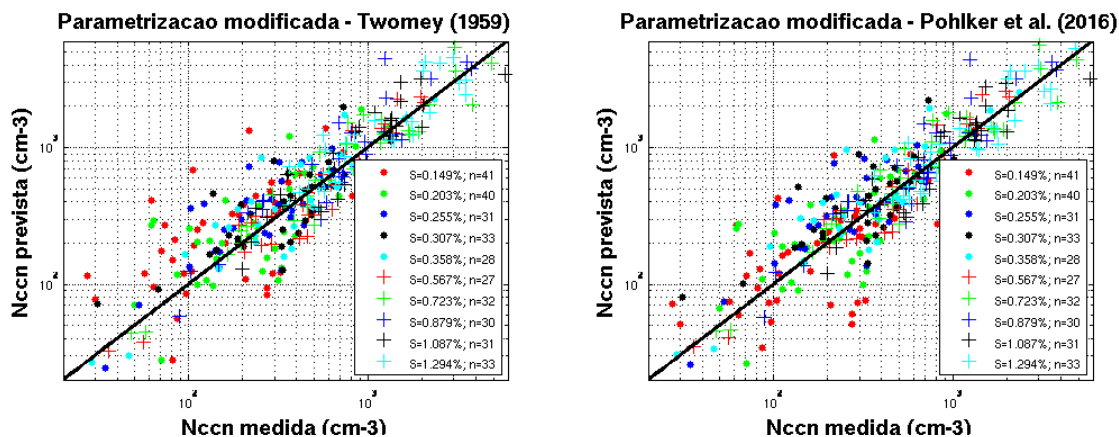


Figura 6.19: Comparação entre as concentrações totais de  $CCN$  previstas e as concentrações medidas, usando as parametrizações modificadas (6.3), no painel esquerdo, e (6.4), no painel da direita. Os resultados para os vieses e desvios relativos estão na tabela 6.11.

### 6.3.3 Parametrização $\kappa$ -Köhler

Uma terceira maneira de se prever as concentrações de  $CCN$  é baseada no modelo  $\kappa$ -Köhler. Este método, explicado a seguir, tem sido usado em estudos anteriores, gerando resultados excelentes (Gunthe et al., 2009; Rose et al., 2010; Pöhlker et al., 2016).

Para cada supersaturação  $S$ , onde queremos fazer uma previsão da concentração de  $CCN$ , utilizamos o parâmetro de higroscopicidade médio  $\kappa_t$  das partículas de aerossol da pluma e equação  $\kappa$ -Köhler (3.20) para calcular o diâmetro seco crítico  $D_c$ . Isto é feito considerando que  $s = s_c(D_{wet,c})$ , ou seja, que a taxa de saturação  $s$  corresponda ao máximo da curva  $\kappa$ -Köhler (lembrando que  $s = 1 + S/100$ ), e portanto o diâmetro crítico  $D_c$  é o diâmetro seco  $D$  na equação (3.20).

O custo computacional desse método vem da procura numérica pelo máximo da curva de Köhler que, como vimos subseção 3.1.4, não admite solução analítica. Para a temperatura, inserimos  $T = T_1$ , ou seja, a temperatura que foi medida no topo da coluna do  $CCNC$  durante a leitura daquele espectro. Por não conhecermos a composição exata das partículas, consideramos a tensão superficial da solução  $\sigma_{sol}$  como sendo igual à da água pura  $\sigma_w$ , esta última dada pela relação (3.29). A partir do valor calculado de  $D_c$ , integramos a medida correspondente de distribuição de tamanho  $dN_{CCN}(D)/d\log D$  para os diâmetros maiores do que  $D_c$ , cujo resultado então é considerado como sendo

a concentração total de partículas ativadas  $N_{CCN,p}(S)$ :

$$N_{CCN,p}(S) = \int_{\log D_c}^{\log D_{max}} \frac{dN_{CCN}(D)}{d \log D} d \log D \quad (6.5)$$

onde  $D_{max}$  é o maior diâmetro medido no *SMPS*. Sendo assim, vemos que a parametrização  $\kappa$ -Köhler é a que mais exige parâmetros de entrada ( $S$ ,  $\kappa_t$  e  $dN_{CCN}(D)/d \log D$ ) e, como resultado, suas previsões para as concentrações de *CCN* são as que mais se aproximam das medidas realizadas.

No painel direito da figura 6.20 mostramos os resultados dessa parametrização, que representam uma melhora significativa em relação ao caso anterior (compare com os gráficos da figura 6.19). Contudo, notamos que as previsões ainda são sistematicamente subestimadas para  $S$  baixo, e superestimadas para  $S$  alto. Isso acontece porque usamos como parâmetro de higroscopicidade  $\kappa_t = 0,09$  que é a média para as modas de Aitken e de acumulação no sítio T2, vide tabela 6.8. Nessa mesma tabela, vemos que o parâmetro médio de higroscopicidade para a Amazônia prístina durante a estação chuvosa é  $\kappa_t = 0,14$ , obtido por [Pöhlker et al. \(2016\)](#). Para testar a sensibilidade dos resultados da parametrização  $\kappa$ -Köhler, usamos a higroscopicidade média das partículas da Amazônia prístina na representação da pluma de poluição de Manaus, e os resultados desse teste podem ser vistos no painel esquerdo da figura 6.20. Esse aumento relativo de  $\approx 36\%$  no parâmetro médio  $\kappa_t$  causou um aumento no viés relativo das previsões, de  $\approx +0,4\%$  para  $\approx +22\%$  (tabela 6.11). Isso está de acordo com o esperado, pois, para partículas mais higroscópicas, o diâmetro seco de ativação é menor, o que, por sua vez, aumenta a previsão das concentrações de partículas ativadas, de acordo com a relação (6.5), criando assim um viés no sentido das previsões serem superestimadas. Vale destacar ainda que, mesmo os resultados mais enviesados da parametrização  $\kappa$ -Köhler, obtidos com  $\kappa_t = 0,14$ , são todavia melhores do que os resultados das demais parametrizações estudadas nesse trabalho, pois os vieses e desvios relativos são menores. Além disso, com a higroscopicidade média que obtivemos para as partículas da pluma de poluição ( $\kappa_t = 0,09$ ), essa parametrização pode ser incorporada em modelos que estudam nuvens formadas sob influência da pluma de poluição de Manaus, obtendo-se resultados confiáveis, com viés e desvios relativos respectivamente estimados em  $\approx +0,4\%$  e  $\approx 22\%$ . Isto, claro, se estes modelos fizerem uma boa estimativa da distribuição de tamanhos dos aerossóis.

## 6.4 Conclusões

Após realizarmos as seleções temporal e espacial dos 3.590 espectros completos que foram medidos no sítio experimental T2, classificamos 326 deles como sendo representativos das partículas vindas na pluma de poluição de Manaus ( $\approx 9\%$  do total). Para



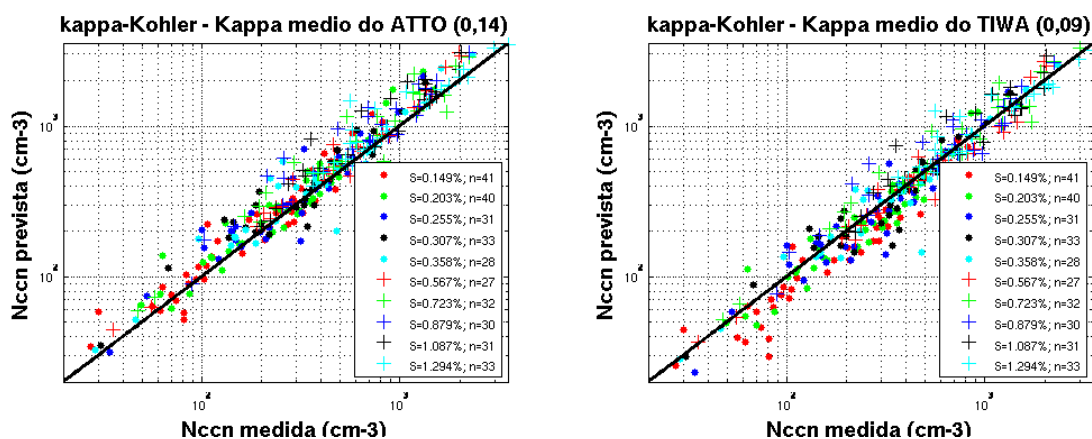


Figura 6.20: Comparação entre as concentrações totais de  $CCN$  previstas e as concentrações medidas, usando a parametrização baseada no modelo  $\kappa$ -Köhler. No painel da direita estão os resultados desse método usando o parâmetro de higroscopicidade médio que obtivemos para as partículas da pluma de poluição de Manaus,  $\kappa_t = 0,09$ . Adicionalmente, no painel da esquerda, estão os resultados de um teste que fizemos ao representar a higroscopicidade média das partículas pelo valor obtido na Amazônia prístina durante a temporada chuvosa, isto é,  $\kappa_t = 0,14$  (Pöhlker et al., 2016). Os resultados para os vieses e desvios relativos estão na tabela 6.11.

Tabela 6.11: Desvios característicos entre as concentrações de  $CCN$  observadas  $N_{CCN}(S)$  e as previstas  $N_{CCN,p}(S)$ . Os valores mostrados são as médias dos vieses relativos ( $\Delta_b(S) = (N_{CCN,p}(S) - N_{CCN}(S))/N_{CCN}(S)$ ) e dos desvios relativos totais ( $\Delta_d(S) = |N_{CCN,p}(S) - N_{CCN}(S)|/N_{CCN}(S)$ ). As parametrizações clássica e nova são ajustes às médias das medidas de  $N_{CCN}(S)$ , enquanto as modificadas são ajustes feitos às médias das frações ativadas  $N_{CCN}(S)/N_{CN}$ . A parametrização baseada no modelo  $\kappa$ -Köhler foi aplicada com dois valores de  $\kappa_t$ , 0,09 (T2, urbano poluído) e 0,14 (T0a, biogênico prístino).

S (%)	Parametrizações												n
	Clássica e Nova $N_{CCN}(S)$				Modificadas $N_{CCN}(S)/N_{CN}$				Modelo $\kappa$ -Köhler				
	Twomey		Pöhlker		Twomey		Pöhlker		$\kappa_t = T0a$		$\kappa_t = T2$		
Viés (%)	Desv. (%)	Viés (%)	Desv. (%)	Viés (%)	Desv. (%)	Viés (%)	Desv. (%)	Viés (%)	Desv. (%)	Viés (%)	Desv. (%)		
0,149	84,02	114,13	60,22	97,99	90,69	113,19	21,10	63,23	13,53	24,66	-19,19	25,41	41
0,203	61,05	92,80	72,54	100,17	35,35	63,90	26,76	58,50	16,30	25,82	-8,53	21,73	40
0,255	93,26	115,66	116,48	134,02	39,89	57,01	47,99	61,66	20,26	28,70	-4,44	22,60	31
0,307	89,80	112,00	112,19	128,32	24,20	48,76	37,77	55,96	20,36	27,02	-1,18	21,36	33
0,358	157,09	178,89	181,71	200,79	21,85	47,99	37,42	55,02	20,84	27,32	-2,06	18,93	28
0,567	172,74	201,62	164,33	194,34	-3,25	25,81	5,70	27,33	19,54	20,91	-1,80	15,12	27
0,723	160,74	200,28	130,29	175,52	9,93	28,62	14,33	30,06	27,96	33,08	9,75	23,18	32
0,879	151,77	172,16	104,29	133,33	21,98	38,91	20,42	38,46	35,20	37,67	14,28	25,71	30
1,087	115,93	136,58	58,44	95,08	10,72	32,02	2,37	29,64	28,18	28,94	12,71	21,53	31
1,294	72,70	104,26	16,19	66,62	16,05	32,74	1,09	29,80	24,16	24,62	12,15	18,98	33
<b>Todas</b>	<b>111,94</b>	<b>139,18</b>	<b>97,71</b>	<b>128,97</b>	<b>29,23</b>	<b>51,44</b>	<b>21,63</b>	<b>45,97</b>	<b>22,21</b>	<b>27,77</b>	<b>0,38</b>	<b>21,66</b>	<b>326</b>

cada espectro medido, havia as correspondentes medidas de concentração e de distribuição de tamanho em número de partículas de aerossol, que foram realizadas por um *SMPS*, em paralelo com as medidas do *CCNC*. Sendo assim, também foi possível analisar os resultados de concentração e distribuição de *CN* representativos da pluma de Manaus.

Verificamos que as partículas vindas da direção de Manaus apresentam, em média, concentrações totais da ordem de  $N_{CN} = 2.425 \text{ cm}^{-3}$ , cujos percentis de 25% e de 75% são respectivamente  $937 \text{ cm}^{-3}$  e  $3.259 \text{ cm}^{-3}$ . Uma fração considerável dessas partículas

está na moda de nucleação (média de  $\approx 18\%$ ), representando partículas pequenas que não ativam como *CCN*, mesmo para a maior supersaturação que impomos às nossas medidas ( $S = 1,294\%$ ). O parâmetro de higroscopicidade médio das partículas de Manaus foi de  $\kappa_t = (0,09 \pm 0,01)$ , para todos os diâmetros secos investigados, na faixa de  $D_t \approx 50 - 170$  nm. A partir das propriedades médias dos espectros de ativação, verificamos que as frações das partículas ativadas são muito baixas se comparadas com os valores observados na Amazônia prístina. Como exemplo, apenas  $53\%$  das partículas de Manaus agem como núcleos de condensação na maior saturação de que dispúnhamos, ao passo que, na Amazônia prístina, as frações ativadas variam na faixa de  $\approx 80 - 100\%$  para  $S = 1,10\%$ . Os baixos valores das frações de partículas ativadas na pluma de Manaus são explicadas, em parte, pelo número considerável de partículas pequenas na moda de nucleação. A outra parte da explicação vem da fração de partículas pouco higroscópicas, em todos os tamanhos medidos, e que não ativam como núcleos de condensação de tamanho. As partículas de Manaus são altamente heterogêneas no que se refere às suas higroscopicidades, característica essa que não foi observada nas partículas da Amazônia prístina.

Adicionalmente, a partir dessas análises, estudamos e propomos parametrizações que podem ser usadas em modelos atmosféricos para representar a influência que as partículas da poluição de Manaus têm na formação de nuvens. Essas parametrizações servem para calcular as concentrações totais de núcleos de condensação de nuvem, em função da supersaturação e de outros parâmetros medidos. Dentre as parametrizações investigadas nesse breve estudo, incluindo a clássica lei de potências de [Twomey \(1959\)](#), concluímos que a parametrização baseada no modelo  $\kappa$ -Köhler resulta, de modo geral, nos menores vieses e desvios em relação às nossas medidas experimentais. Apesar dos resultados serem os que mais se aproximam das observações, as previsões das concentrações totais de *CCN* erram sistematicamente para menos, nas menores supersaturações, e sistematicamente para mais, nas maiores supersaturações. Esse comportamento é originado no fato de termos usado o valor médio global do parâmetro de higroscopicidade da pluma, ao invés de usarmos as médias correspondentes à cada supersaturação.

# Capítulo 7

## Simulações com o Modelo Adiabático de Parcela de Nuvem

Neste capítulo, dividido em quatro seções, apresentaremos os resultados das nossas simulações, que foram realizadas para estudar a influência da pluma de poluição de Manaus na formação de gotículas na base das nuvens (*Cloud Droplets CD*). Na primeira seção, validaremos nosso modelo adiabático de parcela de nuvem, comparando os seus resultados com algumas simulações encontradas na literatura. Na segunda seção explicaremos a metodologia das simulações, que foram feitas em ordem crescente de detalhe na representação das partículas de aerossol. Como parâmetros de entrada no modelo, usamos os resultados experimentais de higroscopicidade e distribuição de partículas de aerossol que foram obtidos nos sítios T0a (condição limpa) e T2 (poluída). Na terceira seção, vamos discutir e comparar entre si os resultados dessas simulações. Por fim, a quarta e última seção é reservada para as conclusões gerais sobre os resultados das simulações com o nosso modelo adiabático de parcela de nuvem.

### 7.1 Validação

Para validar o modelo descrito nesse trabalho, procuramos comparar seus resultados com quatro casos encontrados na literatura (McFiggans et al., 2006; Segal and Khain, 2006; Reutter et al., 2009; Pöschl et al., 2010), onde são usados outros modelos adiabáticos de parcela de nuvem, alguns dos quais usam grade fixa (Simmel et al., 2002; Simmel and Wurzler, 2006) e, outros, semelhantes ao nosso, usam grade móvel (Nenes et al., 2001; Segal and Khain, 2006), vide seção 3.3.7, onde discutimos as diferenças básicas entre essas duas abordagens. Nesta seção seguem os resultados comparados para os quatro casos.

## Primeiro Caso

Vamos mostrar um exemplo do que acontece nos primeiros estágios de formação da nuvem, por meio de uma única simulação do nosso modelo, e vamos comparar nossos resultados com aqueles dados por outro modelo similar, mostrado em [McFiggans et al. \(2006\)](#), que também usa grade móvel<sup>1</sup>.

Vamos usar a distribuição idealizada de partículas de aerossol mostrada na figura 7.1. A simulação começou com umidade relativa  $RH_0 = 95\%$  e temperatura  $T_0 = 300\text{K}$ , na altitude  $z_0 = 1000\text{ m}$ . A velocidade ascendente constante é  $W = 0,5\text{ m/s}$ . O passo temporal para resolução das equações dinâmicas foi  $\Delta t = 50\text{ ms}$  e, para a equação diferencial de crescimento por condensação (3.59), o passo foi  $\Delta t/100 = 500\text{ }\mu\text{s}$ . Na figura 7.2 está a comparação entre os resultados do nosso modelo, no painel direito da figura, e aqueles encontrado em [McFiggans et al. \(2006\)](#), no painel esquerdo. Por inspeção visual, podemos notar a similaridade entre as duas simulações.

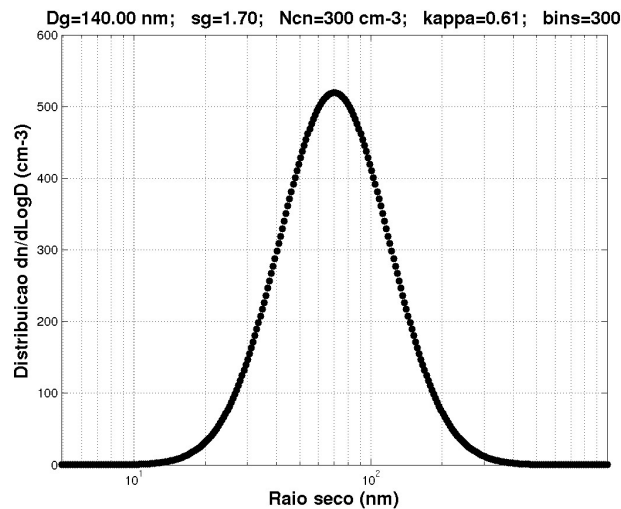


Figura 7.1: Distribuição idealizada de partículas de aerossol usada na entrada do nosso modelo, para comparar com os resultados de [McFiggans et al. \(2006\)](#). A distribuição é composta por uma única moda, e tem diâmetro geométrico médio  $D_g = 140\text{ nm}$  e desvio padrão geométrico  $\sigma_g = 1,70$ . A concentração total em número é  $N_{CN} = 300\text{ cm}^{-3}$ , e as partículas são compostas de sulfato de amônio, com parâmetro de higroscopicidade  $\kappa_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = 0,61$ . A distribuição foi gerada com  $n = 300\text{ bins}$ , e diâmetros  $D$  variando logaritmicamente na faixa  $D_g/s_g^5 - D_g\sigma_g^5$ , ou seja  $D \approx 10 - 1.988\text{ nm}$ .

Em uma parcela adiabática de ar, a taxa de saturação do vapor de água  $s_{atm}$  é determinada pela diferença entre a taxa de resfriamento  $dT/dt$ , que determina a redução da pressão de vapor de saturação  $p^\circ(T)$ , e o aumento do conteúdo de água líquida  $w_L$ , que depende da taxa com que as gotículas estão assimilando o excesso de vapor de água. Quando a parcela de ar começa a subir, a partir da altura  $z_0 = 1.000\text{ m}$ , como podemos ver na figura 7.2, a parcela ainda está subsaturada, pois  $s_{atm} < 1$ , que cresce de forma aproximadamente linear nesse regime. Nessa situação, o crescimento de

<sup>1</sup>[McFiggans et al. \(2006\)](#) não citam exatamente qual modelo eles usaram.

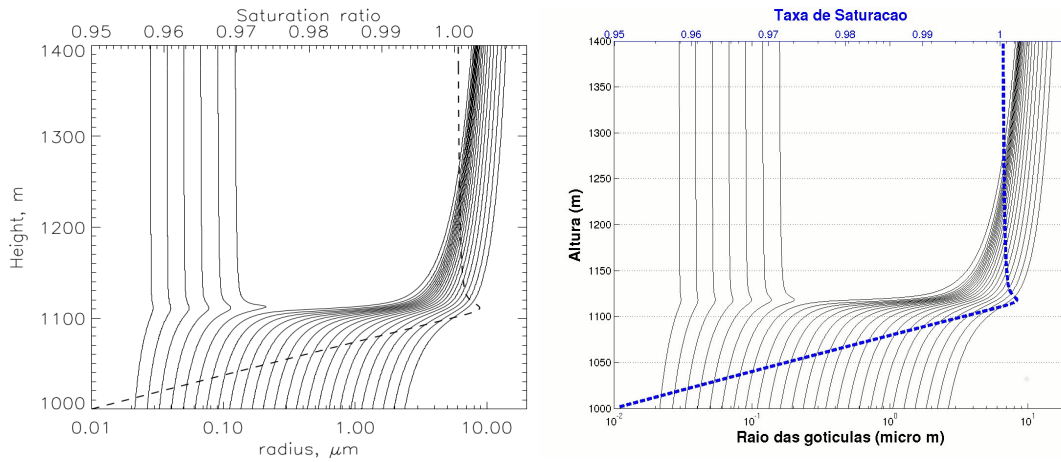


Figura 7.2: No gráfico da esquerda está o resultado mostrado em [McFiggans et al. \(2006\)](#) e no da direita está o resultado do nosso modelo de parcela de nuvem. A entrada do modelo é a distribuição de partículas de aerossol descrita na figura 7.1. A simulação começou com umidade relativa  $RH_0 = 95\%$  e temperatura  $T_0 = 300\text{ K}$ , em altitude  $z_0 = 1000\text{ m}$ . A velocidade ascendente constante é  $W = 0,5\text{ m/s}$ . As linhas sólidas escuras representam a evolução dos diâmetros em função da altura  $z$ , e a linha pontilhada é a taxa de saturação do vapor de água dentro da parcela  $s_{atm}$ . No nosso modelo, o passo de tempo usado nas equações dinâmicas foi  $\Delta t = 50\text{ ms}$ , e o passo na resolução da equação de crescimento por condensação (3.59) foi  $\Delta t/100 = 500\text{ }\mu\text{s}$ .

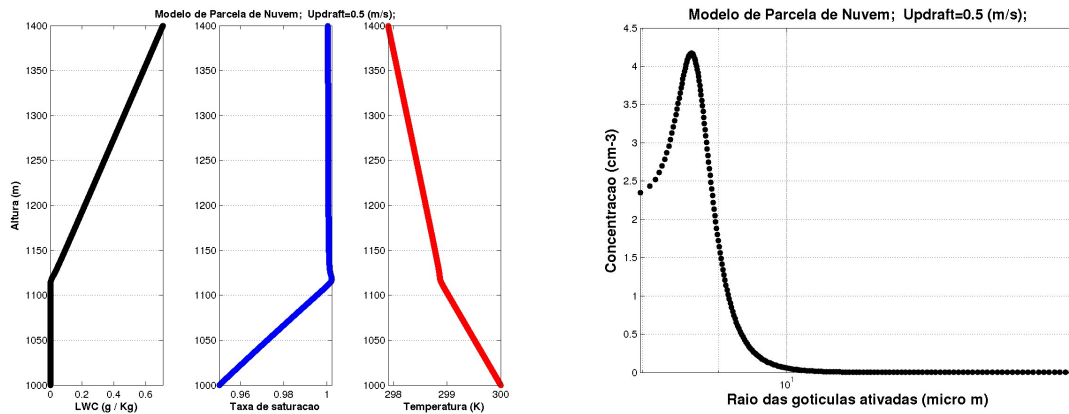


Figura 7.3: Resultados da nossa simulação mostrada na figura 7.2. No gráfico do lado esquerdo está a evolução, em função da altura  $z$ , do conteúdo de água líquida  $w_L$ , da taxa de saturação  $s_{atm}$  e da temperatura  $T$  dentro da parcela de ar. No lado direito está a distribuição das gotículas ativadas, no final da simulação. A concentração total de gotículas foi  $N_{CD} = 259\text{ cm}^{-3}$ , e a fração total das partículas ativadas  $N_{CD}/N_{CN} = 89\%$ . A máxima supersaturação ativada foi de  $S_{max} = 0,22\%$

todas as gotículas, por condensação, acontece de forma suave, de modo que o consumo da saturação ainda é menor do que a fonte, esta proporcional à velocidade ascendente  $W$ . Assim vai até que a taxa de saturação exceda o valor unitário, quando então a parcela passa do regime subsaturado ao regime supersaturado. Nessa transição, que ocorre na altura  $z \approx 1.120\text{ m}$  e marca o aparecimento da base da nuvem, as gotículas, que antes cresciam todas de forma suave, tem agora dois comportamentos distintos,

pois as maiores ativam, crescendo por condensação num ritmo muito maior do que antes, e as que não ativaram começam a diminuir, lentamente, por evaporação. O crescimento das gotículas ativadas é tão abrupto, que o consumo do vapor de água começa a se tornar maior que a fonte, de modo que a taxa de saturação, depois de passar por um máximo ( $s_{max} = 1,0022$  nessa simulação), usualmente algumas dezenas de metros acima da base da nuvem, começa a decair vagarosamente.

A partir desse ponto, a população ativada de gotículas crescentes levará a uma redução suave da supersaturação da parcela, o que faz, por sua vez, com que as gotículas menores não ativadas diminuam lentamente, por evaporação. Assim as gotículas ativadas, maiores, crescem às custas das não ativadas, menores. A partir daí nenhuma partícula nova ativará e as últimas que foram ativadas podem até mesmo evaporar, o que não acontece no nosso exemplo. Por fim, um pseudo estado de equilíbrio, ou quase estacionário, é eventualmente atingido, para uma velocidade de subida constante, onde a diminuição na taxa de saturação pela condensação na população de gotículas e o aumento na taxa de saturação devido a subida mantêm uma supersaturação praticamente constante, à medida em que a parcela sobe.

No painel esquerdo da figura 7.3 estão mostrados a variação, em função da altura  $z$ , do conteúdo de água líquida  $w_L$ , da taxa de saturação  $s_{atm}$  e da temperatura  $T$  dentro da parcela de ar. Podemos notar a mudança da variação dessas quantidades acima do aparecimento da base da nuvem, em  $z \approx 1.120$  m. No lado direito da mesma figura está mostrada a distribuição de tamanho das gotículas ativadas, no final da simulação do nosso modelo, quando percebemos, de forma mais clara, que a concentração das gotículas ativadas exibe uma única moda. Isso, como se sabe, não ocorre na natureza, devido a mecanismos mais complexos que ocorrem no interior das nuvens, onde geralmente são observadas distribuições bimodais de gotículas (Rogers and Yau, 1989; Segal et al., 2003).

## Segundo Caso

Para a segunda validação nos baseamos nas simulações encontradas em Reutter et al. (2009). Aqui serão realizadas uma série de simulações. Os autores estudaram o comportamento dos primeiros estágios de formação das nuvens piro-convectivas, isto é, nuvens convectivas profundas que se formam sobre os focos de incêndio, uma das formas mais extremas de convecção atmosférica. As simulações foram feitas para uma grande faixa de condições, incluindo as altas velocidades ascendentes e as altas concentrações de partículas de aerossol observadas sobre focos de incêndio. O modelo de Reutter et al. (2009) e o nosso estão resolvendo, basicamente, as mesmas equações (vide seção 3.3). A diferença mais significativa entre os modelos é na implementação numérica, pois Reutter et al. (2009) usam como base um modelo de grade fixa, descrito em Simmel et al. (2002) e Simmel and Wurzler (2006), ao passo que o nosso modelo é de grade

móvel. Na implementação de grade fixa podem ser incorporados mais facilmente os processos de colisão-coalescência e de entranhamento. Esses processos, todavia, não foram considerados no trabalho de [Reutter et al. \(2009\)](#), tornando possível a comparação com os nossos resultados, pois as gotículas crescem somente por condensação do vapor de água.

Realizamos as simulações com os mesmo parâmetros de entrada de [Reutter et al. \(2009\)](#). A distribuição de tamanho das partículas de aerossol é característica de queima de biomassa recente. A distribuição padrão normalizada é monomodal, com diâmetro médio geométrico  $D_g = 120$  nm e desvio geométrico  $\sigma_g = 1,50$ . As propriedades higroscópicas são descritas pelo parâmetro de higroscopicidade  $\kappa = 0,20$ . Essa distribuição foi gerada em nosso modelo com  $n = 600$  bins e diâmetros  $D$  variando logaritmicamente na faixa  $D_g/s_g^4 - D_g\sigma_g^4$ , ou seja,  $D \approx 24 - 607$  nm. Foram realizadas um total de 961 simulações do nosso modelo de parcela de nuvem, onde a concentração variou logaritmicamente na faixa  $N_{CN} = 200 - 100.000$  cm<sup>-3</sup>, e a velocidade ascendente constante variou linearmente na faixa  $W = 0,25 - 20$  m/s. Note que o formato da distribuição padrão não muda, independentemente do número total de partículas de aerossol. Em todas as simulações, a temperatura inicial foi  $T_0 = 285,20$  K, a pressão total foi  $p_0 = 950$  hPa, com umidade relativa  $RH_0 = 95$  %. As simulação paravam quando o conteúdo de água líquida atingisse o valor de  $w_L = 0,8$  g/kg.

Os gráficos da figura 7.4 mostram as isolinhas da concentração de gotículas ativadas na base da nuvem  $N_{CD}$  em função da velocidade ascendente  $W$  e da concentração total de partículas  $N_{CN}$ . Nos gráficos da figura 7.5 estão mostrados as isolinhas de fração ativada  $N_{CD}/N_{CN}$  e de máxima supersaturação atingida  $S_{max}$ , também em função de  $W$  e de  $N_{CN}$ . Embora nossos resultados apresentem valores sistematicamente maiores na concentração de gotículas ativadas, na fração ativada e nas supersaturações máximas, os formatos das isolinhas, entretanto, são similares às de [Reutter et al. \(2009\)](#). As diferenças nos valores calculados, segundo nosso entendimento, são devidas principalmente aos distintos métodos numéricos de implementação (grade fixa vs. grade móvel, por exemplo). Ademais, as diferenças parecem aumentar conforme aumentam os valores de  $W$  e  $N_{CN}$ .

As concentrações  $N_{CD}$  de gotículas ativadas na base da nuvem exibem 3 regimes diferenciados de ativação: (i) um regime limitado por partículas de aerossol, para altas velocidades e baixas concentrações (parte superior esquerda dos gráficos); (ii) um regime limitado pela velocidade ascendente, para baixas velocidades e altas concentrações (parte inferior direita) e (iii) um regime de transição entre os dois anteriores (ao longo da diagonal, a partir do canto esquerdo inferior), onde as isolinhas de  $N_{CD}$  têm maior curvatura.

O regime limitado por partículas de aerossol é caracterizado por uma razão relativamente alta entre a velocidade ascendente  $W$  e a concentração de partículas de aerossol  $N_{CN}$ . Para este exemplo específico, o regime limitado por partículas foi definido por

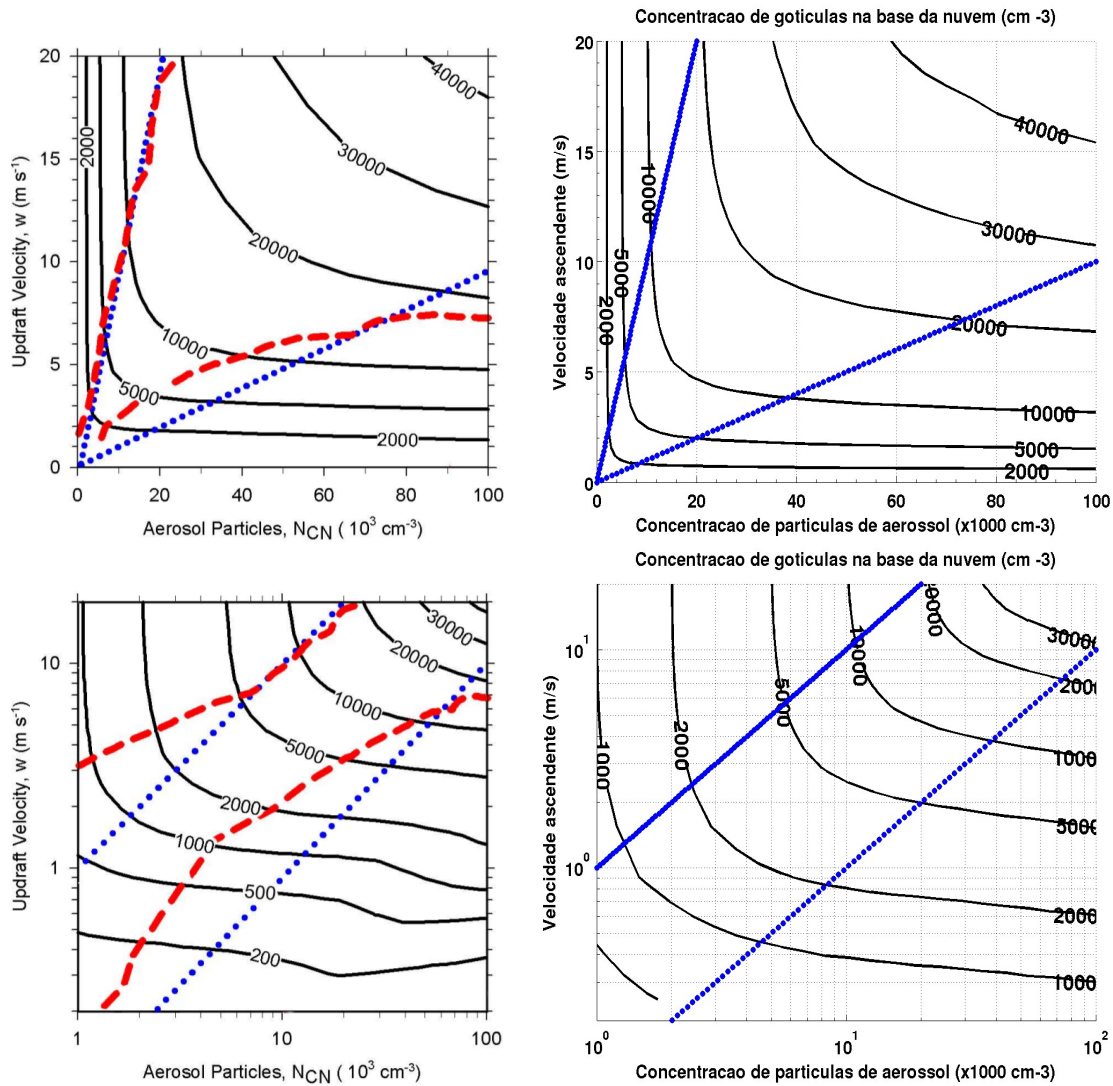


Figura 7.4: Os gráficos da coluna esquerda são os resultados das simulações de [Reutter et al. \(2009\)](#) e, na coluna direita, estão os resultados do nosso modelo. Os gráficos mostram a concentração de gotículas  $N_{CD}$  na base da nuvem, calculada em função da velocidade ascendente  $W$  e da concentração inicial de partículas de aerossol  $N_{CN}$ . Nos gráficos dos painéis superiores, estão mostrados os resultados em escalas lineares e, nos painéis inferiores, em escalas logarítmicas. As linhas mostradas em azul indicam uma forma aproximada de determinar os limites entre os diferentes regimes de ativação, dados neste exemplo pela razão  $W/N_{CN} = 10^{-3}$  ou  $10^{-4}$  (m/s)  $\cdot$  cm $^3$ . As linhas vermelhas definem os regimes de ativação de forma mais sistemática, por meio das sensibilidades relativas  $(\partial \ln N_{CD} / \partial \ln W) / (\partial \ln N_{CD} / \partial \ln N_{CN}) = 4$  ou  $1/4$ .

[Reutter et al. \(2009\)](#) como sendo a região acima da linha pontilhada azul superior, mostrada nos gráficos da figura 7.4, dada pela razão  $W/N_{CN} = 10^{-3}$  (m/s)  $\cdot$  cm $^3$ . Esse regime é caracterizado também por altas frações ativadas ( $N_{CD}/N_{CN} > 90\%$  neste exemplo) e por altos valores de supersaturação máxima ( $S_{max} > 0,50\%$ ). Além disso, a concentração de gotículas ativadas  $N_{CD}$  é diretamente proporcional à concentração de partículas de aerossol  $N_{CN}$ , e praticamente independente da velocidade ascendente  $W$ , pois as isolinhas são quase verticais. As altas velocidades ascendentes levam a super-



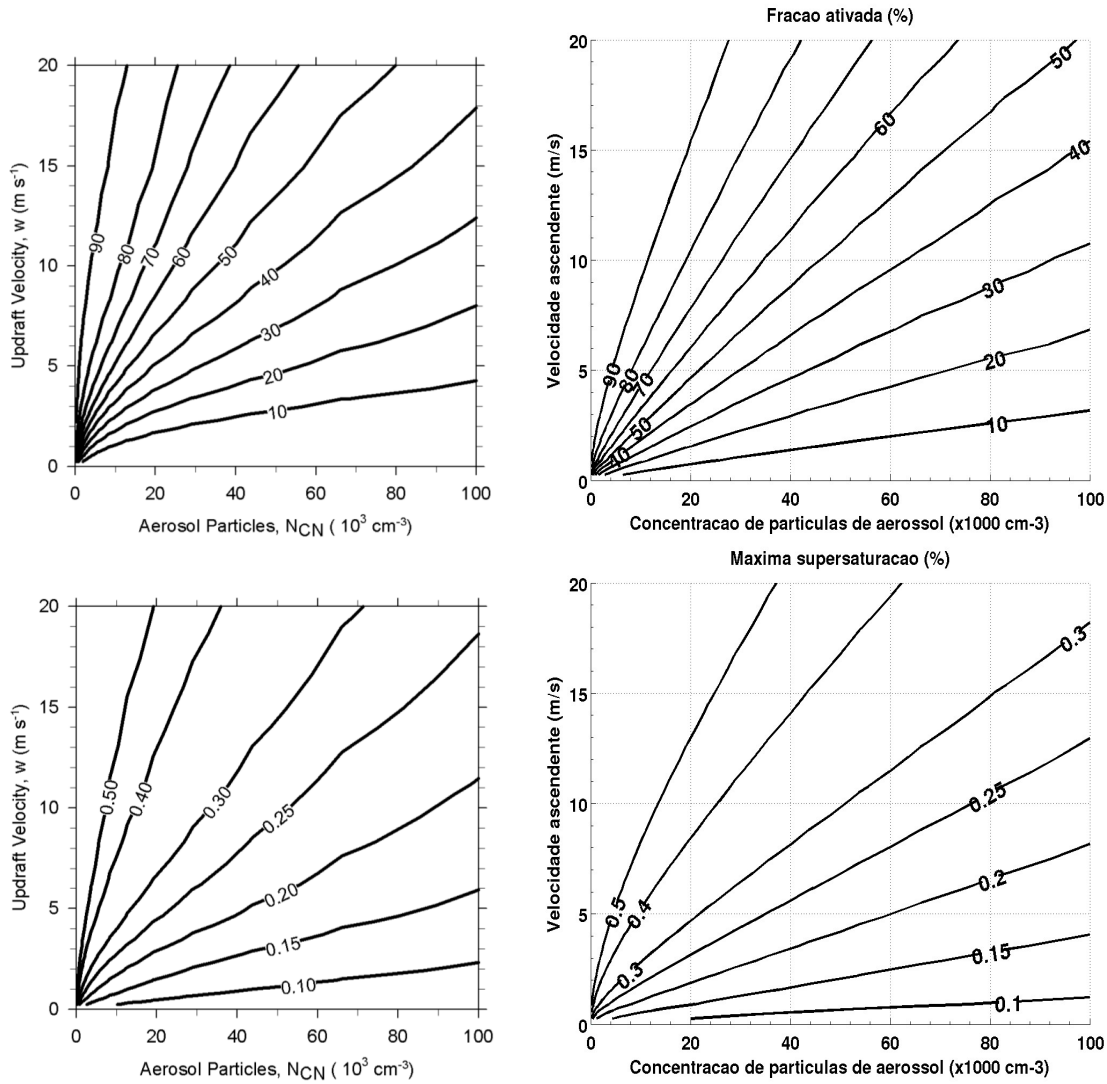


Figura 7.5: Os gráficos da coluna esquerda são os resultados das simulações de Reutter et al. (2009). Os gráficos da coluna direita são os resultados do nosso modelo. Os gráficos dos painéis superiores mostram a fração da partículas  $N_{CD}/N_{CN}$  que foram ativadas, e os gráficos dos painéis inferiores mostram as máximas supersaturações  $S_{max}$  que foram atingidas durante as simulações.

saturações máximas suficientemente grandes para ativar quase todas as partículas de aerossol, exceto aquelas muito pequenas, na extremidade da distribuição de tamanhos.

O regime limitado pela velocidade ascendente é caracterizado pela razão relativamente baixa entre a velocidade ascendente  $W$  e a concentração de partículas de aerossol  $N_{CN}$ , abaixo da linha pontilhada azul inferior, mostrada nos gráficos da figura 7.4, e dada por  $W/N_{CN} = 10^{-4} \text{ (m/s)} \cdot \text{cm}^3$ , para esse exemplo em particular. Nesse regime observamos baixas frações ativada ( $N_{CD}/N_{CN} < 20\%$ , nesse exemplo) e baixos valores de máxima supersaturação ( $S_{max} < 0,2\%$ ). Ademais, a concentração  $N_{CD}$  exibe uma forte dependência proporcional a  $W$  e uma dependência muito fraca em  $N_{CN}$ , pois as isolinhas são praticamente horizontais. Devido aos valores relativamente baixos de velocidade ascendente e às altas concentrações de partículas de aerossol, as supersa-

turações máximas são tão pequenas que somente as maiores partículas da distribuição ativam.

O terceiro regime, de transição, é sensível tanto a velocidade ascendente quanto à concentração de partículas de aerossol. Neste caso em particular, foi caracterizado pelos valores  $W/N_{CN} \approx 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ (m/s)} \cdot \text{cm}^3$ , entre as duas linhas pontilhadas azuis mostradas na figura 7.4. Esse regime apresenta valores intermediários de fração ativada ( $N_{CD}/C_{CN} \approx 20 - 90 \%$ ) e de máxima supersaturação ( $S_{max} \approx 0,2 - 0,5 \%$ ), onde  $N_{CD}$  exibe dependências não lineares tanto em  $W$  quanto em  $N_{CN}$ , pois as isolinhas de concentração de gotículas apresentam as maiores curvaturas.

Por fim, Reutter et al. (2009) sugerem uma forma generalizada de se definir os limiares que separam os diferentes regimes de ativação, bastando para isso fixar as sensibilidades relativas em  $(\partial \ln N_{CD}/\partial \ln W)/(\partial \ln N_{CD}/\partial \ln N_{CN}) = 4$  ou  $1/4$ , conforme as linhas vermelhas nos painéis esquerdos da figura 7.4.

### Terceiro Caso

Para validar o seu modelo de parcela de nuvem, de grade fixa, Reutter et al. (2009) comparam os resultados de algumas de suas simulações com os resultados do modelo descrito em Segal and Khain (2006), que, por sua vez, usa grade móvel. Nesta subseção vamos reproduzir esse caso teste com o nosso modelo, para comparar simultaneamente as três simulações.

Para esse caso, a distribuição normalizada de partículas de aerossol é monomodal, com diâmetro geométrico médio  $D_g = 60 \text{ nm}$  e desvio padrão geométrico médio  $\sigma_g = 1,35$ . As partículas são todas compostas de cloreto de sódio NaCl, que possui alta higroscopicidade, dada pelo parâmetro  $\kappa_{\text{NaCl}} = 1,28$ . O nosso modelo gerou a distribuição de partículas com  $n = 600 \text{ bins}$ , na faixa de diâmetros  $D_g/s_g^4 - D_g\sigma_g^4$ , ou seja,  $D \approx 18 - 200 \text{ nm}$ . As 676 simulações que realizamos foram com a concentração total de partículas de aerossol variando logaritmicamente em 26 valores na faixa  $N_{CN} = 800 - 3.600 \text{ cm}^{-3}$ , com velocidade ascendente variando linearmente dentro de 26 valores na faixa  $W = 0,5 - 3,5 \text{ m/s}$ . As condições termodinâmicas foram inicializadas conforme o caso anterior. Na figura 7.6 está a comparação dos resultados para os três modelos, onde foram desenhadas as mesmas isolinhas de concentração de gotículas ativadas na base da nuvem  $N_{CD}$ .

Notamos que os nossos resultados foram sistematicamente maiores do que os de Reutter et al. (2009), cujos resultados, por sua vez, foram sistematicamente maiores do que os de Segal and Khain (2006). De forma inesperada, o nosso modelo e o de Segal and Khain (2006), ambos implementados com grade móvel, foram os que obtiveram as maiores diferenças para as isolinhas de  $N_{CD}$ . Essas isolinhas, entretanto, seguem o formato curvo esperado, para os três modelos. Suspeitamos que as diferenças observadas entre as nossas simulações e as de Segal and Khain (2006) deve-se, principalmente,

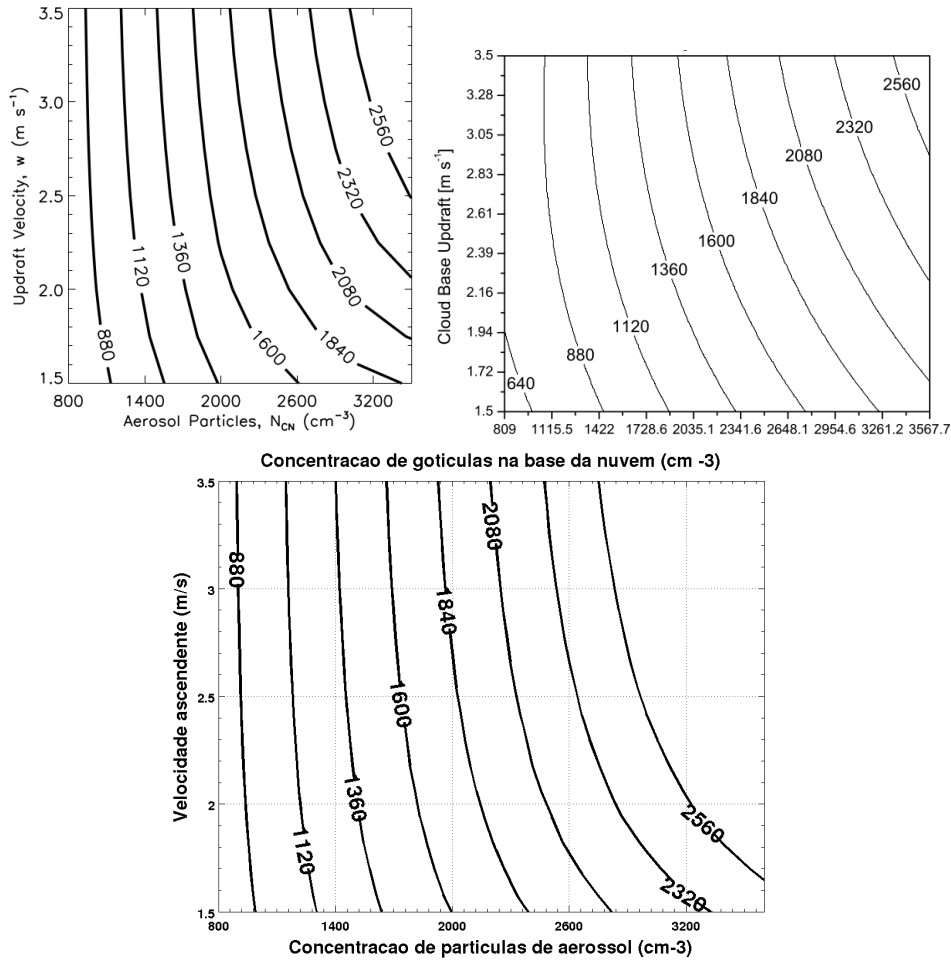


Figura 7.6: Comparação dos resultados do terceiro caso teste para três diferentes modelos de parcela de nuvem. As mesmas isolinhas de concentração de gotículas ativadas na base da nuvem foram desenhadas. No painel superior esquerdo estão os resultados de [Reutter et al. \(2009\)](#), modelo de grade fixa. Nos painéis superior direito e inferior estão respectivamente os resultados de [Segal and Khain \(2006\)](#) e os nossos, ambos modelos de grade móvel.

às diferentes formas de se representar a alta higroscopicidade das partículas de cloreto de sódio. Todavia, ainda são necessários mais testes com nosso modelo para nos certificarmos das causas dessas diferenças.

### Quarto Caso

Para explorar os regimes de ativação das gotículas e de formação de nuvens na floresta Amazônica prístina, [Pöschl et al. \(2010\)](#) realizaram simulações numéricas usando o mesmo modelo de parcela de nuvem de [Reutter et al. \(2009\)](#) que, por sua vez, é baseado nos modelos descritos em [Simmel et al. \(2002\)](#) e [Simmel and Wurzler \(2006\)](#).

A figura 7.7 apresenta a distribuição média normalizada usada nessas simulações. As partículas de aerossol, internamente misturadas, têm higroscopicidade dada pelo parâmetro  $\kappa = 0,14$ . Diferentemente dos três casos simulados anteriormente, essa distribuição é composta por duas modas. A primeira delas é a de Aitken, com diâmetro

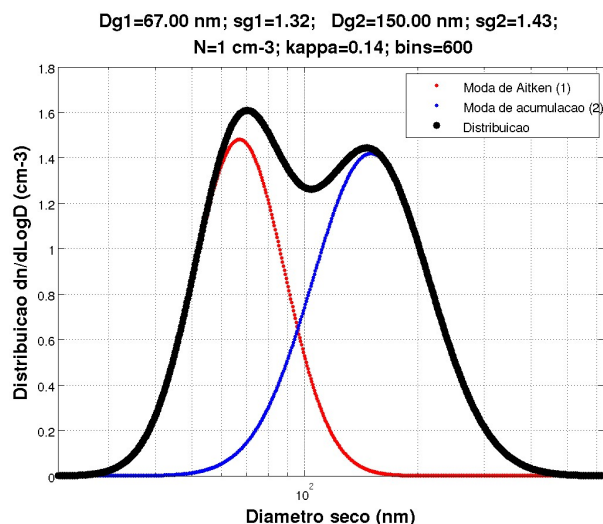


Figura 7.7: Distribuição média normalizada e higroscopicidade média das partículas de aerossol na Amazônia prístina, durante a temporada chuvosa, conforme foram determinadas por Gunthe et al. (2009) no contexto da campanha AMAZE-08 (Martin et al., 2010a).

geométrico médio  $D_{g,2} = 67$  nm, desvio padrão geométrico  $\sigma_{g,2} = 1,32$  e concentração  $N_{CN,2}$ . A segunda moda é a de acumulação, que possui diâmetro geométrico médio  $D_{g,3} = 150$  nm, desvio padrão geométrico  $\sigma_{g,3} = 1,43$  e concentração  $N_{CN,3}$ . As concentrações são tais que  $N_{CN,2}/N_{CN,3} = 0,81$  e, por ser normalizada a distribuição,  $N_{CN,2} + N_{CN,3} = 1 \text{ cm}^{-3}$ . A distribuição foi gerada em nosso modelo com  $n = 600$  bins, na qual os diâmetros  $D$  variaram logaritmicamente na faixa  $D_{g,2}/(\sigma_{g,2})^4 - D_{g,3}(\sigma_{g,3})^4$ , ou seja  $D \approx 22 - 627$  nm. Foram realizadas um total de 676 simulações do nosso modelo, sendo que a concentração total de partículas de aerossol variou logaritmicamente na faixa de 26 valores entre  $N_{CN} = 10 - 1000 \text{ cm}^{-3}$ , e a velocidade ascendente variou linearmente na faixa de 26 valores entre  $W = 0,5 - 10$  m/s. As condições termodinâmicas foram inicializadas conforme os dois casos anteriores.

Os resultados de Pöschl et al. (2010) estão nos gráficos da coluna esquerda na figura 7.8, e os nossos resultados estão na coluna direita. Visualmente notamos uma boa concordância entre os resultados dos dois modelos, lembrando, mais uma vez, que o modelo de Pöschl et al. (2010) usa grade fixa, e o nosso, grade móvel. Temos razões para supor que a boa concordância entre esses resultados se deve principalmente ao fato de as concentrações de partículas de aerossol  $N_{CN}$  não ultrapassarem valores de  $1.000 \text{ cm}^{-3}$ , ao contrário do que ocorre no segundo caso de validação, onde as concentrações chegam a  $100.000 \text{ cm}^{-3}$ .

As linhas vermelhas, calculadas por  $(\partial \ln N_{CD}/\partial \ln N_{CN})/(\partial \ln N_{CD}/\partial \ln W) = 4$ , delimitam a fronteira entre o regime limitado por  $N_{CN}$ , acima dessa linha, e o regime de transição, abaixo dela. Acima dessa linha, as isolinhas de  $N_{CD}$  são praticamente paralelas ao eixo das velocidades  $W$ , indicando que a concentração em número de gotículas é diretamente proporcional à concentração em número de partículas de ae-

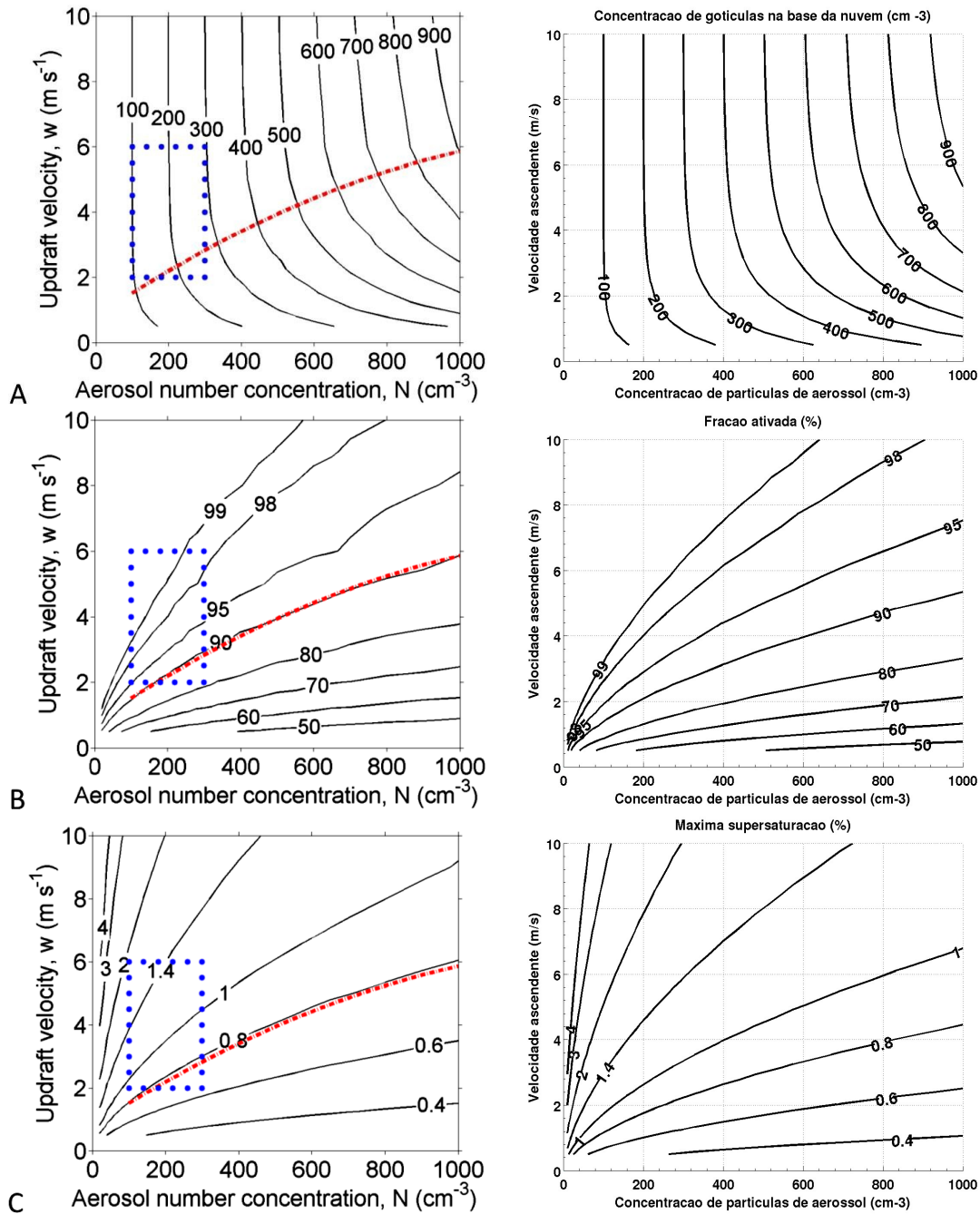


Figura 7.8: Comparação dos resultados de Pöschl et al. (2010) (gráficos da coluna esquerda) com os nossos (coluna direita). A distribuição de tamanho em número de partículas de aerossol que inicia ambos os modelos está mostrada na figura 7.7. Nos painéis superiores estão as isolinhas de concentração de gotículas  $N_{CD}$ , nos painéis médios estão as isolinhas de fração ativada  $N_{CD}/N_{CN}$  e nos painéis inferiores estão as isolinhas de máxima supersaturação atingida  $S_{max}$ . A região delimitada por um retângulo azul nos gráficos da coluna esquerda foi considerada por Pöschl et al. (2010) como sendo representativa das condições típicas encontradas na Amazônia prístina. E as linhas vermelhas indicam a borda entre os regimes limitado por partículas de aerossol e transicional, sendo essa borda definida como  $(\partial \ln N_{CD} / \partial \ln N_{CN}) / (\partial \ln N_{CD} / \partial \ln W) = 4$ , conforme discutido no segundo caso de validação.

rossol e praticamente independente da velocidade ascendente. A fronteira entre os regimes limitados por partículas de aerossol e o de transição coincide com a isolinha  $N_{CD}/N_{CN} = 90\%$  e com a isolinha  $S_{max} = 0,8\%$ .

Nos níveis de concentração de partículas de aerossol observados na Amazônia prístina durante o *AMAZE-08*, ou seja  $N_{CN} \approx 200 \text{ cm}^{-3}$ , velocidades ascendentes tão baixas quanto  $W = 2 \text{ m/s}$  são suficientes para produzir supersaturações do vapor de água tão altas quanto  $S = 0,8\%$ , ativando cerca de 90% das partículas de aerossol disponíveis. As velocidades ascendentes na base das nuvens cumulus e cumulonimbus são tipicamente maiores do que  $W = 2 \text{ m/s}$  (Pöschl et al., 2010). Nos gráficos da coluna esquerda, na figura 7.8, a região delimitada pelas linhas pontilhadas de cor azul indicam as faixas de velocidade ascendente ( $W = 2 - 6 \text{ m/s}$ ) e de concentração de partículas de aerossol ( $N_{CN} = 100 - 300 \text{ cm}^{-3}$ ) que podem ser consideradas típicas para a base das nuvens convectivas sobre a Amazônia, em condições não perturbadas pela ação antrópica. A maioria desses valores encontram-se no regime limitado por partículas de aerossol. Dessa forma, em condições naturais, a concentração inicial de gotículas, nos primeiros estágios de formação das nuvens amazônicas, é diretamente proporcional à concentração de partículas de aerossol, e dificilmente influenciada pela velocidade ascendente. Os resultados de ambos os modelos são consistentes com as observações das nuvens convectivas profundas formadas em condições prístinas sobre a Amazônia (Andreae et al., 2004; Freud et al., 2008). Caso a concentração de partículas de aerossol seja aumentada até os níveis observados em regiões continentais poluídas, isto é  $N_{CN} > 1.000 \text{ cm}^{-3}$ , o processo de ativação dos núcleos de condensação de nuvem muda para o regime de transição, tornando a velocidade ascendente um fator importante. Adicionalmente, com o aumento da concentração de gotículas na base da nuvem, existe a correspondente diminuição do tamanho médio dessas gotículas. Isso tudo pode levar a mudanças significativas na evolução das nuvens e na precipitação, em relação ao que seria no ambiente não perturbado pela ação humana.

## 7.2 Metodologia das Simulações

Com os resultados e discussões da seção anterior, julgamos que nosso modelo está apto a servir de ferramenta no estudo da influência da pluma de Manaus nos primeiros estágios de formação das nuvens convectivas. Vamos, nesta seção, explicar como foram elaborados os quadros conceituais das simulações que realizamos com esse modelo. O ponto de partida dos casos de estudo foram dois conjuntos de resultados experimentais: (i) aqueles obtidos por Pöhlker et al. (2016) no sítio experimental T0a, que caracterizaram a higroscopicidade e a distribuição de tamanho das partículas de aerossol em condições prístinas na Amazônia, durante a temporada chuvosa, e (ii) as nossas medidas no sítio experimental T2, que permitiram caracterizar a higroscopicidade e a distribuição de tamanho das partículas de aerossol da pluma de poluição de Manaus.

A ordem com que as simulações foram feitas vai no sentido de representar a transição da condição limpa para a poluída em crescente grau de detalhamento, que está baseado em critérios de sensibilidade, conforme discutiremos abaixo.

### 7.2.1 Sensibilidades

Usando um modelo adiabático de parcela de nuvem, conceitualmente similar ao nosso, no qual o mecanismo de crescimento das gotículas é devido somente à condensação do vapor de água, sem incluir processos de colisão-coalescência, [Feingold \(2003\)](#) realizou uma série de análises de sensibilidade, comparando os aspectos da importância relativa da distribuição e da composição das partículas de aerossol no que se refere às propriedades de ativação dessas partículas. As distribuições de tamanho das partículas de aerossol, usadas de entrada do modelo, eram parametrizadas por uma única moda, isto é, dada por uma função lognormal, descrita pelos parâmetros de concentração  $N_{CN}$ , raio geométrico médio  $r_g$  e desvio padrão geométrico  $\sigma_g$ . As velocidades ascendentes prescritas  $W$  eram constantes para cada simulação. Foram realizadas diversas simulações, com  $N_{CN}$ ,  $r_g$ ,  $\sigma_g$  e  $W$  variando em amplas faixas de valores possíveis. A composição das partículas foi representada de maneira simplificada, considerando-se uma mistura de núcleo insolúvel com sulfato de amônio, este último variando seu valor de fração de volume  $\varepsilon$  na faixa de 0,1 a 1,0. A saída dessas simulações todas foram então usadas para o examinar a sensibilidade do raio efetivo  $R_{eff}$ , vide equação (7.2), a esses parâmetros de entrada. Posteriormente, [McFiggans et al. \(2006\)](#) realizaram análise semelhante, mas, ao invés do raio efetivo  $R_{eff}$ , as simulações procuraram entender como a concentração de gotículas  $N_{CD}$ , na base da nuvem, depende de todos esses parâmetros. As sensibilidades  $S(X_i)$  são definidas como:

$$S(X_i) = \frac{\partial \ln N_{CD}}{\partial \ln X_i} \quad (7.1)$$

sendo  $X_i$  um dos parâmetros de interesse ( $N_{CN}$ ,  $r_g$ ,  $\sigma_g$ ,  $W$ , ou  $\varepsilon$ ). Nessa forma, os valores de  $S(X_i)$  podem ser comparados uns com os outros para se investigar suas importâncias relativas. Os resultados de [McFiggans et al. \(2006\)](#) dos valores de  $S(X_i)$ , para condições similares às de [Feingold \(2003\)](#), estão mostradas na tabela 7.1.

Nas condições limpas (arbitrariamente definidas como  $N_{CN} < 1.000 \text{ cm}^{-3}$ ), a sensibilidade  $S(N_{CN})$  foi próxima ao seu máximo valor possível, que é a unidade. Isso indica um alto nível de ativação dentro da nuvem. As sensibilidades  $S(r_g)$  e  $S(\sigma_g)$  são aproximadamente as mesmas, embora opostas em sinal, ao passo que  $S(W)$  é pequena, sob condições limpas.

Com a poluição ( $N_{CN} > 1.000 \text{ cm}^{-3}$ ), a influência relativa de  $r_g$ ,  $\sigma_g$  e  $W$  em  $N_{CD}$  aumentam significativamente, ao passo que  $S(N_{CN})$  decresce em importância, permanecendo ainda, entretanto, o fator mais influente. De modo geral, em ambos os casos,

Tabela 7.1: Tabela de sensibilidades  $S(X_i) = \partial \ln N_{CD} / \partial \ln X_i$ , onde  $X_i$  pode ser um dos parâmetros  $N_{CN}$ ,  $r_g$ ,  $\sigma_g$ ,  $W$  ou  $\varepsilon$ . A condição **Limpa** significa que a concentração total de partículas de aerossol é  $N_{CN} < 1000 \text{ cm}^{-3}$ , e a condição **Poluída** significa  $N_{CN} > 1000 \text{ cm}^{-3}$ . As faixas de  $X_i$  foram:  $W = 0, 2 - 3, 0 \text{ m/s}$ ,  $N_{CN} = 20 - 3.000 \text{ cm}^{-3}$ ,  $r_g = 0, 03 - 0, 10 \mu\text{m}$ ,  $\sigma_g = 1, 3 - 2, 2$  e  $\varepsilon = 0, 10 - 1, 00$ . Tabela transcrita de [McFiggans et al. \(2006\)](#).

Sensibilidades	Todos	Limpa	Poluída
$S(N_{CN})$	0,88	0,92	0,73
$S(r_g)$	0,32	0,28	0,39
$S(\sigma_g)$	- 0,39	-0,31	-0,53
$S(W)$	0,29	0,18	0,47
$S(\varepsilon)$	0,11	0,09	0,13

limpo e poluído, os sinais das sensibilidades correspondiam ao esperado. Especificamente, o sinal negativo em  $S(\sigma_g)$  é devido ao fato de um aumento em  $\sigma_g$  resultar em mais partículas grandes, na cauda da distribuição, o que ocasiona a supressão da supersaturação que, por sua vez, tende a diminuir as concentrações de gotículas ativadas. Essa combinação de efeitos faz os valores de  $S(\sigma_g)$  serem relativamente altos, principalmente no ambiente poluído, quando é abundante a disponibilidade de partículas. Seja em ambientes limpos ou poluídos, o efeito da composição química das partículas, aqui representada pela fração em massa de sulfato de amônio  $\varepsilon$ , por fim acaba sendo a menor influência na concentração de gotículas ativadas, na base da nuvem.

A maior sensibilidade de  $N_{CD}$  aos parâmetros da distribuição de partículas de aerossol ( $N_{CN}$ ,  $r_g$  e  $\sigma_g$ ), em relação ao parâmetro de composição química dessas partículas ( $\varepsilon$ ), deve ser interpretado como um precedente. A sensibilidade da ativação das gotículas, em relação às complexidades da composição das partículas, deve ser investigada sabendo-se que os parâmetros que descrevem a distribuição das partículas de aerossol são mais importantes, ou no mínimo igualmente importantes, do que a representação da composição das partículas. Tendo esses resultados em mente, na próxima subseção vamos retomar brevemente os resultados experimentais para, então, definirmos os casos de simulação que foram estudados.

## 7.2.2 Casos de Simulação

Para investigarmos a influência que as partículas de aerossol da pluma de Manaus têm na formação das nuvens, precisamos, antes disso, montar um esquema que mostre as diferenças entre o ambiente prístino e a condição poluída representada pela pluma. Adicionalmente, precisamos entender como funciona a transição de um regime para o outro. O modo pelo qual faremos essa análise parte dos resultados experimentais que caracterizaram a higroscopicidade e a distribuição de tamanho das partículas de aerossol, nessas duas condições, limpa e poluída.



## Condições Prístina e Poluída

Tabela 7.2: Resultados para os ajustes às distribuições médias de tamanho das partículas de aerossol, medidas nos sítios experimentais T0a e T2, juntamente com os parâmetros médios de higroscopicidade. Os resultados do T0a são os obtidos por Pöhlker et al. (2016) durante a temporada chuvosa, de Fevereiro a Março de 2014, onde o ajuste foi realizado com uma distribuição bimodal (modas de Aitken e de acumulação). Os resultados do T2 são baseados nas nossas observações, características das partículas da pluma de Manaus, e os ajustes foram feitos com uma distribuição trimodal (modas de nucleação, de Aitken e de acumulação). Esses resultados podem ser visualizados nos gráficos da figura 7.9. Valores transcritos da tabela 6.8.

Sítio experimental (Condição)	Concentração total ( $\text{cm}^{-3}$ )	Moda	$N_{CN,i}$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$D_{g,i}$ (nm)	$\sigma_{g,i}$	$\kappa_t$
T0a - ATTO Pöhlker et al. (2016) (Limpa)	$391 \pm 12$	Nucleação				
		Aitken	$246 \pm 9$	$70 \pm 1$	$1,53 \pm 0,01$	$0,13 \pm 0,02$
		Acumulação	$145 \pm 8$	$170 \pm 2$	$1,42 \pm 0,01$	$0,21 \pm 0,05$
T2 - TIWA Pluma da cidade (Poluída)	$2.555 \pm 41$	Nucleação	$445 \pm 51$	$27,24 \pm 0,13$	$1,27 \pm 0,01$	
		Aitken	$1.497 \pm 123$	$51,66 \pm 0,86$	$1,58 \pm 0,03$	$0,08 \pm 0,02$
		Acumulação	$613 \pm 82$	$139 \pm 9$	$1,67 \pm 0,05$	$0,10 \pm 0,02$

A condição de referência que usamos para o ambiente prístino da Amazônia foi aquela encontrada nos resultados de Pöhlker et al. (2016), cujas medidas foram realizadas na sítio experimental T0a ao longo de quase um ano, caracterizando as diferenças sazonais das partículas de aerossol (vide subseção 4.5.1). Do conjunto de seus resultados, usamos aqueles que representam as partículas de aerossol com mínima influência antrópica, isto é, os resultados médios obtidos durante a temporada chuvosa, de Fevereiro a Maio de 2014. A condição poluída foi determinada a partir dos resultados médios que obtivemos no sítio experimental T2, para as partículas da pluma de Manaus.

Dessa forma, foi possível montar dois conjuntos de resultados médios, mostrados na tabela 7.2 e na figura 7.9, a partir dos quais podemos observar os contrastes entre limpo e poluído. Essas diferenças são acentuadas no que se refere às médias das concentrações, distribuições de tamanho e higroscopicidade das partículas de aerossol. A concentração média no T2,  $N_{CN} = (2.425 \pm 98) \text{cm}^{-3}$ , é aproximadamente seis vezes maior do que a concentração média no T0a, dada por  $N_{CN} = (392 \pm 12) \text{cm}^{-3}$ . Esses dois últimos valores, entretanto, devem ser observados com cautela, pois eles representam uma situação média cuja incerteza está relacionada com as incertezas nos parâmetros ajustados de cada moda. Nas séries temporais de concentração total, em ambos os sítios (vide painel (b) da figura 4.16 durante a *wet season* para o T0a, e o painel superior direito da figura 6.11 para o T2), existiu grande variabilidade das medidas, com episódios ultrapassando valores de  $N_{CN} \approx 1.000 \text{cm}^{-3}$  no T0a e  $N_{CN} \approx 10.000 \text{cm}^{-3}$  no T2.

Em relação aos formatos ajustados das distribuições médias de tamanho, a diferença mais notável entre as duas condições é a existência de uma moda de nucleação expressiva na pluma de Manaus. Isso indica a existência de um grande número de partículas pequenas, com diâmetros menores do que 40 nm, que dificilmente agem

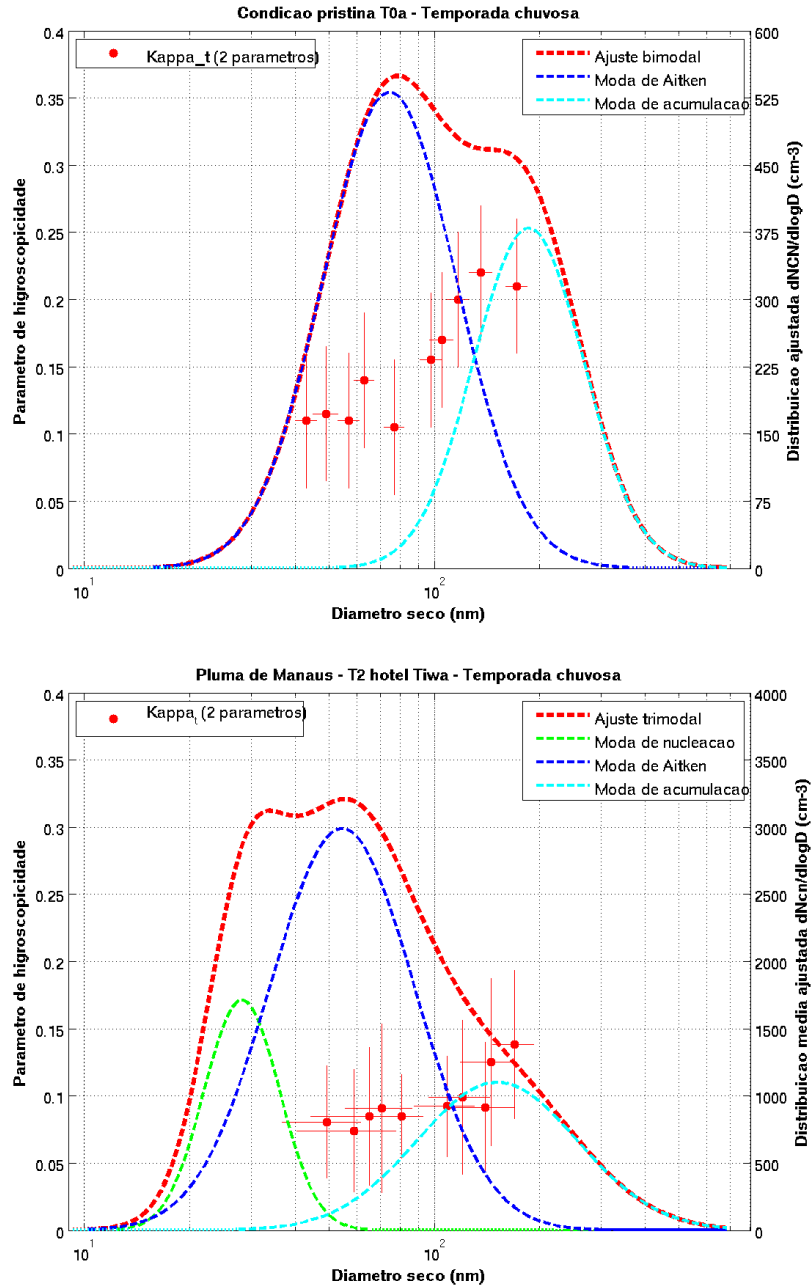


Figura 7.9: Ajustes às distribuições médias de partículas aerossol, juntamente com as higroscopicidades, para a condição limpa (no painel superior) e poluída (painel inferior). Os pontos experimentais representam as médias, e as barras os desvios padrão. Os eixos verticais esquerdos, para os parâmetros de higroscopicidade, estão na mesma escala, em ambos os gráficos. Os eixos verticais da direita, em diferentes escalas, são para as distribuição médias de tamanho das partículas de aerossol. Vide descrição da tabela 7.2 para mais detalhes. Estes gráficos são os mesmos da figura 6.15.

como núcleos de condensação de nuvem, devido ao seu tamanho diminuto. Por outro lado, na Amazônia prístina, as partículas dessa faixa de tamanho estão presentes em quantidades tão pequenas, que a moda de nucleação nem mesmo participa do ajuste. Observando as medidas da distribuição de tamanho das partículas de aerossol no T2 (vide painel superior direito da figura 6.12), notamos mais uma vez a grande variabili-

dade das observações, com episódios onde a moda de nucleação é predominante.

Por fim, em relação às higroscopicidades, as partículas de aerossol da pluma de poluição são sistematicamente menos higroscópicas do que as da Amazônia prístina, para todos os tamanhos investigados. O comportamento em comum de ambas as condições, de acordo com o esperado, é o aumento do parâmetro de higroscopicidade conforme cresce o tamanho das partículas. As médias dos parâmetros de higroscopicidade, para todos os tamanho observados, foram  $\kappa_t = (0,14 \pm 0,02)$  para o T0a e  $\kappa_t = (0,09 \pm 0,01)$  para o T2. Ademais, notamos a maior variabilidade dos diâmetros secos de ativação das partículas vindas na pluma (compare as barras horizontais de erro na figura 7.9), o que pode ser um efeito estatístico, pois nossa base de dados é muito menor do que a de [Pöhlker et al. \(2016\)](#), ou pode ser característico de partículas frescas, recentemente emitidas, devido à proximidade do sítio experimental com a cidade (vide mapa da figura 5.2).

## Representação das Partículas de Aerossol

Como vimos nos parágrafos anteriores, já obtivemos as características das partículas de aerossol em ambas as condições, limpa e poluída. O próximo passo é usar o nosso modelo adiabático de parcela de nuvem para entender como se dá a ativação das gotículas nessas duas situações, e quais suas diferenças. Ademais, vamos investigar todo um conjunto de condições que representa a transição entre limpo e poluído. Os quatro casos que definimos para as simulações seguem uma ordem crescente no nível de detalhe da representação das partículas de aerossol.

Conforme os resultados dos estudos de sensibilidade realizados por [Feingold \(2003\)](#) e [McFiggans et al. \(2006\)](#), as concentrações de gotículas ativadas são dependentes primordialmente da concentração total de partículas de aerossol. Sendo assim, o primeiro caso de simulação que realizamos é o mais simples, parecido com os testes de validação na seção anterior, e foi feito da seguinte maneira. A partir da distribuição característica da condição limpa, após sua normalização, a usamos como padrão na primeira simulação, multiplicando-a pela concentração total, que varia ao longo do eixo horizontal nos gráficos das isolinhas. Os demais parâmetros que descrevem o formato da distribuição mantiveram-se constantes. Além disso, usamos a representação mais simplificada possível da composição das partículas, dada pela média da higroscopicidade obtida na condição limpa ( $\kappa_t = 0,14$ ), independentemente do tamanho. Esse caso de simulação é o mais simples, que leva em conta a variação apenas da concentração total de partículas quando se passa da condição limpa para a poluída.

Seguindo a linha de raciocínio da influência das partículas de aerossol na ativação das gotículas, os parâmetros que definem o formato da distribuição têm, após a concentração total, a maior influência. Então, no segundo, terceiro e quarto casos de simulação, propomos que, além de se variar a concentração total ao longo do eixo hori-

zontal, correspondentemente varie-se também o formato da distribuição das partículas de aerossol, interpolando-se os diversos formatos intermediários, indo da condição limpa até a condição poluída, como mostrado nos gráficos da figura 7.10. Note que essa abordagem é uma novidade em relação às simulações usuais da literatura (algumas das quais ilustramos na seção anterior) que, da mesma forma que a primeira simulação, assumem que a distribuição das partículas não se altera conforme varia a concentração total. Aqui, na segundo caso, o efeito da química ainda é representado pela média das higroscopicidades obtidas na condição limpa .

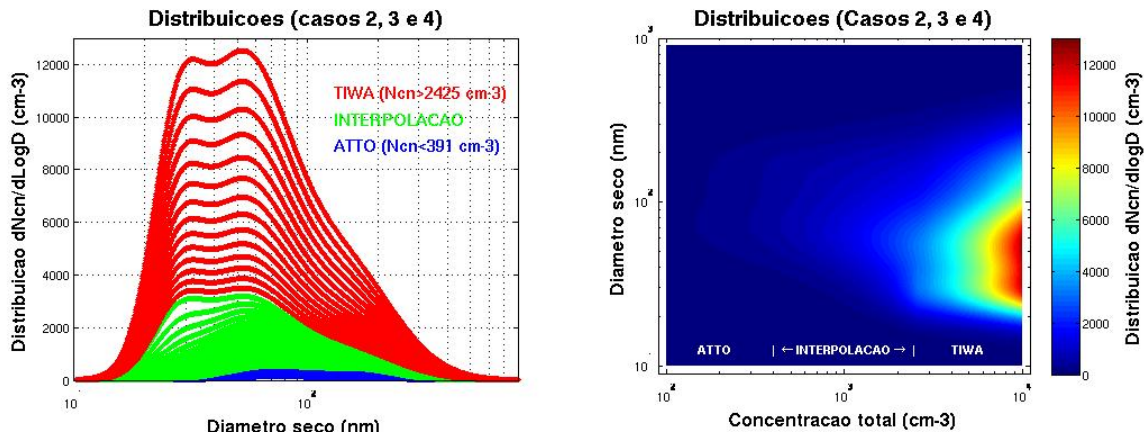


Figura 7.10: Distribuição de tamanho em função da concentração total de partículas de aerossol, conforme propomos como entrada nas simulações dois, três e quatro. No painel da esquerda vemos os formatos das distribuições na condição limpa (ATTO, cor azul,  $N_{CN} < 391 \text{ cm}^{-3}$ ), na condição poluída (TIWA, cor vermelha,  $N_{CN} > 2.425 \text{ cm}^{-3}$ ) e na transição (INTERPOLAÇÃO, cor verde,  $N_{CN} = 391 - 2.425 \text{ cm}^{-3}$ ). No painel direito vemos mais claramente como o formato da distribuição varia em função da concentração total de partículas de aerossol, na faixa  $N_{CN} = 100 - 10.000 \text{ cm}^{-3}$ . Foram geradas distribuições com seus parâmetros variando logarithmicamente, de modo que, para  $N_{CN} < 391 \text{ cm}^{-3}$  o formato padrão é aquele obtido no ATTO e, para  $N_{CN} > 2.425 \text{ cm}^{-3}$ , o formato é o obtido no TIWA. Os casos de concentração intermediária são interpolações entre as condições limpa e poluída, vide tabela 7.2.

A terceira simulação se distingue da segunda pelo fato de usarmos as higroscopicidades médias, obtidas em ambos os sítios experimentais, variando de acordo com a concentração total de partículas de aerossol, similar ao que fizemos para as distribuições. Esse tipo de abordagem não foi encontrado nos estudos que realizamos sobre modelos adiabáticos de parcela de nuvem. Nesse caso ainda não levamos em conta a variação da higroscopicidade com o tamanho das partículas, como pode ser visto no painel esquerdo da figura 7.11. Perceba que, ao passarmos do segundo para o terceiro caso, estamos investigando a influência da composição química na ativação das gotículas, já que todos os demais parâmetros que descrevem a distribuição das partículas não foram alterados. Segundo os resultados dos testes de sensibilidade, espera-se que as mudanças observadas nos resultados dessa simulação, em relação à segunda, devam ser menores do que as diferenças da primeira para a segunda.

A quarta e última simulação é uma melhoria, em relação à anterior, na representação da composição química das partículas de aerossol. Note que, nas simulações anteriores que encontramos na literatura, em nenhuma delas foi levado em consideração o fato de a higroscopicidade das partículas variarem com o tamanho. Então, na quarta simulação, acrescentamos essa característica da forma simplificada, como mostrado no painel direito da figura 7.11. Tomamos as médias dos parâmetros de higroscopicidade para as modas de Aitken e de acumulação, tanto na condição limpa quanto na condição poluída. Impomos, então, que todas as partículas com diâmetros menores do que 100 nm têm parâmetros de higroscopicidade igual as médias da moda de Aitken, e todas as partículas acima desse tamanho têm parâmetro de higroscopicidade igual à média da moda de acumulação. Essa representação simplificada, que caracteriza a dependência do tamanho no parâmetro de higroscopicidade como uma função do tipo degrau, a princípio é suficiente para uma primeira investigação do efeito da composição química, variável com o tamanho, na ativação das partículas de aerossol, sendo perfeitamente possível, em outra ocasião, a implementação de outra função, cuja transição na higroscopicidade entre as partículas das modas de Aitken e de nucleação seja mais suave. Por fim, na tabela 7.3, resumimos de forma esquemática as quatro simulações que realizamos, cujos resultados serão discutidos e comparados na próxima seção.

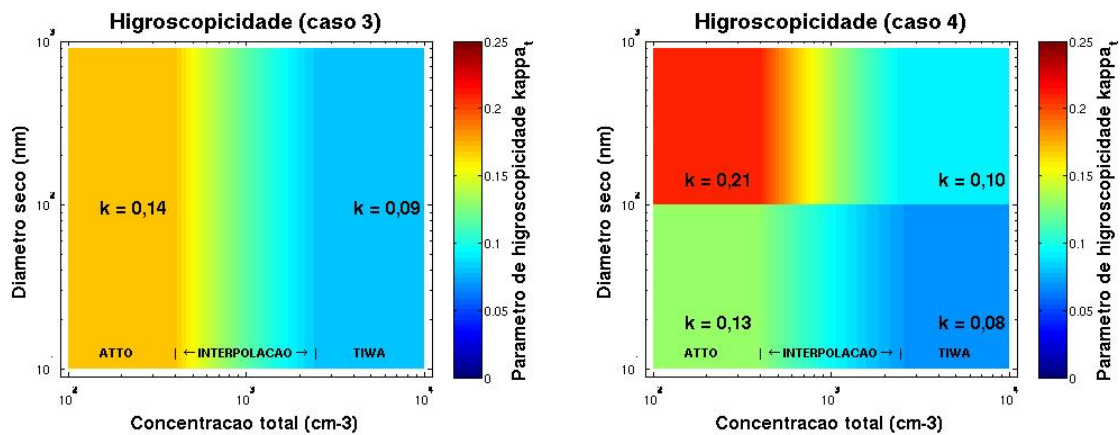


Figura 7.11: Higroscopicidade das partículas de aerossol variando em função da concentração e do diâmetro seco, conforme propomos como entrada para as simulações três e quatro. No painel esquerdo a higroscopicidade varia com a concentração, e é independente do tamanho das partículas, como proposto para a simulação três. No painel da direita levamos em consideração a variação da higroscopicidade com a concentração e tamanho das partículas de aerossol, conforme proposto para a simulação quatro.

## 7.3 Resultados

Nessa seção vamos discutir e comparar os resultados dos quatro casos de estudo que foram definidos na seção anterior, explorando um pouco mais a fundo o quarto caso,

Tabela 7.3: Esquema conceitual montado para investigar a influência da pluma de poluição de Manaus nos primeiros estágios de formação das nuvens. Foram realizadas quatro casos de simulação, com crescente detalhamento na descrição da distribuição de tamanho e na higroscopicidade das partículas de aerossol. As simulações foram realizadas a partir dos resultados experimentais obtidos nos sítios T0a (Pöhlker et al., 2016) e T2 (nossas medidas). Mais detalhes sobre as simulações estão descritas na seção 7.3, onde discutimos os resultados do nosso modelo adiabático de parcela de nuvem.

Representação das partículas de aerossol		
Simulações	Distribuição de tamanho	Higroscopicidade
caso 1	Formato fixo (T0a).	Constante $\kappa_t = 0,14$ (T0a).
caso 2	Formato varia com a concentração, indo do limpo ao poluído (T0a $\rightarrow$ T2). Vide os gráfico da figura 7.10.	Igual ao caso 1.
caso 3	Igual ao caso 2.	Varia com a concentração apenas, com valor médio indo do limpo ao poluído $\kappa_t = 0,14 \rightarrow \kappa_t = 0,09$ (T0a $\rightarrow$ T2). Vide painel esquerdo da figura 7.11.
caso 4	Igual ao caso 2.	Varia com a concentração e com o tamanho, com valores nas modas de Aitken e de acumulação indo do limpo ao poluído (T0a $\rightarrow$ T2). Vide painel direito da figura 7.11.

que julgamos ser a melhor representação que obtivemos da influência das partículas de poluição nos primeiros estágios de formação das nuvens.

Os quatro casos de estudo foram realizados com o nosso modelo adiabático de parcela de nuvem. Para tornar viável a comparação entre os resultados, todos os casos foram realizados sobre uma mesma grade de parâmetros físicos de entrada. A velocidade ascendente assumiu 26 valores linearmente espaçados dentro do intervalo  $W = 0,5 - 10$  m/s. A concentração total de partículas de aerossol assumiu 48 valores logaritmicamente espaçados na faixa  $N_{CN} = 100 - 10.000$  cm<sup>-3</sup>. Dessa forma, cada caso estudado representa 1.248 simulações e, portanto, os quatro casos totalizam 4.992 simulações individuais do nosso modelo adiabático de parcela de nuvem. A temperatura, a pressão total e a umidade relativa foram respectivamente inicializadas como  $T_0 = 285,20$  K,  $p_0 = 950$  hPa e  $RH_0 = 95\%$ . As simulações paravam quando o conteúdo de água líquida atingisse o valor  $w_L = 0,4$  g/kg. O passo de tempo utilizado para a resolução das equações termodinâmicas foi  $\Delta t = 50$  ms. Para a equação de crescimento condensacional (3.59), o passo de tempo foi  $\Delta t/100 = 500$   $\mu$ s.

Em todos os gráficos mostrados adiante, as linhas verticais de cor verde servem de referência visual para delimitar o que definimos como condição limpa, poluída e a transição entre elas. Na condição limpa, a concentração total de partículas vai de  $N_{CN} = 100$  cm<sup>-3</sup> até os valores típicos do sítio T0a na estação chuvosa, cuja média é  $N_{CN} = 391$  cm<sup>-3</sup>, dada pela primeira linha verde. Na condição poluída pela pluma de Manaus, a concentração vai do valor médio observado no T2, isto é,  $N_{CN} = 2.425$  cm<sup>-3</sup>, na segunda linha verde, até  $N_{CN} = 10.000$  cm<sup>-3</sup>. O intervalo entre as duas linhas verticais representa a transição entre as condições limpa e poluída.

Os gráficos da figura 7.12 mostram os resultados de concentração de gotículas  $N_{CD}$  na base da nuvem, em função da concentração total de partículas  $N_{CN}$  e da velocidade

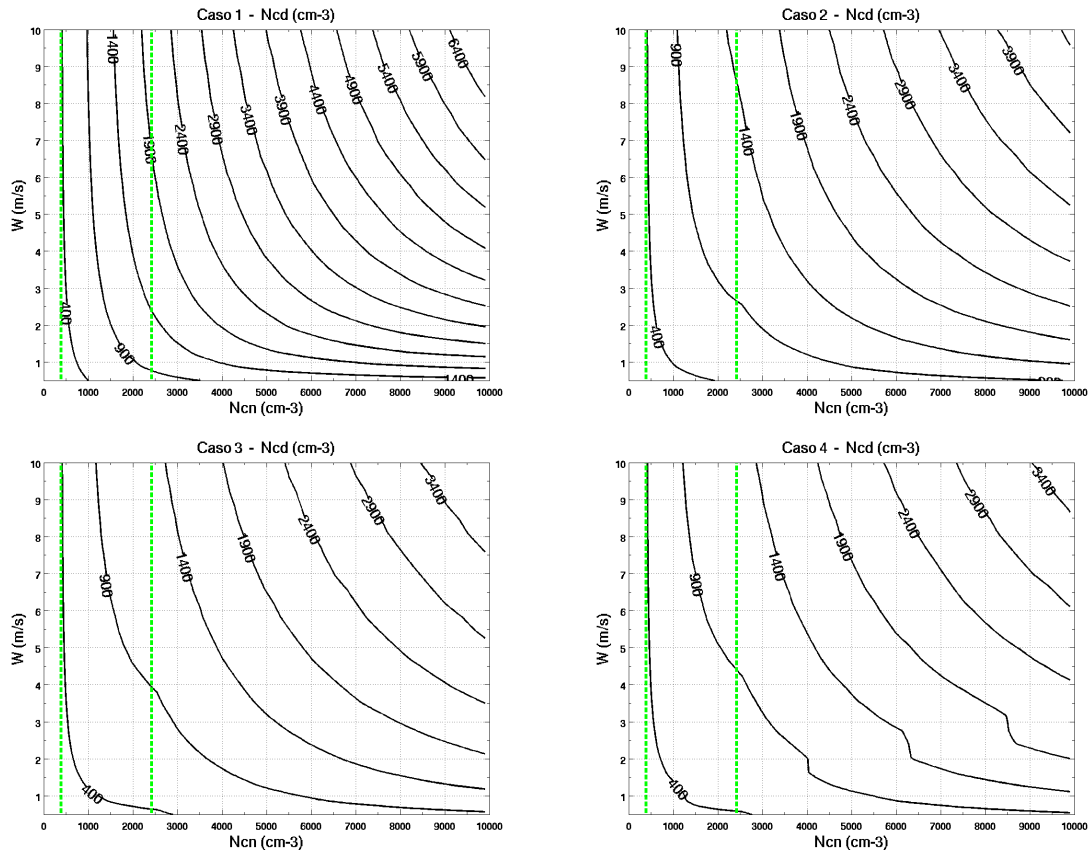


Figura 7.12: Isolinhas de concentração de gotículas  $N_{CD}$  na base da nuvem em função da concentração total de partículas de aerossol  $N_{CN}$  e da velocidade ascendente  $W$ , conforme os resultados do nosso modelo adiabático de parcela de nuvem para os quatro casos de simulação estudados (vide tabela 7.3). As linhas verticais verdes servem de orientação para distinguir entre as condições limpa (ATTO,  $N_{CN} < 391 \text{ cm}^{-3}$ ) e poluída (TIWA,  $N_{CN} > 2.425 \text{ cm}^{-3}$ ), incluindo a transição entre elas.

ascendente  $W$ , para os quatro casos de simulação. Para a devida comparação entre os quatro casos, note que as mesmas isolinhas foram desenhadas, começando em  $N_{CD} = 400 \text{ cm}^{-3}$ . Além disso, os painéis da figura 7.13 ilustram as diferenças relativas entre os casos de simulação, no que se refere aos valores de  $N_{CD}$ .

Como explicado anteriormente, o primeiro caso segue o procedimento usual da literatura, no qual o formato da distribuição de tamanho das partículas não se altera quando varia  $N_{CN}$ . O primeiro caso reproduz os regimes de ativação que são esperados de acordo com essa metodologia, pois, para baixos valores de  $N_{CN}$ , na condição limpa, as isolinhas de  $N_{CD}$  são praticamente verticais, onde o regime é limitado por partículas de aerossol e, para valores maiores de  $N_{CN}$ , na condição poluída, onde as isolinhas têm a tendência de se tornarem horizontais para valores suficientemente baixos de  $W$ , o regime é limitado pela velocidade ascendente. O regime intermediário é aquele onde as concentrações  $N_{CD}$  têm, simultaneamente, forte dependência com  $N_{CN}$  e  $W$ , onde as isolinhas são mais encurvadas. No caso dois, vemos que a variação no formato da distribuição altera visivelmente os resultados em relação ao caso anterior, afastando

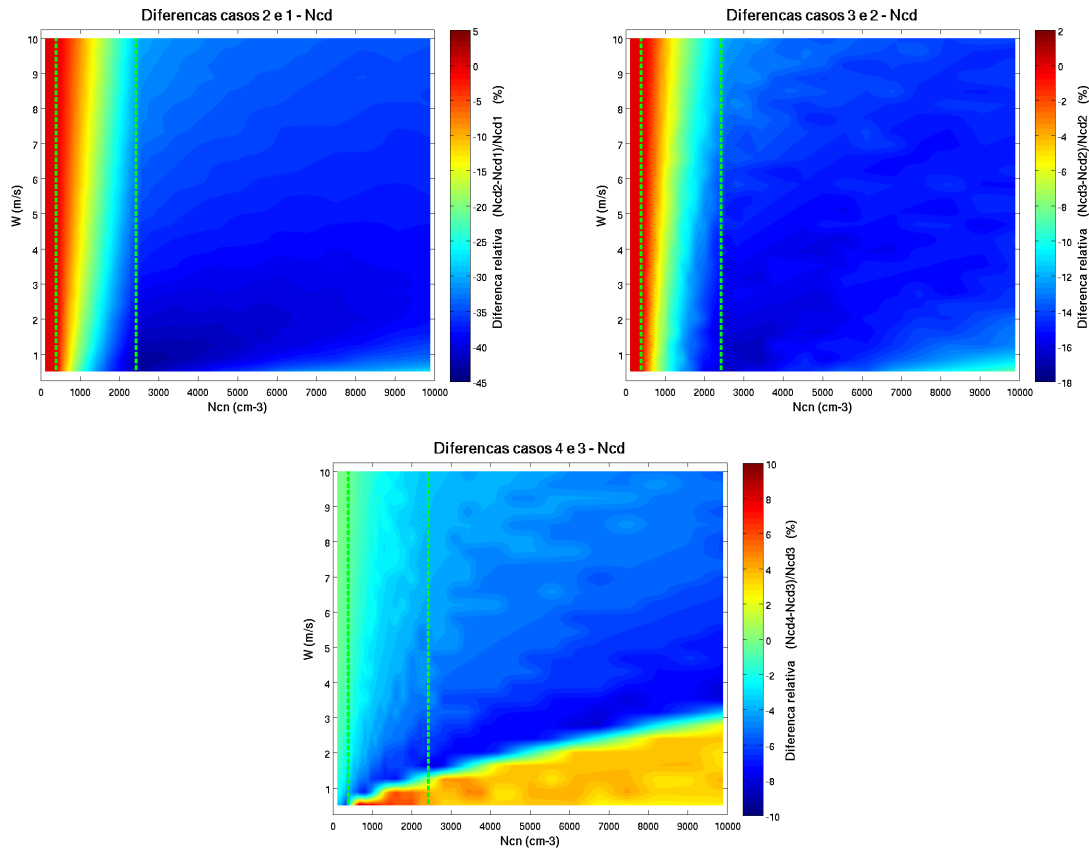


Figura 7.13: Diferenças relativas entre os quatro casos de simulação para as concentrações de gotículas  $N_{CD}$  na base da nuvem, em função da concentração total de partículas  $N_{CN}$  e da velocidade ascendente  $W$ , conforme os resultados do nosso modelo adiabático de parcela de nuvem. As linhas verticais verdes servem de orientação para distinguir entre as condições limpa (*ATTO*,  $N_{CN} < 391 \text{ cm}^{-3}$ ) e poluída (*TIWA*,  $N_{CN} > 2.425 \text{ cm}^{-3}$ ), incluindo a transição entre elas.

as isolinhas entre si, e tornado menos clara a diferença entre os regimes limitados por  $N_{CN}$  e por  $W$ . De modo geral, os resultados do segundo caso são sistematicamente menores do que os do primeiro, sendo que o desvio relativo  $(N_{CD,2} - N_{CD,1})/N_{CD,1}$  aumenta em valor absoluto para concentrações  $N_{CN}$  típicas da condição poluída. A introdução de crescentes concentrações de partículas pequenas da moda de nucleação, conforme aumenta a concentração total de partículas  $N_{CN}$ , no segundo caso, diminui consideravelmente as concentrações de gotículas  $N_{CD}$ . Observamos que as maiores diferenças relativas são da ordem de  $-45\%$ , para concentrações na faixa de  $N_{CN} \approx 2.500 - 3.000 \text{ cm}^{-3}$  e velocidades típicas de convecção rasa  $W \approx 0,5 - 1 \text{ m/s}$ . Na condição limpa, como não existem diferenças entre os casos um e dois, no que se refere às distribuições e higroscopicidades, as diferenças relativas são nulas. A diminuição da densidade de isolinhas de  $N_{CD}$  revela que o procedimento usual, de não se considerar variável o formato da distribuição, pode levar a consideráveis erros sistemáticos na modelagem das concentrações de gotículas de nuvem.

Em ambos os casos, um e dois, a representação da composição química das partículas



é a mesma, dada pelo parâmetro de higroscopicidade constante. Para o caso três, no qual a higroscopicidade varia com a concentração  $N_{CN}$ , mas não com o diâmetro das partículas, notamos que os resultados são sistematicamente menores em relação ao segundo caso. Embora as diferenças relativas  $(N_{CD,3} - N_{CD,2})/N_{CD,2}$  sigam o mesmo padrão que as diferenças entre os casos dois e um, elas são menores, cujo máximo em magnitude é de  $\approx -17\%$ . Isso, mais uma vez, confirma os resultados de [McFiggans et al. \(2006\)](#) em relação ao efeito secundário que a composição química têm na ativação das partículas de aerossol. O quarto caso, que difere do anterior na representação da higroscopicidade, agora levando em consideração também a variação com o tamanho, além da variação com a concentração  $N_{CN}$ , apresenta desvios relativos  $(N_{CD,4} - N_{CD,3})/N_{CD,3}$  variando no intervalo de  $\approx -8\%$  a  $\approx +10\%$ . Há o aparecimento de uma faixa que marca a região de desvio relativo nulo, indo da transição até a condição poluída, para velocidades na faixa  $W < 3$  m/s. Acima dessa faixa, vemos que os desvios são majoritariamente negativos e, abaixo dela, positivos. Conforme discutiremos mais à frente, essa região delimita a ativação das partículas das modas de Aitken e de acumulação. Abaixo da faixa, apenas as partículas grandes da moda de acumulação ativam e, acima dela, as partículas menores, da moda de Aitken, começam a ativar também. Comparando os casos três e quatro entre si, podemos concluir, em relação às isolinhas de  $N_{CD}$ , que a diferença entre usar a higroscopicidade média ou a resolvida por tamanho não acarreta erros sistemáticos tão grandes quanto aqueles que ocorrem caso não se considere o formato da distribuição variável com  $N_{CN}$ .

Os resultados para as isolinhas de fração ativada  $N_{CD}/N_{CN}$  estão reproduzidas nos painéis da figura 7.14. As diferenças entre o primeiro caso e os demais são notavelmente visíveis. Nos casos dois, três e quatro, chama atenção a mudança da tendência, ou da concavidade, que as isolinhas apresentam quando passam da transição para a condição poluída (na segunda linha tracejada de cor verde), o que não ocorre no primeiro caso de simulação. Observando os painéis com mais cuidado, percebemos que existe também outra quebra na tendência quando as isolinhas passam da condição limpa para a transição (ao redor da primeira linha de cor verde). No segundo, terceiro e quarto casos de simulação, essas mudanças das isolinhas de  $N_{CD}/N_{CN}$  podem ser explicadas pelo aparecimento de partículas pequenas na moda de nucleação, que não agem como núcleos de condensação de nuvem, e começam a se tornar significativas conforme aumenta-se a concentração total de partículas de aerossol  $N_{CN}$ , como visto nos painéis da figura 7.10. De acordo com o esperado, as diferenças relativas, entre os casos de simulação, para as frações ativadas (não mostradas aqui) seguem exatamente os mesmos padrões ilustrados na figura 7.13. As mesmas isolinhas de  $N_{CD}/N_{CN}$  foram desenhadas, para as quatro simulações, e isso nos permite visualizar o afastamento entre as isolinhas na condição poluída, ou seja, na diminuição do gradiente em relação aos valores de  $N_{CN}$  e de  $W$ , quando aumenta a concentração de partículas pequenas da moda de nucleação, nos casos dois, três e quatro. Para a condição limpa, todos os

quatro gráficos apresentam resultados similares, o que é coerente, já que as diferenças entre os casos estão nas parametrizações da higroscopicidade, e não da distribuição.

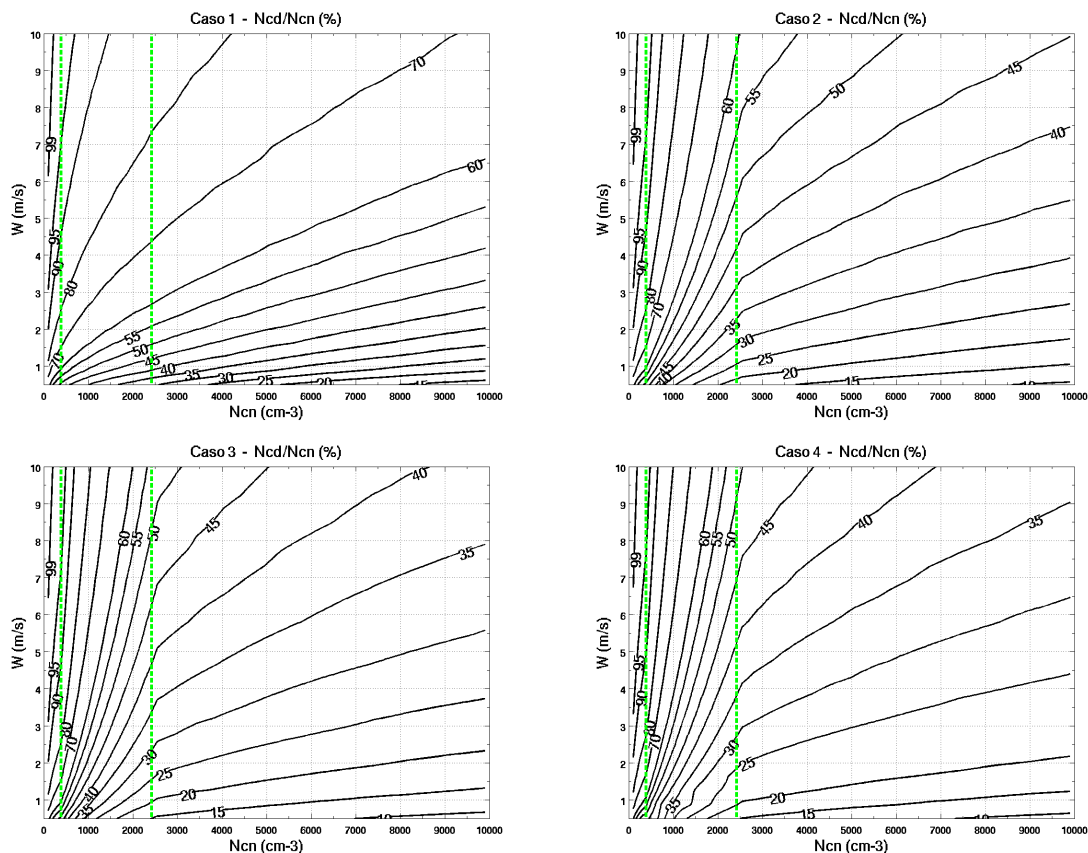


Figura 7.14: Isolinas de fração ativada  $N_{CD}/N_{CN}$  na base da nuvem em função da concentração total de partículas de aerossol  $N_{CN}$  e da velocidade ascendente  $W$ , conforme os resultados do nosso modelo adiabático de parcela de nuvem para os quatro casos de simulação estudados (vide tabela 7.3). As linhas verticais verdes servem de orientação para distinguir entre as condições limpa (*ATTO*,  $N_{CN} < 391 \text{ cm}^{-3}$ ) e poluída (*TIWA*,  $N_{CN} > 2.425 \text{ cm}^{-3}$ ), incluindo a transição entre elas.

As isolinas de máxima supersaturação atingida na subida adiabática  $S_{max}$  estão nos painéis da figura 7.15. Mais uma vez, nos casos dois, três e quatro, percebemos uma mudança na tendência das isolinas quando a concentração atinge valores típicos da condição poluída, e essa mudança não é observada no primeiro caso de simulação. As diferenças entre os casos um e dois é mais acentuada do que as diferenças entre os demais casos. Há um aumento sistemático em  $S_{max}$  quando se passa do caso um ao dois, e isso pode ser interpretado da seguinte maneira. No caso um, a distribuição normalizada tem um formato onde a moda de acumulação é relativamente importante, ao passo que, para as demais simulações, na condição poluída, a distribuição normalizada tem a moda de acumulação relativamente menos importante, e assim existem menos partículas grandes que agregam facilmente a água, o que, por sua vez, resulta em maiores supersaturações obtidas na condição poluída dos casos dois, três e quatro, do que na condição poluída do primeiro caso. Essa explicação também serve para as diferenças observadas, entre os

casos, na transição da condição limpa para a poluída. Para a condição limpa, conforme esperado, são desprezíveis os desvios entre os quatro casos.

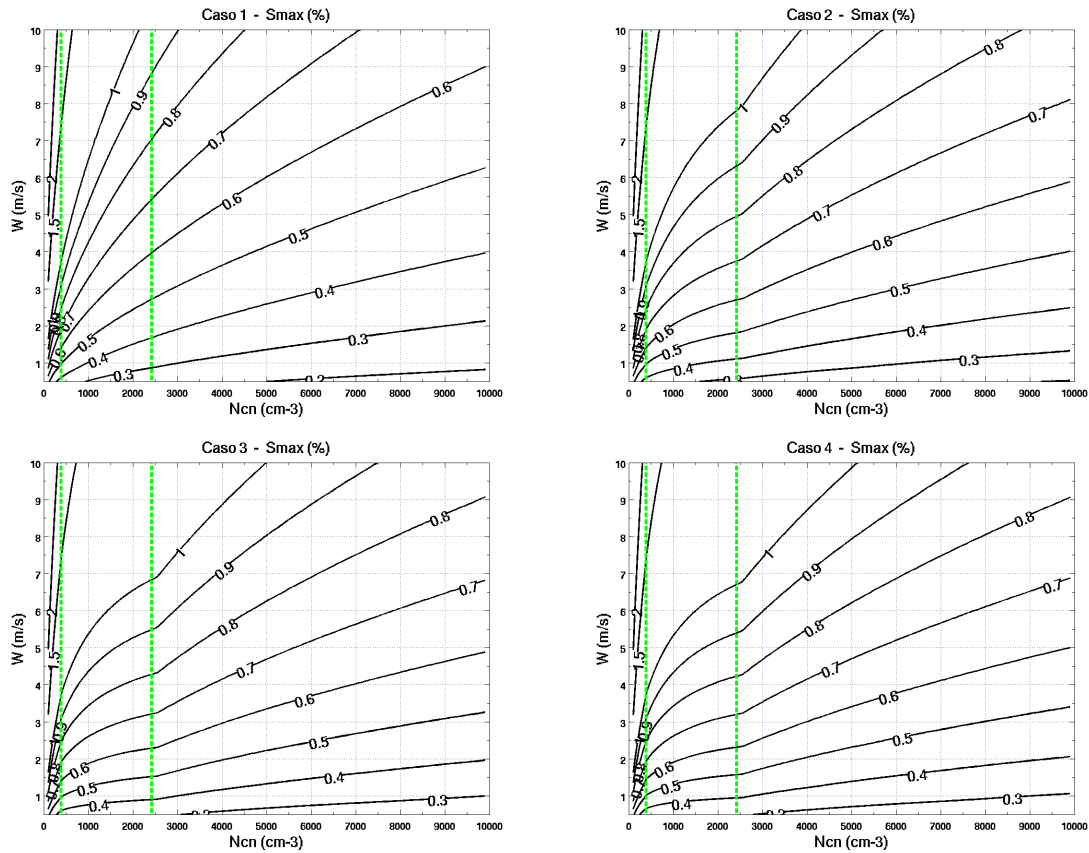


Figura 7.15: Isolinhas de máxima supersaturação atingida na subida adiabática  $S_{max}$  em função da concentração total de partículas de aerossol  $N_{CN}$  e da velocidade ascendente  $W$ , conforme os resultados do nosso modelo adiabático de parcela de nuvem para os quatro casos de simulação estudados (vide tabela 7.3). As linhas verticais verdes servem de orientação para distinguir entre as condições limpa ( $ATTO$ ,  $N_{CN} < 391 \text{ cm}^{-3}$ ) e poluída ( $TIWA$ ,  $N_{CN} > 2.425 \text{ cm}^{-3}$ ), incluindo a transição entre elas.

Nos painéis da figura 7.16 estão desenhadas as isolinhas de raio efetivo  $R_{eff}$  para o final de cada simulação, quando o conteúdo de água líquida atinge o valor  $w_L = 0, 4 \text{ g/kg}$  e, na figura 7.17, estão as diferenças relativas de  $R_{eff}$  entre os quatro casos de simulação. O termo raio efetivo foi definido por Hansen and Travis (1974) como sendo o raio médio ponderado pela área da distribuição de tamanho das gotículas, com o objetivo de auxiliar os cálculos de inversão dos dados coletados por sensoriamento remoto:

$$R_{eff} = \frac{\int R^3 \cdot \frac{dN_{CD}(R)}{d \log R} d \log R}{\int R^2 \cdot \frac{dN_{CD}(R)}{d \log R} d \log R} \quad (7.2)$$

que usualmente resulta em valores da ordem alguns  $\mu\text{m}$  para gotículas de água líquida.

A mudança no formato da distribuição em função da concentração, como visto do

caso um para o caso dois, causa um visível afastamento entre as isolinhas, diminuindo o gradiente de  $R_{eff}$  em relação a  $N_{CN}$  e  $W$ . A diferença relativa  $(R_{eff,2} - R_{eff,1})/R_{eff,1}$  é sistematicamente positiva para a condição poluída, atingindo valores máximos da ordem de  $\approx +20\%$  para concentrações na faixa de  $N_{CN} \approx 2.500 - 3.000 \text{ cm}^{-3}$  e velocidades de  $W \approx 0,5 - 1 \text{ m/s}$ , de forma similar ao que acontece com as concentrações de gotículas de nuvem  $N_{CD}$  (vide figura 7.13). Do segundo para o terceiro caso, observamos mais afastamento entre as isolinhas e, do terceiro para o quarto, as diferenças não são tão visíveis. Esses resultados estão de acordo com os estudos de Feingold (2003), que investigou a sensibilidade do raio efetivo de forma semelhante ao estudo de McFiggans et al. (2006), que, por sua vez, analisou a sensibilidade da concentração de gotículas aos parâmetros de interesse (vide subseção 7.2.1).

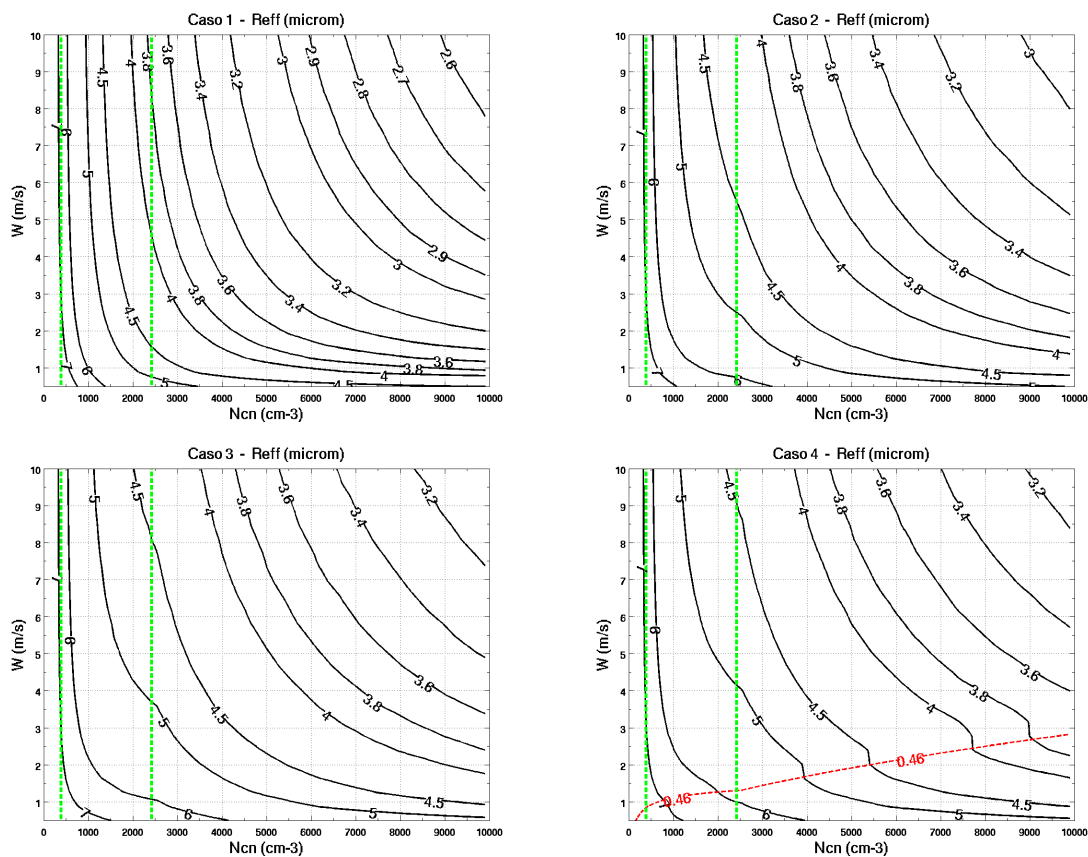


Figura 7.16: Isolinhas de raio efetivo  $R_{eff}$  na base da nuvem em função da concentração total de partículas de aerossol  $N_{CN}$  e da velocidade ascendente  $W$ , conforme os resultados do nosso modelo adiabático de parcela de nuvem para os quatro casos de simulação estudados (vide tabela 7.3). As linhas verticais verdes servem de orientação para distinguir entre as condições limpa ( $ATTO$ ,  $N_{CN} < 391 \text{ cm}^{-3}$ ) e poluída (TIWA,  $N_{CN} > 2.425 \text{ cm}^{-3}$ ), incluindo a transição entre elas. A linha tracejada de cor vermelha representa isolinha de máxima supersaturação  $S_{max} = 0,46\%$ . Para concentrações  $N_{CN}$  na condição poluída, abaixo da isolinha vermelha, são ativadas apenas as partículas na faixa de tamanho da moda de acumulação e, acima dela, as partículas menores da moda de Aitken também ativam.

No quarto caso há o aparecimento de uma mudança brusca nas isolinhas, mais

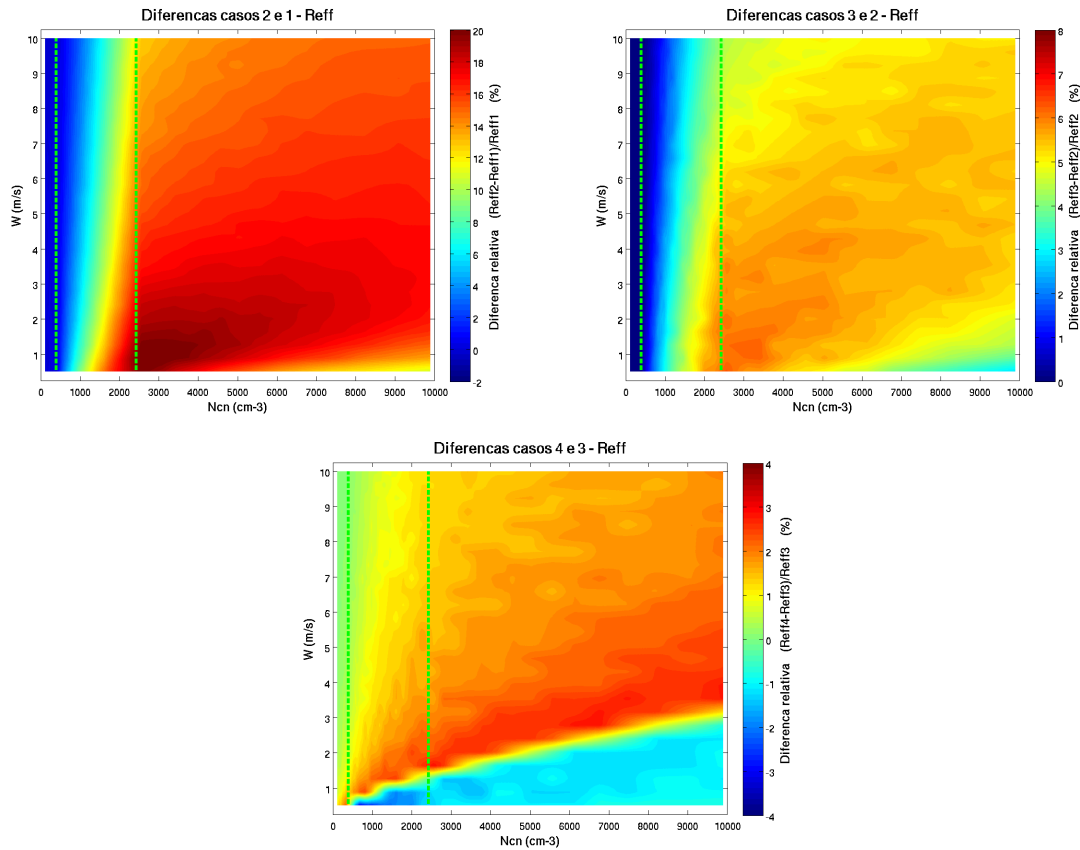


Figura 7.17: Diferenças relativas entre os quatro casos de simulação para os raios efetivos  $R_{eff}$ , em função da concentração total de partículas  $N_{CN}$  e da velocidade ascendente  $W$ , quando o conteúdo de água líquida atinge o valor de  $w_L = 0,4 \text{ g/kg}$ , conforme os resultados do nosso modelo adiabático de parcela de nuvem. As linhas verticais verdes servem de orientação para distinguir entre as condições limpa (*ATTO*,  $N_{CN} < 391 \text{ cm}^{-3}$ ) e poluída (TIWA,  $N_{CN} > 2.425 \text{ cm}^{-3}$ ), incluindo a transição entre elas.

visível na condição poluída, para velocidades variando no intervalo de  $W \approx 2 - 3 \text{ m/s}$ . Nessa região, desenhamos a linha tracejada de cor vermelha, que corresponde à isolinha de supersaturação máxima  $S_{max} = 0,46 \%$ . Fazendo um cálculo aproximado, de forma similar à inversão que fizemos na subseção 6.3.3, e usando  $s = 1 + S_{max}/100$ ,  $\kappa = 0,09$  (média do TIWA) e  $T = 285,20 \text{ K}$  (temperatura inicial das simulações) na equação do modelo  $\kappa$ -Köhler (3.20), descobrimos que essa região corresponde a um diâmetro seco crítico no valor  $D_c \approx 97 \text{ nm}$ . Interpretamos esse resultado da seguinte maneira. Na condição poluída, a linha vermelha delimita duas regiões de ativação, abaixo e acima dela. Na parte de baixo, quando a supersaturação máxima é menor do que  $0,46 \%$ , apenas as partículas maiores do que  $D_c$  ativam, ou seja, apenas as partículas da moda de acumulação, cuja higroscopicidade é maior (vide painel direito da figura 7.11). Acima dessa região, onde a supersaturação máxima é maior do que  $0,46 \%$ , as partículas menores e menos higroscópicas, da moda de Aitken, começam a ativar também. A ativação dessas partículas menores causa uma diminuição abrupta dos raios

efetivos, que se reflete na mudança de tendência das correspondentes isolinhas. Isso provavelmente é devido à parametrização do tipo degrau que usamos para representar a higroscopicidade das partículas em função de seu tamanho, o que representa uma descontinuidade não observada na natureza. Mas, de qualquer forma, supomos que, mesmo que parametrizássemos de forma suave e contínua a higroscopicidade resolvida por tamanho, ainda assim observaríamos essa mudança de tendência das isolinhas de  $R_{eff}$ , de forma mais suave, entretanto. Essa região já foi observada no terceiro painel da figura 7.13, que mostra as diferenças relativas entre o terceiro e o quarto caso de simulação nas isolinhas de  $N_{CD}$ . O significado dessa região revela que, se usarmos a média da higroscopicidade variando com a concentração, mas não com o diâmetro, então erraremos nos valores de  $N_{CD}$  sistematicamente pra mais, onde a higroscopicidade resolvida por tamanho é menor que a média (acima da linha), e sistematicamente para menos, onde a higroscopicidade resolvida por tamanho é maior que a média (abaixo da linha), ou seja, exatamente nos tamanhos que separam as modas de Aitken e de acumulação.

Vimos no capítulo de introdução dessa dissertação (vide subseção 1.2.1) que, para uma mesma quantidade de água líquida, um aumento na concentração de partículas de aerossol  $N_{CN}$  tende a aumentar a concentração de gotículas ativadas  $N_{CD}$  e, correspondentemente, diminuir o raio efetivo  $R_{eff}$  dessa população de gotículas. Isso, por sua vez, afeta o albedo e a persistência das nuvens, no chamado efeito indireto das partículas de aerossol. Escolhemos um intervalo de velocidade ascendente, dado por  $W = 2 - 6$  m/s, que pode ser considerado como característico na base das nuvens convectivas sobre a Amazônia (Pöschl et al., 2010), e estudamos esse mecanismo que dá origem ao efeito indireto para os extremos de velocidade desse intervalo, como pode ser observado nos gráficos da figura 7.18. O nosso modelo reproduz os resultados esperados, pois, em todos os casos, para uma mesma quantidade de água líquida ( $w_L = 0,4$  g/kg), o aumento de  $N_{CN}$  corresponde ao aumento em  $N_{CD}$  e à diminuição do  $R_{eff}$ . Notamos, entretanto, que a diferença entre o primeiro caso e os demais é particularmente visível na concentração de gotículas ativadas, pois o primeiro caso tende a superestimar esse valor, principalmente na condição poluída. Quando introduzimos o formato de distribuição variável, com crescentes concentrações de partículas pequenas da moda de nucleação, cai o número de gotículas ativadas em relação ao primeiro caso, como já discutimos anteriormente. Para uma mesma concentração total de partículas de aerossol (na segunda linha verde, por exemplo) e para a representação da higroscopicidade (compare os casos um e dois), o aumento do raio efetivo, devido ao aparecimento de partículas pequenas, é consequência direta da correspondente diminuição de  $N_{CD}$ , já que o conteúdo de água líquida está mantido constante em todas as simulações. Em relação à higroscopicidade, as diferenças são mais visíveis entre o segundo e o terceiro casos, ao passo que os dois últimos casos não diferem de forma significativa.

No painel esquerdo da figura 7.19, mostramos os resultados do caso quatro para as

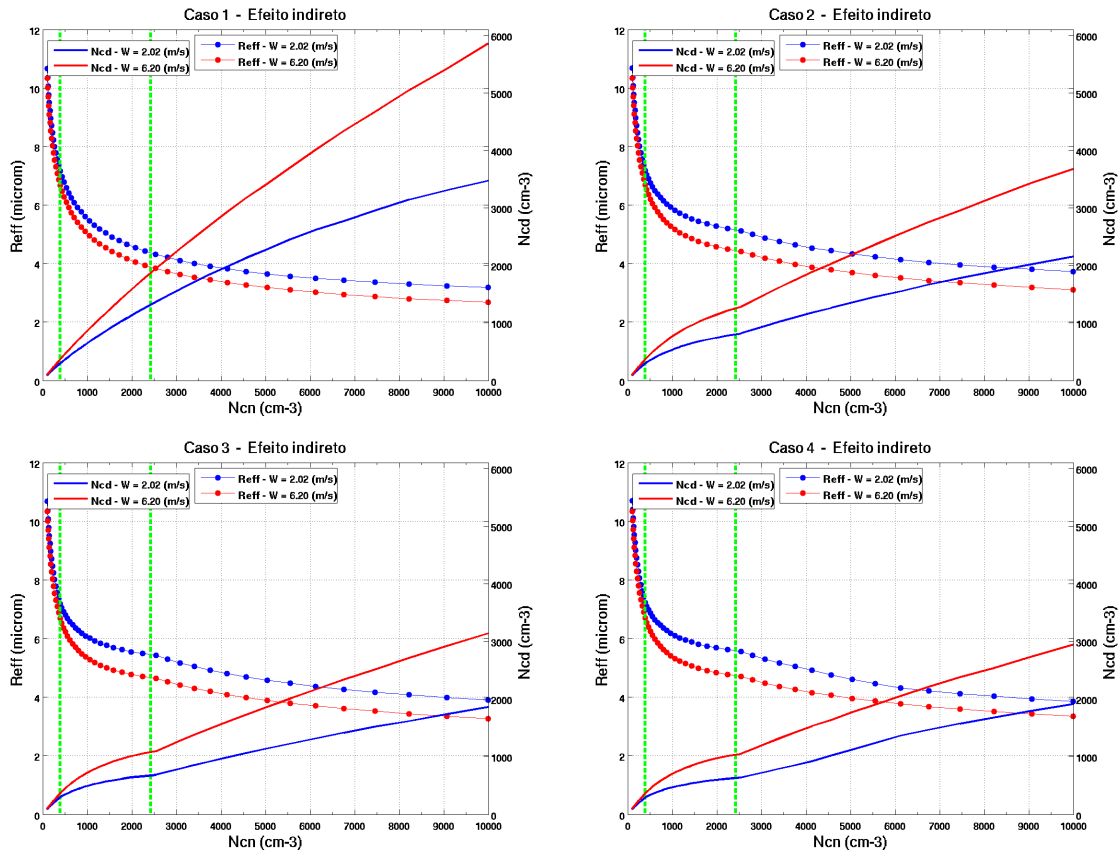


Figura 7.18: Resultados do nosso modelo adiabático de parcela de nuvem para o mecanismo que dá origem ao efeito indireto das partículas de aerossol, nos quatro casos de simulação estudados. São mostrados como variam o raio efetivo  $R_{eff}$  e a concentração de gotículas  $N_{CD}$  em função da concentração total  $N_{CN}$ , para o conteúdo de água líquida no final das simulações, dado por  $w_L = 0,4 \text{ g/kg}$ . Os resultados estão separados para velocidades típicas de convecção rasa ( $W \approx 2 \text{ m/s}$ , em azul) e profunda ( $W \approx 6 \text{ m/s}$ , em vermelho) na Amazônia, conforme sugerido por Pöschl et al. (2010). As linhas verticais verdes servem de orientação para distinguir entre as condições limpa (ATTO,  $N_{CN} < 391 \text{ cm}^{-3}$ ) e poluída (TIWA,  $N_{CN} > 2.425 \text{ cm}^{-3}$ ), incluindo a transição entre elas.

isolinhas de desenvolvimento da nuvem, isto é, da diferença entre a altura  $z_{top}$  em que a parcela atinge o conteúdo de água líquida  $w_L = 0,4 \text{ g/kg}$ , e a altura da base da nuvem  $z_{bas}$ . Como as condições termodinâmicas iniciais eram as mesmas e o nosso modelo de parcela é adiabático, em todas essas simulações as alturas da base da nuvem eram as mesmas, dadas por  $z_{bas} \approx 643 \text{ m}$ . No painel da direita, na mesma figura, estão as isolinhas de conteúdo de água líquida nos primeiros 200 m acima da base das nuvens. Notamos que, na condição poluída, apesar das nuvens terem desenvolvimentos verticais sistematicamente menores, elas acumulam água líquida mais rapidamente em seus primeiros 200 m, se comparado à condição limpa. Esses resultados parecem concordar com as observações de Cecchini et al. (2016), vide camada inferior na tabela 4.6.

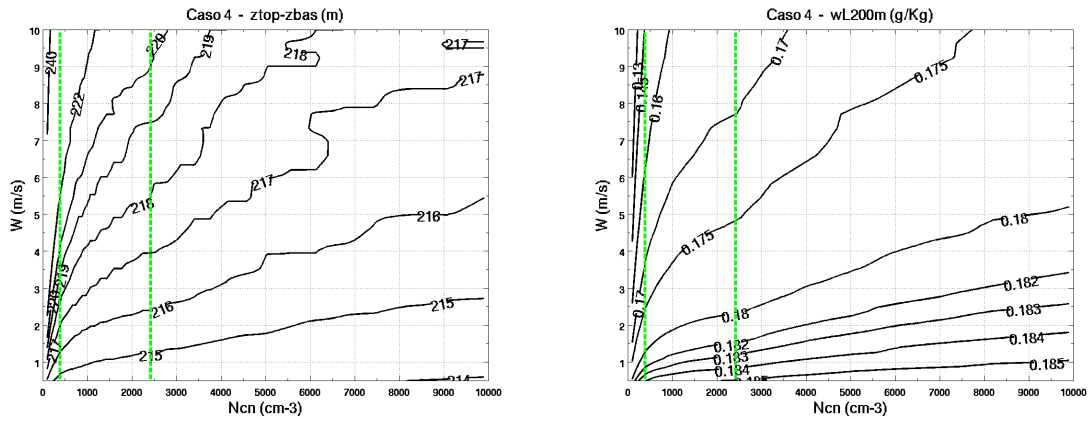


Figura 7.19: Isolinhas de desenvolvimento da nuvem ( $z_{top} - z_{bas}$ ), no painel esquerdo, e de média do conteúdo de água líquida nos primeiros 200 m acima da base, no painel direito, para o quarto caso de simulação. As linhas verticais verdes servem de orientação para distinguir entre as condições limpa ( $ATTO$ ,  $N_{CN} < 391 \text{ cm}^{-3}$ ) e poluída (TIWA,  $N_{CN} > 2.425 \text{ cm}^{-3}$ ), incluindo a transição entre elas.

## 7.4 Conclusões

Com o modelo adiabático de parcela de nuvem devidamente implementado, procuramos validá-lo, comparando seus resultados com quatro casos descritos na literatura, vindos de modelos conceitualmente semelhantes, mas de implementações numéricas diferentes. No primeiro caso, a evolução da distribuição de tamanho de gotículas que reproduzimos foi idêntica à simulada por [McFiggans et al. \(2006\)](#). No segundo e terceiro casos, a diferença na concentração de gotículas ativadas pelo nosso modelo foi 15% acima daquela de [Reutter et al. \(2009\)](#) que, por sua vez, foi 15% acima daquela de [Segal and Khain \(2006\)](#). No quarto caso, as diferenças entre os nossos resultados e aqueles de [Pöschl et al. \(2010\)](#) ficaram abaixo de 10% para a fração ativada e a máxima supersaturação atingida. Consideramos, portanto, que nosso modelo gera resultados confiáveis o bastante para continuarmos as simulações.

O modelo foi então utilizado para investigar a influência que as partículas da pluma de poluição de Manaus têm nos primeiros estágios de formação das nuvens quentes, quando a condensação é o mecanismo mais importante. Para realizarmos tal tarefa, propomos uma metodologia diferente da usualmente encontrada na literatura. Em nossas simulações, permitimos que o formato da distribuição de tamanho e a higroscopicidade das partículas de aerossol variassem com a concentração total de aerossol, comumente considerados parâmetros fixos. Além disso, a higroscopicidade também podia variar com o tamanho seco das partículas. A metodologia proposta foi feita em etapas, o que permitiu representar as partículas de aerossol com crescente grau de detalhe na entrada das nossas simulações, e avaliar separadamente o impacto de cada representação na ativação das gotículas na base das nuvens.

Nossos resultados concordaram com aqueles apresentados por [McFiggans et al.](#)



(2006). As principais variáveis que controlam o número de gotas ativadas são a concentração de partículas e a velocidade vertical (supersaturação máxima). Em segundo lugar, vem o formato da distribuição de tamanho, depois a higroscopicidade e, finalmente, a dependência da higroscopicidade com o tamanho das partículas. De acordo com nossos resultados, simulações que não consideraram estes outros fatores, e.g. Reuter et al. (2009) e Pöschl et al. (2010), cometem um grande erro sistemático. Não considerar o formato da distribuição de tamanho variável com a concentração total de partículas, por exemplo, aumentaria de  $\approx 45\%$  a estimativa da concentração total de gotículas ativadas na base da nuvem, correspondendo a uma diminuição de  $\approx 20\%$  no raio efetivo da população de gotículas, para concentrações totais na faixa de  $N_{CN} \approx 2500 - 3.000 \text{ cm}^{-3}$  e velocidades ascendentes típicas de convecção rasa  $W \approx 0,5 - 1 \text{ m/s}$ .

Como visto no capítulo anterior, as partículas de aerossol da pluma de Manaus são menos favoráveis em agirem como núcleos de condensação de nuvem, em relação às partículas observadas na Amazônia prístina. Isso é explicado pela fração considerável de partículas pequenas na moda de nucleação e pela higroscopicidade sistematicamente menor em todos os tamanhos investigados. Dessa forma, as simulações com o nosso modelo reproduziram as mudanças esperadas quando, para as mesmas condições termodinâmicas (isto é, para as mesmas velocidades ascendentes), a nuvem começa a se formar sob influência da pluma de Manaus. Indo da condição limpa para a condição poluída, observamos o aumento da concentração de gotículas e a correspondente diminuição do raio efetivo dessa população de gotículas. Observamos também a diminuição da fração de aerossóis ativados. Na condição poluída, apesar das nuvens terem desenvolvimentos verticais sistematicamente menores, elas acumulam água líquida mais rapidamente, em seus primeiros 200 m, em relação à condição limpa.



# Capítulo 8

## Conclusões e Possíveis Trabalhos Futuros

Nesse trabalho de mestrado, desenvolvemos uma metodologia para separar pela direção do vento as medidas de  $CCN$  e de  $CN$  resolvidas por tamanho, realizadas no sítio experimental T2, localizado aproximadamente 5 km vento abaixo de Manaus. Dessa forma, conseguimos realizar a seleção das medidas representativas da pluma de poluição da cidade. Observamos altas concentrações de partículas de aerossol, com média de  $N_{CN} = 2.425 \text{ cm}^{-3}$  e percentis de 25 % e de 75 % respectivamente dados por  $937 \text{ cm}^{-3}$  e  $3.259 \text{ cm}^{-3}$ . A distribuição média de tamanho em número de partículas de aerossol foi ajustada com três modas lognormais, de nucleação, de Aitken e de acumulação, cujas concentrações são respectivamente  $N_{CN,1} = 445 \text{ cm}^{-3}$ ,  $N_{CN,2} = 1.497 \text{ cm}^{-3}$  e  $N_{CN,3} = 613 \text{ cm}^{-3}$ . As partículas pequenas na moda de nucleação ( $\approx 18\%$ ) não agem como núcleos de condensação de nuvem, mesmo para uma supersaturação tão alta quanto  $S = 1,294 \%$ . Em comparação, na Amazônia prístina durante a estação chuvosa, as concentrações são de  $N_{CN} \approx 400 \text{ cm}^{-3}$ , sem quantidades significativas de partículas pequenas da moda de nucleação. A higroscopicidade das partículas de poluição urbana é notavelmente baixa, com média de  $\kappa_t = (0,09 \pm 0,01)$ , para todos os diâmetros investigados, na faixa de  $D_t \approx 50 - 170 \text{ nm}$ . Além disso, essas partículas são altamente heterogêneas quanto ao comportamento higroscópico. As partículas naturais da Amazônia têm higroscopicidade média da ordem de  $\kappa_t \approx 0,14$ , não sendo tão heterogêneas quanto as partículas de Manaus. Isso tudo faz com que as frações ativadas das partículas de poluição sejam caracteristicamente baixas. Como exemplo, para a maior supersaturação ( $S = 1,294 \%$ ), em média apenas 53 % das partículas ativam. Na Amazônia prístina, para  $S = 1,10 \%$ , as frações ativadas variam na faixa de 80 – 100 %.

A partir dessa análise detalhada das medidas de núcleos de condensação de nuvem, estudamos e propomos parametrizações que podem ser usadas em modelos atmosféricos para representar a influência que as partículas de aerossol de Manaus têm na formação

de nuvens. Essas parametrizações servem para calcular as concentrações totais de *CCN* em função da supersaturação e de outros parâmetros medidos ou modelados. Das parametrizações investigadas nesse breve estudo, verificamos que as parametrizações similares à clássica lei de potência de Twomey (1959) não são adequadas para serem usadas na modelagem de nuvens em ambientes urbanos, pois elas não levam em conta a alta variabilidade das concentrações de *CN*. Concluímos que a parametrização baseada no modelo  $\kappa$ -Köhler resulta, de modo geral, nos menores vieses e desvios em relação às nossas medidas experimentais. Uma contribuição desse trabalho de mestrado está contida nos valores médios que obtivemos para a higroscopicidade resolvida por tamanho das partículas de aerossol vindas de Manaus. Esses resultados podem ser incorporados em modelos atmosféricos que disponham de uma parametrização de microfísica detalhada, para obter, por meio da teoria  $\kappa$ -Köhler, as concentrações de *CCN* sob influência da pluma de Manaus.

Aperfeiçoamos e utilizamos um modelo adiabático de parcela de nuvem para investigar de forma sistemática o impacto da pluma de Manaus nos primeiros estágios de formação das nuvens quentes. Procuramos validá-lo comparando seus resultados com quatro casos exemplificados na literatura, vindos de modelos conceitualmente semelhantes, mas de implementações numéricas diferentes. De modo geral, essa validação gerou bons resultados, tornando nossa implementação confiável. Os resultados experimentais obtidos nos sítios T0a e T2 serviram como referência de entrada nas simulações, respectivamente, para as condições limpa e poluída. Para cumprirmos a tarefa de investigar a influência da pluma de Manaus, propomos uma metodologia diferente da usualmente encontrada na literatura. Em nossas simulações, consideramos que o formato da distribuição de tamanho das partículas de aerossol pode variar com a concentração total de partículas, ao irmos da situação limpa para a poluída. Além disso, consideramos também que a higroscopicidade variava com a concentração total e com o tamanho das partículas de aerossol. Dessa forma, tivemos condição de avaliar mais realisticamente as diferenças entre os ambientes limpo e poluído (incluindo a transição entre eles) na ativação das gotículas na base das nuvens. Com essa metodologia, conseguimos representar as partículas de aerossol com crescente grau de detalhe na entrada das simulações com o nosso modelo. Observamos que o número de gotículas na base da nuvem é determinado principalmente pela concentração de partículas e pela velocidade vertical. Em segundo lugar, vem o formato da distribuição de tamanho, e, depois, a higroscopicidade. Mostramos que simulações que não consideram estes outros fatores irão, necessariamente, superestimar o efeito dos aerossóis nas nuvens. Especificamente, irão superestimar o aumento na concentração de gotículas em razão do aumento da concentração de aerossol. Da condição limpa para a condição poluída pela pluma, observamos o aumento da concentração gotículas e a correspondente diminuição do raio efetivo dessa população de gotículas. Observamos, também, a diminuição da fração de aerossóis ativados. Os resultados sugerem que, na condição poluída, apesar das nu-

vens terem desenvolvimentos verticais sistematicamente menores, elas acumulam água líquida mais rapidamente em seus primeiros 200 m, em relação à condição limpa.

Como sugestão em relação ao futuro, para avaliar melhor o impacto da pluma de Manaus nas nuvens, é importante que mais medidas sejam feitas no sítio experimental T2 durante a estação chuvosa. Como vimos ao longo da dissertação, acabamos por aproveitar apenas em torno de 9 % das medidas de *CCN*, pois a grande maioria das observações foram feitas durante a temporada seca, quando a queima de biomassa é generalizada por toda a Amazônia, o que afeta as medidas no T2, suprimindo o sinal da pluma de poluição. Vimos que cada espectro de eficiência demorava em torno de vinte minutos para ser medido, isto é, mantendo-se constante o gradiente de temperatura do aparelho (e portanto a supersaturação), e percorrendo os diâmetros selecionados. Esse intervalo de tempo é grande se comparado com as altas variabilidades das observações do vento e de *CN*. Uma possível redução no tempo de medida ocorreria se, ao invés de percorrer os diâmetros, as supersaturações fossem varridas, mudando o fluxo de ar no arranjo experimental, para um diâmetro seco fixo. Assim os espectros seriam medidos em função da supersaturação. Com esse arranjo experimental modificado, que foi utilizado no T3, e com mais medidas durante a estação chuvosa, seria possível analisar os ciclos diurnos de higroscopicidade. Ademais, supomos que a baixa higroscopicidade e alta heterogeneidade das partículas vindas de Manaus se devem principalmente ao fato da poluição ainda ser recentemente emitida quando passa pelo sítio experimental T2. Isto poderia ser estudado a partir da análise conjunta dos resultados aqui apresentados e daqueles referentes a composição química das partículas de poluição.

Por fim, com relação ao modelo adiabático de parcela de nuvem, descrevemos todas as equações e conceitos de forma detalhada para que o modelo seja implementado e melhorado por quem tiver o interesse. Apesar de suas limitações inerentes, oriundas da suposição adiabática, esse tipo de modelagem permite uma descrição detalhada da microfísica nos primeiros estágios de formação das nuvens. Além disso, seus resultados podem ser usados como entrada em outros modelos mais sofisticados.



# Bibliografia

- Albrecht, B. (1989). Aerosols, cloud microphysics, and fractional cloudiness. *Science*, 245:1227–1230.
- Andreae, M., Artaxo, P., Brandao, C., Carswell, F., Ciccioli, P., Da Costa, A., Culf, A., Esteves, J., Gash, J., Grace, J., et al. (2002). Biogeochemical cycling of carbon, water, energy, trace gases, and aerosols in amazonia: The Iba-eustach experiments. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 107(D20).
- Andreae, M. and Rosenfeld, D. (2008). Aerosol–cloud–precipitation interactions. part 1. the nature and sources of cloud-active aerosols. *Earth-Science Reviews*, 89(1):13–41.
- Andreae, M. O. (2007). Aerosols before pollution. *Science(Washington)*, 315(5808):50–51.
- Andreae, M. O. (2009). Correlation between cloud condensation nuclei concentration and aerosol optical thickness in remote and polluted regions. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(2):543–556.
- Andreae, M. O., Acevedo, O. C., Araújo, A., Artaxo, P., Barbosa, C. G. G., Barbosa, H. M. J., Brito, J., Carbone, S., Chi, X., Cintra, B. B. L., da Silva, N. F., Dias, N. L., Dias-Júnior, C. Q., Ditas, F., Ditz, R., Godoi, A. F. L., Godoi, R. H. M., Heimann, M., Hoffmann, T., Kesselmeier, J., Könemann, T., Krüger, M. L., Lavric, J. V., Manzi, A. O., Lopes, A. P., Martins, D. L., Mikhailov, E. F., Moran-Zuloaga, D., Nelson, B. W., Nölscher, A. C., Santos Nogueira, D., Piedade, M. T. F., Pöhlker, C., Pöschl, U., Quesada, C. A., Rizzo, L. V., Ro, C.-U., Ruckteschler, N., Sá, L. D. A., de Oliveira Sá, M., Sales, C. B., dos Santos, R. M. N., Saturno, J., Schöngart, J., Sörgel, M., de Souza, C. M., de Souza, R. A. F., Su, H., Targhetta, N., Tóta, J., Trebs, I., Trumbore, S., van Eijck, A., Walter, D., Wang, Z., Weber, B., Williams, J., Winderlich, J., Wittmann, F., Wolff, S., and Yáñez Serrano, A. M. (2015). The amazon tall tower observatory (atto): overview of pilot measurements on ecosystem ecology, meteorology, trace gases, and aerosols. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(18):10723–10776.

- Andreae, M. O., Rosenfeld, D., Artaxo, P., Costa, A., Frank, G., Longo, K., and Silva-Dias, M. (2004). Smoking rain clouds over the amazon. *Science*, 303(5662):1337–1342.
- Arraut, J. M., Nobre, C., Barbosa, H. M., Obregon, G., and Marengo, J. (2012). Aerial rivers and lakes: looking at large-scale moisture transport and its relation to amazonia and to subtropical rainfall in south america. *Journal of Climate*, 25(2):543–556.
- Artaxo, P., Rizzo, L. V., Brito, J. F., Barbosa, H. M., Arana, A., Sena, E. T., Cirino, G. G., Bastos, W., Martin, S. T., and Andreae, M. O. (2013). Atmospheric aerosols in amazonia and land use change: from natural biogenic to biomass burning conditions. *Faraday Discussions*, 165:203–235.
- Boers, N., Bookhagen, B., Barbosa, H., Marwan, N., Kurths, J., and Marengo, J. (2014). Prediction of extreme floods in the eastern central andes based on a complex networks approach. *Nature communications*, 5.
- Braga, R. C., Rosenfeld, D., Weigel, R., Jurkat, T., Andreae, M. O., Wendisch, M., Pöhlker, M. L., Klimach, T., Pöschl, U., Pöhlker, C., Voigt, C., Mahnke, C., Borrmann, S., Albrecht, R. I., Molleker, S., Vila, D. A., Machado, L. A. T., and Artaxo, P. (2016). Comparing calculated microphysical properties of tropical convective clouds at cloud base with measurements during the acridicon-chuva campaign. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, in review.
- Braga, R. C., Rosenfeld, D., Weigel, R., Jurkat, T., Andreae, M. O., Wendisch, M., Pöschl, U., Voigt, C., Mahnke, C., Borrmann, S., Albrecht, R. I., Molleker, S., Vila, D. A., Machado, L. A. T., and Grulich, L. (2017). Aerosol concentrations determine the height of warm rain and ice initiation in convective clouds over the amazon basin. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, in review.
- Brito, J., Rizzo, L., Morgan, W., Coe, H., Johnson, B., Haywood, J., Longo, K., Freitas, S., Andreae, M., and Artaxo, P. (2014). Ground-based aerosol characterization during the south american biomass burning analysis (sambba) field experiment. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(22):12069–12083.
- Cecchini, M. A., Machado, L. A. T., Comstock, J. M., Mei, F., Wang, J., Fan, J., Tomlinson, J. M., Schmid, B., Albrecht, R., Martin, S. T., and Artaxo, P. (2016). Impacts of the manaus pollution plume on the microphysical properties of amazonian warm-phase clouds in the wet season. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(11):7029–7041.
- Christensen, S. I. and Petters, M. (2012). The role of temperature in cloud droplet activation. *The Journal of Physical Chemistry A*, 116(39):9706–9717.



- Clegg, S. L., Kleeman, M. J., Griffin, R. J., and Seinfeld, J. H. (2008). Effects of uncertainties in the thermodynamic properties of aerosol components in an air quality model. part 2: Predictions of the vapour pressures of organic compounds. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8(4):1087–1103.
- Clegg, S. L. and Seinfeld, J. H. (2004). Improvement of the zdanovskii - stokes - robinson model for mixtures containing solutes of different charge types. *The Journal of Physical Chemistry A*, 108(6):1008–1017.
- Clegg, S. L. and Seinfeld, J. H. (2006). Thermodynamic models of aqueous solutions containing inorganic electrolytes and dicarboxylic acids at 298.15 k. 2. systems including dissociation equilibria. *The Journal of Physical Chemistry A*, 110(17):5718–5734. PMID: 16640365.
- Dagan, G., Koren, I., and Altaratz, O. (2015). Competition between core and periphery-based processes in warm convective clouds – from invigoration to suppression. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(5):2749–2760.
- Davidson, E. A., de Araújo, A. C., Artaxo, P., Balch, J. K., Brown, I. F., Bustamante, M. M., Coe, M. T., DeFries, R. S., Keller, M., Longo, M., et al. (2012). The amazon basin in transition. *Nature*, 481(7381):321–328.
- Deng, Z., Zhao, C., Ma, N., Ran, L., Zhou, G., Lu, D., and Zhou, X. (2013). An examination of parameterizations for the ccn number concentration based on in situ measurements of aerosol activation properties in the north china plain. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(13):6227–6237.
- Feingold, G. (2003). Modeling of the first indirect effect: Analysis of measurement requirements. *Geophysical research letters*, 30(19).
- Fisch, G., Marengo, J. A., and Nobre, C. A. (1996). Clima da amazônia. <http://climanalise.cptec.inpe.br/~rclimanl/boletim/cliesp10a/fish.html>. Último acesso em 07/05/2016.
- Frank, G., Dusek, U., and Andreae, M. (2006). Technical note: A method for measuring size-resolved ccn in the atmosphere. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 6(3):4879–4895.
- Freud, E., Rosenfeld, D., Andreae, M. O., Costa, A. A., and Artaxo, P. (2008). Robust relations between ccn and the vertical evolution of cloud drop size distribution in deep convective clouds. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8(6):1661–1675.
- Ghan, S. J., Abdul-Razzak, H., Nenes, A., Ming, Y., Liu, X., Ovchinnikov, M., Shipway, B., Meskhidze, N., Xu, J., and Shi, X. (2011). Droplet nucleation:

- Physically-based parameterizations and comparative evaluation. *Journal of Advances in Modeling Earth Systems*, 3(4).
- Ghan, S. J., Liu, X., Easter, R. C., Zaveri, R., Rasch, P. J., Yoon, J.-H., and Eaton, B. (2012). Toward a minimal representation of aerosols in climate models: Comparative decomposition of aerosol direct, semidirect, and indirect radiative forcing. *Journal of Climate*, 25(19):6461–6476.
- Gunthe, S. S., King, S. M., Rose, D., Chen, Q., Roldin, P., Farmer, D. K., Jimenez, J. L., Artaxo, P., Andreae, M. O., Martin, S. T., and Pöschl, U. (2009). Cloud condensation nuclei in pristine tropical rainforest air of amazonia: size-resolved measurements and modeling of atmospheric aerosol composition and ccn activity. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(19):7551–7575.
- Hansen, J. E. and Travis, L. D. (1974). Light scattering in planetary atmospheres. *Space Science Reviews*, 16(4):527–610.
- Haywood, J. and Boucher, O. (2000). Estimates of the direct and indirect radiative forcing due to tropospheric aerosols: A review. *Reviews of geophysics*, 38(4):513–543.
- Hinds, W. C. (2012). *Aerosol technology: properties, behavior, and measurement of airborne particles*. John Wiley & Sons.
- Holben, B. N., Eck, T., Slutsker, I., Tanre, D., Buis, J., Setzer, A., Vermote, E., Reagan, J. A., Kaufman, Y., Nakajima, T., et al. (1998). Aeronet—a federated instrument network and data archive for aerosol characterization. *Remote sensing of environment*, 66(1):1–16.
- Houze Jr, R. A. (2014). *Cloud dynamics*, volume 104. Academic press.
- IPCC (2013). Summary for policymakers. in: Climate change 2013: The physical science basis. contribution of working group i to the fifth assessment report of the intergovernmental panel on climate change. Technical report.
- Jacobson, M. Z. (2005). *Fundamentals of atmospheric modeling*. Cambridge university press.
- Köhler, H. (1936). The nucleus in and the growth of hygroscopic droplets. *Transactions of the Faraday Society*, 32:1152–1161.
- Koren, I., Altaratz, O., Remer, L. A., Feingold, G., Martins, J. V., and Heiblum, R. H. (2012). Aerosol-induced intensification of rain from the tropics to the mid-latitudes. *Nature Geoscience*, 5(2):118–122.

- Kuhn, U., Ganzeveld, L., Thielmann, A., Dindorf, T., Schebeske, G., Welling, M., Sciare, J., Roberts, G., Meixner, F. X., Kesselmeier, J., Lelieveld, J., Kolle, O., Ciccioli, P., Lloyd, J., Trentmann, J., Artaxo, P., and Andreae, M. O. (2010). Impact of manaus city on the amazon green ocean atmosphere: ozone production, precursor sensitivity and aerosol load. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(19):9251–9282.
- Lance, S., Nenes, A., Medina, J., and Smith, J. (2006). Mapping the operation of the dmt continuous flow ccn counter. *Aerosol Science and Technology*, 40(4):242–254.
- Liu, Y., Brito, J., Dorris, M. R., Rivera-Rios, J. C., Seco, R., Bates, K. H., Artaxo, P., Duvoisin, S., Keutsch, F. N., Kim, S., et al. (2016). Isoprene photochemistry over the amazon rainforest. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, page 201524136.
- Martin, S. T., Andreae, M. O., Althausen, D., Artaxo, P., Baars, H., Borrmann, S., Chen, Q., Farmer, D. K., Guenther, A., Gunthe, S. S., Jimenez, J. L., Karl, T., Longo, K., Manzi, A., Müller, T., Pauliquevis, T., Petters, M. D., Prenni, A. J., Pöschl, U., Rizzo, L. V., Schneider, J., Smith, J. N., Swietlicki, E., Tota, J., Wang, J., Wiedensohler, A., and Zorn, S. R. (2010a). An overview of the amazonian aerosol characterization experiment 2008 (amaze-08). *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(23):11415–11438.
- Martin, S. T., Andreae, M. O., Artaxo, P., Baumgardner, D., Chen, Q., Goldstein, A. H., Guenther, A., Heald, C. L., Mayol-Bracero, O. L., McMurry, P. H., et al. (2010b). Sources and properties of amazonian aerosol particles. *Reviews of Geophysics*, 48(2).
- Martin, S. T., Artaxo, P., Machado, L. A. T., Manzi, A. O., Souza, R. A. F., Schumacher, C., Wang, J., Andreae, M. O., Barbosa, H. M. J., Fan, J., Fisch, G., Goldstein, A. H., Guenther, A., Jimenez, J. L., Pöschl, U., Silva Dias, M. A., Smith, J. N., and Wendisch, M. (2016). Introduction: Observations and modeling of the green ocean amazon (goamazon2014/5). *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(8):4785–4797.
- Martins, J., Silva Dias, M., and Gonçalves, F. (2009). Impact of biomass burning aerosols on precipitation in the amazon: A modeling case study. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 114(D2).
- McFiggans, G., Artaxo, P., Baltensperger, U., Coe, H., Facchini, M. C., Feingold, G., Fuzzi, S., Gysel, M., Laaksonen, A., Lohmann, U., Mentel, T. F., Murphy, D. M., O’Dowd, C. D., Snider, J. R., and Weingartner, E. (2006). The effect of physical and chemical aerosol properties on warm cloud droplet activation. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6(9):2593–2649.

- Nenes, A., Ghan, S., ABDUL-RAZZAK, H., Chuang, P. Y., and Seinfeld, J. H. (2001). Kinetic limitations on cloud droplet formation and impact on cloud albedo. *Tellus B*, 53(2):133–149.
- Pauliquevis, T. M. (2005). *Os efeitos de aerossóis emitidos por queimadas na formação de gotas de nuvens e na composição da precipitação na Amazônia*. PhD thesis, Instituto de Física da Universidade de São Paulo - IFUSP.
- Petters, M. and Kreidenweis, S. (2007). A single parameter representation of hygroscopic growth and cloud condensation nucleus activity. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7(8):1961–1971.
- Pöhlker, M. L., Pöhlker, C., Ditas, F., Klimach, T., Hrabec de Angelis, I., Araújo, A., Brito, J., Carbone, S., Cheng, Y., Chi, X., Ditz, R., Gunthe, S. S., Kesselmeier, J., Könemann, T., Lavrič, J. V., Martin, S. T., Mikhailov, E., Moran-Zuloaga, D., Rose, D., Saturno, J., Su, H., Thalman, R., Walter, D., Wang, J., Wolff, S., Barbosa, H. M. J., Artaxo, P., Andreae, M. O., and Pöschl, U. (2016). Long-term observations of cloud condensation nuclei in the amazon rain forest – part 1: Aerosol size distribution, hygroscopicity, and new model parametrizations for ccn prediction. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(24):15709–15740.
- Pöschl, U., Martin, S., Sinha, B., Chen, Q., Gunthe, S., Huffman, J., Borrmann, S., Farmer, D., Garland, R., Helas, G., et al. (2010). Rainforest aerosols as biogenic nuclei of clouds and precipitation in the amazon. *Science*, 329(5998):1513–1516.
- Procópio, A. S. (2005). *Forçante radiativa direta dos aerossóis na região Amazônica devido à queima de biomassa*. PhD thesis, Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo - IAGUSP.
- Pruppacher, H. R., Klett, J. D., and Wang, P. K. (1998). *Microphysics of clouds and precipitation*. Taylor & Francis.
- Reisin, T., Levin, Z., and Tzivion, S. (1996). Rain production in convective clouds as simulated in an axisymmetric model with detailed microphysics. part i: Description of the model. *Journal of the atmospheric sciences*, 53(3):497–519.
- Reutter, P., Su, H., Trentmann, J., Simmel, M., Rose, D., Gunthe, S., Wernli, H., Andreae, M., and Pöschl, U. (2009). Aerosol-and updraft-limited regimes of cloud droplet formation: influence of particle number, size and hygroscopicity on the activation of cloud condensation nuclei (ccn). *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(18):7067–7080.
- Rissler, J., Swietlicki, E., Zhou, J., Roberts, G., Andreae, M. O., Gatti, L., and Artaxo, P. (2004). Physical properties of the sub-micrometer aerosol over the amazon rain

- forest during the wet-to-dry season transition-comparison of modeled and measured ccn concentrations. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4(8):2119–2143.
- Rissler, J., Vestin, A., Swietlicki, E., Fisch, G., Zhou, J., Artaxo, P., and Andreae, M. (2006). Size distribution and hygroscopic properties of aerosol particles from dry-season biomass burning in amazonia. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6(2):471–491.
- Roberts, G. and Nenes, A. (2005). A continuous-flow streamwise thermal-gradient ccn chamber for atmospheric measurements. *Aerosol Science and Technology*, 39(3):206–221.
- Roberts, G., Nenes, A., Seinfeld, J., and Andreae, M. (2003). Impact of biomass burning on cloud properties in the amazon basin. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 108(D2).
- Roberts, G. C., Andreae, M. O., Zhou, J., and Artaxo, P. (2001). Cloud condensation nuclei in the amazon basin: “marine” conditions over a continent. *Geophys. Res. Lett.*, 28(14):2807–2810.
- Roberts, G. C., Artaxo, P., Zhou, J., Swietlicki, E., and Andreae, M. O. (2002). Sensitivity of ccn spectra on chemical and physical properties of aerosol: A case study from the amazon basin. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 107(D20).
- Rogers, R. R. and Yau, M. (1989). *A short course in cloud physics, International series in natural philosophy*. Butterworth Heinemann, Burlington, MA.
- Rose, D., Gunthe, S., Mikhailov, E., Frank, G., Dusek, U., Andreae, M. O., and Pöschl, U. (2008). Calibration and measurement uncertainties of a continuous-flow cloud condensation nuclei counter (dmt-ccnc): Ccn activation of ammonium sulfate and sodium chloride aerosol particles in theory and experiment. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8(5):1153–1179.
- Rose, D., Nowak, A., Achtert, P., Wiedensohler, A., Hu, M., Shao, M., Zhang, Y., Andreae, M., and Pöschl, U. (2010). Cloud condensation nuclei in polluted air and biomass burning smoke near the mega-city guangzhou, china—part 1: Size-resolved measurements and implications for the modeling of aerosol particle hygroscopicity and ccn activity. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(7):3365–3383.
- Rosenfeld, D., Lohmann, U., Raga, G. B., O’Dowd, C. D., Kulmala, M., Fuzzi, S., Reissell, A., and Andreae, M. O. (2008). Flood or drought: how do aerosols affect precipitation? *science*, 321(5894):1309–1313.

- Sánchez Gácita, M., Longo, K. M., Freire, J. L. M., Freitas, S. R., and Martin, S. T. (2016). Impact of mixing state and hygroscopicity on ccn activity of biomass burning aerosol in amazonia. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 2016:1–47.
- Santos, M. J., Silva Dias, M. A., and Freitas, E. D. (2014). Influence of local circulations on wind, moisture, and precipitation close to manaus city, amazon region, brazil. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 119(23).
- Segal, Y. and Khain, A. (2006). Dependence of droplet concentration on aerosol conditions in different cloud types: Application to droplet concentration parameterization of aerosol conditions. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 111(D15).
- Segal, Y., Pinsky, M., Khain, A., and Erlick, C. (2003). Thermodynamic factors influencing bimodal spectrum formation in cumulus clouds. *Atmospheric research*, 66(1):43–64.
- Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N. (1998). Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change. In *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change. Publisher: New York, NY: Wiley, 1998 Physical description: xxvii, 1326 p. A Wiley-Interscience Publication. ISBN: 0471178152.*
- Sena, E. T. (2013). *Variabilidade espacial e temporal da forçante radiativa direta de aerossóis de queimadas e os efeitos da mudança de uso do solo na Amazônia*. PhD thesis, Instituto de Física da Universidade de São Paulo - IFUSP.
- Silva Dias, M., Silva Dias, P., Longo, M., Fitzjarrald, D. R., and Denning, A. S. (2004). River breeze circulation in eastern amazonia: observations and modelling results. *Theoretical and Applied Climatology*, 78(1):111–121.
- Simmel, M., Trautmann, T., and Tetzlaff, G. (2002). Numerical solution of the stochastic collection equation—comparison of the linear discrete method with other methods. *Atmospheric research*, 61(2):135–148.
- Simmel, M. and Wurzler, S. (2006). Condensation and activation in sectional cloud microphysical models. *Atmospheric research*, 80(2):218–236.
- Souza, D. O. and Alvalá, R. C. S. (2014). Observational evidence of the urban heat island of manaus city, brazil. *Meteorological Applications*, 21(2):186–193.
- Stein, A. F., Draxler, R. R., Rolph, G. D., Stunder, B. J. B., Cohen, M. D., and Ngan, F. (2015). Noaa’s hysplit atmospheric transport and dispersion modeling system. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 96(12):2059–2077.
- Stevens, B. (2013). Water in the atmosphere. *Phys. Today*, 66(6):29.

- Thalman, R., de Sá, S. S., Palm, B. B., Barbosa, H. M. J., Plker, M. L., Alexander, M. L., Carbone, S., Day, D. A., Kuang, C., Manzi, A. O., Ng, N. L., Sedlacek, A., Souza, R. A. F., Springston, S., Watson, T., Pöhlker, C., Pöschl, U., Andreae, M. O., Artaxo, P., Jimenez, J. L., Martin, S. T., , and Wang, J. (2017). Ccn activity and organic hygroscopicity of amazonian aerosols – seasonal and diel variations and impact of anthropogenic emissions. *Em preparação*.
- Trenberth, K. E., Fasullo, J. T., and Kiehl, J. (2009). Earth’s global energy budget. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 90(3):311.
- Twomey, S. (1959). The nuclei of natural cloud formation part ii: The supersaturation in natural clouds and the variation of cloud droplet concentration. *Geofisica pura e applicata*, 43(1):243–249.
- Twomey, S. (1977). The influence of pollution on the shortwave albedo of clouds. *Journal of the atmospheric sciences*, 34(7):1149–1152.
- Twomey, S. and Wojciechowski, T. (1969). Observations of the geographical variation of cloud nuclei. *Journal of the Atmospheric sciences*, 26(4):648–651.
- Tzivion, S., Reisin, T., and Levin, Z. (1994). Numerical simulation of hygroscopic seeding in a convective cloud. *Journal of Applied Meteorology*, 33(2):252–267.
- Vestin, A., Rissler, J., Swietlicki, E., Frank, G., and Andreae, M. (2007). Cloud-nucleating properties of the amazonian biomass burning aerosol: Cloud condensation nuclei measurements and modeling. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 112(D14).
- Wallace, J. M. and Hobbs, P. V. (2006). *Atmospheric science: an introductory survey*. Academic press.
- Wexler, A. S. and Clegg, S. L. (2002). Atmospheric aerosol models for systems including the ions h<sup>+</sup>, nh<sub>4</sub><sup>+</sup>, na<sup>+</sup>, so<sub>4</sub><sup>2-</sup>, no<sub>3</sub><sup>-</sup>, cl<sup>-</sup>, br<sup>-</sup>, and h<sub>2</sub>o. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 107(D14):ACH 14–1–ACH 14–14.
- Wiedensohler, A. (1988). An approximation of the bipolar charge distribution for particles in the submicron size range. *Journal of Aerosol Science*, 19(3):387 – 389.
- Williams, E., Rosenfeld, D., Madden, N., Gerlach, J., Gears, N., Atkinson, L., Dunne-mann, N., Frostrom, G., Antonio, M., Biazon, B., Camargo, R., Franca, H., Gomes, A., Lima, M., Machado, R., Manhaes, L., Nachtigall, L., Piva, H., Quintiliano, W., Machado, L., Artaxo, P., Roberts, G., Renno, N., Blakeslee, R., Bailey, J., Boccip-pio, D., Betts, A., Wolff, D., Roy, B., Halverson, J., Rickenbach, T., Fuentes, J., and Avelino, E. (2002). Contrasting convective regimes over the amazon: Implications for cloud electrification. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 107(D20).

- Zardini, A. A., Sjogren, S., Marcolli, C., Krieger, U. K., Gysel, M., Weingartner, E., Baltensperger, U., and Peter, T. (2008). A combined particle trap/htdma hygroscopicity study of mixed inorganic/organic aerosol particles. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8(18):5589–5601.
- Zemp, D. C., Schleussner, C.-F., Barbosa, H. M. J., van der Ent, R. J., Donges, J. F., Heinke, J., Sampaio, G., and Rammig, A. (2014). On the importance of cascading moisture recycling in south america. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(23):13337–13359.
- Zhou, J., Swietlicki, E., Hansson, H. C., and Artaxo, P. (2002). Submicrometer aerosol particle size distribution and hygroscopic growth measured in the amazon rain forest during the wet season. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 107(D20).