

**INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS DA AMAZÔNIA - INPA
UNIVERSIDADE DO ESTADO DO AMAZONAS - UEA**

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CLIMA E AMBIENTE

***Aerossóis Atmosféricos na Amazônia:
Composição elementar orgânica e inorgânica
em regiões com diferentes usos do solo.***

Andréa Araújo Arana

Orientador: Dr. Paulo Eduardo Artaxo Netto

MANAUS, AMAZONAS
2014

Andréa Araújo Arana

*Aerossóis Atmosféricos na Amazônia:
Composição elementar orgânica e inorgânica
em regiões com diferentes usos do solo.*

Orientador: Dr. Paulo Eduardo Artaxo Netto

Tese apresentada ao Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia e Universidade Estadual do Amazonas para obtenção do título de Doutor (a) em Clima e Ambiente.

Banca Examinadora:

Prof. Dr.

Prof. Dr.

Prof. Dr.

Prof. Dr.

Prof. Dr.

MANAUS, AMAZONAS

2014

NXXX

Arana, Andréa Araújo

Tese – Doutorado em Clima e Ambiente – INPA/UEA, Manaus/AM, 2014.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Eduardo Artaxo Netto

Área de concentração: Física do Clima

1. Aerossol atmosférico. 2. Composição elementar. 3. Amazônia Central.
4. Fatorização de Matriz Positiva.

CDD XX. ed. XXX.X

Sinopse

Estudou-se a composição elementar e orgânica dos aerossóis atmosféricos, comparando medidas similares entre Rebio Cuieiras e Porto Velho e identificando seus fatores de emissão por meio da fatorização de matriz positiva e análise de fatores principais absoluta.

Palavras-chave: Amazônia, aerossol atmosférico, aerossol carbonáceo, química da atmosfera, fatorização de matriz positiva, análise de fatores principais absoluta.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. Paulo Artaxo pela orientação neste trabalho, compreensão sobre as dificuldades encontradas, além da visão global sobre os problemas científicos e ambientais.

À Kimberly, técnica da Panalytical USA, pela ajuda na utilização do software Epsilon 5.

Ao Ron Brande, técnico da Sunset Lab. pela paciência e alegria no processo de instalação do analisador de carbono OCEC no LFA/IFUSP.

Ao Chi, pelas dicas sobre como avaliar e interpretar os protocolos disponíveis no analisador de carbono.

Ao Vanderley Martins, por me receber na Universidade de Baltimore, USA, e pela oportunidade de um valioso aprendizado.

Aos colaboradores da Cetesb, Jesuíno, Cristiane, Daniele e Cristina, por ceder o laboratório para nossos testes de intercomparação EDXRF e análise de carbono.

Aos amigos do LFA, Alcides Ribeiro, Fernando Moraes, Simara Moraes, Fábio Jorge, pelo carinho e consideração recebidos ao longo dos últimos três anos no LFA/IFUSP.

A Ana Lúcia Loureiro (Miga), técnica no LFA, pela amizade, companheirismo, paciência, união e alegria na jornada de trabalho para garantir um trabalho bem feito nas análises EDXRF e OCEC.

À minha mãe, mesmo que morando distante, sempre presente em minha vida com uma palavra de sabedoria, amor e carinho.

Ao meu esposo, Henrique Barbosa, amor da minha vida e companheiro em todas as horas, pela compreensão, entusiasmo e determinação para que eu fizesse um bom trabalho.

O amor é paciente, o amor é bondoso.
Não inveja, não se vangloria, não se orgulha.
Não maltrata, não procura seus interesses,
não se ira facilmente, não guarda rancor.
O amor não se alegra com a injustiça, mas se alegra com a
verdade. Tudo sofre, tudo crê, tudo espera, tudo suporta.
(1 Coríntios 13:4-7)

RESUMO

Este trabalho mostrou a complexidade da composição orgânica e inorgânica do aerossol da Amazônia e sua interação com processos biogênicos da floresta. Investigamos as fontes e processos que regulam as componentes orgânica e inorgânica das partículas de aerossóis na Amazônia, a partir de medidas contínuas e de longo prazo em duas regiões: uma área perturbada por mudanças no uso do solo, Porto Velho/RO e uma área com floresta tropical não perturbada, Rebio Cuieiras/AM. Pela primeira vez, a concentração elementar do aerossol da Amazônia foi determinada utilizando a técnica de fluorescência de raios X por energia dispersiva – EDXRF. Foi realizado um trabalho de calibração e otimização do instrumento de EDXRF Epsilon 5, da PANalytical, que envolveu a produção própria de padrões de calibração para o elemento P, além da utilização de padrões comerciais da MicroMatter. Um novo procedimento foi desenvolvido para calcular os limites de detecção para cada elemento utilizando o ruído de fundo em medidas de filtros brancos, e também por um método alternativo de regressão não linear. Os valores de limites de detecção foram consistentes entre si, e os mais altos ficaram em torno de 45 ng cm^{-2} (Na, Mg e Cd), sendo que a maioria ficou abaixo de 10 ng cm^{-2} , com alguns valores realmente baixos, a nível de 3 ng cm^{-2} (P, S, Cl, K, Ca, Cr, Fe e Cu). Uma detalhada e extensa comparação foi realizada com outros espectrômetros EDXRF, um da Universidade da Antuérpia e outro da CETESB, e também com outros métodos analíticos, como PIXE e Cromatografia Iônica. Os resultados da comparação entre as concentrações medidas pelos sistemas PIXE e EDXRF se mostraram estatisticamente significantes para a maioria dos elementos, assim como a comparação com a CETESB e Universidade de Antuérpia, Bélgica, indicando que a preparação dos padrões e o procedimento de calibração desenvolvidos neste trabalho foram apropriados. A comparação entre as concentrações medidas pelo LFA EDXRF e Cromatografia Iônica da PUC-Rio foi utilizada para a derivação das correções de autoabsorção de partículas para elementos leves. Sobre os ciclos sazonais e interanuais das concentrações em massa do aerossol na região Amazônica, na Rebio Cuieiras, a concentração média de PM_{10} foi muito pequena, $9,5 \pm 4,7 \mu\text{g m}^{-3}$ durante a estação chuvosa e $13,4 \pm 4,9 \mu\text{g m}^{-3}$ na estação seca, com um ciclo sazonal bem nítido. O EBC apresentou uma forte sazonalidade, com elevadas concentrações na fração fina de $0,57 \pm 0,38 \mu\text{g m}^{-3}$ (seca) e de $0,05 \pm 0,02 \mu\text{g m}^{-3}$ (chuvosa). Em Porto Velho, o PM_{10} foi de $8,8 \pm 4,2 \mu\text{g m}^{-3}$ (chuvosa) e $45 \pm 42 \mu\text{g m}^{-3}$ (seca), podendo chegar a $200 \mu\text{g m}^{-3}$ em média, como na estação seca de 2010. A presença de EBC chegou a valores de $3,6 \pm 3,6 \mu\text{g m}^{-3}$. Na estação chuvosa a concentração média foi $0,5 \pm 0,4 \mu\text{g m}^{-3}$. Mesmo na ausência das queimadas em larga escala, as mudanças no uso do solo e a poluição local interferem nas concentrações do aerossol em regiões impactadas antropicamente na Amazônia, como observado por Artaxo et al. (2013). Para medidas do aerossol carbonáceo, o protocolo escolhido foi o EUSAAR_2, por ser mais indicado ao estudo de aerossóis remotos. Para validação, foi realizada uma intercomparação com o instrumento da Universidade de Ghent, Bélgica, concluindo que nosso processo de calibração externo com sacarose, determinação do *transit time* e o processamento dos dados estão corretos. A concentração média de OC na Rebio Cuieiras foi de $6,3 \pm 3,1 \mu\text{g m}^{-3}$ (seca) e $1,8 \pm 0,7 \mu\text{g m}^{-3}$ (chuvosa), para EC foram de $0,6 \pm 0,3 \mu\text{g m}^{-3}$ (seca) e $0,18 \pm 0,08 \mu\text{g m}^{-3}$ (chuvosa). De maneira geral, os resultados demonstram que esta é uma área ainda sob condições preservadas, porém com algum impacto

de transporte a longa distância de emissões de queimadas durante a estação seca. Em Porto Velho, a concentração média de OC foi de $12 \pm 5 \mu\text{g m}^{-3}$ (seca) e $5,0 \pm 0,5 \mu\text{g m}^{-3}$ (chuvosa), e EC foi de $0,9 \pm 0,5 \mu\text{g m}^{-3}$ (seca) e de $0,5 \pm 0,3 \mu\text{g m}^{-3}$ (chuvosa). Analisou-se a questão da presença de absorção de radiação anômala, *brown carbon*, mas não foi possível quantificar a presença do *brown carbon* no aerossol atmosférico na região amazônica, em parte devido às incertezas inerentes nas medidas. Avaliou-se o aumento da concentração atmosférica média durante a estação seca para cada nível de volatilidade do carbono e os resultados mostraram um aumento maior das componentes OC2, OC3, EC2 e EC3 (volatilidade medida) na Rebio Cuieiras enquanto em Porto Velho a estação de queimadas trouxe um aumento das componentes OC1 e EC1, caracterizando queima de biomassa fresca, pela sua baixa volatilidade. Por meio da fatorização de matriz positiva e análise de fatores principais absoluta foram identificadas as fontes do material particulado. A diferença deste estudo está no fato de que o carbono orgânico e carbono elementar (e não apenas a composição química elementar) foram incluídos. O modelo PMF não atendeu às expectativas de ser um modelo de fácil utilização e robusto, ao contrário do APFA. Atualmente, há um grande debate científico sobre o assunto por parte da comissão europeia (*Joint Research Centre*). Na Rebio Cuieiras foram identificados três fatores: fator (1) emissão de queimadas, com os elementos traçadores S, K, Br associados ao PM10, EBC, OC e EC; fator (2) poeira do solo proveniente do deserto do Saara, devido aos elementos traçadores, Al, Si, Ca, Ti, Fe e fator (3) indicou uma mistura de aerossol biogênico, elementos P, e sal marinho, elemento Cl. Em Porto Velho, o fator (1) com a emissão de solo associado ao EC, o fator (2) traçadores característicos de queimada, e o fator (3) emissão biogênica.

ABSTRACT

This work showed the complexity of the organic and inorganic composition of aerosol from Amazônia e its interactions with biogenic processes in the forest. We investigated the sources and processes that regulate the organic and inorganic components of aerosol particles from Amazônia based on long term continuous measurements in two regions: one perturbed by land use change, in Porto Velho/RO, and one of pristine tropical rainforest, Rebio Cuieiras/AM. For the first time, the elemental concentration of the aerosol from Amazônia was obtained using energy dispersive x-ray fluorescence – EDXRF. A careful calibration and optimization of the EDXRF Epsilon 5, PANalytical, was performed. This task involved the production of calibration standards for element P, besides the use of commercially available standards from MicroMatter. A new methodology was developed to calculate the detection limit for each element based on a non-linear fit of the standard deviation for different masses, and was compared to the usual method using the background noise in blank filter measurements. Both methods gave similar detection limits, with higher values around 45 ng cm⁻² (Na, Mg e Cd), most values below 10 ng cm⁻², and some very low values as 3 ng cm⁻² (P, S, Cl, K, Ca, Cr, Fe e Cu). A detailed and extensive comparison with other EDXRF spectrometers, one from Antwerp University and another from CETESB, and other analytical methods, PIXE and Ion Chromatography, was performed. The comparison between PIXE and EDXRF showed statistically significant regressions for most elements, as well as the comparison with the other EDXRF, thus indicating that the calibration and fine-tuning of the LFA EDXRF were appropriate. The comparison with the Ion Chromatography from PUC-Rio was used to quantify the particle self-attenuation corrections necessary for light elements. About the seasonal and interannual of aerosol mass concentration at Rebio Cuieiras, the average concentration was very low, 9,5 ± 4,7 µg m⁻³ (wet season) and 13,4 ± 4,9 µg m⁻³ (dry season), with a very clear seasonal cycle. The equivalent BC showed a stronger seasonality with high concentrations in the fine mode, 0,57 ± 0,38 µg m⁻³, during the dry season, and very low, 0,05 ± 0,02 µg m⁻³, during the wet season. In Porto Velho, average PM10 was 8,8 ± 4,2 µg m⁻³ (wet) and 45 ± 42 µg m⁻³ (dry), but with mean values reaching as high as 200 µg m⁻³ as during the dry season of 2010, when EBC reached values of 3,6 ± 3,6 µg m⁻³. During the wet season, the EBC average concentration was 0,5 ± 0,4 µg m⁻³. That means that, even in the absence of large scale biomass burning, land use change and local pollution interfere on the concentration of aerosol in anthropogenic impacted Amazon regions, as observed by Artaxo et al. (2013). For measuring the carbonaceous aerosols, the EUSAAR_2 was chosen after an comparison exercise. For validating the measurements, a comparison with the University of Ghent, Belgium, was performed and showed that our calibration with sucrose, the determination of the transit time and the data processing is correct. The average concentration of OC at Rebio Cuieiras was 6,3 ± 3,1 µg m⁻³ (dry) e 1,8 ± 0,7 µg m⁻³ (wet), and for EC it was 0,6 ± 0,3 µg m⁻³ (dry) and 0,18 ± 0,08 µg m⁻³ (wet). In general, our results indicate that this area is still pristine but with some impact of long range biomass burning transport during the dry season. At Porto Velho, the average OC concentration was 12 ± 5 µg m⁻³ (dry) and 5,0 ± 0,5 µg m⁻³ (wet), and for EC was 0,9 ± 0,5 µg m⁻³ (dry) e de 0,5 ± 0,3 µg m⁻³ (wet). The presence of anomalous brown carbon absorption was analyzed but it was not possible to quantify its presence in the atmospheric aerosol in the Amazon region. The increase in mean

atmospheric concentrations of OC and EC from the wet to the dry season was studied for each volatility level. Results showed a higher increase of the OC2, OC3, EC2 and EC3 (intermediate volatility) at Rebio Cuieiras, while at Porto Velho there was a higher increase of OC1 and EC1, as it is more subject to fresh biomass burning. Using positive matrix factorization and absolute principal factor analysis, a source apportionment of particulate matter was performed. The novelty in this study was the inclusion of the organic and inorganic components (and not only the elemental composition). The PMF analysis did not show self-consistent results and, indeed, there is a scientific debate nowadays on the source apportionment tools by the European Comission / Joint Research Centre.

Índice de Tabelas

TABELA 1 – CONCENTRAÇÕES DOS PADRÕES MONOELEMENTARES DE FILMES FINOS FABRICADOS PELA MICROMATTER. A INCERTEZA NAS MASSAS É DE 5%.....	61
TABELA 2 – PROTOCOLOS DE TEMPERATURA DISPONÍVEIS NO ANALISADOR DE CARBONO DA <i>SUNSET LAB</i>	65
TABELA 3 – VALORES E INCERTEZAS A SEREM UTILIZADOS NO PMF SEGUNDO POR POLISSAR ET AL. (1998).....	69
TABELA 4 – REPRESENTAÇÃO UTILIZADA PARA MATRIZ DE FACTOR LOADINGS, COMUNALIDADES DE CADA VARIÁVEL E AUTOVALOR OBTIDOS PARA CADA FATOR NA PFA.....	78
TABELA 5 – CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS USADAS NO PROCESSO DE CALIBRAÇÃO.....	82
TABELA 6 – COEFICIENTES DE CALIBRAÇÃO DO SISTEMA DE LFA EDXRF (CPS MA NG ⁻¹ CM ²) PARA CADA ELEMENTO, COM AS INCERTEZAS ABSOLUTA E RELATIVA (EM %).	84
TABELA 7 – COMPARAÇÃO DO VALOR DE REFERÊNCIA NIST 2783 E O VALOR MÉDIO MEDIDO COM O SISTEMA DE EDXRF EPSILON 5. AS INCERTEZAS SÃO OS DESVIOS-PADRÃO DA DISTRIBUIÇÃO DOS VALORES MEDIDOS. VALORES ESTÃO EM NG CM-2. VALORES COMPATÍVEIS SÃO AQUELES PARA OS QUAIS O WELCH’S T-TEST SCORE É MENOR QUE 3.	85
TABELA 8 – LIMITES DE DETECÇÃO PARA O INSTRUMENTO EDXRF EPSILON 5, CALCULADOS COM A EQUAÇÃO 2 USANDO A TAXA DE CONTAGEM DO BACKGROUND E AQUELES DETERMINADOS POR SPOLNIK ET AL., 2005. A ÚLTIMA COLUNA MOSTRA O LIMITE DE DETECÇÃO OBTIDO PELA METODOLOGIA DESENVOLVIDA NESTE TRABALHO E DISCUTIDA NO TEXTO.....	86
TABELA 9 – COMPARAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES ELEMENTARES MEDIDAS PELOS INSTRUMENTOS EDXRF EPSILON 5 NO LFA/IFUSP, NA UNIVERSIDADE DA ANTUÉRPIA (UA) E CETESB. OS VALORES REPORTADOS SÃO OS COEFICIENTES ANGULARES E INCERTEZAS A PARTIR DO AJUSTE LINEAR, BASEADO EM 24 AMOSTRAS COLETADAS EM MANAUS, PORTO VELHO E SÃO PAULO.....	90
TABELA 10 – COEFICIENTES DE REGRESSÃO LINEAR PARA OS ELEMENTOS LEVES A PARTIR DA COMPARAÇÃO DE MEDIDAS EDXRF E IC. VALORES ABAIXO DE 1 SIGNIFICAM QUE AS CONCENTRAÇÕES EM MASSA OBTIDAS A PARTIR DA IC FORAM MAIS ELEVADAS DO QUE PELA EDXRF.	94
TABELA 11 – CONCENTRAÇÕES MÉDIAS NAS MODAS FINA E GROSSA DO MATERIAL PARTICULADO (PM), <i>BLACK CARBON</i> EQUIVALENTE (EBC) E ELEMENTOS TRAÇOS PARA O AEROSSOL NA REBIO CUIEIRAS , DURANTE AS ESTAÇÕES SECA E CHUVOSA. AS CONCENTRAÇÕES ESTÃO REPORTADAS EM NG M ⁻³ . O DESVIO PADRÃO REFERE-SE À DISTRIBUIÇÃO DOS VALORES OBSERVADOS E <i>N</i> É O NÚMERO DE AMOSTRAS MEDIDAS ACIMA DO LIMITE DE DETECÇÃO.....	97
TABELA 12 – CONCENTRAÇÕES MÉDIAS NAS MODAS FINA E GROSSA DO MATERIAL PARTICULADO (PM), <i>BLACK CARBON</i> EQUIVALENTE (EBC) E ELEMENTOS TRAÇOS PARA O AEROSSOL EM PORTO VELHO , DURANTE AS ESTAÇÕES SECA E CHUVOSA. AS CONCENTRAÇÕES ESTÃO EM NG M ⁻³ . O DESVIO PADRÃO REPORTADO É A DISTRIBUIÇÃO DA OCORRÊNCIA DAS MEDIDAS, E <i>N</i> É O NÚMERO DE AMOSTRAS COM O ELEMENTO MEDIDO ACIMA DO LIMITE DE DETECÇÃO.	101
TABELA 13 – PERCENTUAL DA MASSA DO MATERIAL PARTICULADO TOTAL (PM ₁₀) EXPLICADO PELAS COMPONENTES ORGÂNICA E INORGÂNICA DO AEROSSOL DA REBIO CUIEIRAS E DE PORTO VELHO NAS ESTAÇÕES SECA E CHUVOSA.	109
TABELA 14 – CONCENTRAÇÃO EM MASSA CALCULADA PARA AS VARIÁVEIS EM CADA FATOR POR MEIO DA APLICAÇÃO DA APFA À SÉRIE TEMPORAL DE MEDIDAS DE AEROSSÓIS NA REBIO CUIEIRAS (AGOSTO DE 2010 A ABRIL DE 2011), COM TOTAL DE 45 AMOSTRAS ANALISADAS. O PERCENTUAL REPRESENTA A CONTRIBUIÇÃO DE CADA FATOR PARA CADA VARIÁVEL.	118
TABELA 15 – CONCENTRAÇÕES MÉDIAS E DESVIO PADRÃO DOS ELEMENTOS QUE COMPÕEM CADA FONTE ENCONTRADA PELO PMF APLICADO A BASE DE DADOS DE PORTO VELHO. O PERCENTUAL REPRESENTA QUANTO CADA FONTE ESTÁ CONTRIBUINDO PARA CADA VARIÁVEL.	119

TABELA 16 – CONCENTRAÇÃO EM MASSA CALCULADA PARA AS VARIÁVEIS EM CADA FATOR POR MEIO DA APLICAÇÃO DA APFA À SÉRIE TEMPORAL DE PORTO VELHO (AGOSTO DE 2011 A MAIO DE 2012), COM TOTAL DE 75 AMOSTRAS ANALISADAS. O PERCENTUAL REPRESENTA A CONTRIBUIÇÃO DE CADA FATOR PARA CADA VARIÁVEL.	121
TABELA 17 – CONTRIBUIÇÃO EM MASSA CALCULADA PARA AS VARIÁVEIS EM CADA FATOR POR MEIO DA APLICAÇÃO DA APFA À SÉRIE TEMPORAL DE PORTO VELHO (AGOSTO DE 2011 A MAIO DE 2012), COM TOTAL DE 80 AMOSTRAS ANALISADAS E REBIO CUIEIRAS (AGOSTO DE 2010 A ABRIL DE 2011) COM 70 AMOSTRAS ANALISADAS. O PERCENTUAL REPRESENTA A CONTRIBUIÇÃO DE CADA FATOR PARA CADA VARIÁVEL.	123

Índice de Figuras

FIGURA 1 – RELACIONAMENTO ENTRE AEROSSÓIS E O BALANÇO DE RADIAÇÃO GLOBAL, LEVANDO EM CONTA OS EFEITOS DIRETOS E INDIRETOS DOS AEROSSÓIS NO CLIMA, INCLUINDO OS FORTES FEEDBACKS NO SISTEMA CLIMÁTICO (BOUCHER ET AL., 2013)...	24
FIGURA 2 – FORÇANTES RADIATIVAS DO SISTEMA CLIMÁTICO GLOBAL DE 1750 A 2011. O PAPEL DOS AEROSSÓIS NA FORÇANTE GLOBAL É NEGATIVO E AUXILIA NO BALANÇO DE TEMPERATURA, CONTRABALANÇANDO PARTE DO AQUECIMENTO DOS GASES DE EFEITO ESTUFA.	25
FIGURA 3 – OCORRÊNCIA DOS DIFERENTES TIPOS DE AEROSSÓIS NAS DIFERENTES REGIÕES DE NOSSO PLANETA.	26
FIGURA 4 – ILUSTRAÇÃO DO COMPLEXO RELACIONAMENTO ENTRE A BIOSFERA E A ATMOSFERA NA AMAZÔNIA E OS EFEITOS DOS AEROSSÓIS ATMOSFÉRICOS NESTES PROCESSOS.	27
FIGURA 5 – CICLO DE VIDA DOS AEROSSÓIS E O CICLO DE VIDA DAS NUVENS ESTÁ INTIMAMENTE RELACIONADO COM OS PROCESSOS DE EMISSÃO, BALANÇO DE RADIAÇÃO E INTERFACE COM A BIOSFERA.	27
FIGURA 6 – TAXA DE DESMATAMENTO NA AMAZÔNIA DE 1977 A 2013, MEDIDAS PELO SISTEMA PRODES (PROJETO DE MONITORAMENTO DO DESFLORESTAMENTO DA AMAZÔNIA LEGAL) SOB RESPONSABILIDADE DO INPE.	29
FIGURA 7 – ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO MOSTRANDO OS COMPRIMENTOS DE ONDA (m) E FREQUÊNCIA (Hz). O INTERVALO DE COMPRIMENTO DE ONDA PARA OS RAIOS X SÃO 0,01 A 10 NM.	38
FIGURA 8 – ESPALHAMENTO COMPTON. FONTE: (BROUWER, 2010).....	39
FIGURA 9 – ESPALHAMENTO RAYLEIGH. FONTE: (BROUWER, 2010).....	39
FIGURA 10 – PRINCIPAIS LINHAS DE ENERGIA ATÔMICA E SUAS TRANSIÇÕES. FONTE: (BROUWER, 2010).	40
FIGURA 11 – RAIOS X POLARIZADOS NA DIREÇÃO VERTICAL. FONTE: (BROUWER, 2010)	41
FIGURA 12 – GEOMETRIA TRIDIMENSIONAL DE POLARIZAÇÃO DO EDXRF PARA REDUZIR O RÚIDO DE FUNDO NOS ESPECTROS. A AMOSTRA É POSICIONA A 90º EM RELAÇÃO AO FEIXE INCIDENTE NO ALVO SECUNDÁRIO, E O DETECTOR É POSICIONADO A 90º EM RELAÇÃO AOS FEIXES INCIDENTES NA AMOSTRA E NO ALVO SECUNDÁRIO. FONTE: (BROUWER, 2010).	42
FIGURA 13 – MAPA DO BRASIL MOSTRANDO A LOCALIZAÇÃO DOS SÍTIOS DE AMOSTRAGEM REBIO CUIEIRAS/AM E PORTO VELHO/RO. FONTE: ADAPTADO DE <MAPS.GOOGLE.COM.BR>.	49
FIGURA 14 – (ESQUERDA) FOTO MOSTRANDO TODOS OS ESTÁGIOS DO AMOSTRADOR DE PARTICULADO FINO E GROSSO E (DIREITA) FOTOGRAFIA DE UM AMOSTRADOR AFG MONTADO, QUE COLETA PARTÍCULAS DE AEROSSÓIS EM DOIS INTERVALOS DE TAMANHO. A FRAÇÃO GROSSA CONSISTE DE PARTÍCULAS NA FAIXA $2 < D_p < 10 \mu\text{m}$. A FRAÇÃO FINA É CONSTITUÍDA PELAS PARTÍCULAS DE DIÂMETROS INFERIORES A $2,0 \mu\text{m}$. FONTE: WEB SITE NILU	51
FIGURA 15 – ESQUEMA DO AMOSTRADOR DE PARTICULADO DE ALTO VOLUME (HiVol – 3000) . FONTE: (ECOTECH PTY LTD., 2013).	52
FIGURA 16 – BALANÇA ULTRAMICROANALÍTICA XP6U, DA MARCA METLLER, UTILIZADA NAS MEDIDAS DE MASSA NOS FILTROS DE POLICARBONATO NUCLEPORE.....	54
FIGURA 17 – PROCESSO EM QUE AS PARTÍCULAS EMITEM RAIOS X POR DESEXCITAÇÃO. A) IRRADIAÇÃO POR PARTÍCULAS. B) O ELÉTRON É EJETADO PARA FORA DA AMOSTRA. C) EMISSÃO DE RAIOS X SECUNDÁRIO QUANDO A VACÂNCIA É PREENCHIDA POR OUTRO ELÉTRON. FONTE: (HTTP://WWW.IF.UFRGS.BR/PIXE/PICS/XRAY-A.HTM).....	56
FIGURA 18– ESQUEMA GERAL DO PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DA ANÁLISE POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X DE ENERGIA DISPERSIVA – <i>ENERGY DISPERSIVE X-RAY FLUORESCENCE</i> . (ESQUERDA) FLUORESCÊNCIA CONVENCIONAL. (DIREITA) EDXRF. OS RAIOS X EXCITAM ÁTOMOS E INDUZEM A EMISSÃO DE RAIOS X SECUNDÁRIOS QUE SÃO DETECTADOS NO DETECTOR E QUANTIFICADOS COM A AJUDA DE PROGRAMAS ESPECIALMENTE DESENVOLVIDOS.....	56
FIGURA 19 – ESPECTRÔMETRO DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X – EPSILON 5 (PANALYTICAL)– EM OPERAÇÃO NO LFA/ IFUSP DESDE FEVEREIRO DE 2011. (1) TUBO DE RAIOS X DE Sc/W DE ALTA VOLTAGEM; (2) TRAJETÓRIA ÓPTICA COM GEOMETRIA TRIDIMENSIONAL; (3) ALVOS SECUNDÁRIOS PARA UMA MELHOR CONDIÇÃO DE EXCITAÇÃO DAS AMOSTRAS; (4) DETECTOR DE RAIOS X (PAN-32 Ge).	57
FIGURA 20– ESQUEMA DO TUBO DE RAIOS X COM DESIGN BÁSICO E O CAMINHO DOS ELÉTRONS NO INTERIOR DO TUBO. OS ELÉTRONS ACCELERADOS (ROXO) SÃO DESACELERADOS POR UMA PLACA DE Sc/W E OS FÓTONS DE RAIOS X (AZUL) ESCAPAM ATRAVÉS DA JANELA DE BERÍLIO.	58
FIGURA 21 – SENSIBILIDADE ELEMENTAR EM FUNÇÃO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS CONTIDOS NOS PADRÕES FABRICADOS PELA MICROMATTER.	61

FIGURA 22 – ESQUEMA DO FUNCIONAMENTO DO ANALISADOR ÓPTICO-TERMAL, <i>SUNSET LABORATORY</i> . FONTE: <i>BIRCH & CARY, 1996</i> .	63
FIGURA 23 – TERMOGRAMA PARA AMOSTRA CONTENDO POEIRA DE SOLO E EMISSÃO DE DIESEL. A LINHA VERTICAL PRETA MAIS ESPESSA REPRESENTA O SPLIT POINT OC/EC. CARBONO ORGÂNICO (OC), CARBONATOS (CC), PIROLÍTICO (PC) E ELEMENTAR (EC). O ÚLTIMO PICO É DO METANO (CH ₄) UTILIZADO NA CALIBRAÇÃO INTERNA DO INSTRUMENTO. FONTE: (<i>BIRCH & CARY, 1996</i>).	64
FIGURA 24 – REDUÇÃO DA BASE DE DADOS DE (N) VARIÁVEIS PARA UM NÚMERO MENOR (P) DE FATORES PRINCIPAIS FORMANDO UMA MATRIZ REDUZIDA (P X M).	74
FIGURA 25 – CURVAS DE CALIBRAÇÃO PARA OS ELEMENTOS FE, NA, P, PB, AL E TI, COM RESULTADOS DE AJUSTE, O QUAL CONSIDERA A INCERTEZA NA CONCENTRAÇÃO REPORTADA NOS PADRÕES MONOELEMENTARES DA MICROMATTER. COMO DISCUTIDO NO TEXTO, O PADRÃO DE P FOI PRODUZIDO NO LABORATÓRIO DO LFA/IFUSP E TEM UMA INCERTEZA MELHOR QUE 2%. OS DOIS <i>OUTLIERS</i> NA CURVA DO P SÃO PADRÕES MULTIELEMENTARES ANTIGOS DA MICROMATTER.	83
FIGURA 26 – CÁLCULO DO LIMITE DE DETECÇÃO A PARTIR DO DESVIO PADRÃO DAS CONCENTRAÇÕES MEDIDAS. OS GRÁFICOS MOSTRAM OS DESVIOS PADRÕES (SD, NG CM ⁻²) EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO MÉDIA (AVERAGE, NG CM ⁻²) A PARTIR DE 628 AMOSTRAS QUE FORAM MEDIDAS 3 VEZES CADA, PARA NA, MG, AL, P, TI E FE. O R ² E OS PARÂMETROS ENCONTRADOS PARA A FUNÇÃO EMPÍRICA, $Y = a + b \log_{10} x$, SÃO MOSTRADOS EM CADA GRÁFICO.	87
FIGURA 27 – COMPARAÇÃO ENTRE A CONCENTRAÇÃO ELEMENTAR (NG M ⁻³) DETERMINADA PELOS SISTEMAS PIXE E EDXRF PARA OS ELEMENTOS AL, SI, P, S, CL, K, CA E FE A PARTIR DE 140 AMOSTRAS DE PORTO VELHO, CHILE E SÃO PAULO. O COEFICIENTE LINEAR, DE REGRESSÃO E O R ² AJUSTADO SÃO MOSTRADOS EM CADA GRÁFICO.	88
FIGURA 28 – COMPARAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS DAS TÉCNICAS EDXRF E CROMATOGRAFIA IÔNICA, EM NG M ⁻³ , PARA OS ELEMENTOS NA, MG, S, CL, K E CA, NA MODAS FINA, PARA AS AMOSTRAS COLETADAS NA FACULDADE DE SAÚDE PÚBLICA – USP, SÃO PAULO/SP.	92
FIGURA 29 – COMPARAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS DAS TÉCNICAS EDXRF E CROMATOGRAFIA IÔNICA, EM NG M ⁻³ , PARA OS ELEMENTOS NA, MG, S, CL, K E CA, NA MODA GROSSA, PARA AS AMOSTRAS COLETADAS NA FACULDADE DE SAÚDE PÚBLICA – USP, SÃO PAULO/SP.	93
FIGURA 30 – SÉRIE TEMPORAL DA CONCENTRAÇÃO EM MASSA DO AEROSSOL ATMOSFÉRICO NAS MODAS FINA E GROSSA NA REBIO CUIEIRAS, NO PERÍODO DE 2008 A 2012.	95
FIGURA 31 – SÉRIE TEMPORAL DA CONCENTRAÇÃO EM MASSA DO <i>BLACK CARBON</i> NAS MODAS FINA E GROSSA NA REBIO CUIEIRAS, NO PERÍODO DE 2008 A 2012.	96
FIGURA 32 – SÉRIE TEMPORAL DA CONCENTRAÇÃO EM MASSA DO AEROSSOL ATMOSFÉRICO NAS MODAS FINA E GROSSA EM PORTO VELHO, NO PERÍODO DE 2009 A 2012.	98
FIGURA 33 – SÉRIE TEMPORAL DA CONCENTRAÇÃO EM MASSA DO <i>BLACK CARBON</i> NAS MODAS FINA E GROSSA EM PORTO VELHO, NO PERÍODO DE 2009 A 2012.	98
FIGURA 34 – CONCENTRAÇÕES MÉDIAS ANUAIS PARA O MATERIAL PARTICULADO NA REBIO CUIEIRAS E PORTO VELHO NAS ESTAÇÕES SECA E CHUVOSA. CONCENTRAÇÃO EM µG M ⁻³ . A BARRA DE ERROS REPRESENTA O DESVIO PADRÃO DA DISTRIBUIÇÃO DA OCORRÊNCIA DAS MEDIDAS.	99
FIGURA 35 – CONCENTRAÇÕES MÉDIAS ANUAIS DO EBC NA REBIO CUIEIRAS E PORTO VELHO PARA AS ESTAÇÕES SECA E CHUVOSA. CONCENTRAÇÃO EM µG M ⁻³ . A BARRA DE ERROS REPRESENTA A DISTRIBUIÇÃO DA OCORRÊNCIA DAS MEDIDAS.	100
FIGURA 36 – COMPARAÇÃO ENTRE OS PROTOCOLOS DE ANÁLISE DE OC/EC EUSAAR_2, IMPROVE A E NIOSH870, DISPONÍVEIS NO ANALISADOR OCEC DA <i>SUNSET LAB</i> . (A, B, C) RAZÃO OC/EC; (D, E, F) RAZÃO OC/TC; (G, H, F) RAZÃO EC/TC. O PROTOCOLO EUSAAR_2 FOI ESCOLHIDO PARA REALIZAÇÃO DAS ANÁLISES DE CARBONO NESTE TRABALHO.	105
FIGURA 37 – COMPARAÇÃO ENTRE RAZÃO EC/TC OBTIDOS NA UNIVERSIDADE DE GHENT, BÉLGICA (EC/TC_WM) E UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, BRASIL (EC/TC_IFUSP). O PROTOCOLO UTILIZADO NA UNIVERSIDADE DE GHENT FOI NIOSH870, ENQUANTO QUE NA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO FOI O EUSAAR_2. FORAM ANALISADAS AMOSTRAS DA REBIO CUIEIRAS DA ESTAÇÃO SECA (A) E CHUVOSA (B), ASSIM COMO DE PORTO VELHO, RESPECTIVAMENTE, (C) E (D).	107
FIGURA 38 – SÉRIE TEMPORAL DAS CONCENTRAÇÕES ATMOSFÉRICAS DE OC E EC, EM UNIDADE DE µG M ⁻³ , PARA O SÍTIO DA REBIO CUIEIRAS NO PERÍODO DE MAIO DE 2010 A JULHO DE 2012. OBSERVAR QUE OS VALORES DE EC, MOSTRADOS NO EIXO À DIREITA, SÃO 10 VEZES MENORES QUE OC E TC.	108

FIGURA 39 – SÉRIE TEMPORAL DAS CONCENTRAÇÕES DE OC E EC, EM UNIDADE DE $\mu\text{G M}^{-3}$, PARA O SÍTIO EM PORTO VELHO, NO PERÍODO DE JULHO DE 2011 A NOVEMBRO DE 2012.	110
FIGURA 40 – RELAÇÃO ENTRE MEDIDAS A PARTIR DAS TÉCNICAS DE REFLETÂNCIA ÓPTICA PARA MEDIDA DE BLACK CARBON EQUIVALENTE E TÉCNICA TERMAL-ÓPTICA NA OBTENÇÃO DO CARBONO ELEMENTAR. O COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO R^2 REPRESENTA QUE NÃO HÁ UMA BOA CORRELAÇÃO ENTRE AS MEDIDAS NA ESTAÇÃO SECA E CHUVOSA EM PORTO VELHO.	111
FIGURA 41 – VARIABILIDADE TEMPORAL DAS CONCENTRAÇÕES EM MASSA DE EBC E EC PARA AS ESTAÇÕES SECA DE CHUVOSA NA REBIO CUIEIRAS (A) E PORTO VELHO (B).....	112
FIGURA 42 – TERMOGRAMAS PARA AMOSTRAS DA REBIO CUIEIRAS E PORTO VELHO. A LINHA VERMELHA (SECA) E AZUL (CHUVOSA) CHEIA REPRESENTAM O VALOR MÉDIO E AS LINHAS TRACEJADAS O DESVIO PADRÃO DAS MEDIDAS.	114
FIGURA 43 – CONCENTRAÇÃO ATMOSFÉRICA MÉDIA PARA OS TIPOS DE CARBONO NO MÉTODO ÓPTICO-TERMAL, A PARTIR DE AMOSTRAS DA REBIO CUIEIRAS E PORTO VELHO PARA AS ESTAÇÕES SECA E CHUVOSA. A BARRA DE ERROS REPRESENTA O DESVIO PADRÃO DA MEDIDA E A INCERTEZA DA MEDIDA É DE 5%. SÃO APRESENTADOS CARBONO ORGÂNICO (OC), CARBONO ELEMENTAR (EC) E CARBONO PIROLÍTICO (PC OU PYROL).	115
FIGURA 44 – RAZÃO DA CONCENTRAÇÃO MÉDIA DAS DIFERENTES COMPONENTES DE AEROSSOL CARBONÁCEO NA ESTAÇÃO SECA PELA CONCENTRAÇÃO NA ESTAÇÃO CHUVOSA. VALORES CALCULADOS PARA AS DUAS REGIÕES, REBIO JARU E PORTO VELHO.....	115

Sumário

1. INTRODUÇÃO	23
2. OBJETIVOS	31
3. AEROSSÓIS ATMOSFÉRICOS, SUA COLETA E ANÁLISE	33
3.1. Fundamentos de Aerossóis Atmosféricos	33
3.1.1. Fontes e processos de formação dos aerossóis	34
3.1.2. Propriedades do aerossol relevantes à mudança climática	36
3.2. Teoria básica sobre Fluorescência de Raios X (XRF)	38
3.2.1. Raios-X	38
3.2.2. Interações dos raios X com a matéria	39
3.2.3. Produção da Fluorescência de raios X	40
3.2.4. Polarização e a geometria tridimensional do EDXRF	41
3.3. Carbono nos Aerossóis Atmosféricos	42
3.3.1. Black Carbon – Carbono Elementar	43
3.3.2. Carbono Orgânico	44
3.3.3. Métodos para determinação dos principais componentes do aerossol carbonáceo.	45
3.3.3.1. Determinação de OC e EC.	45
3.3.3.2. Determinação de EBC	46
4. MATERIAIS E MÉTODOS	49
4.1. Locais de medidas do aerossol atmosférico	49
4.1.1. Descrição do sítio de amostragem da Rebio Cuieiras	50
4.1.2. Descrição do sítio de amostragem em Porto Velho	50
4.2. Instrumentação utilizada para a coleta das partículas de aerossóis	50
4.2.1. Amostrador de particulado fino e grosso (AFG)	51
4.2.2. Amostrador de alto volume PM10 (HI-VOL)	52
4.3. Amostragem de aerossóis carbonáceos na região amazônica	52
4.4. Análises aplicadas nas amostras de partículas de aerossóis	53
4.4.1. Análise gravimétrica	53
4.4.2. Análise de <i>black carbon</i> por refletância	55
4.4.3. Análise EDXRF para determinação de composição elementar	55
4.4.3.1. Epsilon 5, Panalytical	57
4.4.3.2. Tubo de Raios X	58
4.4.3.3. Alvos Secundários (Secondary Targets)	58
4.4.3.4. Detectores e Analisadores Multicanais	59
4.4.3.5. Processo de Calibração no Epsilon 5	60
4.4.3.6. Processo de Optimização no Epsilon 5	61
4.4.3.7. Limite de detecção	62

4.4.3.8.	Controle de Qualidade do Equipamento _____	63
4.4.4.	Análise de Carbono: Medidas das concentrações de OC e EC. _____	63
4.4.5.	Protocolo óptico-termal aplicado às medidas de OC e EC _____	65
4.5.	Identificação das fontes de partículas de aerossóis atmosféricos _____	66
4.5.1.	Fatorização de matriz positiva aplicada à análise de aerossóis _____	67
4.5.1.1.	Estimativa dos pesos _____	69
4.5.1.2.	<i>Outliers</i> e Modelagem Robusta _____	70
4.5.1.3.	Preparação dos dados _____	70
4.5.1.4.	Determinação do número de fatores _____	71
4.5.1.5.	Incerteza do Modelo _____	71
4.5.1.6.	Rotação Fpeak _____	72
4.5.1.7.	Vantagens da técnica PMF _____	72
4.5.2.	Análise de Fatores Principais (PFA) _____	73
4.5.2.1.	Hipóteses para aplicação da PFA _____	74
5.	RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO _____	81
5.1.	Validação de medidas com o sistema Epsilon 5 EDXRF _____	81
5.1.1.	Condições gerais, curvas de calibração e limites de detecção do EDXRF _____	81
5.1.2.	Comparação entre os sistemas EDXRF: LFA x UA x CETESB _____	89
5.1.3.	Comparação entre as análises LFA EDXRF versus Cromatografia Iônica _____	90
5.2.	Resultados para aerossóis atmosféricos na Amazônia _____	94
5.2.1.	Concentração em massa do aerossol, black carbon equivalente e composição elementar na Rebio Cuieiras e Porto Velho _____	95
5.3.	Resultados para as medidas de aerossóis carbonáceos na Amazônia _____	104
5.3.1.	Comparação entre protocolos EUSAAR_2, IMPROVE A e NIOSH870 _____	104
5.3.2.	Intercomparação de OC/EC entre Universidade de Ghent, Bélgica e IFUSP _____	106
5.3.3.	Resultados da concentração em massa de OC, EC e TC para Rebio Cuieiras _____	107
5.3.4.	Resultados da concentração em massa de OC, EC e TC para Porto Velho _____	109
5.3.5.	A questão da absorção anômala por " <i>Brown Carbon</i> " _____	111
5.3.6.	Análise de Termogramas para Rebio Cuieiras e Porto Velho _____	113
5.4.	Identificação de fontes no material particulado _____	115
5.4.1.	Resultados do PMF aplicado às medidas do material particulado na Rebio Cuieiras _____	116
5.4.2.	Resultados da APFA aplicados às medidas do PM na Rebio Cuieiras _____	116
5.4.3.	Resultados do PMF aplicados às medidas do PM em Porto Velho _____	118
5.4.4.	Resultados da APFA aplicados às medidas do PM em Porto Velho _____	120
5.4.5.	Resultados da APFA aplicada às frações do OC e EC _____	122
6.	CONCLUSÃO _____	125
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS _____	133
APÊNDICE A – PAPER #1	_____	143

APÊNDICE B - PAPER #2	145
APÊNDICE C - PAPER #3	147
APÊNDICE D - PAPER #4	149
APÊNDICE E - TRABALHOS EM CONFERÊNCIAS CIENTÍFICAS	151

1. Introdução

Aerossóis atmosféricos são fundamentais na manutenção do balanço de radiação terrestre, nos mecanismos de formação e nuvens e na ciclagem de nutrientes global (Artaxo et al., 2013). As partículas de aerossóis sejam naturais ou antropogênicos, originam-se por dois diferentes caminhos: emissões de material particulado primário diretamente ou formação de material particulado secundário a partir de precursores gasosos na atmosfera. Segundo o último relatório do IPCC (Boucher et al., 2013), os principais constituintes do aerossol atmosférico são espécies inorgânicas (ex.: sulfatos, nitratos, sal marinho), espécies orgânicas (espécies carbonáceas em geral), *black carbon* (BC, tipo de material carbonáceo formado a partir da combustão incompleta de combustível fóssil ou biomassa) e espécies minerais (principalmente poeira do solo e emissões vulcânicas). Poeira, sal marinho e BC são introduzidos na atmosfera como partículas primárias, enquanto que sulfatos e nitratos são produzidos secundariamente na atmosfera. A componente orgânica do aerossol atmosférico (do inglês, *Organic Aerosol* - OA) possui tanto fontes primárias quanto secundárias, mas majoritariamente é formado secundariamente na atmosfera, constituindo o chamado *Secondary Organic Aerosol* ou SOA. A maior parte do SOA é proveniente da oxidação de compostos orgânicos voláteis em fase gasosa chamados de VOCs (do inglês, *Volatile Organic Compounds*). Atualmente, a maior parte de BC, sulfato e nitrato na atmosfera é emitida de fontes antropogênicas, enquanto o spray marinho e a maior parte do aerossol mineral são de origem natural. Já o aerossol orgânico na atmosfera é influenciado por ambas as fontes naturais e antropogênicas.

Sob o ponto de vista das mudanças climáticas, o aerossol interfere o clima por múltiplos e complexos caminhos por meio de suas interações com a radiação e as nuvens. Primeiro, por absorver e espalhar radiação solar, a qual modifica o balanço radiativo terrestre. Espalhamento de radiação pelos aerossóis aumenta o albedo planetário e produz uma tendência ao resfriamento do clima, enquanto que a absorção da radiação tem um efeito oposto e a tendência é de aquecer o sistema terrestre. O balanço entre resfriamento e aquecimento depende das propriedades e condições ambientais do aerossol. Muitos estudos

observacionais têm quantificado o efeito radiativo local a partir de aerossóis naturais e antropogênicos, mas prever seu impacto global requer modelos globais, observações de superfície e a utilização de sensoriamento remoto de modo integrado. A Figura 1 ilustra o relacionamento entre aerossóis e o balanço de radiação global, levando em conta os efeitos diretos e indiretos dos aerossóis no clima, incluindo os fortes feedbacks no sistema climático.

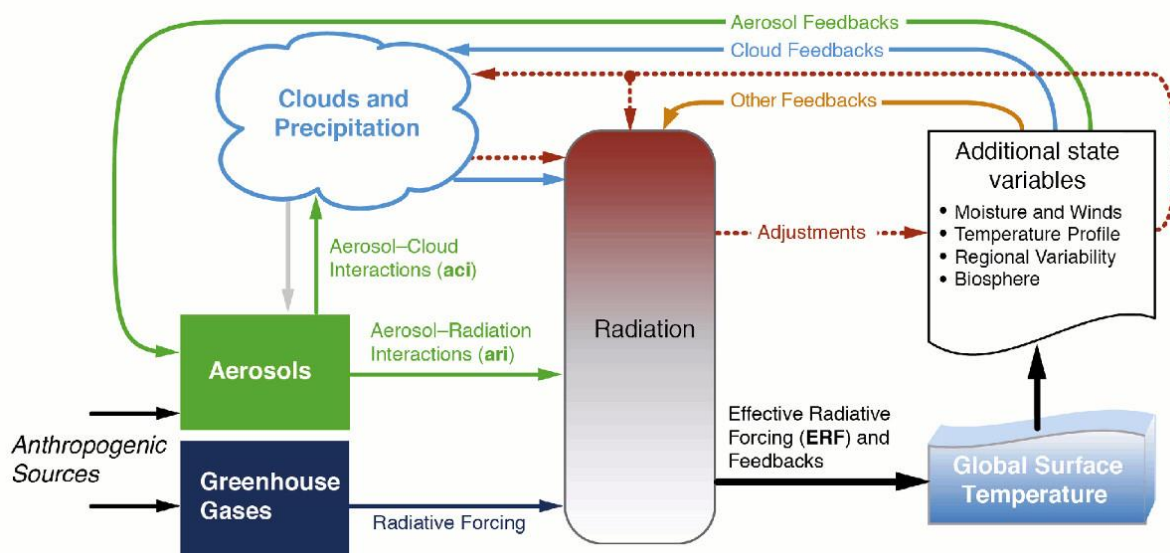


Figura 1 – Relacionamento entre aerossóis e o balanço de radiação global, levando em conta os efeitos diretos e indiretos dos aerossóis no clima, incluindo os fortes feedbacks no sistema climático (Boucher et al., 2013).

Os aerossóis tem um papel fundamental no balanço de radiação global e regional, como pode ser visto na Figura 2, que coloca a forçante radiativa do sistema climático global de 1750 a 2010. Além dos efeitos intensificados dos gases de efeito estufa, o papel de resfriamento dos aerossóis é bem claro. O ultimo relatório do IPCC coloca a atual forçante radiativa total em $+2.29 \text{ w m}^{-2}$, onde os aerossóis tem efeito direto de -0.27 w m^{-2} e indireto de -0.55 w m^{-2} , mas neste ultimo relatório o acoplamento entre os efeitos climáticos dos aerossóis é muito claro, e a divisão entre efeitos diretos e indiretos não é tão clara, pelos efeitos de feedback (Boucher et al., 2013).

No contexto global, a poeira mineral é dominante na massa do aerossol em várias regiões continentais remotas, com cerca de 35% da massa total do aerossol com diâmetro menor que $10 \mu\text{m}$. Na área rural dos EUA e América do Sul, o destaque é a contribuição de OC para o aerossol atmosférico, 20% ou mais, enquanto que em outras áreas do mundo, as frações de OC são classificadas em segundo ou terceiro lugar com uma média em cerca de 16%. O sulfato geralmente contribui com 10% a 30% da massa com exceções para as áreas rurais da África, as regiões urbanas da Oceania e América do Sul onde a contribuição é cerca

de 10%. As frações de massa para nitrato e amônia são pequenas, em torno de 6% e 4% em média, respectivamente. Em geral, as frações de BC são menores que 5% da massa do aerossol. Contudo, esse percentual pode atingir valores até cerca de 12% na América do Sul, regiões urbanas da África, Europa e Oceania, e regiões sudeste e leste da Ásia, devido ao maior impacto de diferentes fontes por combustão. Por fim, o sal marinho contribui com cerca de 50% a 70% da massa do aerossol em regiões oceânicas remotas. A Figura 3 ilustra desta variabilidades globais pelas diferentes espécies de aerossóis.

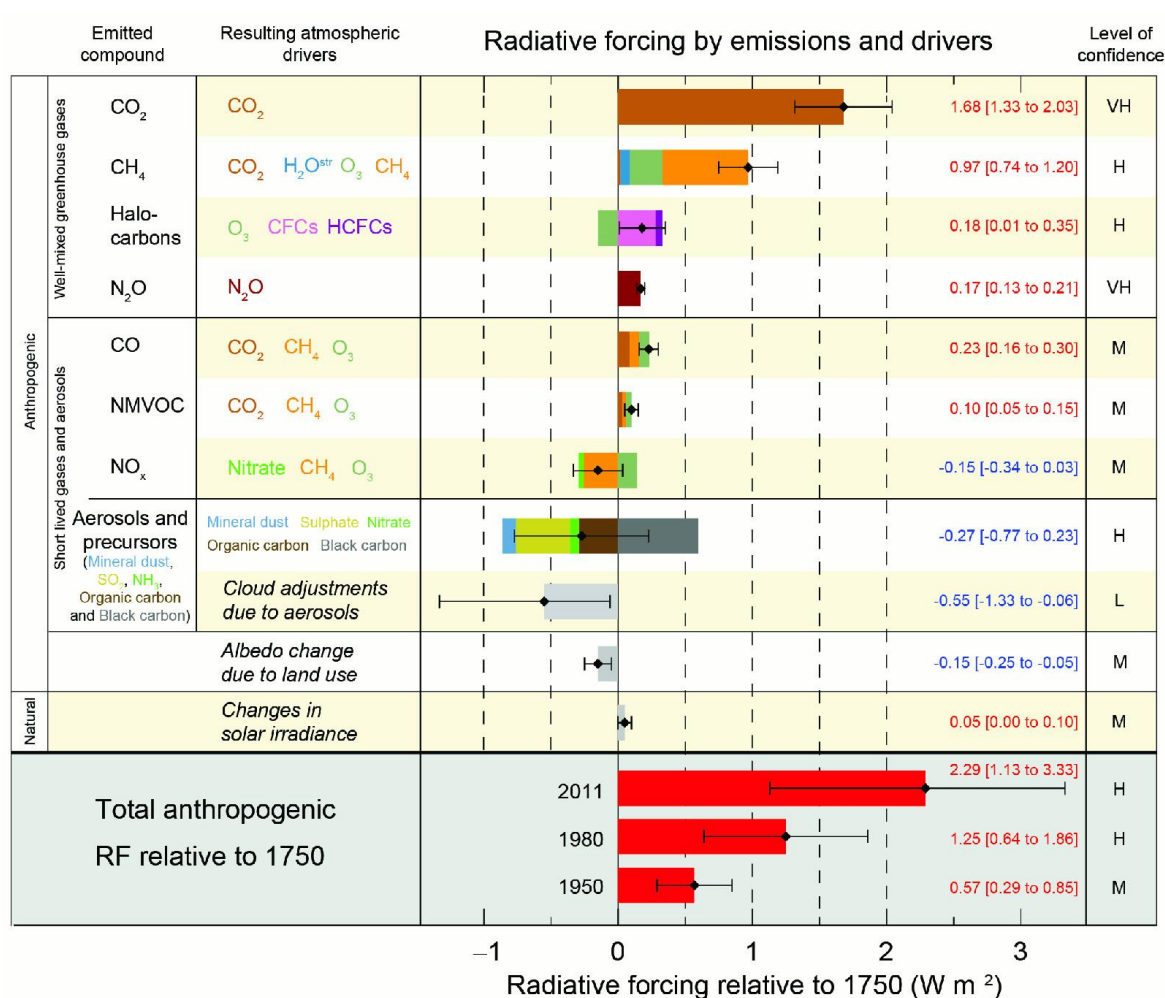


Figura 2 – Forçantes radiativas do sistema climático global de 1750 a 2011. O papel dos aerossóis na forçante global é negativo e auxilia no balanço de temperatura, contrabalançando parte do aquecimento dos gases de efeito estufa.

Na Amazônia, as partículas de aerossóis desempenham papel fundamental no balanço de radiação (Artaxo et al., 2013; Procopio et al., 2004; Procopio et al., 2003; Schafer et al., 2002; Sena et al., 2013), e na interação entre aerossóis e nuvens (Andreae et al., 2004; Roberts et al., 2002; Silva Dias et al., 2002; Williams et al., 2002). A Figura 4 abaixo ilustra o complexo relacionamento entre partículas de aerossóis e a interface biosfera-atmosfera na

Amazônia, que envolvem as emissões de gases traços da vegetação, o balanço de energia, o papel dos núcleos de condensação de nuvens (do inglês *Cloud Condensation Nuclei* - CCN) e a precipitação.

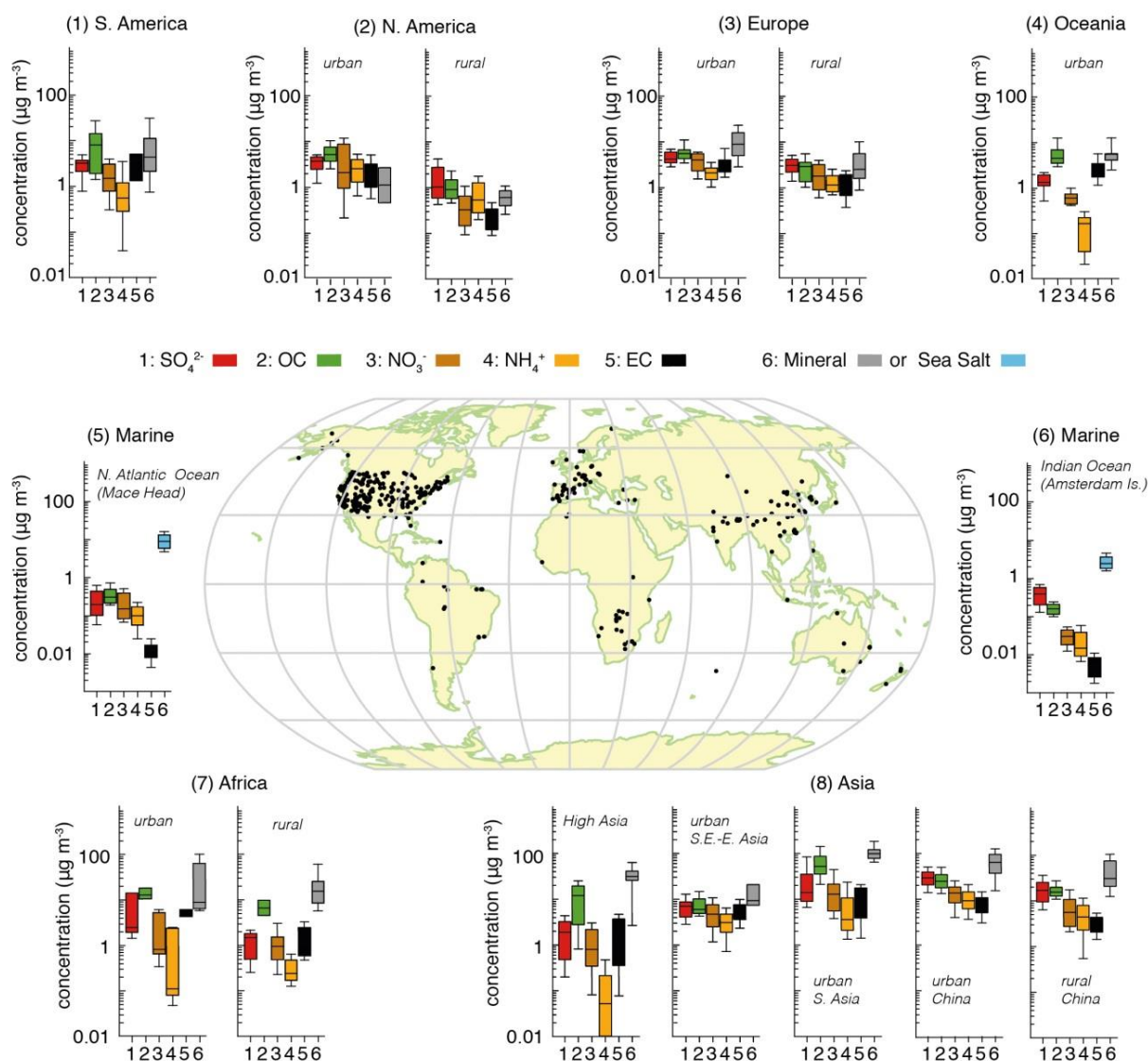


Figura 3 – Ocorrência dos diferentes tipos de aerossóis nas diferentes regiões de nosso planeta.

Em particular na Amazônia, aerossóis também estão fortemente relacionados com a formação de gotículas e partículas de gelo nas nuvens (Silva Dias et al., 2002). Geralmente produzem nuvens líquidas, as quais são mais brilhantes por causa do maior número de pequenas partículas, que refletem mais a radiação visível (Andreae et al., 2004). O relacionamento entre aerossóis e o ciclo de vida das nuvens está sendo o foco central de vários estudos recentes como o *GoAmazon*, e o ciclo de vida dos aerossóis e o ciclo de vida das nuvens está intimamente relacionado, como pode ser visto na Figura 5.

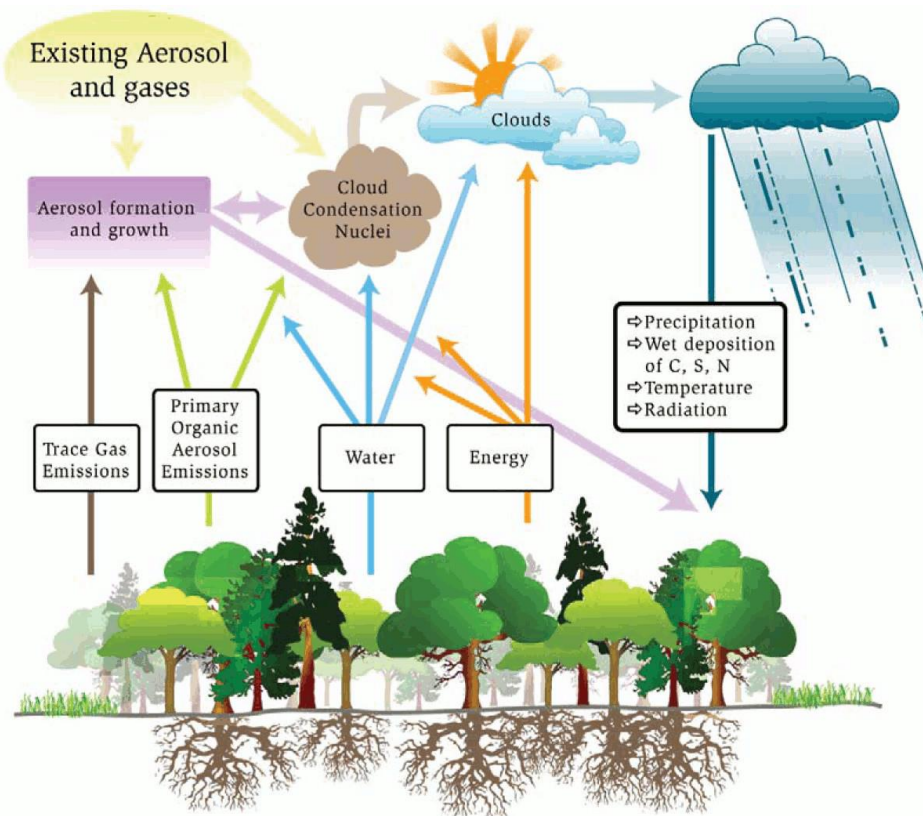


Figura 4 – Ilustração do complexo relacionamento entre a biosfera e a atmosfera na Amazônia e os efeitos dos aerossóis atmosféricos nestes processos.

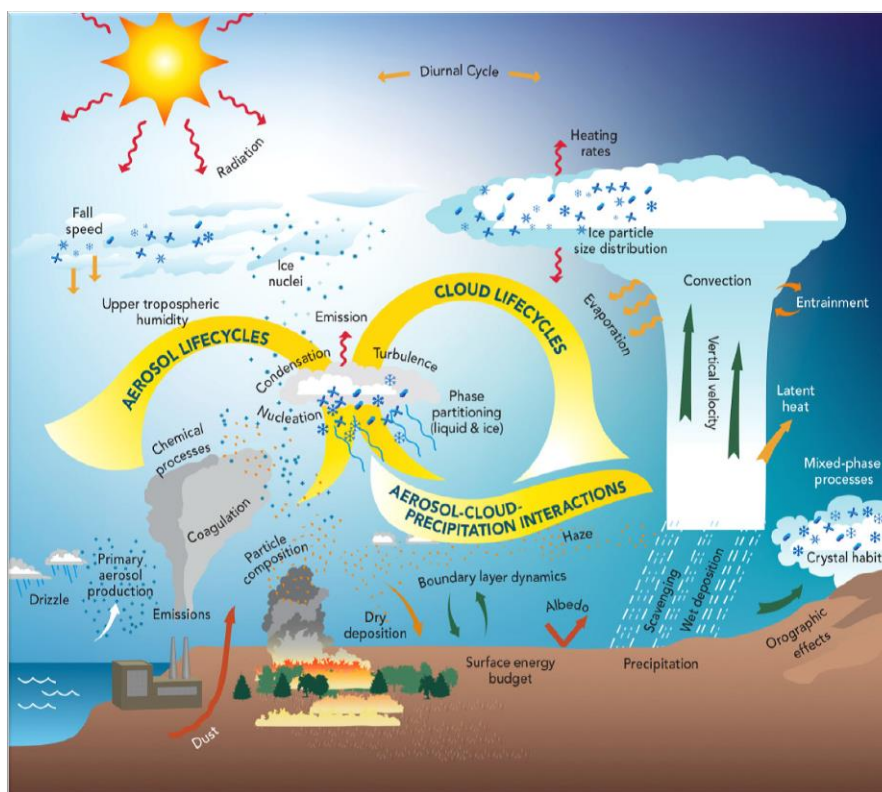


Figura 5 – Ciclo de vida dos aerossóis e o ciclo de vida das nuvens está intimamente relacionado com os processos de emissão, balanço de radiação e interface com a biosfera.

Os aerossóis estão presentes nos ciclos biogeoquímicos, atuando no transporte eficiente de micronutrientes importantes para o ecossistema, tais como cálcio (Ca), fósforo (P), nitrogênio (N), entre outros (Andreae, 2002; Artaxo et al., 2006; Davidson & Artaxo, 2004; Echalar et al., 1995). Na atmosfera, as partículas de aerossóis estão sujeitas ao transporte de larga escala (Andreae et al., 2001; Pauliquevis et al., 2007), pois elas tem um tempo de residência de alguns dias a semanas, dependendo do tamanho da partícula. O processo de emissões de partículas pelas queimadas e seu transporte em longas distâncias pode fazer com que o ecossistema sofra uma perda líquida de nutrientes para regiões vizinhas (Freitas et al., 2005).

Atualmente, a Amazônia é considerada um importante laboratório para os estudos referentes aos processos atmosféricos em condições naturais e ao mesmo tempo em condições com influência antrópica através de emissões de queimadas e de emissões urbanas, como as da Cidade de Manaus. Esta região continental é considerada remota durante a estação chuvosa, quando massas limpas de ar do Oceano Atlântico são transportadas por vários dias sobre a floresta (Andreae, 2007). A região contribui significativamente no inventário global de emissões de material particulado e de gases traços para a atmosfera, com significativa contribuição das componentes biogênica e pirogênica (Artaxo, 2001). Sob o aspecto biogênico, entender os processos naturais que regulam a composição da atmosfera é importante para que se possa alcançar uma estratégia de desenvolvimento sustentável na região (Artaxo et al., 2006; Martin et al., 2010). Em regiões não impactadas da Amazônia, os processos biológicos da floresta são fortemente relacionados com aerossóis atmosféricos e gases traços (Artaxo & Hansson, 1995; Martin et al., 2010, 2010b; Pöschl et al., 2010). Fungos e outras partículas biológicas primárias possuem um papel importante em termos da componente orgânica do aerossol na Amazônia (Elbert et al., 2007). Com respeito ao aspecto antrópico, as queimadas e mudanças do uso do solo interferem nos ciclos naturais e modificam os mecanismos de retroalimentação do sistema climático. Assim, para melhor entendimento do efeito dessas mudanças, é importante caracterizar o aerossol na Amazônia em termo às propriedades físicas e químicas, visando identificar as tendências em longo prazo e em diferentes áreas na Amazônia.

Através do intenso processo de ocupação humana, a região amazônica tem sofrido com as modificações do padrão de uso do solo, principalmente ao longo da região sul (Artaxo et al., 1990; Artaxo et al., 2005; Davidson & Artaxo, 2004). AS emissões de queimadas são a maior fonte de alterações atmosféricas da região. Observamos uma forte redução na

incidência de queimadas conforme dados do programa PRODES (Projeto de Monitoramento do Desflorestamento da Amazônia Legal) sob responsabilidade do INPE (Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais), apresentados na Figura 6, com a taxa de desmatamento de 1977 a 2013. As causas para as queimadas na região amazônica são quase exclusivamente por ação antrópica e a ocorrência de eventos naturais são muito raros, por causa do alto índice de precipitação mesmo durante a estação seca desta região (Bowman et al., 2011; Crutzen & Andreae, 1990).

O Experimento em Larga Escala da Biosfera-Atmosfera na Amazônia – LBA é um programa de pesquisas multinacional e interdisciplinar, conduzido pelo Brasil por meio do Ministério da Ciência Tecnologia e Inovação e operado pelo Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia – INPA. O programa LBA visa entender as funções da Amazônia enquanto entidade regional e como as mudanças no uso do solo e clima estão afetando o ecossistema amazônico. Este trabalho está inserido na componente de Química da Atmosfera do experimento LBA, e seu foco particular está no estudo das componentes orgânicas e inorgânicas dos aerossóis na Amazônia, com medidas nos sítios de amostragem da Rebio Cuieiras e em Porto Velho. É necessária a caracterização dos processos e/ou fontes de emissão do material particulado que explicam a composição do aerossol atmosférico em regiões com pouco impacto antrópico, como a área da reserva biológica do Cuieiras (Rebio Cuieiras) e em regiões com alta interferência antrópica, como a área próxima a Porto Velho.

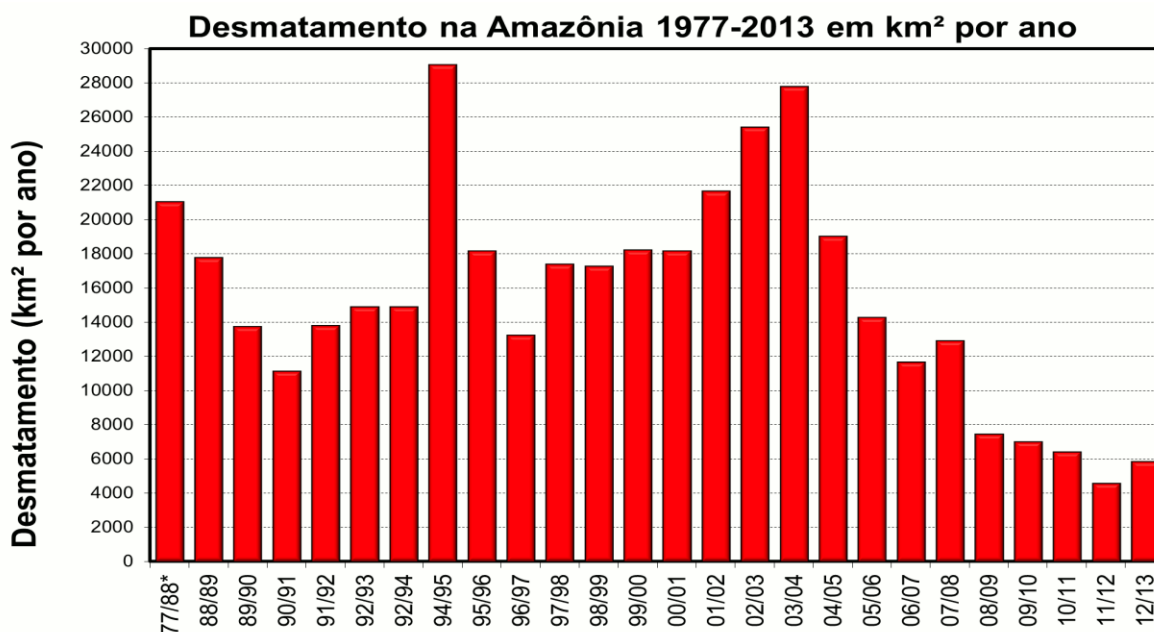


Figura 6 – Taxa de desmatamento na Amazônia de 1977 a 2013, medidas pelo sistema PRODES (Projeto de Monitoramento do Desflorestamento da Amazônia Legal) sob responsabilidade do INPE.

2. Objetivos

Este trabalho teve como objetivo investigar fontes e/ou processos que regulam as concentrações atmosféricas das componentes orgânica e inorgânica das partículas de aerossóis na Amazônia. A análise das propriedades químicas dos aerossóis atmosféricos foi realizada a partir de medidas contínuas e de longo prazo em duas regiões da Amazônia: uma área perturbada por mudanças no uso do solo, Porto Velho/RO e uma área com floresta tropical não perturbada, Rebio Cuieiras/AM.

Para a realização do objetivo principal uma série de objetivos específicos tem que ser alcançados:

- 1) Calibração, otimização, determinação de protocolos analíticos e validação de sistema de Fluorescência de Raios-X para a medida de elementos traços em aerossóis da Amazônia
- 2) Calibração, otimização, determinação de protocolos analíticos e validação de análises de carbono orgânico e elementar para a medida de aerossóis carbonáceos na Amazônia.
- 3) Realização de amostragens de aerossóis por longo prazo em dois locais da Amazônia, um remoto (Rebio Cuieiras, ZF2, Amazonas) e outro impactado por mudanças de uso de solo (Porto velho, Rondônia.
- 4) Desenvolvimento de modelagem estatística utilizando *Positive Matrix Factorization* – PMF e análise de fatores principais para a análise de fontes e processos que regulam as concentrações de aerossóis orgânicos e inorgânicos na Amazônia.
- 5) Estudar o relacionamento entre a absorção ótica em aerossóis e a concentração de carbono elementar na Amazônia, bem como a análise estatística multivariada dos perfis de volatilidade do aerossol amazônico em função da temperatura

Nossa a abordagem metodológica incluiu (1) coleta de partículas de aerossóis em filtros nos dois sítios experimentais por quase 4 anos, (2) medidas das propriedades químicas das partículas de aerossóis utilizando gravimetria, refletância, fluorescência de raios-x e

método óptico-termal, e (3) aplicação de análise estatística multivariada utilizando a fatorização de matriz positiva e análise de fatores principais absoluta à base de dados de composição química.

No capítulo 3 será apresentado um tópico sobre os fundamentos dos aerossóis atmosféricos, as análises aplicadas as suas componentes inorgânica e orgânica, englobando um pouco da teoria básica da fluorescência de raios-X, como também, sobre o aerossol carbonáceo. O capítulo 4 mostra os materiais e métodos aplicados neste trabalho, incluindo a descrição dos sítios de amostragem, a instrumentação utilizada para a coleta das partículas de aerossóis, análises aplicadas às partículas de aerossóis: análise gravimétrica, refletância, EDXRF para identificação e quantificação da composição elementar e análise de carbono orgânico e elementar, como também, o processo de análise estatística multivariada aplicada a base de dados deste estudo. O capítulo 5 contém os resultados experimentais e discussão, no que diz respeito a validação das medidas com o sistema EDXRF Epsilon 5, condições gerais, curvas de calibração e limites de detecção do EDXRF, além das comparações com medidas da Universidade da Antuérpia e Cetesb; resultados de concentração em massa do material particulado, *black carbono* e composição elementar dos aerossóis atmosféricos; resultados de concentração em massa do carbono orgânico e elementar, assim como, validação da análise de carbono por meio de comparação com resultados da Universidade de Ghent, Bélgica; resultados da análise de fatores e PMF aplicados a composição elementar juntamente com os dados de carbono orgânico e elementar da Rebio Cuieiras e Porto Velho. No capítulo 6 são apresentadas as conclusões deste trabalho e no capítulo 7 estão inseridas as referências bibliográficas. Nos apêndices A, B, C e D, estão anexos os artigos científicos a partir dos dados desta tese. No apêndice E, são apresentados os trabalhos apresentados em conferências ao longo dos quatro anos de doutorado.

3. Aerossóis Atmosféricos, sua Coleta e Análise

3.1. Fundamentos de Aerossóis Atmosféricos

Aerossóis atmosféricos são pequenas partículas líquidas ou sólidas em suspensão na atmosfera (Seinfeld & Pandis, 2006). Em relação à distribuição de tamanho das partículas de aerossóis, estas são comumente divididas em moda grossa ($2 \mu\text{m} < D_p < 10 \mu\text{m}$) e moda fina ($D_p < 2 \mu\text{m}$). A moda fina é subdividida em moda de nucleação (tamanho variando de 1 a 20 nm), de Aitken (20 a 100 nm) e de acumulação (100 a 1000 nm). Os aerossóis possuem tempo de residência na atmosfera da ordem de um dia a duas semanas na troposfera, e cerca de um ano na estratosfera. Há uma grande variação na composição química e na forma destas partículas, que podem ter diferentes origens. Alguns aerossóis, como por exemplo, poeira de solo e spray marinho, são quase que totalmente originados por fontes naturais, enquanto que outros aerossóis, como sulfatos e plumas de fumaça são gerados ambos por fontes naturais e antropogênicas (Boucher et al., 2013).

Uma vez que os aerossóis são distribuídos desigualmente na atmosfera, eles podem aquecer ou resfriar o sistema climático em padrões que podem conduzir a mudanças no clima. Esses efeitos são complexos e a correta simulação com os modelos numéricos é muito difícil, mas vários estudos sugerem efeitos significativos na precipitação em algumas regiões sob determinadas circunstâncias. Observações e modelos indicam que aerossóis antropogênicos têm exercido uma influência de resfriamento na Terra desde o período pré-industrial, a qual tem mascarado parte do aquecimento médio global devido aos gases do efeito estufa. Devido a seu tempo de vida curto, a abundância dos aerossóis e seus efeitos climáticos têm variado ao longo do tempo, assim como as emissões antropogênicas de aerossóis e seus precursores gasosos. Aerossóis provenientes das erupções vulcânicas têm causado também alguns eventos esporádicos de resfriamento. Ao longo das duas últimas décadas, emissões de aerossóis antropogênicos têm diminuído em alguns países desenvolvidos, mas aumentado em muitos países em desenvolvimento. É previsto, entretanto, que emissões de aerossóis antropogênicos diminuirão em resposta a aplicação de políticas públicas ao controle da qualidade do ar, o que

poderia suprimir sua influência de resfriamento da superfície da Terra, conduzindo assim, ao aumento do aquecimento de forma mais rápida.

3.1.1. Fontes e processos de formação dos aerossóis

Fontes de partículas biológicas primárias (PBAP, do inglês *Primary Biological Aerosol Particles*) incluem bactérias, pólenes, esporos de fungos, líquen, vírus, fragmentos de plantas e animais e detritos (Després et al., 2012). A maioria dessas partículas é emitida na moda grossa (Pöschl et al., 2010) e a contribuição para a moda de acumulação é pequena. Há apenas algumas estimativas do fluxo global das PBAP e são muito limitadas e os resultados divergem significativamente (Burrows et al., 2009).

Queima de biomassa, principalmente nas regiões tropicais, é uma fonte significativa de partículas de aerossóis antropogênicos. Partículas de queimadas consistem predominantemente de material carbonáceo como carbono orgânico, com presença de fuligem com alto teor de carbono elementar, bem como uma componente menor de diversos materiais inorgânicos. Cerca de metade da massa dos aerossóis carbonáceos representa material solúvel em água, e uma grande parte é constituída por açúcares desidratados, como levoglucosan da pirólise de celulose (Fuzzi et al., 2007; Martin et al., 2008). Esta alta solubilidade faz destes aerossóis eficientes núcleos de condensação de nuvens (CCN) (Gunther et al., 2009). As fontes de queima de biomassa são geralmente inferidas a partir de dados de satélites das áreas queimadas e/ou com incêndios ativos, mas os inventários continuam a sofrer com a falta de sensibilidade dos dados de satélites para pequenos incêndios (Randerson et al., 2012) e com as incertezas nos fatores de emissão. O fator de emissão, expresso como massa de partículas primárias emitidas por unidade de massa de combustível, varia entre 6 e 25 g kg⁻¹ para queimadas em pastagens e florestas tropicais. Para a Amazônia, a emissão anual deste tipo de aerossol chega a 18 Tg ano⁻¹ (Yokelson et al., 2008; Martin et al., 2008). As plumas de poluição emitidas por queimadas podem se dispersar por centenas a milhares de quilômetros e são claramente visíveis em imagens de satélite.

Partículas de poeira mineral são produzidas principalmente pela desintegração de agregados de partículas maiores de solo desértico e de outras superfícies áridas (Kok, 2011). A magnitude das emissões de poeira para a atmosfera depende da velocidade do vento na superfície e de muitos fatores relacionados com o solo, tais como, textura, humidade e cobertura da vegetação. Fontes antropogênicas, incluindo poeira de estradas e poeira mineral, devido à mudança no uso do solo, permanecem mal quantificadas apesar das observações de

satélites recentes sugerirem que a fração de poeira mineral nesta última fonte poderia estar entre 20 a 25% do total (Ginoux et al., 2012a; Ginoux et al., 2012b).

Partículas de spray marinho são compostas por sal marinho e matéria orgânica marinha primária com tamanho de partícula menor que 200 nm de diâmetro (Leck & Bigg, 2007; Russell et al., 2010). Spray marinho é produzido na superfície do mar por explosão das bolhas, induzidas principalmente, mas não exclusivamente, durante a quebra das ondas. O fluxo de emissão eficaz de partículas de spray marinho para a atmosfera depende da velocidade do vento na superfície, agitação do mar e estabilidade atmosférica e, com menor influência, da temperatura e da composição da água do mar. O entendimento sobre as emissões de spray marinho tem se aprimorado nos últimos anos, entretanto, estimativas baseadas na massa total e distribuição de tamanho das partículas emitidas no spray marinho possuem muitas incertezas (Lee et al., 2011).

O dimetilsulfeto (DMS) é o principal precursor natural de aerossóis e é emitido por oceanos e compostos orgânicos voláteis biogênicos (BVOC, do inglês *Biogenic Volatile Organic Compounds*), os quais são emitidos principalmente pela biosfera terrestre. Emissões de BVOC dependem da quantidade e tipo de vegetação, temperatura, radiação, concentração de CO₂ e umidade do solo (Peñuelas & Staudt, 2010). Inventários de emissões globais são disponíveis apenas para compostos como isoprenos, monoterpenos e outros poucos compostos (Guenther et al., 2012).

A contribuição do aerossol orgânico secundário (SOA, do inglês *Secondary Organic Aerosol*) para o aerossol orgânico total é maior do que reportado anteriormente, mas a separação entre o aerossol orgânico primário e secundário ainda não é clara devido aos diversos processos de transformação na atmosfera (Jimenez et al., 2009; Pye & Seinfeld, 2010). Globalmente, a maior parte do SOA é originada por fontes biogênicas, apesar de que fontes antropogênicas de SOA poderiam ser igualmente importantes nas latitudes médias (de Gouw & Jimenez, 2009; Lin et al., 2012). Estudos recentes sugerem que a poluição antropogênica intensifica a formação do SOA a partir dos BVCO's, devido às altas concentrações de óxido de nitrogênio (NO_x) que aumentam a oxidação dos BVOC's. A incerteza nas medidas de formação do SOA ainda é muito grande (Spracklen et al., 2011).

Na região amazônica, vários estudos apontam que as principais fontes de aerossol tem origem na emissão natural da floresta, poeira do solo e transporte de partículas de aerossóis marinhos (Arana & Artaxo, 2014). A queima de biomassa e eventos de transporte de poeira do deserto do Saara são fontes sazonais e ocorrem durante a estação seca e chuvosa,

respectivamente (Artaxo et al., 1994; Artaxo et al., 2013; Gerab et al., 1998; Graham et al., 2003; Guyon et al., 2004; Pauliquevis et al., 2007), além do processo de formação de novas partículas pela foto-oxidação do isopreno que contribuem para a formação de SOA na fração fina do aerossol amazônico (Claeys et al., 2004).

O processo de formação de novas partículas consiste em vapores de baixa volatilidade formando núcleos (nucleação), sob a forma de pequenos agrupamentos moleculares estáveis, os quais entram em contato com vapores condensáveis, podendo crescer rapidamente e produzir partículas de aerossol muito pequenas, com ordem de grandeza de alguns nanômetros (Zhang et al., 2012). É sabido que o ácido sulfúrico é uma das principais substâncias no processo de nucleação, e recentemente foi mostrado que a amônia e aminas são substâncias que interferem na taxa de nucleação (Yu et al., 2012), assim como os vapores orgânicos de baixa volatilidade (Metzger et al., 2010; Wang et al., 2010). A condensação é o principal processo que transfere vapores de baixa volatilidade para as partículas de aerossol, proporcionando o rápido crescimento do tamanho da partícula. Outro processo é a coagulação, importante sumidouro para partículas submicrométricas, as quais se encontram em altas concentrações próximas as fontes e em baixas concentrações em locais onde o tempo de vida do aerossol é longo e a quantidade de vapores é baixa (Pierce & Adams, 2007).

3.1.2. Propriedades do aerossol relevantes à mudança climática

Alguns parâmetros são extremamente importantes para o estudo das propriedades óticas e de formação de nuvens, tais como, distribuição de tamanho e número de partículas, composição química, estado de mistura e morfologia. Esses parâmetros são determinados pela ação complexa de suas fontes, processos de transformação atmosférica e sua remoção da atmosfera. A interação de aerossóis inorgânicos, de origem antropogênica, com a radiação e as nuvens não tem sido questionada. Entretanto, a interação do BC, por sua propriedade de absorção de luz, e dos SOA, por sua natureza e habilidade para se misturar com outros tipos de aerossóis, tem sido alvo de debate. A condensação de compostos gasosos no BC e a coagulação com outras partículas alteram seu estado de mistura, o que pode acontecer em uma escala temporal de 12 horas no ar poluído urbano. O resultado disso, é que partículas que contém BC podem se tornar higroscópicas, reduzindo seu tempo de vida na atmosfera (Stier et al., 2006).

Várias observações mostram a coexistência de misturas internas e externas no aerossol depois de sua emissão. Na queima de biomassa, compostos orgânicos e BC frequentemente se

misturam internamente com amônia, nitrato e sulfato. Entretanto, em regiões urbanas, as partículas de misturam internamente com compostos inorgânicos secundários (Bi et al., 2011; Deboudt et al., 2010). O processo de formação do aerossol secundário permanece com altas incertezas. Medidas com espectrometria de massa do aerossol têm sido realizadas em várias regiões, e fornecido algum conhecimento sobre fontes e processos atmosféricos do aerossol orgânico (Ulbrich et al., 2009).

Os aerossóis podem ser modificados por mudanças no clima, que podem ser de origem física (temperatura, humidade, precipitação, mistura do solo, radiação solar, velocidade do vento, etc.), química (disponibilidade de oxidantes) e biológica (cobertura da vegetação, disponibilidade de plânctons, etc.). Assim, a resposta dos aerossóis as mudanças climáticas pode significar um mecanismo de retroalimentação positivo ou negativo. Vamos discutir, então, alguns destes possíveis mecanismos.

Concentrações de spray marinho responderão a mudanças na velocidade do vento, estabilidade da atmosfera, precipitação e cobertura de gelo (Struthers et al., 2011). Partículas de spray marinho compreendem uma significativa fração das concentrações de núcleos de condensação de nuvens (CCN) sobre os oceanos, e modificações bruscas serão realimentadas no clima por meio da mudança no número de gotículas nas nuvens (Korhonen et al., 2010). A produção química de sulfatos aumenta com a temperatura atmosférica, mas segundo simulações será mais sensível à remoção da precipitação (Kleeman, 2008). Mudanças na temperatura tem um grande impacto na formação de aerossóis com nitrato por meio da mudança do equilíbrio gás-partícula (Pye & Seinfeld, 2010). Mudanças climáticas poderão conduzir ao aumento de ocorrências de incêndios, contudo a dinâmica na vegetação pode desempenhar um papel que não é muito bem conhecido ainda. O aumento de ocorrências de incêndios aumentaria as emissões de aerossol, mas as emissões de BVOC diminuiriam. Com isso, poderia conduzir a um pequeno efeito radiativo líquido positivo ou negativo e retroalimentações no sistema climático (Carslaw et al., 2010). Uma grande fração de SOA se forma a partir da oxidação do isopreno, monoterpenos e sesquiterpenos, por fontes biogênicas. Apenas com o aquecimento da atmosfera, emissões a partir da vegetação podem aumentar (Guenther et al., 2006). Com o aumento na concentração de CO₂, eventos de secas e ozônio na superfície podem afetar as emissões de BVOC (Peñuelas & Staudt, 2010), as quais adicionam significantes incertezas nas emissões globais futuras. Futuras mudanças na cobertura da vegetação, naturais ou antropogênicas, também geram enormes incertezas nas emissões (Wu et al., 2012).

3.2. Teoria básica sobre Fluorescência de Raios X (XRF)

Na espectrometria de fluorescência de raios X, os raios-X são produzidos pela interação entre um feixe primário de raios-X e a amostra de aerossóis. Na maioria dos casos, a fonte é um tubo de raios-x, mas alternativamente poderia ser um material radioativo (por exemplo, urânio, rádio e tório) ou síncrotron (acelerador de partículas cíclico). Há dois tipos de espectrômetros que utilizam tubo de raios X: Energia dispersiva (EDXRF) e Comprimento de onda dispersiva (WDXRF). Neste trabalho será descrita apenas a técnica analítica de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDXRF), que foi utilizada para analisar elementos traços nas amostras contendo partículas de aerossol atmosférico. Nesta técnica, os elementos presentes na amostra que foi iluminada com raios-x (primário) emitirão radiação de raios-x (secundário) fluorescentes com energias discretas que são característicos para cada elemento. Cada raio-X com energia diferente tem origem em uma transição eletrônica diferente em um átomo do material. Assim, através da medida das energias da radiação emitidas por uma amostra, é possível determinar quais elementos estão presentes. Por meio das medidas das intensidades da radiação em cada faixa de energias, é possível determinar quanto de cada elemento está presente nas amostras.

3.2.1. Raios-X

Os raios X são ondas eletromagnéticas. Outras ondas eletromagnéticas incluem luz, ondas de rádio e raios γ , por exemplo. O comprimento de onda dos raios X é bem menor que da luz visível, estando entre 0,01 a 10 nm que correspondem às energias no intervalo de 0,125 a 125 keV (Figura 7). O comprimento de onda (λ) é inversamente proporcional a sua energia (E), de acordo com a fórmula $E \lambda = h c$, onde h é a constante de Planck e c é a velocidade da luz. As energias dos raios X são da mesma ordem de magnitude das energias de ligação dos elétrons nas camadas internas de um átomo.

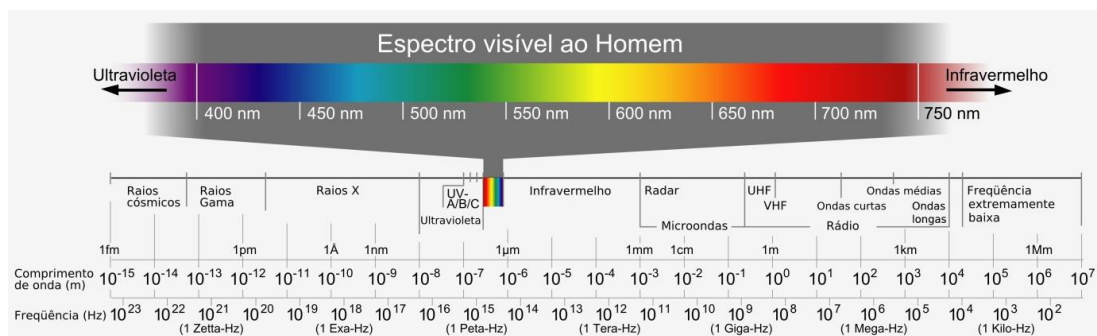


Figura 7 – Espectro eletromagnético mostrando os comprimentos de onda (m) e frequência (Hz). O intervalo de comprimento de onda para os raios X são 0,01 a 10 nm.

3.2.2. Interações dos raios X com a matéria

Há três principais interações quando os raios X incidem sobre a matéria: fluorescência, espalhamento Compton (Figura 8) e espalhamento Rayleigh (Figura 9). Se a irradiação dos fótons é direcionada para um material, uma fração será transmitida, uma fração é absorvida (produzindo radiação fluorescente) e outra fração é refletida. O espalhamento pode ocorrer com ou sem perda de energia, sendo a primeira conhecida como espalhamento Compton e a segunda como espalhamento Rayleigh. A fluorescência e o espalhamento dependem da espessura, densidade e composição do material e também da energia dos raios X incidente.

O espalhamento acontece quando um fóton incidente acerta um elétron e o lança para fora do átomo. O fóton perde uma fração de sua energia, a qual é removida pelo elétron. Este espalhamento é comparado com um jogo de bilhar, no qual as bolas de bilhar colidem umas com as outras perdendo parte da energia no momento da colisão. Este tipo de espalhamento é denominado de Compton ou espalhamento inelástico.

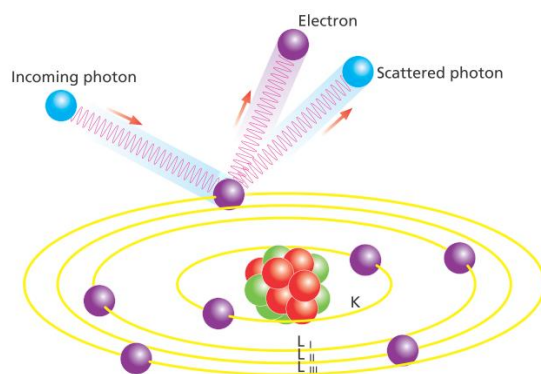


Figura 8 – Espalhamento Compton. Fonte: (Brouwer, 2010).

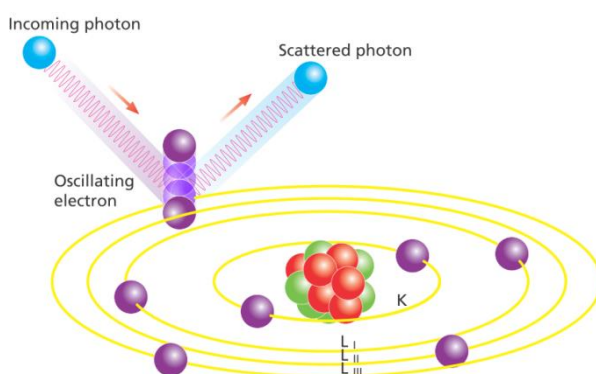


Figura 9 – Espalhamento Rayleigh. Fonte: (Brouwer, 2010).

Outro tipo de espalhamento ocorre quando os fótons colidem com elétrons fortemente unidos. Os elétrons permanecem na mesma camada e começam a oscilar. Devido à oscilação, emitem radiação na mesma frequência da radiação incidente, dando a impressão que a

radiação incidente é refletida pelo átomo. Este tipo de espalhamento é denominado de Rayleigh ou espalhamento elástico.

3.2.3. Produção da Fluorescência de raios X

No modelo clássico de Bohr, o átomo consiste de um núcleo com prótons e nêutrons, cercados por elétrons agrupados em camadas ou orbitais. A camada mais interna é denominada de camada K, seguida pelas camadas L, M, etc. A camada L possui três subníveis L_I , L_{II} , L_{III} e a camada M possui cinco subníveis M_I , M_{II} , M_{III} , M_{IV} , M_V . A camada K consiste de dois elétrons e foi a camada utilizada para quantificação dos elementos na EDXRF, com exceção do elemento Pb que foi medido com L_{α} , por motivo da sobreposição de linha com As- K_{α} , como veremos em detalhes mais adiante. A energia de um elétron depende da camada ocupada e do elemento ao qual pertence.

Dentre as notações científicas mais utilizadas para a identificação das linhas de energias para os elementos estão a notação Siegbahn e IUPAC. Neste trabalho foi utilizada a notação Siegbahn (Figura 10) que indica a linha pelo símbolo do elemento seguido pelo nome da camada onde a vacância inicial foi gerada mais a letra grega (α , β , γ , etc.) indicando a intensidade relativa da linha, por exemplo, Pb- L_{α} .

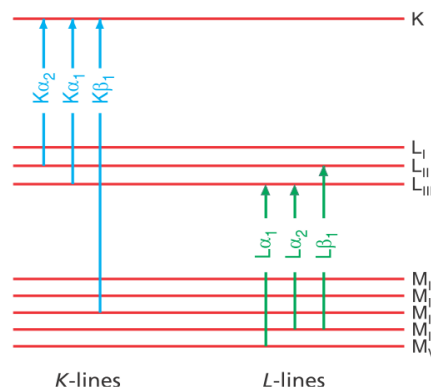


Figura 10 – Principais linhas de energia atômica e suas transições. Fonte: (Brouwer, 2010).

Se um fóton incidente possui energia suficiente, ele pode ser absorvido por um elétron de uma camada mais interna, o qual será expulso e deixará o átomo numa situação de instabilidade. Para retornar à situação original de estabilidade, outro elétron de uma camada mais externa que possui uma energia maior, ocupará a vacância e a energia excedente pode ser emitida em forma de fluorescência, mas nem sempre as vacâncias iniciais geradas pela radiação incidente produzem fluorescência. Outro efeito que pode ocorrer é a emissão do elétron Auger, o qual é gerado quando a vacância inicial é ocupada por um elétron da camada

mais externa e a energia liberada é transferida para outro elétron, fazendo com que esse segundo elétron seja ejetado do átomo (elétron Auger).

3.2.4. Polarização e a geometria tridimensional do EDXRF

As ondas eletromagnéticas são ondas transversais, nas quais a componente elétrica é perpendicular à direção de propagação da onda, por exemplo, como as ondas na água que são verticais e a sua propagação é na horizontal. Na radiação eletromagnética não polarizada, a vibração da onda ocorre em todas as direções transversais à direção de propagação. Na radiação eletromagnética polarizada, o campo elétrico está vibrando em uma direção específica. Os raios X são polarizados linearmente quando as componentes elétricas estão todas em um mesmo plano, de acordo com a Figura 11 abaixo.

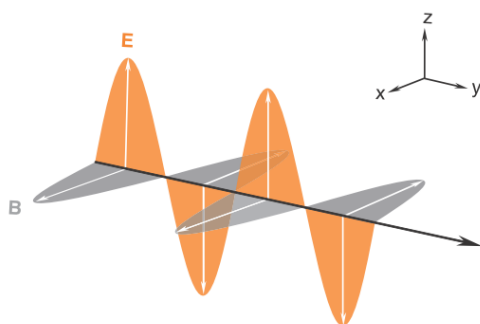


Figura 11 – Raios X polarizados na direção vertical. Fonte: (Brouwer, 2010)

A polarização pode ser obtida por diferentes processos, tais como absorção de parte da radiação selecionando algumas direções, birrefringência, espalhamento e reflexão. Vamos analisar a polarização por reflexão, pois é o método utilizado nos instrumentos de fluorescência de raios-x.

Se raios X não polarizados são refletidos por algum material num ângulo de 90° , os raios X refletidos serão polarizados em uma única direção. Para entender isto, vamos supor uma onda se propagando na direção y, portanto com campo elétrico E composto por vetores E_x e E_z . Se a reflexão se dá na direção z, a componente E_z é suprimida, pois a onda eletromagnética é transversal. A Figura 12 mostra um esquema da geometria tridimensional utilizada no equipamento Epsilon 5 da PanAnalytical. Após a primeira reflexão (no alvo secundário) o que permanece é a componente horizontal E_x , assim os raios X que seguem em direção à amostra são polarizados horizontalmente. O detector é posicionado em um ângulo de 90° em relação ao raio X que incide na amostra. Assim, em uma segunda reflexão (na amostra) a componente horizontal é suprimida e nenhuma componente da radiação original

atinge o detector, ou pode-se dizer que é bastante reduzida. Esse é o princípio utilizado na geometria tridimensional de polarização do EDXRF para eliminar o ruído de fundo nos espectros.

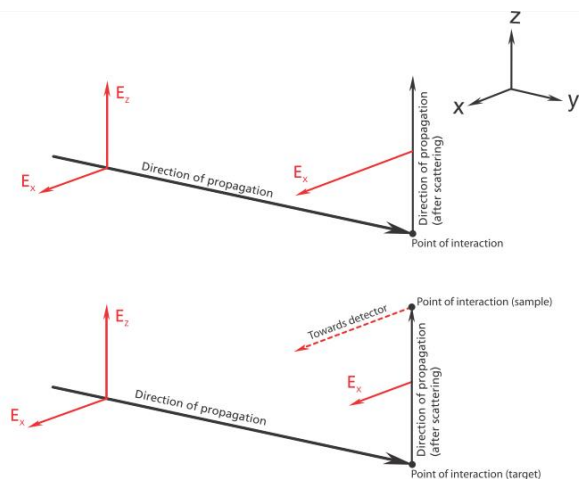


Figura 12 – Geometria tridimensional de polarização do EDXRF para reduzir o ruído de fundo nos espectros. A amostra é posicionada a 90° em relação ao feixe incidente no alvo secundário, e o detector é posicionado a 90° em relação aos feixes incidentes na amostra e no alvo secundário. Fonte: (Brouwer, 2010).

3.3. Carbono nos Aerossóis Atmosféricos

O carbono é um componente muito importante para o material particulado atmosférico, e é em geral o elemento majoritário. Na natureza o ciclo do carbono é um dos ciclos biogeoquímicos mais importantes e está presente na forma de substâncias orgânicas e inorgânicas. Estes compostos são importantes devido a sua ocorrência nas modas grossa e fina do aerossol atmosférico, possuir propriedades de absorção e de espalhamento de luz e uma possível interferência na saúde da população. Neste trabalho, a definição de alguns termos bastante utilizados sobre análise de carbono é necessária:

- Carbono Orgânico (OC, do inglês *Organic Carbon*)
É o carbono contido nas substâncias orgânicas e compostos poliméricos e sua contribuição para a massa do aerossol é definida como matéria orgânica (OM, do inglês *Organic Matter*). Pode ser medido por técnicas termal e óptico-termal, devido a pouca resistência à temperatura, distinguindo-se do BC ou EC.
- Carbono Elementar (EC, do *Elemental Carbon*)
Material carbonáceo termicamente estável que só é oxidado em temperaturas acima de 340°C. Deveria ser equivalente ao BC, mas é medido por técnica termal ou óptico-termal. Esse termo indica a pureza química como no grafite ou fuligem.

- *Brown Carbon* (BrC)

Material carbonáceo absorvedor de luz mas que não é BC, portanto é parte do carbono orgânico. Absorve luz de maneira não uniforme no espectro visível, tendo aparência marrom. É medido por técnicas ópticas.

- *Black Carbon* (BC)

É uma denominação qualitativa para descrever as substâncias carbonáceas absorvedoras de luz no aerossol atmosférico. É resultado da combustão incompleta de material carbonáceo. Diz respeito às propriedades ópticas, tendo coloração preta ou escura, sendo quantificado por atenuação de luz.

- Carbono Total (TC, do inglês *Total Carbon*)

É definido como a soma do OC e EC, sendo medido por técnicas termal ou óptico-termal. Esse termo descreve a massa de todo material carbonáceo presente em partículas atmosféricas.

3.3.1. Black Carbon – Carbono Elementar

Goldberg (1985) aponta em seu livro “*Black Carbon in the Environment*” que não há uma definição clara do que é *black carbon*. Muitas vezes, é definido pelos cientistas baseando-se no método de medida (Petzold et al., 2013). Em relação à natureza altamente variável do *black carbon*, é possível descrevê-lo como resultado de uma combustão incompleta do material carbonáceo. Esta definição de 1985, ainda é válida nos dias atuais. Goldberg usou o termo Black Carbon (BC) se referindo as propriedades ópticas dessa fração de carbono. Outro termo usado é o Carbono Elementar (EC) indicando a pureza química como, por exemplo, grafite, fuligem, algum tipo de material orgânico que reagiu por combustão incompleta. É emitido exclusivamente por processos de combustão envolvendo materiais carbonáceos e um forte absorvedor no visível, infravermelho e ultravioleta próximos, além de corresponder ao componente mais refrativo dos aerossóis carbonáceos (Gilardoni et al., 2011).

Partículas carbonáceas, subproduto da combustão, consistem de EC e OC e são conhecidas por fuligem. O termo fuligem geralmente se refere às emissões da combustão incompleta dos combustíveis fósseis (Petzold et al., 2013). Partículas de fuligem são aglomerados formados por pequenas partículas carbonáceas, aproximadamente esféricas, com tamanho que varia de 20 a 30 nm e o aglomerado com alguns micrômetros (Seinfeld & Pandis, 2006). São formadas principalmente de carbono, mas contém hidrogênio e traços de

outros elementos. Portanto, fuligem pode ser vista por uma mistura de EC, OC e pequenas quantidades de outros elementos como, oxigênio, nitrogênio e hidrogênio incorporados na estrutura do grafite (Chang et al., 1982).

Como mencionado anteriormente EC e BC são medidos por técnicas óptico-termal e óptica, respectivamente. Vários estudos de intercomparação mostraram que analisando a quantidade de BC e EC, o resultado das duas técnicas de medida diferem por um fator de 2 ou mais (ten Brink et al., 2004). Há ainda, termos utilizados nas análises de carbono que dependem do método aplicado. O termo Black Carbon Equivalente (EBC) deveria ser usado ao invés de BC para os dados derivados a partir de métodos por absorção óptica, juntos com a secção transversal de absorção de massa (MAC, do inglês *mass absorption cross section*), com unidade $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, para a conversão do coeficiente de absorção de luz em concentração de massa. Outro termo utilizado atualmente é o Black Carbon Refratário (rBC) que deve substituir o termo *black carbon* para medidas com métodos baseados em incandescência induzida por laser, por exemplo, o instrumento SP2 (Petzold et al., 2013).

3.3.2. Carbono Orgânico

O OC é componente das moléculas orgânicas no aerossol carbonáceo e pouco absorvedor de luz na região do visível pela presença de compostos que, na maioria, são considerados incolores, por exemplo, hidrocarbonetos. Entretanto, OC pode ser dividido em duas partes quando considerado suas propriedades ópticas: a fração que não apresenta absorção de luz no visível referindo-se ao OC e a fração absorvedora de luz denominada de *brown carbon* (BrC). Geralmente, OC constitui entre 10 a 50% da concentração em massa orgânica atmosférica, dependendo da fonte (Seinfeld & Pandis, 2006). A composição do carbono orgânico do aerossol atmosférico é bastante complexa por causa da mistura de centenas de compostos orgânicos diferentes. O carbono é emitido diretamente na atmosfera (OC primário), por exemplo, por combustão ou fontes naturais, ou formado por condensação de produtos da foto-oxidação de hidrocarbonetos (OC secundário).

Um fato interessante é que OC mostra-se pouco estável a altas temperaturas. Alguns constituintes do OC do aerossol atmosférico tem a tendência de carbonizar durante o processo de aquecimento gerando EC a partir da pirólise (Yu et al., 2002). Esse EC pirolítico pode ocasionar um viés nas medidas de OC e EC quando não é feita uma correção apropriada, podendo superestimar a quantidade de EC e subestimar de OC. De acordo com Yu et al.,

(2002) a quantidade de EC pirolítico é influenciado pela quantidade de OC presente no filtro, bem como pelos estágios de temperatura utilizados no tratamento termal.

Além disso, componentes inorgânicos, tais como Na^+ e K^+ (os quais são importantes componentes da queima de biomassa) e o gás de arraste também influenciam no processo de carbonização com menor formação do EC pirolítico na atmosfera oxidante (O_2) quando comparado a gases inertes (He , N_2 , Ar) (Kuhlbusch et al., 2009).

3.3.3. Métodos para determinação dos principais componentes do aerossol carbonáceo.

Uma variedade de métodos tem sido aplicada para determinação de OC, EC e EBC. Esses métodos podem ser geralmente classificados em duas amplas categorias: método óptico e termal, entretanto o último grupo é composto por método termal simples e método óptico-termal. Método óptico normalmente mede qualitativamente o EBC, enquanto que o método termal pode determinar diretamente a massa de OC e EC.

3.3.3.1. Determinação de OC e EC.

O método termal para determinação de OC e EC foi introduzido em meados da década de 70 (Schmid et al., 2001). Nesse tipo de método, o material carbonáceo depositado no filtro é aquecido por meio de um protocolo com estágios de aquecimento programados em atmosfera controlada. O carbono é desprendido na fase gasosa e convertido a dióxido de carbono (CO_2), o qual pode ser detectado diretamente ou ser convertido a metano para detecção mais sensível. Uma vez que EC é muito mais refratário do que OC, somente é liberado por oxidação e assim separado do OC. No método termal simples, a separação entre OC e EC é alcançada por meio da diferença na temperatura e/ou pela mudança da atmosfera de análise. Entretanto, é conhecido que alguns compostos orgânicos pirolisam, ou seja, é formado EC do tipo fuligem durante a análise termal (Chow et al., 1993). Se não for contabilizado, esse artefato pode conduzir a superestimação da concentração de EC e subestimação de OC no método termal, porque o EC gerado piroliticamente (PC) é contabilizado como EC.

Uma estratégia para lidar com esse problema foi implementada no método óptico-termal, o qual tem sido proposto como o método que melhor discrimina OC e EC, como também obtém um ponto de separação mais apropriado (*split point*) (Schmid et al., 2001). O método óptico-termal foi desenvolvido por volta de 1980 (Turpin et al., 1990) e as correções

para pirólise são feitas pelo monitoramento contínuo da refletância e transmitância de um feixe de laser incidente no filtro, com comprimento de onda 670 nm. A refletância e a transmitância, as quais são influenciadas pela absorção de luz pelo EC, diminui com a pirólise e aumenta com a produção de PC e EC, que são queimados durante a última parte da análise. O ponto em que a refletância/transmitância de luz no filtro alcança o mesmo valor que no início da análise é definido como o ponto de separação (*split point*) entre OC e EC. Todo o carbono que evolui antes desse ponto é considerado como OC e o carbono que evolui depois do *split point* é denominado EC. Turpin et al., 1990 e Yang & Yu, 2002 indicaram que essa correção óptica para a carbonização de OC é baseado nas seguintes suposições: 1) PC e o EC original têm o mesmo coeficiente de extinção específico (capacidade que uma substância tem de absorver luz em um determinado comprimento de onda); 2) O EC gerado piroliticamente é removido antes do EC original. Essas suposições não são completamente verdadeiras e por esse motivo há um viés na separação OC/EC (Yang & Yu, 2002). Entretanto, vários estudos têm indicado que as correções pirolíticas na Refletância Óptica-Termal (TOR) e Transmitância Óptica-Termal (TOT) não são as mesmas, devido à carbonização de vapores orgânicos adsorvidos no filtro de fibra de quartzo (Chow et al., 2004). Admite-se a hipótese de que o método de correção da refletância seja menos sensível à carbonização do material carbonáceo na amostra, resultando em valores superestimados de EC. Consequentemente, os valores encontrados por meio do método TOT são considerados mais corretos (Gelencsér, 2004).

3.3.3.2. Determinação de EBC

EC medido por método óptico é comumente denominado de EBC. Um número significativo de métodos ópticos tem sido desenvolvido para medição de EBC no aerossol atmosférico, incluindo o método *British Smoke Shade* (ISO 9835, 1993), o método *integrating plate* (IPM) (Lin et al., 1973), o método *integrating sphere* (IS) (Heintzenberg, 1982), aetalômetro (Rizzo et al., 2011) e o fotômetro de absorção óptica multi-ângulos (MAAP) (Petzold & Schönlinner, 2004). Os métodos ópticos necessitam de calibração com padrão de EBC de propriedades ópticas conhecidas. Entretanto, na atmosfera o EBC é derivado de muitas fontes diferentes, com composição, estruturas e propriedades de absorção diferentes dos padrões utilizados na calibração, o que pode representar um viés na análise. Além disso, os métodos ópticos geralmente são baseados em medidas a partir de filtros e é atribuído que

toda absorção pelas partículas de aerossol é proveniente do EBC, por isso a nova denominação de *Equivalent BC*.

A presença de outros materiais absorvedores de luz conduzirá a superestimação da concentração de EBC (Reisinger et al., 2008). No Laboratório de Física Atmosférica da Universidade de São Paulo (LFA/IFUSP) foi desenvolvido um método óptico por refletância para analisar o EBC nos filtros Nuclepore (Martins, 1999). O método consiste em medidas a partir de um refletômetro de luz branca difusa, comercializado pela empresa *Diffusion Systems* com eficiência de resposta fotóptica em 550 nm. Outro instrumento utilizado neste trabalho é o MAAP, que fornece a medida do coeficiente de absorção de luz (Babs, do inglês *Aerosol Light Absorption Coefficient*) que será discutido na secção dos resultados.

4. Materiais e Métodos

4.1. Locais de medidas do aerossol atmosférico

Este trabalho foi baseado em medidas relacionadas a aerossóis atmosféricos em dois locais de amostragem, Rebio Cuieiras/AM e Porto Velho/RO. Os sítios de amostragem são muito diferentes entre si, pois a Rebio Cuieiras representa uma área de floresta sem ou quase nenhuma interferência antrópica e pode ser considerada área remota, enquanto o sítio de amostragem em Porto Velho recebe interferência antrópica, como por exemplo, mudança de uso no solo, emissão veicular, etc. A figura a seguir apresenta a localização dos sítios experimentais. Uma descrição mais detalhada para cada sítio de amostragem estudado neste trabalho é dada nas próximas seções.



Figura 13 – Mapa do Brasil mostrando a localização dos sítios de amostragem Rebio Cuieiras/AM e Porto Velho/RO. Fonte: Adaptado de <maps.google.com.br>.

4.1.1. Descrição do sítio de amostragem da Rebio Cuieiras

A Rebio Cuieiras (2°35'22"S, 60°06'55"W) é uma reserva biológica pertencente ao Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia – INPA, onde alguns estudos do Experimento de Grande Escala da Biosfera-Atmosfera na Amazônia – LBA são realizados. A área da reserva está em torno de 22.700 ha de floresta tropical úmida (Araújo et al., 2002), com altura de dossel entre 35 e 40m nas áreas de platô. Está localizada à 80 km ao Norte da cidade de Manaus, com acesso pelo km 50 da rodovia BR-174 (que interliga Manaus à Boa Vista) através da estrada vicinal ZF2, chegando ao km 34. Higuchi et al. (1998) caracterizou essa região como sendo uma área de floresta tropical úmida densa de terra-firme, típica da parte central da região amazônica, mas pode apresentar até oito tipos de vegetações de acordo com a estratificação topográfica.

O clima da região é considerado tropical úmido, com aumento de chuvas no verão austral e temperatura média anual de $26,65 \pm 0,33^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa elevada durante o ano, com médias mensais entre 76 e 89% (INMET, 2013). De acordo com a distribuição mensal de chuvas, há uma estação seca que ocorre entre os meses junho e outubro e uma estação chuvosa entre os meses novembro a maio. Neste trabalho consideramos a estação seca como sendo pertencente aos meses agosto, setembro e outubro, enquanto que a estação chuvosa nos meses janeiro, fevereiro e março, no intuito de ter uma base de dados mais homogênea em cada estação, excluindo os meses de transição.

4.1.2. Descrição do sítio de amostragem em Porto Velho

O sítio de amostragem está localizado próximo à cidade de Porto Velho/RO, situado numa reserva ecológica a cerca de 5 km do centro da cidade, na direção Noroeste (8,69°S, 63,87°W). A área é caracterizada por mistura de floresta e vegetação aberta, com clima predominante tropical superúmido, temperatura média anual em torno de $25,2 \pm 1,6^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa variando entre 80 a 85% durante o ano inteiro (INMET, 2013). A estação seca ocorre entre os meses de junho e dezembro e a estação chuvosa entre os meses janeiro e maio. Esse sítio de amostragem representa área com mudanças de uso do solo e associado a queima de biomassa como característica da Amazônia com interferência humana.

4.2. Instrumentação utilizada para a coleta das partículas de aerossóis

A maioria dos métodos para amostragem e análise química de aerossóis atmosféricos envolve coleta de partículas em filtros (policarbonato, teflon, quartzo, etc.). A escolha do tipo

de filtro é geralmente determinada pelos componentes a serem medidos e pelo tipo de análise a ser realizada. A seguir, são apresentados duas técnicas de coleta de aerossóis utilizados neste trabalho: amostrador de particulado fino e grosso (AFG), que utiliza filtros de policarbonato para análise da composição elementar e refletância, e o amostrador de alto volume (HI-VOL, do inglês), com filtros de quartzo para análise de carbono.

4.2.1. Amostrador de particulado fino e grosso (AFG)

Este amostrador consiste de um suporte para dois filtros sequenciais construídos pela *Norwegian Institute for Air Research* (NILU) e coleta partículas nas modas fina e grossa. Contém uma entrada de ar (*inlet*), com fluxo médio de 16 l min^{-1} , que permite a entrada de partículas com diâmetros aerodinâmicos menores que $10 \mu\text{m}$ (PM_{10}) (Hopke et al., 1997).

O diâmetro aerodinâmico é definido como sendo o diâmetro de uma partícula que tenha velocidade de sedimentação igual ao de uma partícula esférica de densidade unitária (Seinfeld & Pandis, 2006). Os filtros utilizados são de policarbonato da marca Nuclepore com diâmetro de 47 mm. Na primeira etapa, as partículas da fração grossa são retidas com a utilização de filtro com poros de $8 \mu\text{m}$ de diâmetro e na segunda etapa, as partículas finas são retidas pelo uso do filtro Nuclepore com poros de $0,4 \mu\text{m}$. A Figura 14 mostra um esquema do amostrador utilizado.

No sítio de amostragem, o AFG é conectado por um tubo flexível de PVC a uma bomba à vácuo. A tubulação passa por um medidor de fluxo (*mass flowmeter*), que mede o fluxo de ar em tempo real e volume total de ar amostrado. O circuito elétrico possui um horímetro que fornece o tempo de amostragem integrado em horas.

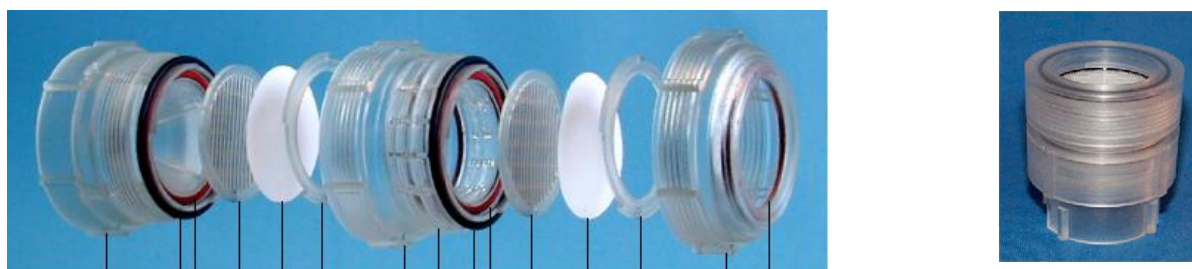


Figura 14 – (Esquerda) Foto mostrando todos os estágios do amostrador de particulado fino e grosso e (Direita) fotografia de um amostrador AFG montado, que coleta partículas de aerossóis em dois intervalos de tamanho. A fração grossa consiste de partículas na faixa $2 < D_p < 10 \mu\text{m}$. A fração fina é constituída pelas partículas de diâmetros inferiores a $2,0 \mu\text{m}$. Fonte: Web site NILU

Os filtros foram trocados em um intervalo de tempo variável, tipicamente entre dois dias e uma vez por semana, garantindo uma quantidade suficiente de material particulado

amostrado por filtro para uma análise adequada. Os dois filtros coletados pelo amostrador AFG são analisados para a determinação da massa do material particulado através de análise gravimétrica, da concentração de *black carbon* por refletância e análise da composição elementar pelo método EDXRF (*Energy Dispersive X-Ray Fluorescence*).

4.2.2. Amostrador de alto volume PM10 (HI-VOL)

Este amostrador, fabricado pela Ecotech, consiste de um único suporte e coleta partículas na moda grossa (Figura 15). Contém um *inlet* com fluxo médio de $65 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ e temperatura máxima de 50°C . O filtro utilizado é de fibra de quartzo (SiO_2), com área efetiva de amostragem de 406 cm^2 , sendo um filtro ideal para locais com elevada concentração de material particulado devido a trama das fibras do filtro que impede a saturação durante a coleta. Alguns procedimentos são necessários para manusear esse tipo de filtro, como por exemplo, cada filtro foi embrulhado individualmente com papel alumínio, em seguida guardado em saco plástico com fechamento *zip lok* e armazenado em geladeira. Depois, os filtros foram enviados ao LFA/IFUSP para posterior análise gravimétrica e análise de carbono.



Figura 15 – Esquema do amostrador de particulado de alto volume (HiVol – 3000) . Fonte: (Ecotech Pty Ltd., 2013).

4.3. Amostragem de aerossóis carbonáceos na região amazônica

Na Rebio Cuieiras foram coletadas amostras em filtros de quartzo, 47 mm de diâmetro, da marca Pallflex, com *inlet* PM10, enquanto que as amostras de Porto Velho foram

coletadas em filtros de quartzo Hi-Vol (406 cm^2 de área efetiva de amostragem e fluxo médio de 1083 l min^{-1}). Para a coleta de aerossóis carbonáceos, principalmente para a determinação de EC e OC por meio da análise termal-óptica, os filtros de quartzo são os mais indicados. Isto porque estes filtros possuem estabilidade térmica, alta eficiência na coleta das partículas, rigidez, baixo nível de carbono nos filtros branco e custo relativamente baixo.

A área do filtro utilizada para medição no analisador de carbono pode ser de $1,5 \text{ cm}^2$ para amostras pouco carregadas ou $1,0 \text{ cm}^2$ para amostras com maior concentração. Idealmente, a concentração de carbono depositada nos filtros deve estar entre 5 a $300 \mu\text{g cm}^{-2}$ para OC e entre 1 a $20 \mu\text{g cm}^{-2}$ para EC. Concentrações mais elevadas que esses valores podem exceder os limites de detecção do instrumento. Concentrações muito elevadas de OC presentes no filtro podem interferir na medição de EC, se o mesmo encontra-se em pequenas concentrações. O limite de detecção mínimo desse método está na ordem de $0,2 \mu\text{g cm}^{-2}$ para OC e EC. Por esta razão os filtros são pré-queimados em uma mufla por 8h sob 800°C , pois o filtro branco sem a pré-queima pode apresentar de 2 a $6 \mu\text{g cm}^{-2}$ para OC devido à adsorção de compostos orgânicos voláteis no filtro. A precisão do método da análise OCEC é medida como um desvio padrão relativo e está em torno de 3 a 8% para as amostras que estão de acordo com as concentrações acima citadas.

A acurácia do método para medição do carbono total pode ser verificada por meio da análise de uma quantidade de carbono conhecida. Atualmente não existem padrões de calibração para EC e uma solução padrão de sacarose ($42 \mu\text{g mL}^{-1}$) é utilizada como padrão de calibração para OC. A solução é depositada em um filtro branco de quartzo pré-queimado e então analisada. É aceitável um valor de concentração de OC até 5% do valor esperado e esse procedimento de verificação da concentração para OC é realizado diariamente. A solução padrão de sacarose é preparada dissolvendo-se Sacarose P.A. ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, E. Merk) em água pura (MilliQ, 25°C). A solução é estocada e trocada a cada 2 meses.

4.4. Análises aplicadas nas amostras de partículas de aerossóis

4.4.1. Análise gravimétrica

A análise gravimétrica quantifica a concentração atmosférica de massa do material particulado. A massa do filtro é determinada antes e depois da amostragem e a diferença entre elas é a massa do material depositado. Assim, conhecendo-se a massa e o volume de ar amostrado registrado no totalizador, a concentração do particulado coletado nas frações fina e

grossa correspondente a cada filtro é determinada. O laboratório onde foi realizada esta análise têm temperatura (20°C) e umidade relativa (50%) controladas e, para pesagem dos filtros, utilizou-se a balança ultramicroanalítica eletrônica (XP6U) da marca Mettler que tem precisão nominal de 0,1 µg (Figura 16). Os filtros brancos foram utilizados para determinar a possível absorção de água durante o processo de transporte, manuseio e realização dos experimentos. Eles sofrem o mesmo processo que os filtros que são amostrados, entretanto não são amostrados, sendo utilizados apenas como controle.



Figura 16 – Balança Ultramicroanalítica XP6U, da marca Mettler, utilizada nas medidas de massa nos filtros de polycarbonato Nuclepore.

Fazem-se necessários vários procedimentos para garantir a qualidade da medida. A primeira etapa consiste na determinação de um lote de filtros de polycarbonato que atenda à necessidade do período de amostragem, para evitar alterações entre lotes de fabricação. Antes e após cada pesagem as películas de polycarbonato foram expostas à fontes radioativas de ^{210}Po durante 24 horas para neutralizar as cargas elétricas presentes em sua superfície, que podem alterar os resultados da pesagem. Na segunda etapa, os filtros foram montados nos suportes do AFG e embalados em papel de alumínio para serem levados aos sítios de amostragem e o manuseio dos filtros é exclusivamente realizado com pinças dentro de uma capela limpa.

Os filtros foram encaminhados, amostrados, embalados e trazidos de volta ao laboratório. Seguindo o mesmo procedimento anterior, sofrem uma climatização de 24 horas e são expostos às fontes radioativas para deseletrização e a massa final é medida. Cada filtro passou por duas pesagens, para checagem e diminuição das incertezas. Obteve-se a média das medidas antes e depois da amostragem. Do resultado é ainda subtraída a média dos ganhos de massa adquiridos nos filtros brancos. Para cada conjunto de 13 filtros amostrados foi incluído 1 filtro que não foi amostrado, chamado de “filtro de branco”.

O procedimento descrito foi realizado para os filtros que retêm as partículas finas e grossas, obtendo-se a massa de material particulado fino e grosso para cada período de

amostragem. Em média, os filtros Nuclepore possuem uma massa de 15 mg, as amostras contêm material particulado depositado cuja massa em média é de 300 µg e a massa acrescida nos brancos é de cerca de 20 µg no fino e 4 µg no grosso.

4.4.2. Análise de *black carbon* por refletância

A análise de *Black carbon* por refletância determina a concentração atmosférica de *black carbon* por meio da absorção de radiação causada pelo BC presente nas amostras coletadas nos filtros de policarbonato. O procedimento consiste na incidência de um feixe de luz branca difusa antes e depois da amostragem e a luz refletida é detectada por um foto sensor que possui eficiência de resposta por volta de 550 nm. O refletômetro utilizado é comercializado pela *Diffusion Systems*.

O *black carbon* é um composto predominantemente presente na fração fina do aerossol e possui alta seção de choque de absorção de luz na região do visível. A concentração de BC é proporcional ao logaritmo da intensidade de luz refletida e como as partículas de *black carbon* absorvem luz com alta eficiência, quanto maior a quantidade presente, menor a intensidade de luz refletida e detectada pelo sensor. O processo de calibração foi executado no LFA utilizando padrões de BC (*Monarch 71*) (Martins, 1999). A curva de calibração da luz refletida pela quantidade de *black carbon* foi obtida empiricamente (Loureiro et al., 1994) e é dada pela equação 1, que indica como a partir da refletância medida, pode-se estimar a massa de *black carbon* presente na amostra.

$$BC (\mu g m^{-3}) = \left[(30,90 \pm 0,15) - (15,454 \pm 0,007) * \log R * \frac{A}{V} \right] \quad (\text{Equação 1})$$

Onde R é a refletância (%); A é a área do filtro (14,4 cm²) e V é o volume de ar amostrado (m³). As medidas de gravimetria e refletância obtidas a partir dos filtros do amostrador AFG serão utilizadas na análise de fatorização de matriz positiva e de fatores principais absoluta, pois serão correlacionados com os elementos químicos presentes no filtro, e com a concentração de carbono orgânico e elementar.

4.4.3. Análise EDXRF para determinação de composição elementar

A espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva é um método alternativo para outras técnicas analíticas, tais como ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*) ou PIXE (*Particle Induced X Ray Emission*), para análises multielementar de aerossóis depositados nos filtros (Spolnik et al., 2005). A EDXRF tem como vantagens o custo moderado, a possibilidade de determinar simultaneamente um

intervalo amplo de elementos, assim como, a automação das medidas e a não dissolução das amostras. É um método não destrutivo, sendo possível irradiar a amostra várias vezes.

A análise elementar EDXRF (*Energy Dispersive X-Ray Fluorescence*) (Van Grieken & Markowicz, 2002; Van Meel et al., 2009) é um método analítico que se baseia na emissão de raios X de alta energia para identificar e quantificar a concentração de elementos químicos presentes nas amostras contendo partículas de aerossóis. O processo físico de análise pode ser observado na Figura 17, a seguir.

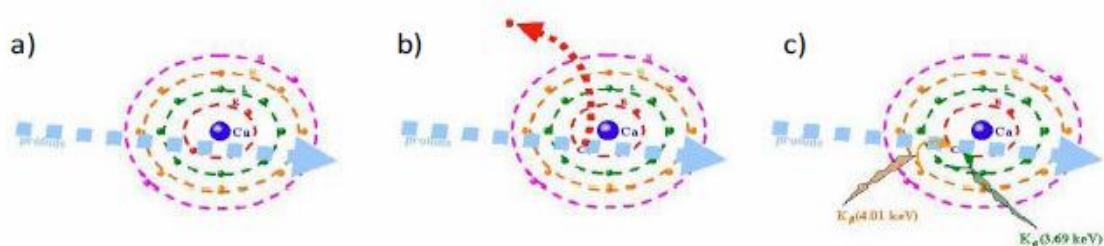


Figura 17 – Processo em que as partículas emitem raios X por desexcitação. a) Irradiação por partículas. b) o elétron é ejetado para fora da amostra. c) Emissão de raios X secundário quando a vacância é preenchida por outro elétron. Fonte: (<http://www.if.ufrgs.br/pixe/pics/xray-a.htm>).

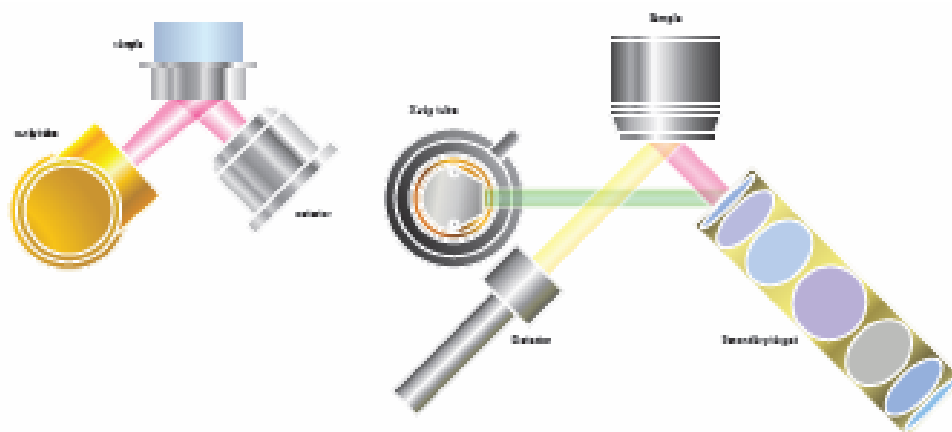


Figura 18– Esquema geral do princípio de funcionamento da análise por fluorescência de raios X de energia dispersiva – *Energy Dispersive X-Ray Fluorescence*. (Esquerda) fluorescência convencional. (Direita) EDXRF. Os raios X excitam átomos e induzem a emissão de raios X secundários que são detectados no detector e quantificados com a ajuda de programas especialmente desenvolvidos.

Os raios X produzidos no tubo de anodo Sc/W irradiam primeiro o alvo secundário, o qual emite raios X característicos e reflete uma parte dos raios X incidentes. A radiação que chega ao alvo é usada para irradiar a amostra contendo os aerossóis, excitando elétrons das camadas internas dos átomos. Quando estes retornam às camadas originais, ocorre a emissão secundária de raios X, cujas energias são características individuais dos átomos (Figura 17). As emissões de raios X são medidas pelo detector de Germânio (PAN-32 Ge), ajustado para a

detecção da energia dispersiva. Os raios X quando passam pelo detector produzem pulsos de corrente elétrica, os quais são medidos e contados. Esses sinais são processados e apresentados na forma de um espectro (cps mA⁻¹ versus keV), contagens e energia, respectivamente. O software no computador determina a energia e intensidade dos picos de raios X característicos, em seguida, calcula as concentrações elementares através da comparação com os parâmetros das curvas de calibração. Com base nos espectros de raios X medidos pelo detector, pode-se identificar e quantificar a concentração dos elementos químicos presentes na amostra. A análise EDXRF é feita no espectrômetro de fluorescência de raios X de energia dispersiva – Epsilon 5 da Panalytical, mostrado na Figura 18.

4.4.3.1. Epsilon 5, Panalytical

As medidas estão sendo realizadas no espectrômetro de fluorescência de raios X – Epsilon 5 (Figura 19). Possui geometria polarizada tridimensional, com 11 alvos secundários (Mg, Al, Si, Ti, Fe, Ge, Zr, Mo, Ag, CaF₂, CeO₂) e com tempo de medida das condições para os elementos leves (Na a K) de 600 s e para os elementos pesados (Ca a Pb) de 300s, ou seja, o tempo final de medida para cada amostra é de aproximadamente 1 hora.

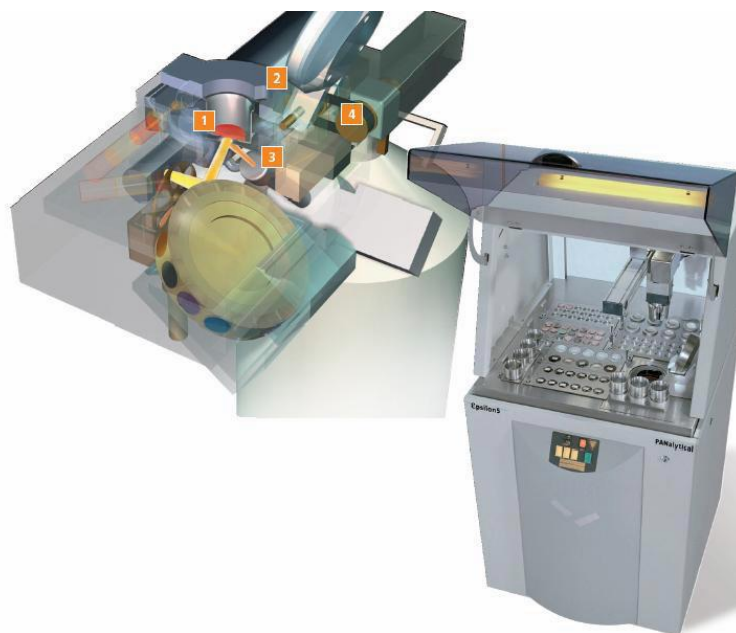


Figura 19 – Espectrômetro de Fluorescência de raios X – Epsilon 5 (Panalytical)– em operação no LFA/ IFUSP desde Fevereiro de 2011. (1) Tubo de raios X de Sc/W de alta voltagem; (2) Trajetória óptica com geometria tridimensional; (3) Alvos secundários para uma melhor condição de excitação das amostras; (4) Detector de raios X (PAN-32 Ge).

Teoricamente, a vantagem da geometria 3D é que o espalhamento da radiação do tubo não alcança o detector por causa da polarização produzida pelos alvos secundários,

diminuindo assim o ruído de fundo no espectro e torna-se possível detectar picos fracos e consequentemente determinar baixas concentrações. O anodo do tubo de raios X de Sc/W opera com uma voltagem de aceleração de 25 – 100 kV e uma corrente de 0,5 – 24 mA, com um máximo de potência de 600 W. O vácuo é o meio em que a medida é realizada ($7 \text{ Pa} = 6,91 \times 10^{-5} \text{ atm}$), sendo produzido para cada amostra. A resolução é dada pela medida da largura do pico a meia altura (FWHM, do inglês *full width at half maximum*) do Mn K α , com 126 eV, indicando que o equipamento está com ótima resolução, pois o valor deve ser menor que 140 eV.

4.4.3.2. Tubo de Raios X

Na Figura 20, observa-se um esquema do interior de um tubo de raios X, o qual contém um filamento metálico no lado esquerdo da figura e um anodo (alvo) situado no vácuo. Uma corrente elétrica aquece o filamento e elétrons são liberados em direção ao anodo, pois há uma alta voltagem entre o filamento e o anodo, fazendo com que os elétrons sejam direcionados. Quando os elétrons acertam o anodo são desacelerados produzindo emissão de raios X, denominada *Bremsstrahlung* (*Brems*, do alemão para desaceleração, *strahlung* para radiação). A energia da radiação emitida é determinada pelo elemento do anodo.

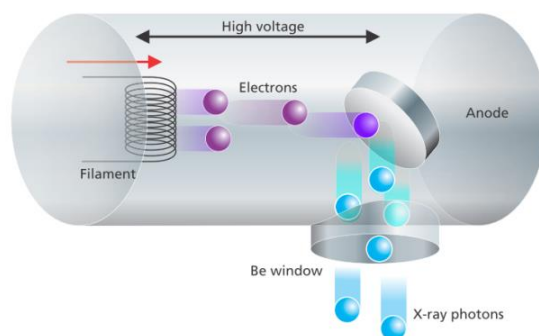


Figura 20– Esquema do tubo de raios X com design básico e o caminho dos elétrons no interior do tubo. Os elétrons acelerados (roxo) são desacelerados por uma placa de Sc/W e os fótons de raio X (azul) escapam através da janela de berílio.

4.4.3.3. Alvos Secundários (Secondary Targets)

Os alvos são irradiados pelo tubo de raios X e atuam como uma fonte de radiação para as amostras. Eles são constituídos de material metálico e para cada elemento químico há um alvo secundário adequado para uma melhor excitação dos elétrons na amostra. Há três tipos de alvos secundários: Alvos fluorescentes, Barkla e alvos Bragg.

Alvos Fluorescentes usam a fluorescência do elemento no alvo secundário para excitar a amostra. O tubo de raios X irradia o alvo secundário e o elemento no alvo emite sua radiação fluorescente característica. Logo essa radiação chega à amostra, a qual emite sua radiação característica. O espectrômetro Epsilon 5 possui um conjunto de diferentes alvos secundários possibilitando o alcance da máxima fluorescência.

Os alvos Barkla utilizam a radiação espalhada do tubo de raios X na excitação das amostras. Apesar de também fluorescerem, a energia ou intensidade não é suficiente para excitar as amostras, pois são constituídos de Al_2O_3 e B_4C . No Epsilon 5, apenas o Al_2O_3 é utilizado para irradiar os elementos Sr, Zr, Mo e Cd.

Os alvos Bragg são cristais que refletem uma única energia em certa direção. O cristal fica posicionado entre o tubo e a amostra, sendo possível selecionar uma linha do tubo para irradiar a amostra.

4.4.3.4. Detectores e Analisadores Multicanais

No sistema de detecção há três propriedades importantes: (1) Resolução, que é a habilidade que o detector tem de diferenciar os níveis de energia; (2) Sensibilidade, a qual indica a eficiência da contagem dos fótons e (3) Dispersão, indicando a habilidade do detector em separar os raios X com diferentes energias. Na Fluorescência de Raios X são usados diferentes tipos de detectores. Há os detectores de estado sólido, à gás e de cintilação. Na EDXRF são usados principalmente os detectores de estado sólido, com amplo intervalo de energia e medidas desde o Na ao U.

Todos os tipos de detectores produzem um pulso elétrico quando um fóton de raios X entra no detector e a altura do pico do pulso é proporcional à energia do fóton incidente. Logo, os pulsos são contados pelo analisador multicanal e as informações enviadas ao software para posterior processo de deconvolução. A deconvolução é um procedimento matemático pelo qual as intensidades relativas das linhas características são determinadas pelo ajuste da função resposta do detector ao espectro medido. Alguns elementos têm muitas linhas, algumas têm baixa intensidade ou são muito próximas de outras linhas de elementos diferentes. O software valida essas linhas e cria um grupo de linhas apropriadas. A validação do espectro é feita por ajuste quadrático não linear, baseado no algoritmo AXIL desenvolvido pela universidade da Antuérpia.

4.4.3.5. Processo de Calibração no Epsilon 5

O processo de calibração consiste em medir padrões monoelementares ou multielementares contendo uma quantidade conhecida de um ou mais elementos químicos. Com os valores registrados pelo detector, em cps mA^{-1} , e com os valores conhecidos para a massa depositada, em $\mu\text{g cm}^2$, obtêm-se uma curva de calibração, gráficos com o eixo x mostrando a concentração por área e no eixo y o valor da intensidade em contagens por segundo. Os coeficientes (ou constantes) de calibração são então obtidos através de um ajuste linear por mínimo quadrados destes pontos experimentais.

Para uma calibração inicial do sistema, um sistema de geração de aerossóis foi criado e utilizado para preparar os filtros padrões através da nebulização de solução aquosa de sais em diferentes concentrações. Os aerossóis foram coletados em filtros de polycarbonato Nuclepore, com poro de $0,4 \mu\text{m}$ e 47 mm de diâmetro. A técnica utilizada é similar a outros estudos, por exemplo, (Vanhoof et al., 2000). Foram produzidos padrões de KCl, Na_2SO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, LiF, CaF_2 , NaCl, CuSO_4 , ZnCl_2 , KBr, RbCl e KH_2PO_4 . Infelizmente a quantidade de vapor de água adsorvida nos filtros ou o próprio crescimento higroscópico do aerossol depositado no filtro impossibilitou uma boa acurácia na determinação da massa depositada para a maioria destes padrões.

Posteriormente, foram importados Padrões MicroMatter monoelementares depositados em filtros de filme fino Nuclepore para os elementos Na até Pb, como mostrado na Tabela 1. Para o elemento P, o qual representa um importante papel na ciclagem de nutrientes, o padrão MicroMatter não é estável e por isso foram utilizados os padrões produzidos no laboratório LFA/IFUSP. Neste caso, a nebulização com solução aquosa de K_2PO_4 mostrou-se estável e as incertezas nas massas, ainda que acima do padrão de 5% da MicroMatter, foram menores que 17%. Estes padrões tinham concentração de massa de 3.41 ± 0.55 , 7.3 ± 1.2 , 8.2 ± 1.3 e $11.8 \pm 1.9 \mu\text{g cm}^{-2}$. Como será discutida na seção 5.1, a comparação com outras técnicas de medida mostrou que esta calibração para o P foi adequada.

Como resultado do processo de calibração do espectrômetro Epsilon 5, foram produzidas curvas de calibração para os elementos a partir do Na até o Pb, totalizando 25 elementos. A Figura 21 mostra a sensibilidade do instrumento para os padrões MicroMatter, que é o coeficiente angular da reta de calibração. As curvas de calibração e a validação serão apresentadas e discutidas na seção 5.1.

Tabela 1 – Concentrações dos padrões monoelementares de filmes finos fabricados pela MicroMatter. A incerteza nas massas é de 5%.

	Número Atômico (Z)	Padrão 1 ($\mu\text{g m}^{-2}$)	Padrão 2 ($\mu\text{g m}^{-2}$)
Na	11	5,86	17,98
Mg	12	9,68	21,77
Al	13	21,60	54,40
Si	14	9,81	32,88
P	15	3,41	14,20
S	16	5,10	12,00
Cl	17	9,04	27,72
K	19	13,16	25,33
Ca	20	8,32	29,98
Ti	22	14,90	47,60
*V	23	16,80	42,00
Cr	24	23,10	51,30
*Mn	25	19,00	60,90
*Fe	26	24,60	59,30
Ni	28	15,70	51,80
Cu	29	14,70	37,30
*Zn	30	5,35	16,05
*Se	34	20,50	46,00
Br	35	5,29	16,93
Rb	37	6,32	17,87
Sr	38	11,44	38,85
*Pb	82	19,40	50,70

*Padrões de elementos suscetíveis a alguma mudança física no decorrer do tempo.

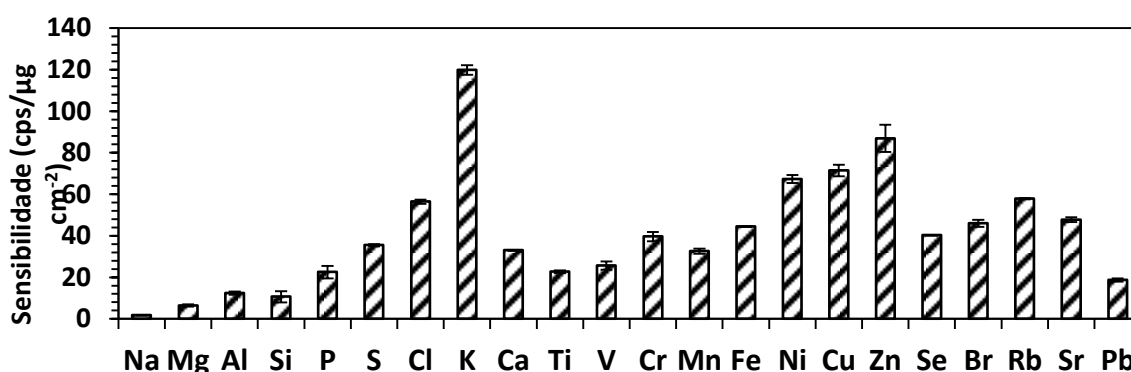


Figura 21 – Sensibilidade elementar em função dos elementos químicos contidos nos padrões fabricados pela MicroMatter.

4.4.3.6. Processo de Otimização no Epsilon 5

É importante uma escolha adequada do alvo secundário, voltagem, corrente e tempo de medida de maneira a otimizar o limite de detecção para cada elemento. A escolha do alvo secundário foi realizada no laboratório LFA através da análise do limite de detecção e da habilidade em discriminar a linha K_{α} de interesse. O tempo de medida foi otimizado fazendo-

se um compromisso entre um tempo total de medida razoável e o limite de detecção para cada elemento. Por exemplo, tempo de medida foi de 600s para os elementos leves (Na a K) e de 300s para os elementos pesados (Ca ao Pb). As condições experimentais utilizadas para as medidas são apresentadas na seção 5.1.1, Tabela 5. A tensão de aceleração e a corrente no tubo de raio X foram fixados para cada alvo secundário a fim de reduzir o número de condições de irradiação diferentes. Isto é importante, pois o sistema permite medir vários elementos sob a mesma condição, e conseguimos que o tempo total de medida da rotina de análise ficasse em torno de 1 h por filtro. Além disso, fez um estudo especial para observar a sobreposição das linhas espectrais. Por exemplo, as linhas As K_{α} (10.53 KeV) e Pb L_{α} (10.55 KeV) são muito próximas para serem resolvidas dado a resolução do equipamento. Assim, a linha Pb $L_{\beta 1}$ (12.62 KeV) foi selecionada para medir as concentrações de Pb.

4.4.3.7. Limite de detecção

O Limite de Detecção (LD) é uma importante medida da performance do instrumento, representando o menor valor que pode ser medido com significância estatística para cada elemento, de acordo com as condições específicas (alvo secundário, corrente e voltagem), sendo calculado utilizando 3 vezes a raiz quadrada do *background*, a partir da medida do filtro branco, repetindo-a 10 vezes. A fórmula utilizada no Epsilon 5 é mostrada a seguir.

$$LD = \frac{3}{S} \sqrt{\frac{r_b}{t_b}} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde, S é a sensibilidade resultante do número de contagens por segundo dividida pela concentração correspondente (Figura 21); r_b é a contagem por segundo do ruído (*background*) e t_b é o tempo de medida para cada elemento. Assim, o limite de detecção é dado em unidade de concentração.

O limite de detecção também pode ser obtido a partir das medidas das amostras contendo aerossóis. Havendo um número suficiente de amostras, ter-se-á tanto amostras com grandes concentrações de um elemento, quanto com pouca concentração e até mesmo concentrações abaixo do limite de detecção. Assim, ao medir uma amostra algumas vezes, a variação entre as várias medidas pode ser comparada ao valor médio destas medidas. Observando um gráfico dos desvios-padrões versus concentração média, nota-se que quando as concentrações diminuem e se aproximam do limite de detecção, o desvio-padrão estabiliza-se. Nesta metodologia desenvolvida neste trabalho, o limite de detecção é estimado como 3 vezes essa incerteza constante, obtida a partir de um ajuste empírico destes dados.

4.4.3.8. Controle de Qualidade do Equipamento

Para o controle da qualidade do equipamento EDXRF, alguns parâmetros são sempre monitorados no processo de calibração do detector. Dentre esses parâmetros o mais importante é o valor de eV medidos no detector para o elemento Mn-K α . O equipamento possui uma resolução ótima com valor de 125 eV para Mn-K α , nunca devendo ser maior que 140 eV. Em todo o processo de calibração e de medição das amostras, a resolução foi em torno de 126 ± 2 eV. Como parte dos procedimentos de controle de qualidade das medidas, um conjunto de amostras também foram analisadas por PIXE (*Particle Induced X-ray Emission*) e por um segundo instrumento Epsilon 5 da CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo), objetivando comparar limites de detecção e concentrações. O material de referência NIST – 2783 (*National Institute of Standards & Technology – Air Particulate Filter*) foi usado para avaliar a acurácia do procedimento de calibração do Epsilon 5, pois possuem concentrações certificadas para essa finalidade.

4.4.4. Análise de Carbono: Medidas das concentrações de OC e EC.

O analisador óptico-termal de carbono OCEC do *Sunset Laboratory* analisa o carbono elementar (EC) e orgânico (OC) nas partículas de aerossóis coletadas em filtros de quartzo. A Figura 22 mostra um diagrama esquemático do instrumento.

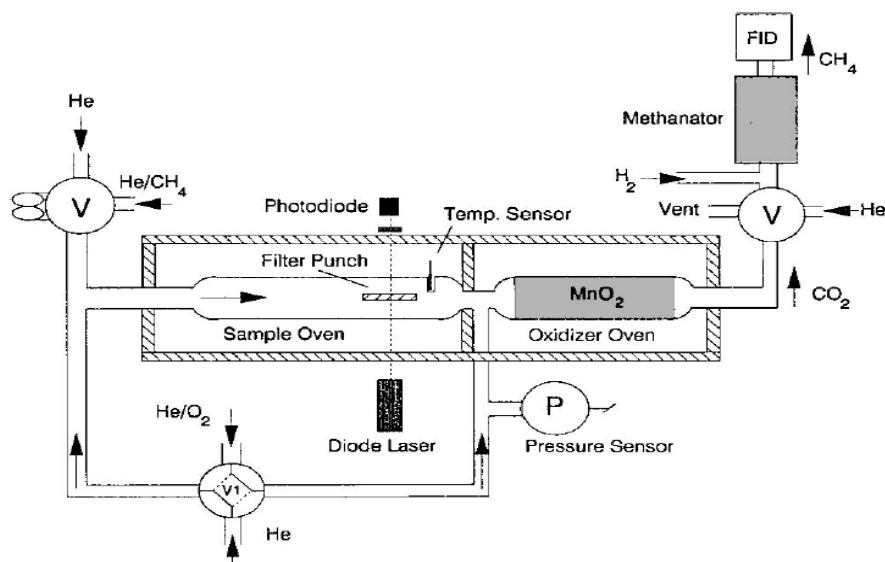


Figura 22 – Esquema do funcionamento do analisador óptico-termal, *Sunset Laboratory*. Fonte: *Birch & Cary, 1996*.

A amostra é aquecida num gradiente de temperatura em 4 níveis para remover todo o carbono orgânico do filtro. Isto é feito em uma atmosfera de hélio. A transição do terceiro

para o quarto nível se dá entre 500 e 700°C decompondo rapidamente carbonatos inorgânicos produzindo um pico característico. Durante o terceiro nível há ainda alguns compostos orgânicos, cerca de 30% são convertidos em carbono elementar através da pirólise. A conversão pirolítica é continuamente monitorada pela medida da transmissão do laser através do filtro. Como os compostos orgânicos são vaporizados, imediatamente são oxidados a dióxido de carbono no forno de oxidação. O fluxo de hélio contendo o dióxido de carbono segue para o forno (*methanator*) onde o CO₂ é reduzido a metano. Logo, o metano é detectado pelo detector de ionização de chama (FID, do inglês *Flame Ionization Detector*). Depois a amostra é resfriada para 525°C e o hélio puro é trocado por uma mistura oxigênio/hélio à 2% no forno da amostra, a temperatura é elevada para 850°C. Durante essa fase, o carbono elementar original e o que foi produzido pela pirólise dos compostos orgânicos na primeira fase são oxidados a dióxido de carbono devido à presença de oxigênio. Novamente, o CO₂ é convertido a metano e detectado pelo FID.

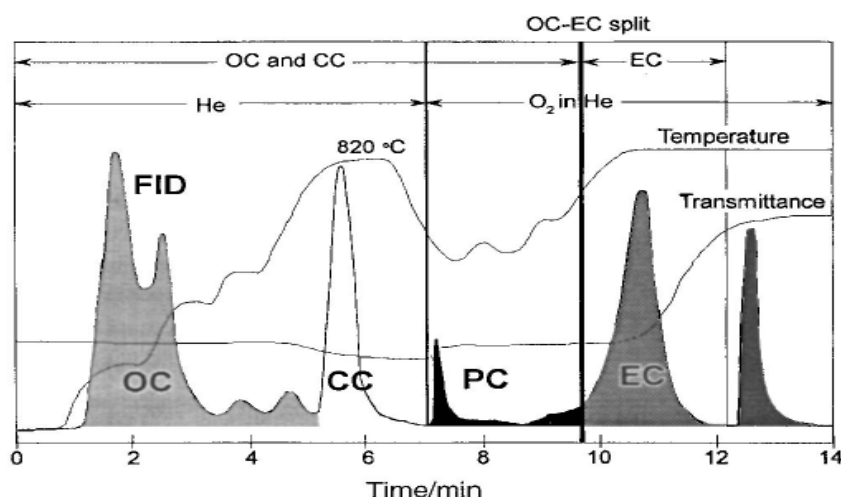


Figura 23 – Termograma para amostra contendo poeira de solo e emissão de diesel. A linha vertical preta mais espessa representa o split point OC/EC. Carbono orgânico (OC), carbonatos (CC), pirolítico (PC) e elementar (EC). O último pico é do metano (CH₄) utilizado na calibração interna do instrumento. Fonte: (Birch & Cary, 1996).

Por fim, depois que todo o carbono foi oxidado a partir da amostra, uma concentração e volume de metano conhecidos é injetado no forno da amostra. Assim, cada amostra é calibrada com uma quantidade de carbono conhecida. Baseado na resposta do FID e dos dados de transmissão do laser, as quantidades de carbono orgânico e elementar são calculadas para a amostra e os termogramas são mostrados graficamente, como na Figura 23.

4.4.5. Protocolo óptico-termal aplicado às medidas de OC e EC

Atualmente, há vários protocolos disponíveis para medição do OC e EC por meio do método óptico-termal. O protocolo óptico-termal é o conjunto de informações sobre temperatura do forno, tempo de medida em cada estágio de temperatura, medição contínua da transmitância e/ou refletância. Infelizmente, os diferentes protocolos da evolução termal resultam em uma variação muito ampla da concentração de OC e EC obtidos, podendo chegar a um fator de 5. Os protocolos previamente instalados no equipamento são: IMPROVE A (*Interagency Monitoring of Protected Visual Environments*) (Chow et al., 1993), NIOSH870 (*U.S. Environmental Protection Agency*) (NIOSH, 1996, 1999) e EUSAAR_2 (Cavalli et al., 2010). Chow et al. (2001) estudou a diferença entre os protocolos IMPROVE e NIOSH e mostrou que os dois protocolos são equivalentes para quantificação do TC coletados em filtros de fibra de quartzo; entretanto o EC NIOSH geralmente foi menor que EC IMPROVE. A diferença principal é que o carbono evoluído em NIOSH 850°C em atmosfera de hélio é considerado OC em vez de EC. A transmitância e/ou refletância de luz aumentou durante esse estágio de temperatura indicando que essa fração deveria ser classificada como EC. Quando essa fração de OC NIOSH foi adicionada ao EC NIOSH, a comparação entre IMPROVE e NIOSH teve boa concordância entre os resultados.

Tabela 2 – Protocolos de temperatura disponíveis no analisador de carbono da *Sunset Lab*.

	EUSAAR_2	IMPROVE A	NIOSH870
	T, duração	T, duração	T, duração
	°C, s	°C, s	°C, s
Helium	1, 10	1, 10	1, 10
	200, 120	140, -1	310, 80
	300, 150	280, -1	475, 80
	450, 180	480, -1	615, 80
	650, 180	580, -1	870, 110
	1, 30		550, 45
Oxygen	500, 120	580, -1	550, 45
	550, 120	740, -1	625, 45
	700, 70	840, -1	700, 45
	850, 80		775, 45
			850, 45
		870, 110	
Calibration Ox	1, 110	1, 110	1, 120
Offline	0, 1	0, 1	0, 1

Na Europa não havia protocolo padrão para a determinação da fração do aerossol carbonáceo. A partir do projeto europeu EU-Project EUSAAR (*European Supersites for*

Atmospheric Aerosol Research) que teve por objetivo identificar as causas das diferenças em medidas de EC usando diferentes protocolos de evolução termal, foi desenvolvido o protocolo EUSAAR_2 para minimizar os vieses positivos e negativos que afetam os resultados de OC e EC na análise óptica-termal: 1) Redução da carbonização, para minimizar o efeito de alguma diferença na seção transversal de atenuação específica do PC e EC e conseqüentemente uma discriminação melhor entre OC e EC; 2) Evolução e/ou pirólise de OC é completada no final da fase com atmosfera de hélio para evitar que algum resíduo não carbonizado de OC evolua na fase He/O₂, fazendo com que carbono orgânico não absorvedor de luz não evolua depois do *split point* e vieses positivos nas medidas de EC aconteçam; 3) Redução da evolução prematura do carbono absorvedor de luz durante a fase com atmosfera de hélio para prevenir a rápida evolução das espécies carbonáceas que contém o EC original; 4) Redução na incerteza decorrente da posição do *split point* OC/EC no perfil de resposta do FID por meio de estágios de dessorção múltipla, processo inverso ao da sorção (adsorção e absorção acontecendo simultaneamente), na fase He/O₂ (Cavalli & Putaud, 2008). É possível observar os estágios de temperatura e tempo de residência em cada estágio na Tabela 2. Nesta tabela, o valor -1 no protocolo IMPROVE A significa que o tempo em cada estágio de temperatura varia de acordo com a concentração da amostra, podendo alcançar um tempo total de medida de 1h por amostra.

Neste trabalho realizou-se uma intercomparação entre os três protocolos. Os resultados são apresentados na seção 5.3.1. As conclusões foram semelhantes a Cavalli et al. (2010) e por isto o protocolo utilizado para medição das concentrações de OC, EC e TC foi o EUSAAR_2, devido às melhorias fornecidas neste protocolo e o tempo de medida menor. Além disso, na seção 5.3.2 são apresentados os resultados de uma intercomparação com medidas feitas na Universidade de Ghent, Bélgica.

4.5. Identificação das fontes de partículas de aerossóis atmosféricos

Para identificação das fontes, foi aplicada à base de dados o modelo estatístico multivariado que pertence ao grupo da análise de fatores, denominado fatorização de matriz positiva – PMF. O modelo foi validado por meio do *European Intercomparison Exercise for Source Apportionment with Receptor Models* (2011-2012), que forneceu a mesma base de dados sintética para 20 grupos de pesquisa de diferentes países, com o intuito de verificar a reprodutibilidade do modelo. Dentre os resultados, 10 grupos encontraram resultados similares, nos quais o grupo do LFA/IFUSP estava incluído. Com isso, o modo de processar

os dados com o PMF foi validado e o modelo foi aplicado corretamente na base de dados para Porto Velho e Rebio Cuieiras.

Além do PMF, foi incluída neste trabalho a análise de fatores principais absoluta (APFA) (Artaxo & Orsini, 1987), com a utilização do software SPSS (*Statistical Package for Social Sciences*) versão 22.0. Uma comparação entre os resultados dos modelos estatísticos foi realizada e serão apresentadas as vantagens e desvantagens da utilização de cada modelo na base de dados de aerossóis da Amazônia.

A seguir, será apresentado como processar dados com o PMF, estimar pesos nas medidas e determinar o número de fontes. Também será apresentado como realizar a identificação das fontes utilizando o APFA.

4.5.1. Fatorização de matriz positiva aplicada à análise de aerossóis

O princípio fundamental na relação fonte/receptor é a conservação da massa que pode ser assumida e a análise do balanço de massa que pode ser usada para identificar e separar as fontes do material particulado atmosférico. Essa metodologia é referenciada como modelo receptor (Hopke, 1985, 1991). A partir de um conjunto de dados, o objetivo do modelo receptor é determinar um número grande de constituintes químicos tais como concentrações elementares em um número de amostras.

Há um conjunto de restrições naturais físicas que devem ser consideradas para o desenvolvimento correto do modelo na identificação das fontes do material particulado atmosférico. (1) Os dados originais devem ser reproduzidos pelo modelo. (2) As composições das fontes prognósticas devem ser positivas; A fonte não deve ter uma percentagem negativa de um elemento. (3) As contribuições das fontes prognosticadas para as partículas de aerossóis atmosféricos devem ser todas não negativas; Uma fonte não pode emitir massa negativa. (4) A soma das contribuições de massa elementar prognosticada para cada fonte deve ser menor ou igual à massa total medida para cada elemento.

A equação do balanço de massa pode ser escrita considerando todas m espécies químicas em n amostras como contribuições para p fontes independentes.

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} \cdot f_{kj} \quad (\text{Equação 3})$$

Onde, x_{ij} é a j -ésima concentração elementar medida na i -ésima amostra, g_{ik} é a concentração gravimétrica (ng mg^{-1}) do j -ésimo elemento químico a partir da k -ésima fonte; f_{kj} é a concentração em massa aerotransportada (mg m^{-3}) de material a partir da k -ésima fonte,

contribuindo para a i -ésima amostra. É assumido que as concentrações ambientais de uma série de espécies químicas foram medidas por um conjunto de amostras de material particulado, ou seja, os valores de x_{ij} são sempre conhecidos. Logo, é desejável conhecer o número e a composição das fontes, como também as suas contribuições para o material particulado.

A fatorização de matriz positiva (PMF) pertence ao grupo de análise de fatores e foi desenvolvida por Paatero & Tapper (1993, 1994). É um modelo receptor, que a partir de uma série temporal de medidas suficientemente longas no receptor (amostrador), identifica quais são as fontes que estão contribuindo para o perfil elementar medido.

A fatorização de matriz positiva visa basicamente minimizar a soma dos quadrados dos resíduos medidos inversamente com a estimativa dos erros dos pontos de dados (Paatero & Tapper, 1994). Supondo que \mathbf{X} é uma matriz ($m \times n$) consistindo de medidas de n elementos químicos em m amostras. O objetivo do modelo receptor é determinar o número de fontes p , a composição química de cada fonte e a quantidade que cada fonte p contribui para cada amostra. O modelo de fator pode ser escrito como:

$$\mathbf{X}_{(m \times n)} = \mathbf{G}_{(m \times p)} \mathbf{F}_{(p \times n)} + \mathbf{E} \quad (\text{Equação 4})$$

Onde \mathbf{G} é uma matriz ($m \times p$) conhecida por *fator score*, ou seja, é a contribuição relativa de p fontes para m amostras. \mathbf{F} é uma matriz ($p \times n$) de composição química das fontes (perfis das fontes). Cada amostra é uma observação ao longo do eixo tempo, então \mathbf{G} descreve a variação temporal da influência de cada fonte, e \mathbf{E} representa a parte da variância dos dados não modelados pelo fator p modelado.

Em PMF, as fontes apresentam concentrações das espécies não negativas e as amostras não podem ter uma contribuição de fonte negativa. A essência da PMF pode então ser representada como:

$$\min_{G,F} Q(\mathbf{X}, \sigma, G, F) \quad (\text{Equação 5})$$

Onde,

$$Q = \left\| \frac{(\mathbf{X} - \mathbf{GF})}{\sigma} \right\|_F^2 = \sum_i \sum_j \left(\frac{e_{ij}}{\sigma_{ij}} \right)^2 \quad (\text{Equação 6})$$

$$e_{ij} = x_{ij} - \sum_{k=1}^p f_{ik} g_{kj} \quad (\text{Equação 7})$$

com $g_{kj} \geq 0$ e $f_{ik} \geq 0$ para $k = 1, \dots, p$, e σ é a matriz conhecida de incertezas de \mathbf{X} . A função *penalty* "Q" (Cohen et al., 2011), é a soma dos quadrados da razão entre o ajuste residual "e"

e a estimativa de erros de cada ponto de dado “ σ ”. O problema da análise de fatores é minimizar Q com respeito a G e F com a obrigatoriedade de que todos os elementos de G e F são não negativos. O valor teórico de Q é dado por:

$$Q = nm - p(n + m) \quad (\text{Equação 8})$$

Onde, n é o número de espécies químicas medidas, m o número total de amostras e p o número de fatores ou fontes identificadas a partir do processo FPM. Q_{Robusto} é um bom parâmetro de ajuste, considerando que os *outliers* foram excluídos e o $Q_{\text{Verdadeiro}}$ é calculado incluindo todos os pontos amostrados. O $Q_{\text{Teórico}}$ não é calculado pelo EPA PMF 3.0 mas é aproximado através da equação 8. Soluções em que o $Q_{\text{Verdadeiro}}$ é maior que 1,5 vezes Q_{Robusto} , indica que os eventos extremos podem estar desproporcionalmente influenciando o modelo.

4.5.1.1. Estimativa dos pesos

Há três tipos de valores encontrados geralmente em um conjunto de dados ambientais: os valores realmente determinados com suas incertezas associadas; valores que não foram determinados por que suas concentrações estavam abaixo do limite de detecção e ainda há aqueles que não foram determinados de fato. Os valores abaixo do limite de detecção e os valores não determinados são considerados *missing values*. Polissar et al. (1998) sugere as concentrações (x_{ij}) e incertezas (σ_{ij}) a serem utilizadas no PMF nestes casos, apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Valores e incertezas a serem utilizados no PMF segundo por Polissar et al. (1998).

$x_{ij}^k = v_{ij}^k$	Valores determinados	$\sigma_{ij}^k = u_{ij}^k + d_{ij}^k/3$
$x_{ij}^k = d_{ij}^k/2$	Valores abaixo do limite de detecção	$\sigma_{ij}^k = \bar{d}_{ij}^k/2 + d_{ij}^k/3$
$x_{ij}^k = \tilde{v}_{ij}^k$	<i>Missing values</i>	$\sigma_{ij}^k = 4\tilde{v}_{ij}^k$

Nesta tabela, v_{ij}^k , representa a concentração medida; u_{ij}^k , incerteza analítica e d_{ij}^k o limite de detecção para i -ésima amostra e j -ésimo elemento em cada local de amostragem k ; \bar{d}_{ij}^k é a média aritmética dos valores do limite de detecção; \tilde{v}_{ij}^k é a média geométrica das concentrações medidas. Os valores $d_{ij}^k/2$ e \tilde{v}_{ij}^k utilizados nos valores abaixo do limite de detecção e os *missing values*, respectivamente, tem um baixo peso quando comparado aos valores medidos. O erro estimado corresponde de 100 a 250% para os valores abaixo do limite de detecção e de 400% para os *missing values*, fazendo com que os cálculos do PMF

não sejam influenciados por esses dois tipos de valores. Reff *et al.* (2007) faz uma revisão dos métodos dos cálculos das incertezas utilizadas para a análise de PMF em dados de material particulado. Há 10 diferentes equações para calcular as incertezas dos dados, mas neste trabalho vamos utilizar as equações sugeridas acima por Polissar *et al.* (1998).

4.5.1.2. *Outliers* e Modelagem Robusta

Outro grupo importante nos conjuntos de dados ambientais são os denominados *outliers*, que neste trabalho são considerados os valores extremos de concentração no material particulado. Valores com altas concentrações podem influenciar o modelo e para evitar que isso ocorra, uma ferramenta utilizada no PMF é a formulação dos mínimos quadrados de forma “Robusta”.

$$Q = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n \left(\frac{e_{ij}}{h_{ij} s_{ij}} \right)^2 \quad (\text{Equação 9})$$

Onde,

$$h_{ij}^2 = \left\{ \begin{array}{l} 1 \quad \text{se } |e_{ij}/s_{ij}| \leq \alpha \\ \frac{|e_{ij}/s_{ij}|}{\alpha} \end{array} \right\}, \text{ com } \alpha = 4$$

Ou seja, para todos os valores extremos o limite máximo da distância permitida no modelo é de quatro desvios-padrão (Ramadan *et al.*, 2000).

4.5.1.3. Preparação dos dados

A princípio, todas as espécies químicas nos conjuntos de dados de material particulado são consideradas. As primeiras análises nos dados brutos são usadas para excluir elementos específicos, amostras ou medidas individuais.

Uma matriz de incertezas (σ_{ij}) para cada ponto de dado correspondente à matriz de medidas será parte dos dados de entrada do PMF para minimizar a função Q. Deve-se considerar a relevância das espécies, medidas em duplicata, dados perdidos, valores abaixo do limite de detecção, qualidade dos dados e separação da massa do material particulado entre as fontes (Reff *et al.*, 2007).

Na preparação dos dados, um critério utilizado é avaliar a razão sinal ruído (S/N do inglês *signal-to-noise*):

$$\left(\frac{S}{N} \right)_j = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_{ij} - s_{ij})}{\sum_{i=1}^n s_{ij}^2}} \quad (\text{Equação 10})$$

Essa razão indica se as incertezas associadas aos dados de concentração são adequadas. Paatero & Hopke (2003) sugerem uma classificação em que: 1) $S/N < 0.2$ considerado como “*bad*”; 2) $0.2 < S/N < 2$, “*weak*”; 3) $S/N > 2$, “*strong*”. Quanto maior o valor da razão S/N , as medidas não estão sofrendo interferência das incertezas.

Outro ponto a ser observado é que o número de amostras seja maior que o número de variáveis. Henry (2002) sugere um número mínimo de amostras baseado no número de graus de liberdade da base de dados, utilizando a equação a seguir:

$$n > 30 + \left(\frac{p+3}{2}\right) \quad (\text{Equação 11})$$

Em que, n é o número de amostras e p é o número de variáveis. De acordo com essa equação nossa base de dados possui número de amostras mais que suficiente para aplicação do PMF em ambos os sítios de amostragem, na maioria das situações.

4.5.1.4. Determinação do número de fatores

Para determinar o número de fatores, é necessário observar em primeiro lugar o valor do $Q_{\text{Teórico}}$. O valor do $Q_{\text{Teórico}}$ deverá ser próximo ao número de graus de liberdade ou aproximadamente igual ao número total dos pontos da matriz principal X_{ij} (Hopke, 1991). Com a matriz das incertezas construída corretamente, basta observar a mudança nos valores de Q_{Robusto} e $Q_{\text{Verdadeiro}}$, os quais deverão ser muito próximos. Entretanto, se as incertezas dos dados não foram bem determinadas, a observação dos valores de Q pode se tornar enganosa (Norris et al., 2008). A escolha do número de fatores se torna empírica, pois dependendo do número de fatores escolhido o resultado pode fornecer fontes sem significado físico. Caso ocorra uma solução sem validade física, outros valores de p deverão ser testados.

4.5.1.5. Incerteza do Modelo

Um modo de avaliar se de fato o conjunto de dados responde corretamente ao número de fatores proposto, é realizado o *Bootstrap* para estimar a estabilidade e incerteza da solução. O EPA PMF realiza *bootstrapping* de forma randômica selecionando blocos de amostras não sobrepostas (amostras consecutivas, tamanho de blocos sugeridos pelo usuário). O número de blocos é calculado de acordo com Politis & White (2004). É criada uma nova entrada de dados das amostras selecionadas com as mesmas dimensões do conjunto de dados original. O PMF processa esse novo conjunto de dados, onde cada fator *bootstrapping* é mapeado para um fator *Base Model* através da comparação da contribuição de cada fator. Os resultados a

partir do *Bootstrap* permitem a estimativa de fatores, através de cálculos de desvio padrão ou vários percentis dos perfis dos fatores.

4.5.1.6. Rotação *Fpeak*

Uma transformação linear é realizada no par de matrizes G e F , que podem ser transformadas em outras matrizes G^* e F^* , mantendo o mesmo valor de Q .

$$G^* = GT \quad F^* = T^{-1}F \quad (\text{Equação 12})$$

De acordo com Norris et al. (2008), essa transformação pode ser chamada de “rotação”. Devido à obrigatoriedade dos valores não negativos, a rotação somente será possível se nenhum dos elementos das novas matrizes for menor que zero. O processo de rotação é o *Fpeak*, que força as linhas e colunas das matrizes G e F a serem adicionadas e/ou subtraídas entre si até a minimização do erro (Paatero, 1997). A escolha do valor da “força do *Fpeak*” é empírica (Hopke, 1991), mas deverá ser feita considerando o resultado da menor diferença (dQ) entre o valor dos parâmetros Q_{Robusto} e $Q_{\text{Verdadeiro}}$. Para determinar se uma rotação é correta ou não, comparam-se os gráficos de perfis/contribuições da base de dados originais com os mesmos gráficos gerados no modelo *Fpeak* (Norris et al., 2008).

4.5.1.7. Vantagens da técnica PMF

Essa forma de fatorização é bastante diferente da Análise de Componentes Principais (ACP), a qual é bastante utilizada como ferramenta na análise ambiental. O algoritmo da PMF é descrito por (Paatero, 1997). Uma das características chaves do PMF é que as rotações (FPEAK) são parte do processo de ajuste e não é aplicada depois para extração dos fatores, como executado no método da análise de fatores. A individualização dos pesos em cada ponto da base de dados permite que a maioria dos dados possa ser mantida na análise, ou seja, um maior número de dados é possível na fatorização do que quando utilizados com aproximações baseadas em autovetores, em que um alto nível de dados faltantes teria resultados gravemente distorcidos. Polissar et al. (1998) foram capazes de extrair um bom perfil de sal marinho a partir de dados, mesmo com 80% dos resultados para Cl estarem abaixo do limite de detecção. A abordagem dos mínimos quadrados permite a inclusão de restrições adicionais como parte integrante da análise. Wang & Hopke (1989) mostraram que o valor do ajuste dos mínimos quadrados com as restrições adicionais se ajustam aos modelos receptores. No caso do PMF, a restrição adicionada foi a utilização de dados positivos (Hopke, 1991).

4.5.2. Análise de Fatores Principais (PFA)

Possivelmente, a mais utilizada técnica estatística multivariada nas ciências atmosféricas é a análise de fatores principais, denominada PFA (do inglês *Principal Factor Analysis*). A técnica se tornou popular para análise de dados atmosféricos, na sequência do trabalho de Lorenz (1956), que foi chamada de técnica de Análise das Funções Ortogonais Empíricas (FOE). Ambos os nomes são comumente utilizados, e se referem a procedimentos estatísticos similares (Wilks, 2006).

A PFA é um modelo receptor que, a partir de uma série temporal de medidas suficientemente longas no receptor (amostrador), identifica através da variabilidade das concentrações quais são as fontes de aerossóis que estão contribuindo para o perfil elementar medido. Matematicamente, a PFA é um problema de autovalores e autovetores da matriz de correlação dos dados coletados. Nesta abordagem, a matriz de correlação (entre as séries temporais dos vários elementos quantificados) é interpretada para desvendar a estrutura intrínseca que existe na base dos dados (Swietlicki et al., 1996).

Wilks (2006) define que a PFA reduz um conjunto de dados, contendo um grande número de variáveis, a um conjunto de dados contendo um menor número de novas variáveis ortogonais. Estas novas variáveis são combinações lineares das originais, e estas combinações lineares são escolhidas para representar a fração máxima possível da variabilidade contida nos dados originais. Quando medidas ambientais contêm múltiplos elementos advindos de múltiplas fontes e os elementos não são únicos de cada fonte, temos uma situação onde é importante separar um subconjunto menor de variáveis que expliquem a maior parte da variabilidade intrínseca dos elementos medidos.

Estatisticamente, tendo observações múltiplas em certo local, com “m” amostras coletadas e “n” elementos medidos, partimos de uma matriz “m x n” que tem certa redundância de informações devido ao fato dos elementos “n” não serem únicos de cada fonte de aerossóis. Queremos determinar uma matriz de ordem “p x m”, onde “p” é menor que “n”. Ao mesmo tempo queremos explicar a maior parte da variabilidade dos elementos “n”. A PFA é mais eficaz quando a compressão do problema pode ser alcançada com $p \ll n$. Esta situação ocorre quando existem correlações substanciais entre as variáveis, caso em que estas contenham informações redundantes do ponto de vista de variabilidade. Os elementos destes novos “p” vetores são chamados os Fatores Principais. Esta redução da dimensão é feita matematicamente através da análise de autovalores e autovetores da matriz de correlação dos dados.

A análise de fatores principais visa basicamente explicar a variância de um conjunto extenso de dados (Castanho, 1999; Johnson & Wichern, 1982). Seja uma base de dados constituída pela concentração elementar de (n) elementos, chamadas as variáveis, por (m) amostras. O modelo PFA reduz a base de dados de (n) variáveis para um número menor (p) de fatores principais que contenha o máximo possível de informações contidas na base original, obtendo-se, portanto uma matriz reduzida (p x m), mais fácil de ser interpretada.

Os fatores principais são as novas variáveis que foram construídas a partir da correlação entre as variáveis originais. Cada fator principal agrupa, portanto, variáveis que possuem maior correlação. As variáveis que possuem a mesma variabilidade no tempo indicam fisicamente que elas são oriundas de uma mesma fonte, processo de formação ou transporte. Na análise de fatores principais, a identificação dos fatores indica qualitativamente a composição das principais fontes que contribuem na composição do aerossol.

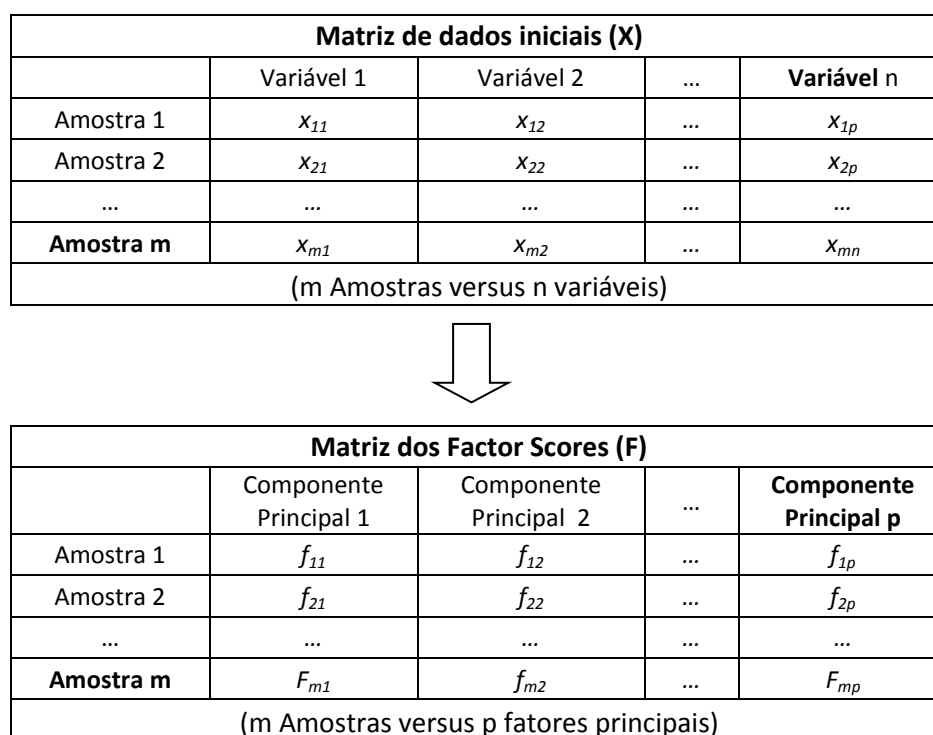


Figura 24 – Redução da base de dados de (n) variáveis para um número menor (p) de fatores principais formando uma matriz reduzida (p x m).

4.5.2.1. Hipóteses para aplicação da PFA

Existem algumas condições estatísticas que devem ser verificadas antes de se realizar a análise de fatores principais. A análise parte do princípio de que a emissão das fontes é constante; que as espécies químicas não interagem entre si; os erros de medidas são aleatórios

e não correlacionados; que a variabilidade das concentrações é devida às variações de emissão da fonte e não variações de incerteza na medida; o número de amostras deve ser maior que o número de variáveis (Castanho, 1999; Correia, 1998; Seinfeld & Pandis, 2006).

Há também uma necessidade de que tenhamos um grande número de amostras coletadas, pois quanto maior a significância estatística dos coeficientes de correlação, mais robusta será a nossa análise. Henry (2002) sugerem um número mínimo de amostras baseado no número de graus de liberdade da base:

$$n > 30 + \left(\frac{p+3}{2}\right) \quad (\text{Equação 13})$$

onde, n é o número de amostras; e p é o número de variáveis.

O primeiro passo da análise de PFA é normalizar a matriz dos dados obtendo média zero e desvio padrão um, conforme equação 14. Este procedimento precisa ser realizado, pois a métrica de cada variável é muito diferente. Por exemplo, a variável enxofre tem valores máximos da ordem de algumas centenas de nanogramas, enquanto o zinco tem valores da ordem de algumas nanogramas. Este procedimento de normalização permite a utilização de variáveis de métricas diferentes, e faz com que todas as variáveis tenham o mesmo peso estatístico:

$$Z_{ij} = \frac{x_{ij} - \bar{x}_j}{\sigma_j} \quad (\text{Equação 14})$$

onde z_{ij} é cada elemento da matriz normalizada, x_{ij} é a concentração elementar da amostra (i) e variável (j), \bar{x}_j é a concentração média da variável (j) e σ_j é o desvio padrão da concentração da variável (j).

A partir da matriz das concentrações normalizadas versus cada elemento medido, calcula-se a matriz dos coeficientes de correlação entre as variáveis:

$$R_{p \times p} = \langle (Z)(Z)^t \rangle \quad (\text{Equação 15})$$

onde $R_{p \times p}$ é a matriz de correlação; e Z é a matriz das concentrações normalizada.

A partir desta matriz de correlação precisamos agora extrair os autovetores e autovalores, que são exatamente os fatores principais procurados.

Determinam-se os autovalores (λ) da matriz de correlação dados por:

$$|R - \lambda I| = 0 \quad (\text{Equação 16})$$

onde λ representa o autovalor, R é a matriz de correlação e I é uma matriz identidade.

A partir da matriz de correlação ($R_{p \times p}$) encontram-se p autovalores, correspondentes aos (p) fatores principais, realizando-se a diagonalização da matriz de correlação. Cada autovalor representa a variância dos fatores principais (Y). A variância obtida para cada componente indica o número de variáveis que o particular componente explica. Deste raciocínio obtemos que a soma das variâncias de todos os fatores resulta no número de variáveis inicial total, como apresentado na equação abaixo:

$$\sum_{i=1}^p \sigma_{ii}^2 = \sum_{i=1}^p Var(Y_i) = \lambda_1 + \lambda_2 + \dots + \lambda_p = p \quad (\text{Equação 17})$$

Os autovetores (l) da matriz de correlação são representados pela relação matricial:

$$Rl = \lambda I \quad (\text{Equação 18})$$

onde l representa os autovetores; λ representa os autovalores; R é a matriz de correlação; e I é uma matriz identidade.

Desta forma podemos encontrar a matriz dos autovetores (*Factor Loadings*), constituída por (p) vetores correspondentes a cada componente principal. Algebricamente os fatores principais (Y) são combinações lineares das variáveis (x_j), onde os coeficientes l_p^T (*loadings*) são os elementos da matriz dos autovetores, equações 11.

$$\begin{aligned} Y_1 &= l_1^T X = l_{11}x_1 + l_{21}x_2 + \dots + l_{p1}x_p \\ Y_2 &= l_2^T X = l_{12}x_1 + l_{22}x_2 + \dots + l_{p2}x_p \\ &\quad \cdot \\ &\quad \cdot \\ &\quad \cdot \\ Y_p &= l_p^T X = l_{1p}x_1 + l_{2p}x_2 + \dots + l_{pp}x_p \end{aligned} \quad (\text{Equação 19})$$

Graficamente, as combinações lineares representam um novo sistema de coordenadas ortogonal, obtido a partir da rotação do sistema original (de coordenadas x_1, x_2, \dots, x_p), onde os novos eixos representam as direções de máxima variabilidade em ordem decrescente (Y_1, Y_2, \dots, Y_k), cuja variância é dada pelo autovalor λ :

$$Var(Y) = l^t Rl = \lambda I \quad (\text{Equação 20})$$

O procedimento de análise de fatores principais resulta, a partir da matriz original, com (m) amostras em uma matriz com (p) fatores principais. Esta é uma solução exata que explica 100% da variabilidade original da base de dados. Seguindo o objetivo original, o próximo passo é truncar o novo espaço dos fatores em uma dimensão (k ; $k < p$) e que explique o máximo possível da variância dos dados. De uma maneira geral, os últimos autovalores são suficientemente pequenos para não representarem uma fração de variabilidade significativa, com pouco ou nenhum significado físico, podendo ser desprezados.

O autovalor representa a variância explicada por determinado autovetor e sua componente principal associada, e notamos que a soma dos autovalores é igual ao número de compostos químicos medidos ($\sum_{i=1}^m \lambda_i = m$). Isso significa que se a i -ésima componente principal está associada a um autovalor $\lambda_i < 1$, ou seja, ela explicaria a variância correspondente de menos que uma variável original.

Existem alguns critérios para a escolha do número ideal de fatores principais. Há certa controvérsia na literatura sobre o procedimento mais adequado para determinar o número de fatores principais que deve ser retido. Em princípio, não deveríamos reter fatores com autovalor menor do que “1”, pois estes explicam menos variabilidade que uma das variáveis originais, pois a base de dados foi normalizada para média zero e variância 1.

North *et al.* (1982) estimaram o erro associado a cada autovalor (δ_λ) a partir de um problema de autovalores e autovetores com perturbação, onde a perturbação é igual a $(2/n)^{1/2}$ e está associada ao erro de amostragem (onde n é o número total de amostras), de acordo com:

$$\sigma_\lambda = \lambda \left(\frac{2}{n}\right)^{1/2} \quad (\text{Equação 21})$$

onde σ_λ é o erro associado ao autovalor, λ é o autovalor e n é o número total de amostras.

Variações pequenas comparativamente com o erro poderiam ser desprezadas, uma vez que não se teria precisão estatística que distinguísse estes fatores. O corte seria feito a partir daí. Existem, entretanto, algumas divergências no cálculo do erro associado ao autovalor (P. Artaxo *et al.*, 1994), fazendo com que esse método não seja utilizado.

Os autovalores menores, mas próximos de 1, devem ser analisados com certo cuidado, pois eles ainda podem ter significado físico. O método utilizado neste trabalho despreza fatores que possuam autovalor menor (mas próximo) do que um, $\lambda < 1$. Como definido anteriormente, o autovalor mostra quantas unidades de variáveis o componente principal explica. Desta forma, não teria muito sentido qualitativo um autovalor muito menor que um, ou seja, que explique menos variabilidade que uma das variáveis originais (Hopke, 1985).

Geralmente, os fatores principais retidos não são de interpretação direta. Para melhor interpretação destes, realiza-se um procedimento usual que é uma rotação ortogonal dos autovetores, de modo a tornar mais clara a separação entre os fatores, mantendo-se a ortogonalidade entre eles e maximizando a variância dos quadrados dos *loadings* para cada componente. Ou seja, os fatores são rotacionados de tal forma a maximizar os *loadings* dos autovetores para valores mais próximos de um. Esta rotação é chamada rotação VARIMAX e

é um método bastante utilizado e tem apresentado bons resultados em vários trabalhos na área de química atmosférica (P. Artaxo et al., 1990; Paulo Artaxo & Hansson, 1995; Gerab et al., 1998; Maenhaut, Raes, Cafmeyer, & Artaxo, 2004; Swietlicki et al., 1996).

$$V = \frac{1}{p} \sum_{j=1}^m \left[\sum_{i=1}^p l_{ij}^4 - \frac{(\sum_{i=1}^p l_{ij}^2)^2}{p} \right] \quad (\text{Equação 22})$$

onde V é a matriz de rotação Varimax; l representa os autovetores e p é o número de variáveis.

Após a rotação Varimax obtém-se finalmente a matriz dos autovetores (*factor loadings*), que será interpretada fisicamente. O que obtemos como resultado final é uma redução da dimensão do problema original, que pode explicar de 80 a 90% da variabilidade original dos dados, com uma solução ortogonal.

Neste trabalho será apresentado os resultados na forma de matriz rotacionada dos autovetores, com as demais informações como mostrado no exemplo da Tabela 4.

Tabela 4 – Representação utilizada para Matriz de Factor Loadings, comunalidades de cada variável e autovalor obtidos para cada fator na PFA.

Matriz de Factor Loadings					
	CPC ₁	CPC ₂	...	CPC _k	Comunalidade
Variável ₁	l_{11}	l_{12}	...	l_{1k}	h_1
Variável ₂	l_{21}	l_{22}	...	l_{2k}	h_2
...
Variável _p	l_{p1}	l_{p2}	...	l_{pk}	h_p
Autovalor	λ_1	λ_2	...	λ_k	
Variância (%)	λ_1/p	λ_2/p	...	λ_k/p	Variância Total (%)

Para cada componente principal (CP_j) retida são apresentados os *loadings* (l_{ij}) correspondentes a cada variável (Variável i). Cada *loading* (l_{ij}) explica a importância de cada variável no CP. Os *loadings* variam de -1 a +1 e quanto mais próximo de um, maior a associação da variável com o componente principal. Existem, na literatura, diferentes critérios para se definir o limite mínimo de significância dos *loadings*, como por exemplo, em Child (1970) que adota o limite de 0,3, ou seja, os *loading* abaixo deste não seriam estatisticamente significativos. Outro critério considera como significativo os valores acima de três vezes o desvio padrão associado aos *loadings*.

Heidam (1982) estimou o desvio padrão dos *loadings* como sendo:

$$\sigma_i \cong \sqrt{\left[\frac{(1-h^2)}{(p-k)}\right]} \quad (\text{Equação 23})$$

onde h é a comunalidade, p é o número de amostras e k o número de fatores retidas.

Realizando-se este cálculo, na base de dados em questão, chega-se a valores no máximo de 0,4. Portanto, neste trabalho, se tomará como limite de significância estatística os valores de *loadings aproximadamente* maiores que 0,4.

Os autovalores obtidos para cada componente estão representados na parte inferior da Tabela 4. Foi calculado o percentual de cada um em relação ao número total de variáveis, o que nos dá uma idéia da fração que cada componente explica da variabilidade da base de dados. A soma é o quanto o modelo explica a variabilidade da base de dados com os fatores principais retidos. A matriz original de concentrações (X) pode ser estimada a partir do produto da matriz dos *factor scores* (F) pela matriz dos *factor loadings* (L), obtidas pela PFA. Quanto melhor o modelo, mais próximo se chega da matriz de concentrações originais,.

$$X \cong F \cdot L \quad (\text{Equação 24})$$

Onde X : matriz de concentrações; F : matriz dos *factor scores*; L : matriz dos *factor loadings*.

Cada componente principal sintetiza um grupo de elementos que caracterizam uma mesma fonte, permitindo uma análise qualitativa da composição das fontes dos aerossóis. As fontes são identificadas a partir de elementos traçadores, ou seja, elementos característicos da fonte. A aplicação da PFA na base de dados original fornece como produto final, a identificação qualitativa das fontes de material particulado, não permitindo uma avaliação em números absolutos.

Finalmente pode-se realizar a Análise de Fatores Principais Absoluta (APFA) que é uma metodologia que permite determinar o perfil e a contribuição absoluta associada a uma determinada componente principal (Gerab et al., 1998).

5. Resultados Experimentais e Discussão

5.1. Validação de medidas com o sistema Epsilon 5 EDXRF

Nesta seção são apresentados resultados obtidos no processo de validação da análise EDXRF com o espectrômetro Epsilon 5 e aplicação para aerossóis atmosféricos nos sítios de amostragem com área remota e área impactada antropicamente. Vários métodos analíticos para elementos traços têm sido aplicados em estudos ambientais, tais como, ICP-MS (*inductively coupled plasma mass spectrometry*), ICP-OES (*ICP optical emission spectrometry*), PIXE (*particle induced X-ray emission*), WDXRF (*wavelength-dispersive X-ray fluorescence analysis*). Cada uma destas técnicas possuem vantagens e desvantagens. O ICP-MS tem excelentes limites de detecção, mas é necessária a dissolução em forno de micro-ondas em banho ácido das amostras, o que complica em muito a análise. O PIXE também tem excelentes limites de detecção, mas requer um acelerador de partículas de alto custo e dificuldade de operação.

Uma alternativa que tem sido cada vez mais aplicada em estudos ambientais é a EDXRF (*energy dispersive X-ray fluorescence*), uma técnica não destrutiva com custo relativamente baixo.

5.1.1. Condições gerais, curvas de calibração e limites de detecção do EDXRF

O sistema de EDXRF foi calibrado de acordo com o conjunto de condições apresentados na Tabela 5, o qual consiste em selecionar o tempo de medida, alvo secundário, voltagem, corrente e linha espectral para cada elemento a ser medido. As curvas de calibração para Na, Al, P, Ti, Fe e Pb, elementos geralmente presentes nas amostras contendo aerossóis, são mostradas como exemplo na Figura 25 com o ajuste linear correspondente. As regressões são estatisticamente significantes em um nível de confiança de 95% e os coeficientes R^2 ajustados estão entre 0,935 a 0,998, o que mostra a adequação do ajuste linear. Os coeficientes de calibração para todos os elementos que podem ser determinados são apresentados na Tabela 6. A incerteza nestes coeficientes foi obtida do ajuste linear, pelo método dos mínimos quadrados, considerando inclusive a incerteza na massa dos padrões de calibração. O erro relativo obtido foi menor que 4% para todos os elementos. Esse erro é pequeno se comparado a outras incertezas envolvidas no processo de amostragem dos aerossóis atmosféricos e está, portanto, adequado para a análise elementar de aerossóis atmosféricos.

Além de uma calibração rigorosa com procedimentos estatisticamente significantes, é importante verificar de modo independente a calibração com materiais certificados. O material de referência NIST-2783, específico para análises elementares em filtros de aerossóis, foi medido 10 vezes com o intuito de verificar a acurácia da calibração (Tabela 7). A variabilidade na determinação dos elementos traços também foi checada com esse procedimento. Por meio da análise estatística, Welch's t-test, observa-se que para os elementos Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sb e Pb, as concentrações medidas estão em concordância com os valores certificados pelo NIST (National Institute for Standard and Technologies, EUA). Para os elementos Na, S e Zn, houve uma discordância estatística entre as concentrações medidas e as certificadas e a causa para isso não pôde ser identificada.

Tabela 5 – Condições experimentais usadas no processo de calibração.

Elemento	Tempo de medida	Alvo secundário	Voltagem (kV)	Corrente (mA)	Linha
Na	600	Al	25	24	K _a
Mg	600	Si	25	24	K _a
Al	600	Si	25	24	K _a
Si	600	CaF ₂	25	24	K _a
P	600	CaF ₂	25	24	K _a
S	600	CaF ₂	25	24	K _a
Cl	600	CaF ₂	25	24	K _a
K	600	CaF ₂	25	24	K _a
Ca	300	Ti	40	15	K _a
Ti	300	Fe	40	15	K _a
V	300	Fe	40	15	K _a
Cr	300	Fe	40	15	K _a
Mn	300	Ge	75	8	K _a
Fe	300	Ge	75	8	K _a
Ni	300	Ge	75	8	K _a
Cu	300	Ge	75	8	K _a
Zn	300	Ge	75	8	K _a
As	300	Zr	100	6	K _a
Se	300	Zr	100	6	K _a
Br	300	Zr	100	6	K _a
Rb	300	Zr	100	6	K _a
Sr	300	Mo	100	6	K _a
Zr	300	Ag	100	6	K _a
Mo	300	Ag	100	6	K _a
Sb	300	CeO ₂	100	6	K _a
Pb	300	Zr	100	6	L _{b1}

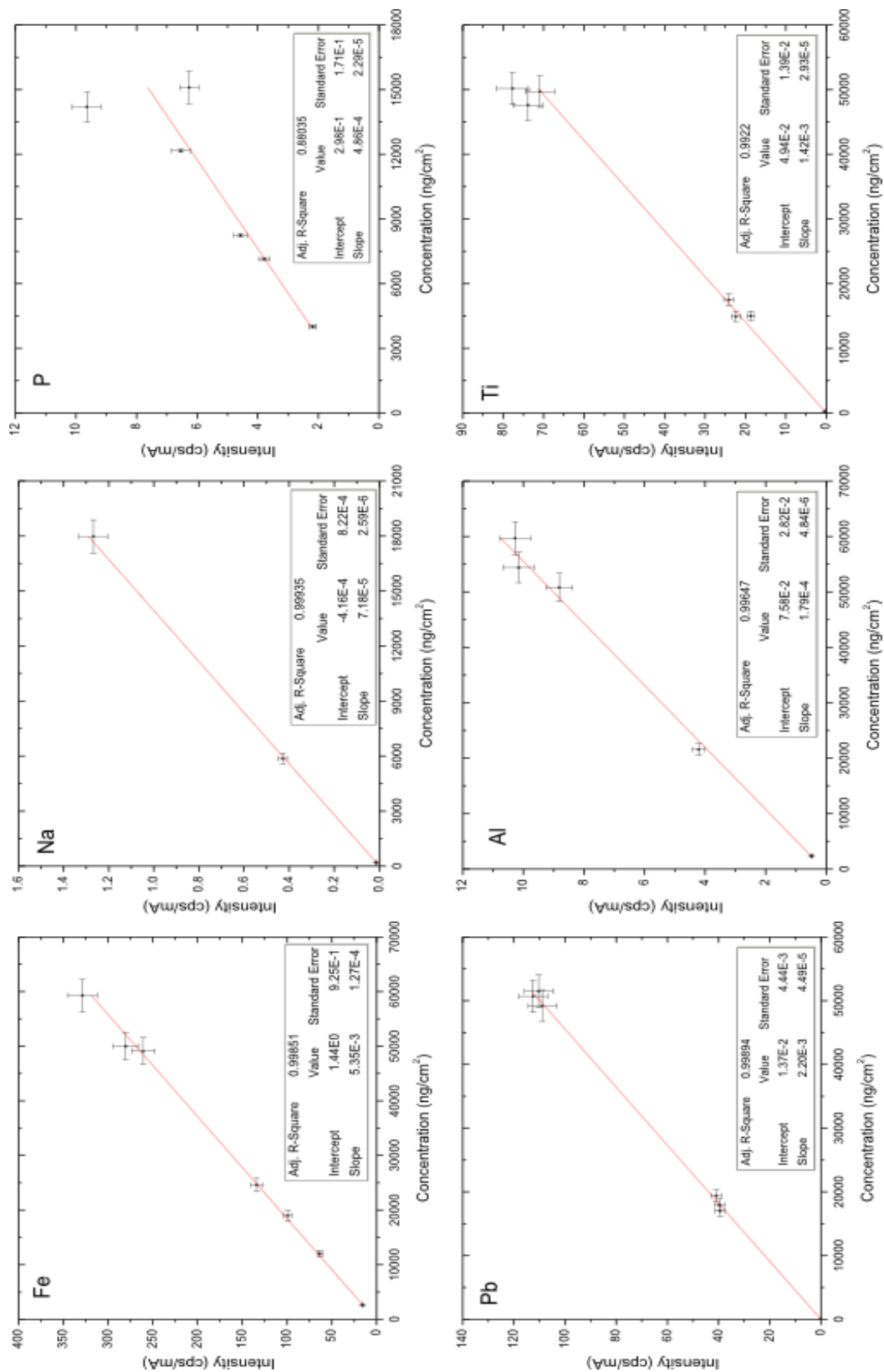


Figura 25 – Curvas de calibração para os elementos Fe, Na, P, Pb, Al e Ti, com resultados de ajuste, o qual considera a incerteza na concentração reportada nos padrões monoelementares da MicroMatter. Como discutido no texto, o padrão de P foi produzido no laboratório do LFA/IFUSP e tem uma incerteza melhor que 2%. Os dois *outliers* na curva do P são padrões multielementares antigos da MicroMatter.

Tabela 6 – Coeficientes de calibração do sistema de LFA EDXRF (cps mA ng⁻¹ cm²) para cada elemento, com as incertezas absoluta e relativa (em %).

Elemento	Coeficientes de calibração (cps mA ng ⁻¹ cm ²)			Incerteza relativa (%)
Na	7,18E-05	±	2,59E-06	3,61
Mg	1,39E-04	±	3,66E-06	2,63
Al	1,79E-04	±	4,84E-06	2,70
Si	3,48E-04	±	1,32E-05	3,79
P	4,86E-04	±	2,29E-05	4,71
S	1,60E-03	±	4,04E-05	2,53
Cl	2,54E-03	±	1,02E-04	4,02
K	4,70E-03	±	8,38E-05	1,78
Ca	1,99E-03	±	5,47E-05	2,75
Ti	1,42E-03	±	2,93E-05	2,06
V	1,80E-03	±	4,50E-05	2,50
Cr	2,50E-03	±	6,27E-05	2,51
Mn	4,34E-03	±	1,25E-04	2,88
Fe	5,35E-03	±	1,27E-04	2,37
Ni	8,23E-03	±	2,06E-04	2,50
Cu	9,22E-03	±	1,89E-04	2,05
Zn	1,16E-02	±	3,02E-04	2,60
Br	7,93E-03	±	2,81E-04	3,54
Rb	1,04E-02	±	1,48E-05	0,14
Pb	2,20E-03	±	4,49E-05	2,04

O limite de detecção para cada elemento foi calculado com a Equação 2, a partir da medida repetida de 10 filtros brancos e a integração das contagens de background na região do particular elemento. Os resultados dos limites de detecção para cada elemento são mostrados na Tabela 8. Os valores mais altos estão em torno de 45 ng cm⁻², e a maioria está abaixo dos 10 ng cm⁻², mostrando que de fato a técnica EDXRF é apropriada para medidas de amostras contendo aerossóis da Amazônia, onde baixas concentrações elementares são encontradas por muitos meses durante o ano (10 a 15 µg m⁻³).

Para comparação, a Tabela 8 também mostra os resultados de Spolnik et al. (2005), que utilizou técnicas similares, mas com um tubo de raios-X diferente (tubo de Gd), condições de medidas diferentes (por exemplo, detector de Ge) e padrões de calibração diferentes. De maneira geral, o sistema de Spolnik, em utilização na Universidade de Antuérpia, Bélgica, foi otimizado para elementos pesados. Como podemos observar na Tabela 8, nossos limites de detecção são menores para todos os elementos, com exceção de Sr, Cd e Pb, além de ser possível realizar medidas para os elementos Na, Mg, P, Br e Rb, que não são medidos com o sistema de Spolnik. Esse bom resultado foi conseguido por meio de ajustes nos procedimentos de irradiação e calibração do instrumento para a correta determinação de elementos leves em baixas concentrações, como comumente encontradas na Amazônia.

Tabela 7 – Comparação do valor de referência NIST 2783 e o valor médio medido com o sistema de EDXRF Epsilon 5. As incertezas são os desvios-padrão da distribuição dos valores medidos. Valores estão em ng cm⁻². Valores compatíveis são aqueles para os quais o Welch's t-test score é menor que 3.

Elemento	Valor de Referência (ng cm ⁻²)	Valores medidos (ng cm ⁻²)	Welch's t-test
Na	186 ± 9	131 ± 12	3,67
Mg	865 ± 43	835 ± 43	0,49
Al	2330 ± 116	2600 ± 40	2,21
Si	5883 ± 294	5780 ± 90	0,33
P	—	87 ± 2	—
S	105 ± 5	133 ± 3	4,80
Cl	—	24,5 ± 0,3	—
K	530 ± 26	570 ± 8	1,47
Ca	1325 ± 66	1380 ± 15	0,79
Ti	150 ± 7,5	168 ± 1	2,38
V	4,9 ± 0,2	1,6 ± 1,2	2,71
Cr	13,6 ± 0,7	14,5 ± 0,4	1,12
Mn	32,1 ± 1,6	33 ± 2	0,35
Fe	2661 ± 133	2900 ± 30	1,72
Ni	6,8 ± 0,3	6,3 ± 0,6	0,75
Cu	40 ± 2	43,3 ± 0,5	1,60
Zn	179 ± 9	220 ± 2	4,45
As	1,2 ± 1	1,9 ± 2,1	0,30
Se	—	5,3 ± 1,3	—
Rb	2,4 ± 0,1	0,2 ± 0,9	2,43
Sr	—	0,4 ± 4,1	—
Sb	7,2 ± 0,4	0 ± 8,6	0,84
Pb	31 ± 2	27 ± 6	0,63

O limite de detecção também pode ser obtido a partir das medidas das amostras contendo aerossóis. Um conjunto de 136 amostras de Porto Velho e 51 amostras de Rebio Cuieiras foram irradiadas 3 vezes e os gráficos de dispersão dos desvios-padrões versus concentração média para alguns elementos são mostrados na Figura 26. Quando as concentrações diminuem e se aproximam do limite de detecção, o desvio-padrão estabiliza-se, como esperado. Nesta metodologia desenvolvida neste trabalho, o limite de detecção foi calculado como 3 vezes essa incerteza constante, obtida a partir do ajuste empírico indicado na figura. Os valores estimados são mostrados na última coluna da Tabela 8.

Há uma boa concordância entre os valores obtidos a partir do “ruído de fundo” medidos nos filtros brancos, com exceção de P, Cl, V, Cr e Pb. Para esses elementos, o intervalo pequeno de concentrações próximas ao limite de detecção não permitiu um ajuste não linear confiável, como mostrado pela grande incerteza no limite de detecção estimado.

Tabela 8 – Limites de detecção para o instrumento EDXRF Epsilon 5, calculados com a equação 2 usando a taxa de contagem do background e aqueles determinados por Spolnik et al., 2005. A última coluna mostra o limite de detecção obtido pela metodologia desenvolvida neste trabalho e discutida no texto.

Elemento	Limites de Detecção (ng cm ⁻²)		
	Branco	Spolnik et al. 2005	Amostras neste trabalho
Na	28	-	44
Mg	30	-	53
Al	9	32	16
Si	7	30	6
P	2	-	9
S	2	8	3
Cl	2	6	4
K	1	5	2
Ca	2	4	3
Ti	3	3	6
V	-	2	7
Cr	2	5	4
Mn	3	4	3
Fe	2	8	3
Ni	1	3	2
Cu	2	3	2
Zn	1	4	2
As	-	3	6
Se	4	9	7
Br	3	-	6
Rb	6	-	8
Sr	16	3	25
Cd	20	10	58
Sb	10	20	26
Pb	6	8	11

Para validação de nossas medidas com outros métodos analíticos, algumas amostras coletadas em Porto Velho foram analisadas independentemente por meio da técnica PIXE. Cada amostra consistiu de um filtro Nuclepore na moda fina e outro na moda grossa, com concentração atmosférica em massa variando de 0,8 µg m⁻³ a 35 µg m⁻³. Resultados dessa comparação para alguns elementos são mostrados na Figura 27. A comparação entre as concentrações medidas pelos sistemas PIXE e EDXRF é estatisticamente significativa para a maioria dos elementos. Fe, por exemplo, fornece um coeficiente de regressão de 1,06 e R² de 0,96. Mesmo um elemento que aparece em baixas concentrações, tal como o P, tem um coeficiente de regressão de 1,04 e R² de 0,97. Este resultado para o P é surpreendente, pois a linha P-K_α utilizada na determinação da concentração do elemento P está localizada entre as linhas K_α do Si e do S, que são elementos que aparecem em altas concentrações e que torna difícil a identificação do sinal do P no espectro de energia do EDXRF e do PIXE.

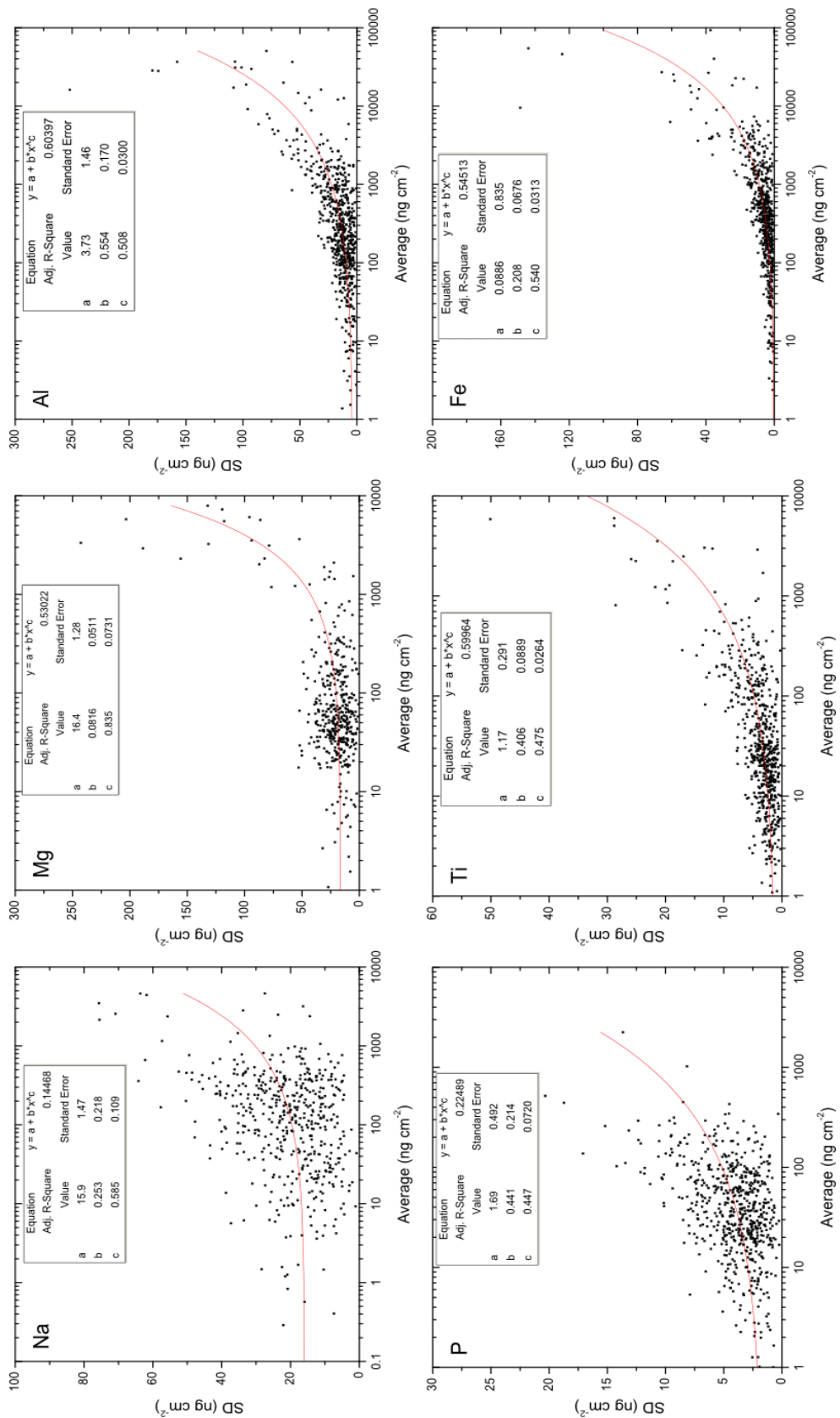


Figura 26 – Cálculo do limite de detecção a partir do desvio padrão das concentrações medidas. Os gráficos mostram os desvios padrões (SD, ng cm⁻²) em função da concentração média (Average, ng cm⁻²) a partir de 628 amostras que foram medidas 3 vezes cada, para Na, Mg, Al, P, Ti e Fe. O R² e os parâmetros encontrados para a função empírica, $Y = a + b(\log x)^c$, são mostrados em cada gráfico.

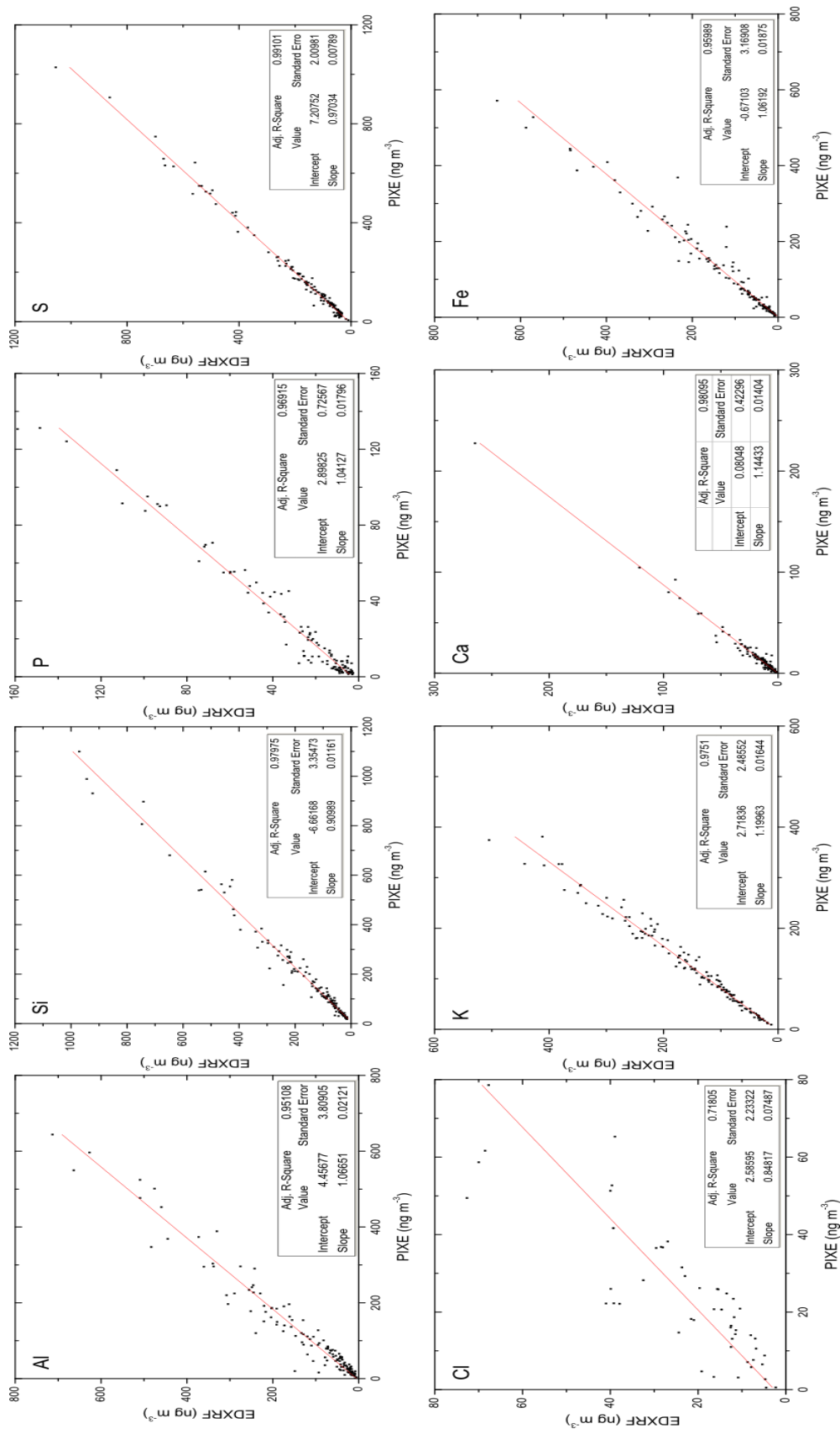


Figura 27 – Comparação entre a concentração elementar (ng m^{-3}) determinada pelos sistemas PIXE e EDXRF para os elementos Al, Si, P, S, Cl, K, Ca e Fe a partir de 140 amostras de Porto Velho, Chile e São Paulo. O coeficiente linear, de regressão e o R^2 ajustado são mostrados em cada gráfico.

No caso do P e Cl, para os quais o NIST-2783 não poderia ser utilizado como material de referência por causa da falta de certificação, a concordância entre os resultados do PIXE e EDXRF indicam que a preparação dos padrões e o procedimento de calibração desenvolvidos neste trabalho foram apropriados. Para elementos traços, tais como, Cr, Mn, Cu, Br e Pb, o coeficiente de correlação variou de 0,72 a 0,99. Mesmo para esses elementos que aparecem muito próximos ao limite de detecção e que tem valores significantes no filtro branco (Calzolari et al., 2008), a comparação dos resultados do PIXE e EDXRF em geral foi satisfatória.

5.1.2. Comparação entre os sistemas EDXRF: LFA x UA x CETESB

Uma comparação das concentrações elementares medidas em filtros de aerossóis também foi realizada com um instrumento Epsilon 5 similar, da Universidade da Antuérpia - UA, Bélgica. Este segundo EDXRF (chamado UA EDXRF) tem sido utilizado nos últimos dez anos (Spolnik et al., 2005), principalmente para a determinação de elementos pesados, tendo sido configurado e calibrado com procedimentos completamente independentes. Particularmente, o equipamento da UA EDXRF utiliza alvos secundários diferentes, um tempo de integração de 300 s para todos os elementos e determina o Pb e Sb com linhas de raios-X diferentes. Vinte e quatro amostras da Rebio Cuieiras (aerossol biogênico), Porto Velho/RO (aerossol de queima de biomassa) e São Paulo/SP (aerossol de emissões veiculares e industriais) foram medidas independentemente em ambos os instrumentos. As amostras incluíram filtros na moda fina e grossa, com concentrações variando de 0,7 a 70 $\mu\text{g m}^{-3}$.

Outra comparação independente foi realizada com um instrumento Epsilon 5 da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB). Esse instrumento CETESB EDXRF é utilizado para análise da qualidade do ar e tem uma configuração similar ao instrumento deste estudo, mas foi calibrado independentemente. A Tabela 9 mostra a comparação com esses outros dois instrumentos independentes. Com o instrumento CETESB EDXRF, os coeficientes de regressão estão entre 0,94 e 1,16, exceto para P e Cu que possuem concentrações muito próximas ao limite de detecção. Estes resultados satisfatórios eram esperados uma vez que o CETESB EDXRF também foi otimizado para medir elementos leves. A comparação com o UA EDXRF apresentou coeficientes de regressão entre 0,61 e 1,17, com valores mais próximos a 1,0 para elementos pesados, e mais próximos a 0,7 para elementos leves. A razão para esta diferença pode ser explicada pelo fato do sistema da UA ter sido otimizado para a medida de elementos pesados. A concordância dos resultados entre

os instrumentos é muito boa no geral, apesar das diferenças nos procedimentos e diferenças na configuração dos instrumentos, o que atesta os procedimentos analíticos desenvolvidos ao longo deste trabalho.

Tabela 9 – Comparação das concentrações elementares medidas pelos instrumentos EDXRF Epsilon 5 no LFA/IFUSP, na Universidade da Antuérpia (UA) e CETESB. Os valores reportados são os coeficientes angulares e incertezas a partir do ajuste linear, baseado em 24 amostras coletadas em Manaus, Porto Velho e São Paulo.

	EDXRF UA x LFA	EDXRF Cetesb x LFA
Al	0,80 ± 0,01	0,94 ± 0,01
Si	1,03 ± 0,01	1,00 ± 0,01
P	-	1,28 ± 0,07
S	0,73 ± 0,01	1,06 ± 0,01
Cl	0,61 ± 0,06	1,16 ± 0,04
K	1,14 ± 0,05	1,01 ± 0,01
Ca	1,17 ± 0,01	1,00 ± 0,01
Ti	1,07 ± 0,02	0,96 ± 0,04
Fe	0,84 ± 0,01	1,00 ± 0,01
Cu	1,10 ± 0,07	1,44 ± 0,10
Zn	1,08 ± 0,02	1,01 ± 0,05

5.1.3. Comparação entre as análises LFA EDXRF versus Cromatografia Iônica

Uma técnica auxiliar na validação de nossos resultados foi a Cromatografia Iônica (IC) (Haddad & Jackson, 1990). A cromatografia iônica é uma ferramenta analítica que separa componentes por meio da troca iônica e fornece a concentração dos cátions e ânions em extratos aquosos do material particulado (Stevens et al., 1978). No Laboratório de Química Analítica - LQA da Pontífca Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC-Rio, cerca de 200 filtros de policarbonato Nuclepore coletados em São Paulo foram analisados por IC. Essas amostras são parte do estudo do Projeto Fontes, que é uma colaboração da PUC-Rio, LFA-IFUSP e Petrobrás, e também foram analisadas por EDXRF no LFA/USP. A coordenação das análises de IC na PUC-Rio foi do Prof. José Marcus Godoy. A massa do material depositado nos filtros de São Paulo é similar à massa coletada nos filtros da Rebio Cuieiras e Porto Velho.

É importante salientar que enquanto a técnica EDXRF mede a concentração total do elemento, a técnica de IC mede somente a fração solúvel. Na análise IC é preciso dissolver o filtro em uma alíquota de água, que é filtrada para retirada do material insolúvel e injetada no cromatógrafo. Para os elementos que se espera sejam totalmente solúveis como enxofre, cloro e sódio, a concordância é esperada como sendo boa, mas para elementos como Mg e Ca que

em geral apresentam frações insolúveis significativas, não se espera uma relação linear na intercomparação. Outra questão importante nesta comparação é que a técnica EDXRF apresenta problemas de auto absorção de Raios-X para elementos leves, o que não ocorre com a IC. A comparação é utilizada também para a derivação de valores de correções de auto absorção de partículas para elementos como Na, Mg e Al, afetados pela absorção de linhas de raios-X na própria partícula.

Na comparação entre EDXRF e IC, é particularmente importante validar as medidas do elemento S pois este representa cerca de 50% da concentração em massa dos elementos traços na moda fina, durante a estação seca na Rebio Cuieira, e 40% em média durante a estação chuvosa em Porto Velho. Outros elementos também se destacam como, por exemplo, Na, Mg, Cl, K e Ca, mas com percentual bem menor. A Figura 28 apresenta a comparação entre os resultados EDXRF e Cromatografia Iônica, em amostras coletadas na Faculdade de Saúde Pública-USP, São Paulo, para estes elementos na moda fina. A Figura 29 apresenta esta comparação para a fração grossa.

Observa-se que para o elemento Na houve uma diferença significativa entre os resultados para a moda fina e grossa nas duas técnicas, confirmando que há o efeito da auto-absorção de raio-X nas partículas. Na fração fina a razão entre os métodos (EDXRF/IC) foi de 0.74, enquanto que na fração grossa esta razão foi de 0.364. A correção na concentração para amostras da fração fina requer um fator de 1,36 que deve ser multiplicado aos resultados da EDXRF, para que seja reportado um valor real da quantidade de Na presente nas amostras analisadas. Na moda grossa, houve uma absorção maior, em torno de 64%, devido ao maior tamanho da partícula e sendo necessário um fator de correção de 2,75 nas concentrações de EDXRF para este elemento.

Para o elemento Mg nas modas fina e grossa, os valores das concentrações em massa da cromatografia foram menores do que na EDXRF. Isso, se deve ao fato de que, somente parte do Mg é solúvel em água, e a parte insolúvel se relaciona muito bem com a emissão de solo, o que faz com que a comparação entre as técnicas não seja adequada para o Mg.

Na cromatografia iônica o ânion sulfato (SO_4^{2-}) é medido e na EDXRF a concentração elementar é medida, notando-se que o método de IC é o método padrão para medidas de sulfato. Assim, a razão entre essas medidas deverá ser um fator de 3. De fato, foi encontrado um fator de 2,94 para a moda fina e 3,14 para o moda grossa, um resultado muito satisfatório, indicando que a calibração feita para o elemento S no Epsilon 5 obedeceu aos critérios de precisão e acurácia.

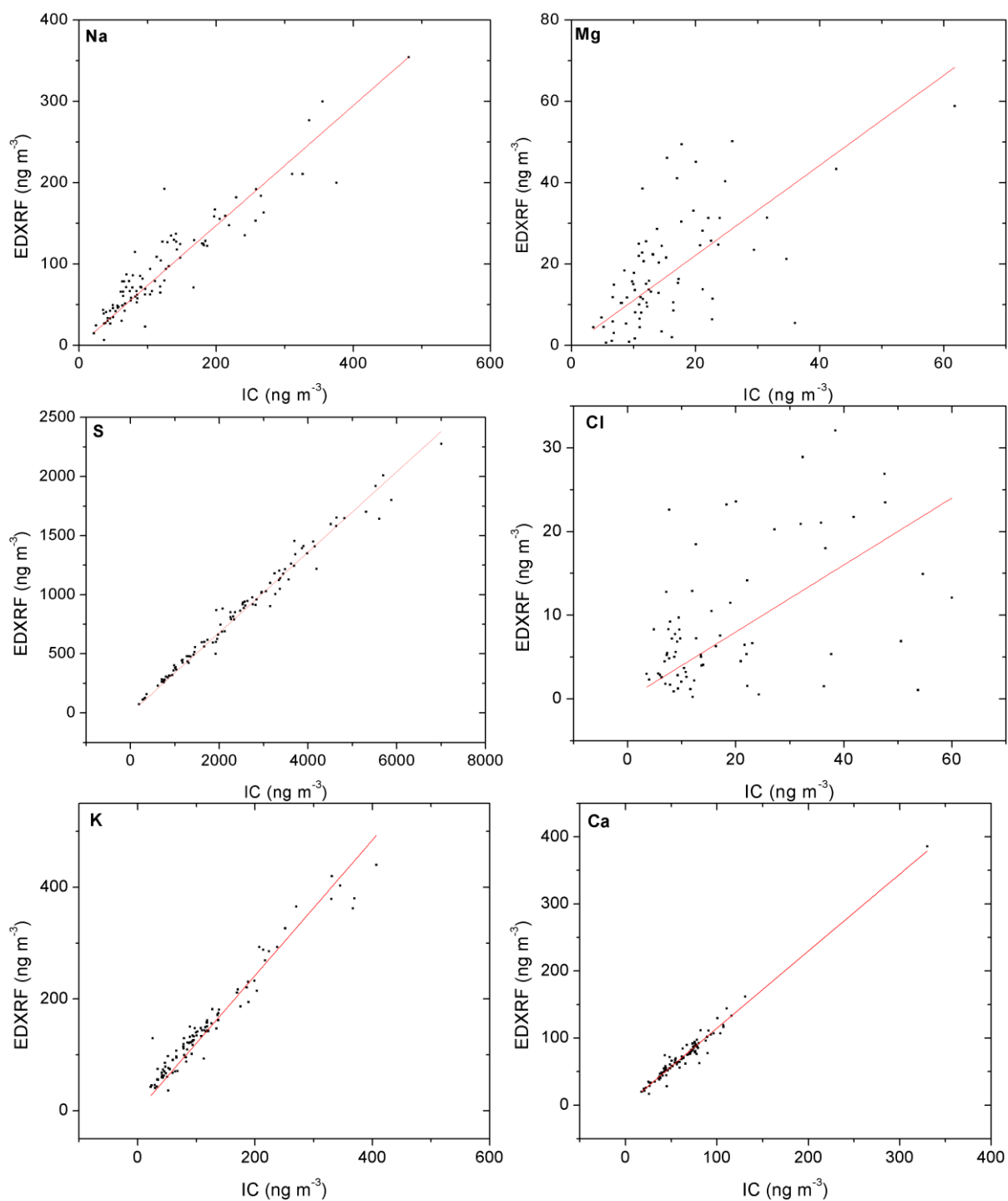


Figura 28 – Comparação entre os resultados das técnicas EDXRF e Cromatografia Iônica, em ng m^{-3} , para os elementos Na, Mg, S, Cl, K e Ca, na modas fina, para as amostras coletadas na Faculdade de Saúde Pública – USP, São Paulo/SP.

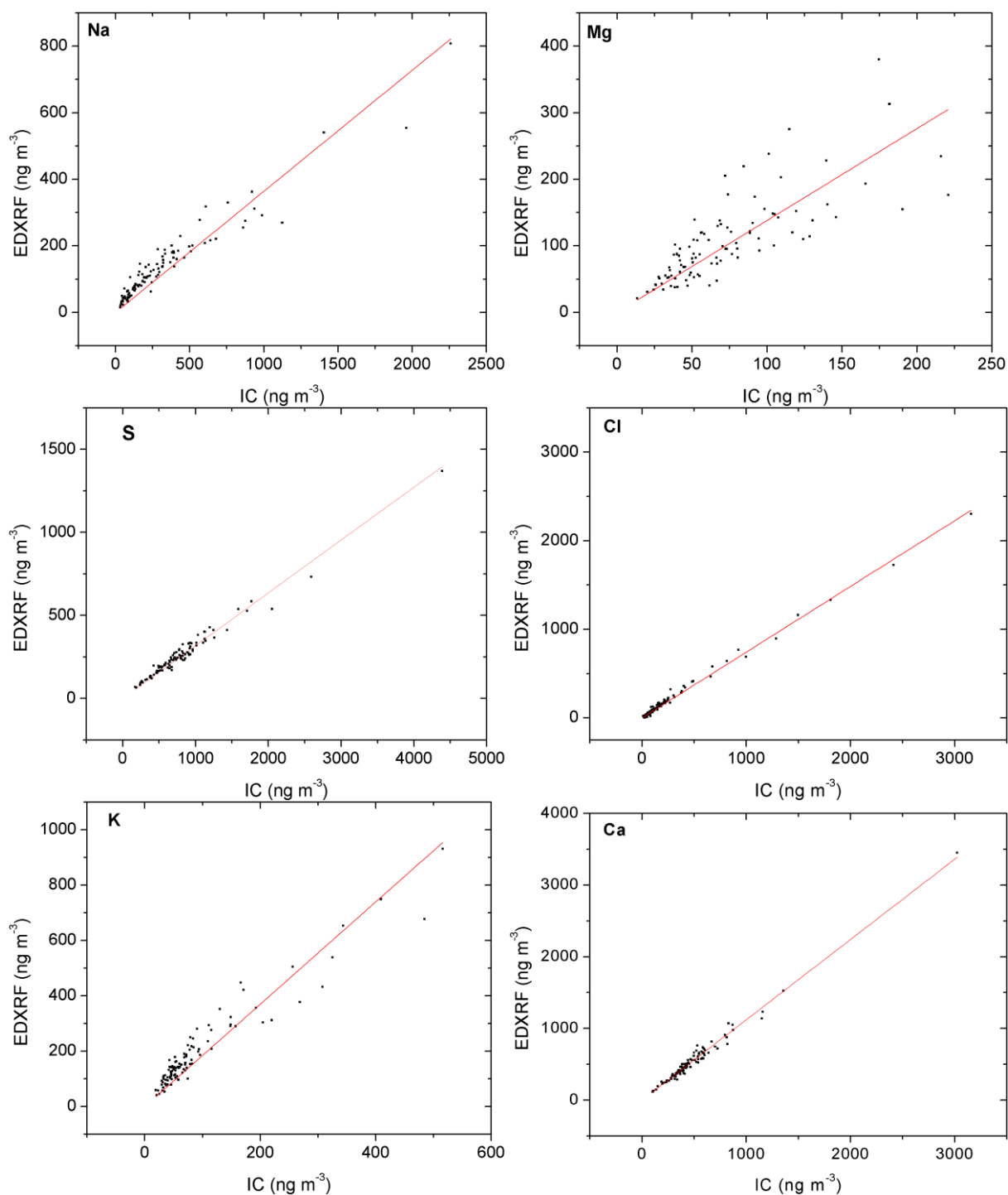


Figura 29 – Comparação entre os resultados das técnicas EDXRF e Cromatografia Iônica, em ng m^{-3} , para os elementos Na, Mg, S, Cl, K e Ca, na moda grossa, para as amostras coletadas na Faculdade de Saúde Pública – USP, São Paulo/SP.

Tabela 10 – Coeficientes de regressão linear para os elementos leves a partir da comparação de medidas EDXRF e IC. Valores abaixo de 1 significam que as concentrações em massa obtidas a partir da IC foram mais elevadas do que pela EDXRF.

	Fração Fina			Fração Grossa		
	Coeficiente de regressão	SD	R ²	Coeficiente de regressão	SD	R ²
Na	0,74	0,02	0,96	0,364	0,009	0,95
Mg	1,11	0,07	0,77	1,38	0,05	0,89
SO ₄	0,340	0,003	0,99	0,318	0,003	0,99
Cl	0,40	0,04	0,61	0,74	0,01	0,99
K	1,21	0,02	0,98	1,85	0,04	0,95
Ca	1,15	0,01	0,99	1,12	0,01	0,99

Para o elemento Cl, não foram obtidos bons resultados na comparação para a moda fina, talvez porque não haja fontes de Cl bem definidas em São Paulo ou são negligenciáveis, resultando que o elemento aparece frequentemente próximo ao limite de detecção, ou talvez porque este tenha uma fração insolúvel significativa. Entretanto, na moda grossa é possível ver um ajuste estatisticamente significativo para o elemento Cl, em que houve absorção de raios-X da ordem de 26% e está de acordo com resultados reportados por Stevens et al. (1978), onde valores de cerca de 25% para o elemento Cl são encontrados. Os valores de concentração em massa dos elementos K e Ca, de maneira geral, foram menores na cromatografia iônica, nas modas fina e grossa. A Tabela 10 apresenta um resumo dos coeficientes de regressão, suas incertezas e R² para cada ajuste nas modas fina e grossa. Valores abaixo de 1 significam que as concentrações em massa obtidas a partir da IC foram mais elevadas do que pela EDXRF.

Estas extensas comparações entre concentrações medidas pelo sistema do LFA EDXRF e outros instrumentos e métodos nos indicou que o sistema está calibrado adequadamente, e pode ser utilizado na medida de elementos traços para amostras da Amazônia, tema deste trabalho.

5.2. Resultados para aerossóis atmosféricos na Amazônia

Nesta seção são apresentados resultados da caracterização do aerossol atmosférico Amazônico a partir de material particulado coletado em uma área considerada com atmosfera limpa e em condições pré-industriais (Manaus – Rebio Cuieiras) e também em uma área com impacto de emissão de queima de biomassa (Porto Velho/RO). Os filtros de partículas de aerossóis atmosféricos coletados na Rebio Cuieiras, de forma contínua entre fevereiro de 2008 e junho de 2012, consistem de 187 pares de filtros de policarbonato contendo amostras

de aerossol atmosférico. A base de dados de Porto Velho, no período de setembro de 2009 a outubro de 2012, é constituída de 356 pares do mesmo tipo de filtro. Na próxima seção, serão apresentados os resultados obtidos para a concentração em massa, a partir da análise gravimétrica, a concentração de *black carbon*, a partir da análise de refletância, e a composição elementar, a partir do EDXRF, do aerossol na região amazônica, em ambos os sítios de amostragem.

5.2.1. Concentração em massa do aerossol, black carbon equivalente e composição elementar na Rebio Cuieiras e Porto Velho

A partir de medidas contínuas realizadas por longo prazo foram obtidas informações sobre os ciclos sazonais e interanuais das concentrações em massa do aerossol na região Amazônica. Posteriormente, um modelo estatístico para identificação de fontes de material particulado que contribuem na composição do aerossol atmosférico na Amazônia Central será aplicado nestes dados. Os resultados obtidos nos sítios de amostragem indicam que a Rebio Cuieiras ainda representa uma área com pouca influência da ação antrópica, entretanto o sítio de Porto Velho recebe forte influência de emissões de queimadas e poluição urbana local.

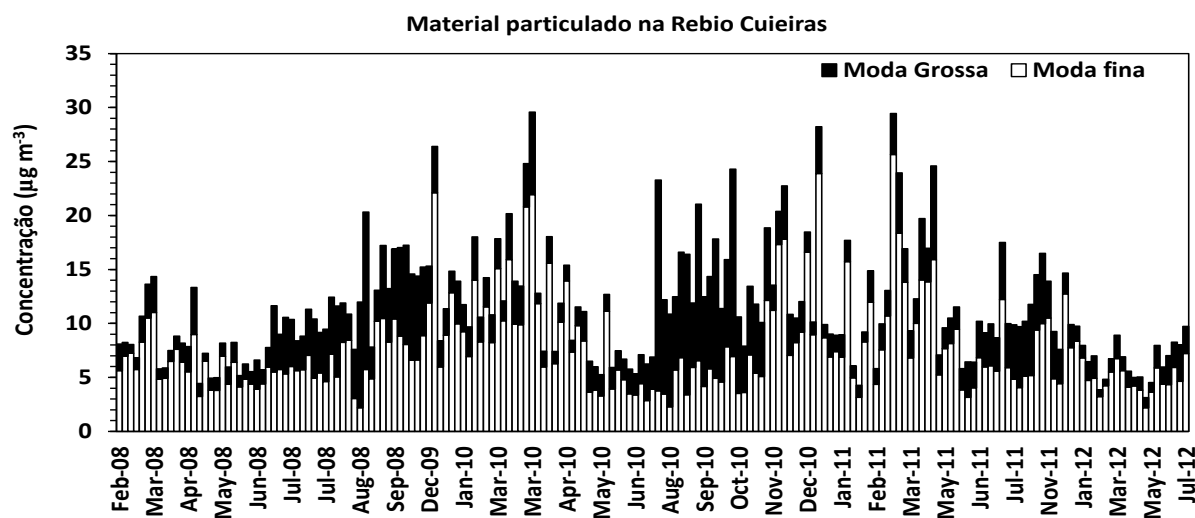


Figura 30– Série temporal da concentração em massa do aerossol atmosférico nas modas fina e grossa na Rebio Cuieiras, no período de 2008 a 2012.

A Figura 30 apresenta a série temporal da concentração em massa do aerossol atmosférico nas modas fina e grossa, enquanto a Tabela 11 apresenta as concentrações médias para o sítio de amostragem da Rebio Cuieiras. A concentração média da fração fina do aerossol ($PM_{2.5}$) é muito pequena durante a estação chuvosa com valor médio de $1,9 \pm 1,3 \mu\text{g m}^{-3}$ e, mesmo durante a estação seca, o valor médio de $7,4 \pm 4,2 \mu\text{g m}^{-3}$ é considerado baixo.

A concentração na moda grossa é ligeiramente maior durante a estação chuvosa com valor médio de $7,6 \pm 4,5 \mu\text{g m}^{-3}$ quando comparado com $6,0 \pm 2,5 \mu\text{g m}^{-3}$ na estação seca, com predominância de partículas biogênicas primárias e poeira de solo. Estes valores estão em concordância com as medidas reportadas em estudos anteriores realizados na cidade de Balbina e na estação amostradora da ZF2 (Martin et al., 2010; Pauliquevis et al., 2007).

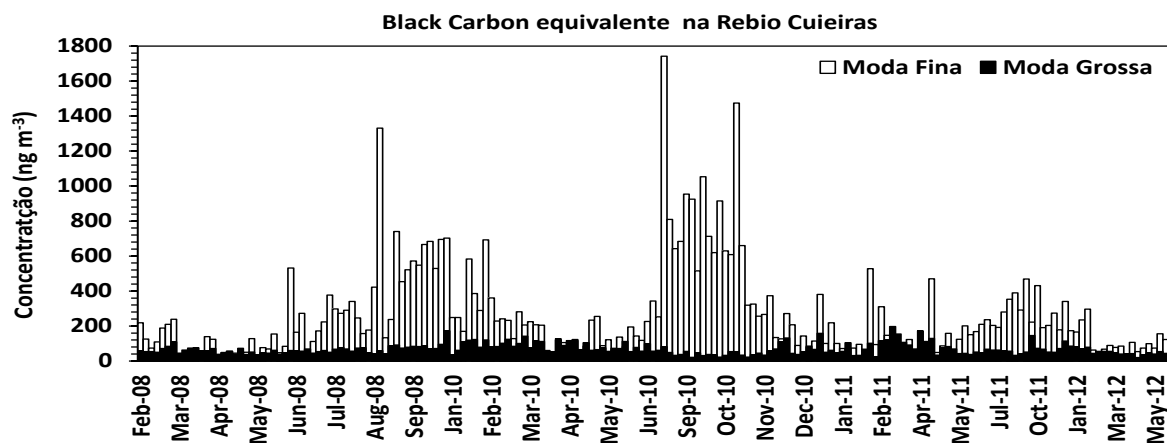


Figura 31– Série temporal da concentração em massa do *black carbon* nas modas fina e grossa na Rebio Cuieiras, no período de 2008 a 2012.

A concentração de *black carbon* equivalente tem variação sazonal muito pronunciada com elevadas concentrações da fração fina durante a estação seca devido ao transporte a longa distância das emissões de queimadas de outras regiões (Figura 31). Apesar de elevados picos entre os meses de agosto a outubro, a fração média do EBC representa 7% da massa total da moda fina nas estações seca e chuvosa e apenas 1% da fração grossa é de EBC (valores médios na Tabela 11). O percentual constante de EBC na moda fina, durante as estações seca e chuvosa, é um indicativo de que o EBC na estação chuvosa seja proveniente da absorção de luz por partículas biogênicas naturais na fração grossa, com alguma possível contribuição de poluição local e regional. Assim, o EBC seria emitido por fontes diferentes em cada estação: na estação seca é mais pronunciada a emissão de queimadas vindas de outras regiões e na estação chuvosa a contribuição biogênica e a pequena poluição regional predomina.

As séries temporais da concentração em massa do aerossol na moda fina e grossa em Porto Velho, no período de 2009 a 2012, são apresentadas na Figura 32. O ciclo sazonal é evidente na série temporal, principalmente no ano de 2010, no qual ocorreu uma seca extrema na região amazônica em que elevadas concentrações atmosféricas de material particulado e EBC foram observadas devido às emissões de queimadas (Lewis et al., 2011). A concentração média do material particulado na moda fina nesse período foi de $44 \pm 44 \mu\text{g m}^{-3}$. Devido ao evento da seca e a crescente emissão de queimadas, a concentração de material particulado

atingiu valores em torno dos $200 \mu\text{g m}^{-3}$, valor altíssimo que pode ser comparado às emissões de material particulado na moda grossa no Rodoanel Viário na cidade de São Paulo/SP, por exemplo. A concentração máxima de material particulado na moda fina para os outros anos estudados neste trabalho, durante a estação seca, não ultrapassou a concentração de $30 \mu\text{g m}^{-3}$.

Tabela 11 – Concentrações médias nas modas fina e grossa do material particulado (PM), *black carbon* equivalente (EBC) e elementos traços para o aerossol na **Rebio Cuieiras**, durante as estações seca e chuvosa. As concentrações estão reportadas em ng m^{-3} . O desvio padrão refere-se à distribuição dos valores observados e *N* é o número de amostras medidas acima do limite de detecção.

	Estação Seca				Estação chuvosa			
	Moda Fina	<i>N</i>	Moda Grossa	<i>N</i>	Moda Fina	<i>N</i>	Moda Grossa	<i>N</i>
PM	7356 ± 4238	39	6072 ± 2490	39	2006 ± 1357	63	7792 ± 4536	58
BC	574 ± 380	39	51 ± 21	39	154 ± 152	63	66 ± 33	58
Na	61 ± 43	22	63 ± 42	23	21 ± 19	32	63 ± 65	36
Mg	13 ± 8,5	19	21 ± 13	27	20 ± 26	38	24 ± 25	48
Al	30 ± 22	39	39 ± 28	39	69 ± 112	48	62 ± 95	58
Si	31 ± 19	39	52 ± 33	39	124 ± 190	48	125 ± 184	58
P	12 ± 5,7	39	20 ± 14	39	4,3 ± 2,5	48	34 ± 19	58
S	346 ± 160	39	62 ± 28	39	106 ± 70	48	54 ± 32	58
Cl	4,0 ± 3,4	19	28 ± 22	39	4,0 ± 4,5	32	83 ± 115	58
K	184 ± 121	39	70 ± 34	39	45 ± 42	48	101 ± 54	58
Ca	6,8 ± 3,8	39	17 ± 9	39	11 ± 18	48	25 ± 32	58
Ti	1,9 ± 1,1	39	4,4 ± 2,7	39	4,1 ± 5,6	43	4,7 ± 6,3	58
V	0,4 ± 0,4	15	0,3 ± 0,2	17	0,5 ± 0,7	25	0,2 ± 0,2	26
Cr	0,5 ± 0,6	23	0,4 ± 0,3	27	0,4 ± 0,4	28	0,5 ± 0,6	46
Mn	0,6 ± 0,6	39	0,4 ± 0,2	33	0,7 ± 0,7	45	0,9 ± 0,9	58
Fe	16 ± 9,6	39	28 ± 15	39	31 ± 49	48	37 ± 52	58
Ni	0,4 ± 0,5	31	0,1 ± 0,2	17	0,4 ± 0,4	43	0,2 ± 0,2	33
Cu	1,3 ± 4,6	30	0,5 ± 0,8	33	0,3 ± 0,6	41	0,3 ± 0,3	58
Zn	1,7 ± 1,0	39	0,8 ± 0,4	39	0,5 ± 0,3	48	0,9 ± 0,5	58
Br	1,3 ± 0,8	39	0,5 ± 0,4	24	0,5 ± 0,6	34	0,4 ± 0,4	41
Rb	0,8 ± 1,3	12	0,6 ± 0,6	8	0,6 ± 0,9	16	0,5 ± 0,5	21
Sr	2,5 ± 2	4	2,2 ± 0	1	1 ± 0,3	2	1,6 ± 2	6
Pb	1,6 ± 2,3	21	1,4 ± 1,5	14	0,9 ± 0,9	24	0,7 ± 0,9	23
EBC/PM (%)	7,5 ± 1,8	39	1 ± 0,4	39	8,2 ± 4,1	63	0,9 ± 0,2	63
SO4/PM (%)	15 ± 4	39	3,3 ± 1,2	39	17 ± 5	63	2,1 ± 0,5	63

Um aumento significativo na concentração de EBC em 2010 foi observado e EBC representou 9% da massa total na moda fina e 3% da massa total na moda grossa neste período. A concentração média de EBC na moda fina nesse ano para a estação seca foi de $3,6 \pm 3,6 \mu\text{g m}^{-3}$ e de $0,5 \pm 0,4 \mu\text{g m}^{-3}$ para a estação chuvosa. Esse aumento pode ser claramente

observado na Figura 33 que apresenta a série temporal da concentração de EBC no sítio de Porto Velho.

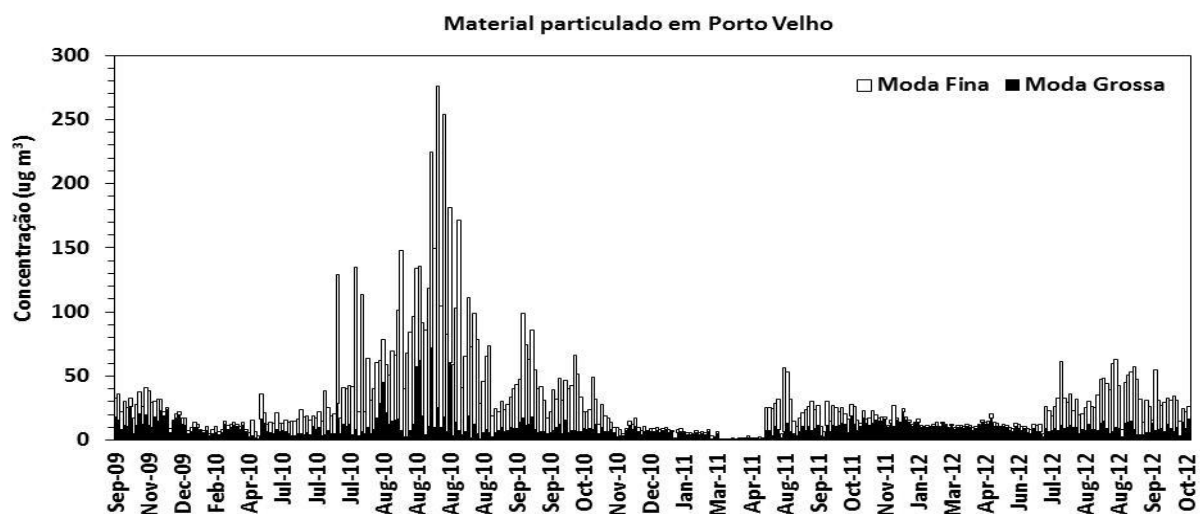


Figura 32 – Série temporal da concentração em massa do aerossol atmosférico nas modas fina e grossa em Porto Velho, no período de 2009 a 2012.

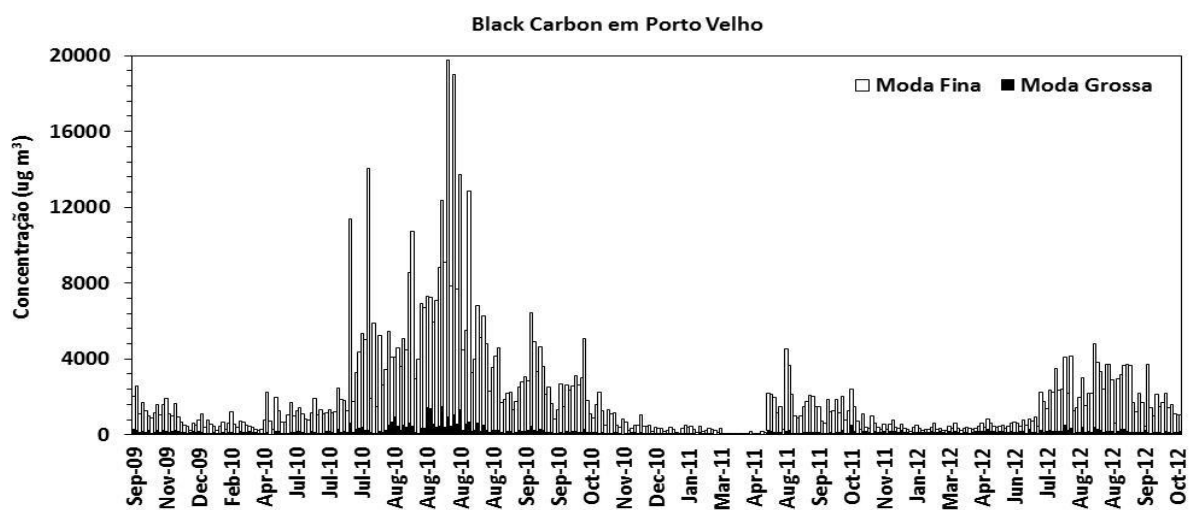


Figura 33 – Série temporal da concentração em massa do *black carbon* nas modas fina e grossa em Porto Velho, no período de 2009 a 2012.

Nessa figura é possível observar o efeito do período das secas e emissões de queimada na região amazônica e as conseqüentes mudanças sofridas nas propriedades ópticas do aerossol atmosférico nessa região impactada. Para os anos de 2009, 2010 e 2012, o impacto do período de seca na região foi menos intenso que no ano de 2010, com concentrações na moda fina em torno de 1 a 4 $\mu\text{g m}^{-3}$ (Figura 33).

No período de chuvas na região, o EBC representa 14% da massa total fina, percentual muito mais elevado do que o EBC durante o período de queimadas na região. Embora não

aconteça emissão de queimadas significantes nesse período de chuvas, a poluição local devido a emissões veiculares, queima de madeira residencial e no comércio, etc., tem impacto significativo. Todavia, se durante o período mais intenso de queimadas, como aconteceu no ano de 2010, o EBC tem menor representatividade na massa do material particulado que no período chuvoso, é evidente que outra componente do aerossol está interferindo em sua composição. Fazem-se necessárias outras medidas complementares para entender que componente está atuando na composição do aerossol atmosférico na região em termos de absorção de radiação. Uma discussão mais detalhada sobre esta questão será apresentada na seção 5.3.

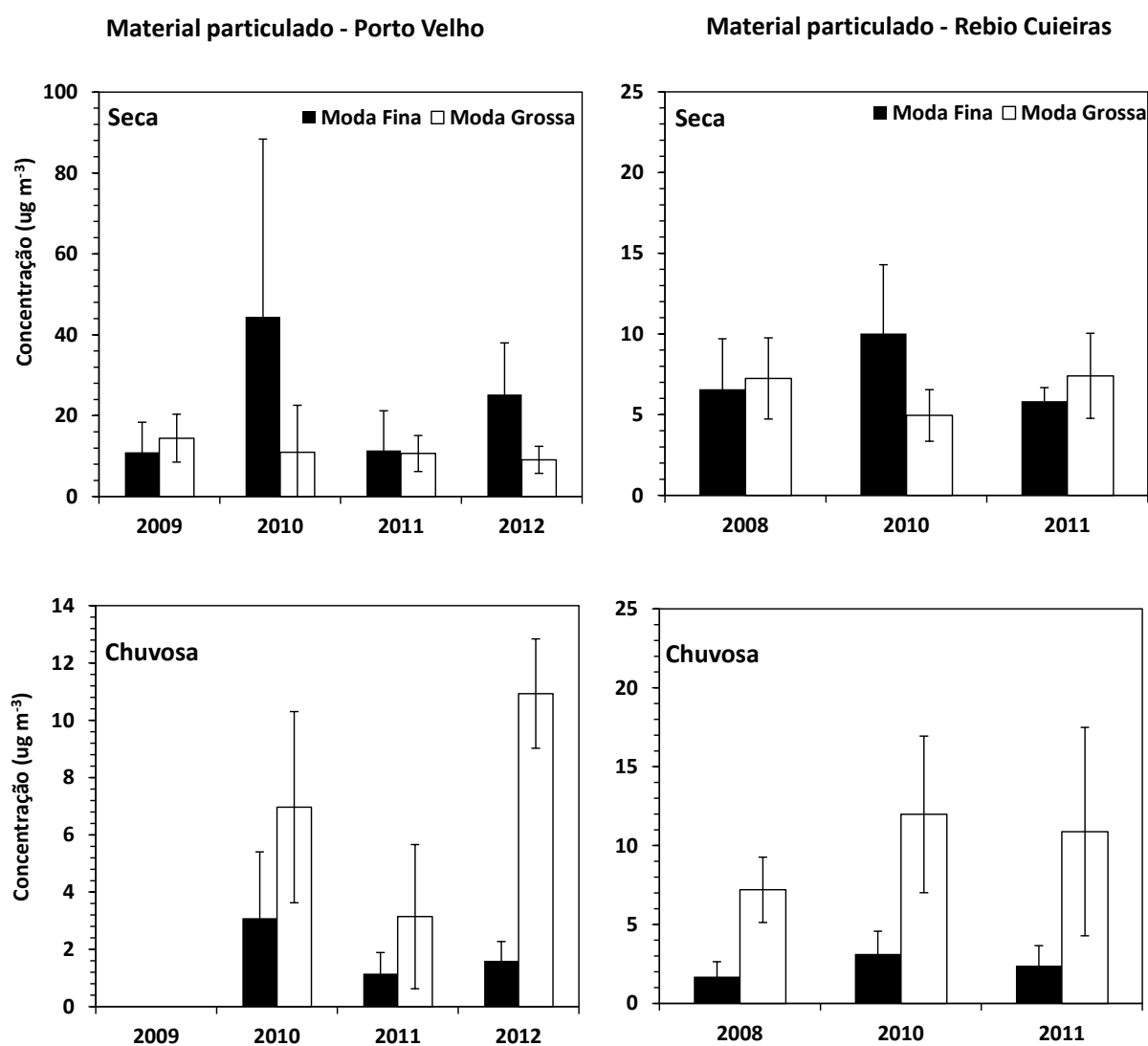


Figura 34 – Concentrações médias anuais para o material particulado na Rebio Cuieiras e Porto Velho nas estações seca e chuvosa. Concentração em $\mu\text{g m}^{-3}$. A barra de erros representa o desvio padrão da distribuição da ocorrência das medidas.

Comparando-se as concentrações médias de EBC na moda fina entre os sítios de amostragem, verifica-se que em Porto Velho a concentração é maior do que na Rebio Cuieiras por um fator de 4 na estação seca, enquanto na estação chuvosa é maior por um fator de 1,6. Se a concentração média do *black carbon* equivalente em ambos os sítios de amostragem for analisada a cada ano, então se observa na Figura 35 que no ano de 2010 a concentração média na moda fina do EBC em Porto Velho é maior do que na Rebio Cuieiras por um fator de 4,5 durante a estação seca, enquanto na estação chuvosa é maior por um fator 1,9, indicando que mesmo na ausência das queimadas em larga escala, as mudanças no uso do solo interferem nas concentrações na moda fina do aerossol em regiões impactadas antropicamente na Amazônia.

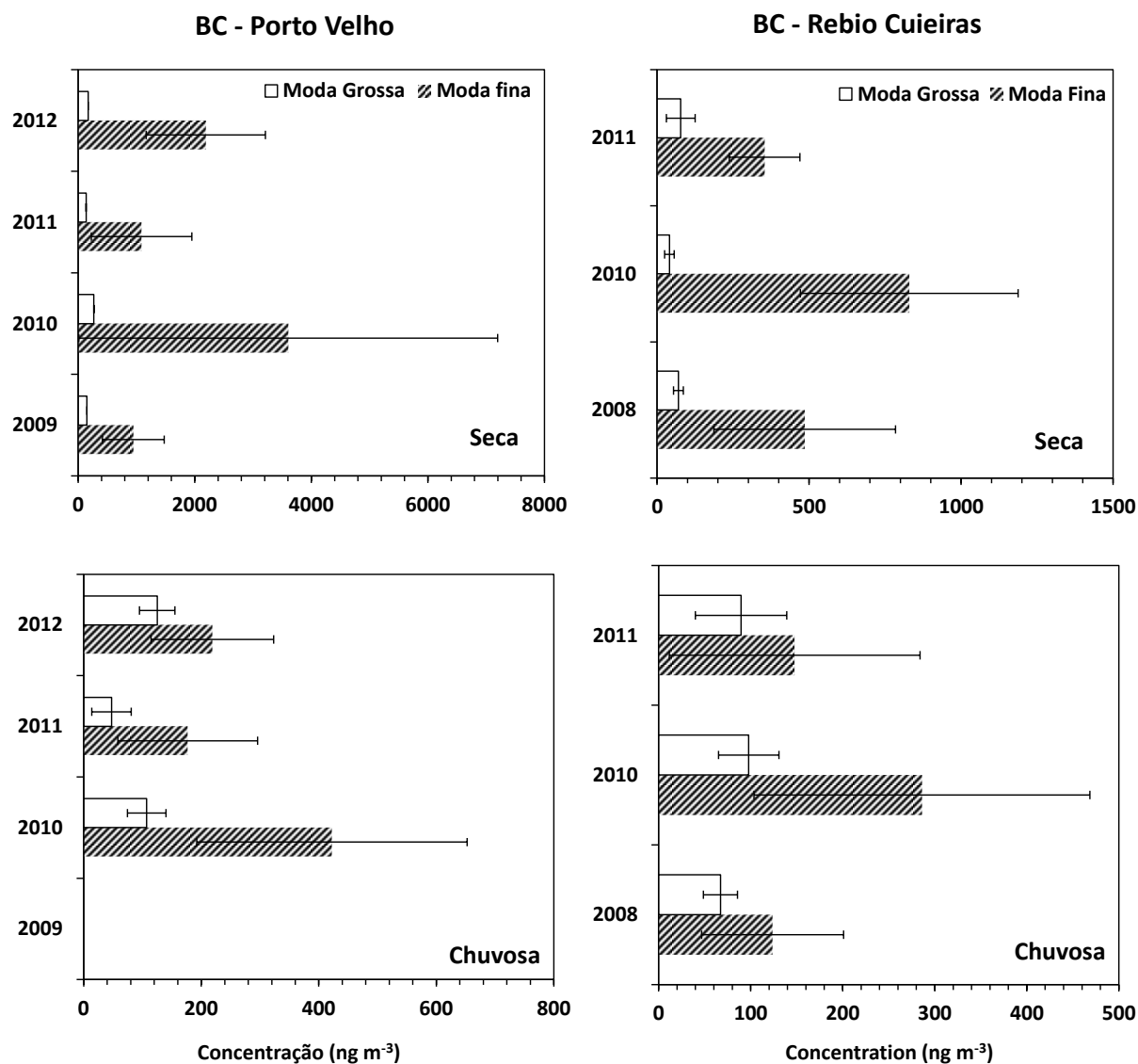


Figura 35 – Concentrações médias anuais do EBC na Rebio Cuieiras e Porto Velho para as estações seca e chuvosa. Concentração em $\mu\text{g m}^{-3}$. A barra de erros representa a distribuição da ocorrência das medidas.

As tabelas Tabela 11 e Tabela 12 apresentam um resumo das concentrações médias do material particulado, *black carbon* equivalente e a composição elementar, nas modas fina e grossa, durante as estações seca e chuvosa para Rebio Cuieiras e Porto Velho.

Tabela 12 – Concentrações médias nas modas fina e grossa do material particulado (PM), *black carbon* equivalente (EBC) e elementos traços para o aerossol em **Porto Velho**, durante as estações seca e chuvosa. As concentrações estão em ng m^{-3} . O desvio padrão reportado é a distribuição da ocorrência das medidas, e *N* é o número de amostras com o elemento medido acima do limite de detecção.

	Estação Seca				Estação chuvosa			
	Moda Fina	<i>N</i>	Moda Grossa	<i>N</i>	Moda Fina	<i>N</i>	Moda Grossa	<i>N</i>
MP	34045 ± 40834	149	11308 ± 9965	149	1714 ± 98	77	7062 ± 4176	77
BC	2695 ± 3215	149	221 ± 247	149	258 ± 192	77	91,3 ± 59,3	77
Na	49 ± 58	103	43,4 ± 49,4	106	7,5 ± 8,9	44	10,8 ± 15,7	48
Mg	28 ± 32	48	39,0 ± 56,0	65	5,3 ± 4,7	32	6,5 ± 5,7	81
Al	149 ± 144	149	251 ± 252	149	15 ± 17	77	36,0 ± 50,5	77
Si	147 ± 132	149	317 ± 313	149	23 ± 31	77	57,2 ± 65,4	77
P	19 ± 12	149	31,0 ± 37,8	149	4,8 ± 2,5	77	36,4 ± 21,3	77
S	633 ± 526	149	124 ± 129	149	75 ± 66	77	39,7 ± 24,2	77
Cl	18 ± 22	48	11,2 ± 12,1	121	1,3 ± 2,3	20	11,8 ± 13,3	77
K	489 ± 457	149	145 ± 132	149	34 ± 30	77	99,7 ± 54,3	77
Ca	15,2 ± 13,1	149	38,9 ± 36,8	149	3,1 ± 2,7	77	11,7 ± 8,4	77
Ti	10,4 ± 10,1	149	22,5 ± 23,6	149	1,1 ± 1,0	77	3,8 ± 4,9	77
V	1,1 ± 1,7	67	1,6 ± 2,6	71	0,2 ± 0,1	38	0,2 ± 0,2	39
Cr	3,3 ± 4,7	78	2,9 ± 4,4	100	0,4 ± 0,8	54	0,3 ± 0,3	43
Mn	2,4 ± 3,5	99	2,7 ± 4,0	102	0,2 ± 0,2	60	0,5 ± 0,3	68
Fe	132 ± 123	149	256 ± 223	149	13 ± 13	77	54,2 ± 65,0	77
Ni	1,5 ± 2,8	55	1,1 ± 1,8	30	0,1 ± 0,1	46	0,1 ± 0,1	27
Cu	1,6 ± 2,3	107	1,4 ± 2,4	76	0,8 ± 3,1	66	0,3 ± 0,3	67
Zn	2,6 ± 2,2	149	1,8 ± 1,8	135	0,5 ± 0,4	75	0,8 ± 0,5	77
Br	5,7 ± 8,3	132	2,6 ± 3,7	122	0,4 ± 0,3	65	0,5 ± 0,3	56
Rb	2,3 ± 2,9	85	1,6 ± 1,7	89	0,2 ± 0,2	53	0,4 ± 0,2	49
Sr	8, ± 13	64	9 ± 14	77	1,4 ± 1,2	29	1,7 ± 2,2	33
Pb	5,5 ± 9,9	105	5,3 ± 10,0	109	0,8 ± 0,7	54	0,6 ± 0,6	45
EBC/PM (%)	9,3 ± 3,0	149	2,2 ± 1,6	149	14,3 ± 5,6	77	1,3 ± 0,4	77
SO4/PM (%)	7,9 ± 4,3	149	3,5 ± 0,3	149	12,0 ± 4,7	77	2,1 ± 1,1	77

O aerossol é composto por uma componente inorgânica, que engloba os elementos traços, e uma componente orgânica constituída por compostos orgânicos que foram estudados com relação ao conteúdo de carbono orgânico e elementar em outra seção deste trabalho (ver seção 5.3). A concentração média dos elementos traços em Porto Velho, na moda fina da estação seca foi de $1,7 \pm 1,6 \mu\text{g m}^{-3}$ e $0,19 \pm 0,19 \mu\text{g m}^{-3}$ na estação chuvosa, representando 5

e 11% da massa do material particulado fino. Na moda grossa, a concentração média elementar para a estação seca foi de $1,3 \pm 1,3 \mu\text{g m}^{-3}$ e $0,37 \pm 0,33 \mu\text{g m}^{-3}$ na estação chuvosa, representando 12 e 5%, respectivamente. A menor contribuição elementar na moda fina e maior na moda grossa, durante a estação seca, é devido ao efeito da queima de biomassa, que traz material carbonáceo em grandes quantidades principalmente na fração fina. Na Rebio Cuieiras, o percentual elementar na massa da moda fina é de 10 e 22% para as estações seca e chuvosa. A maior contribuição elementar na estação chuvosa pode ser explicada pelo transporte de poeira do Saara, que será discutido posteriormente. Na moda grossa da Rebio Cuieiras, a contribuição de elementos traços na massa é de 7% nas duas estações, indicando que a contribuição do aerossol primário biogênico é similar ao longo do ano, resultado compatível com outros trabalhos (Paulo Artaxo et al., 2013; Pöhlker et al., 2012).

Na comparação entre as estações seca e chuvosa, vários aspectos são importante. A deposição e remoção pela chuva na estação chuvosa são maiores que na seca, e na estação seca, as emissões de queimadas predominam. Não são em geral observados alterações na componente biogênica natural, presente principalmente na fração grossa. Dentre os ânions inorgânicos, o mais significativo em termos de aumento de concentração na estação seca é o sulfato, pois este é associado com emissões de queimadas (Artaxo et al., 1994; Gerab et al., 1998; Yamasoe et al., 2000), sendo encontrado em Porto Velho na fração fina com valores absolutos de $2,7 \pm 1,5 \mu\text{g m}^{-3}$ na estação seca e na estação chuvosa a concentração diminui por um fator de 13. Mas, em termos relativos à composição do material particulado na moda fina, o sulfato representa cerca de 8% na estação seca e 12% na estação chuvosa. Em comparação, a Rebio Cuieiras apresenta o mesmo comportamento em que a concentração absoluta de sulfato é maior na estação seca que na estação chuvosa, mas a concentração relativa do sulfato na fração fina permanece similar entre as estações seca e chuvosa em torno de 16% do material particulado e na moda grossa não ultrapassa os 3%.

Concentrações dos elementos traços foram medidas por meio da análise EDXRF e as tabelas Tabela 11 e Tabela 12 apresentam suas concentrações em ng m^{-3} para as duas estações de medidas e para as estações seca e chuvosa. Dentre os elementos traços que mais contribuem para a massa do material particulado na moda fina e grossa em Porto Velho, durante a estação seca, estão os elementos associados à emissões do solo tais como Al, Si, Fe, S e K, com concentrações acima de 100ng m^{-3} . Por causa das mudanças no uso do solo da região e uma crescente exposição do solo devido às inúmeras pastagens, combinados ao aumento da convecção durante o período de queimadas resulta no aumento das concentrações

dos elementos associados a emissões de poeira de solo nos mais diferentes tamanhos de partículas (Artaxo et al., 2013), além das emissões de queimadas com a presença dos elementos S, K e Zn, entre outros.

Na Rebio Cuieiras, observamos concentrações muito reduzidas, com apenas os elementos S e K apresentando concentrações acima dos 100 ng m^{-3} , sendo os mais significativos para a estação chuvosa os elementos Al, Si e Fe associados aos eventos de transporte de poeira do Saara; S e K associados à emissão biogênica e Cl associado ao transporte de longa distância de aerossol marinho. As concentrações dos elementos associados à emissão industrial e combustível fóssil (V, Cr, Mn, Ni, Cu, Pb e outros) não ultrapassaram 1 ng m^{-3} na Rebio Cuieiras em ambas estações e em Porto Velho para a estação chuvosa, porém na estação seca a concentração desses elementos foi um pouco maior, mas com concentrações menores que 10 ng m^{-3} . Em relação aos elementos traçadores de emissão biogênica tais como os elementos P, K e Zn, observa-se que a concentração absoluta para esses elementos na moda fina e grossa na estação seca é duas vezes maior em Porto Velho se comparado a Rebio Cuieiras, embora a proporção desses elementos no material particulado seja similar. No período chuvoso suas concentrações na moda grossa são similares nas duas estações, indicando uma presença relativamente constante da componente biogênica natural na Amazônia na fração grossa. Com o tipo de traçadores inorgânicos que usamos é difícil acompanhar o impacto da componente de aerossóis orgânicos secundários (SOA), presentes na fração fina do aerossol. Técnicas como Aerosol Mass Spectrometry são necessárias para o estudo do impacto desta componente.

De acordo com os resultados apresentados de material particulado, *black carbon* equivalente e composição elementar em Porto Velho e Rebio Cuieiras, a diferença nas propriedades químicas entre os dois sítios se torna mais evidente na estação seca, principalmente no sítio de amostragem em Porto Velho, o qual recebe muita influência de emissões de queimadas. Entretanto, no período chuvoso essas diferenças são minimizadas, ou seja, menos pronunciadas entre os sítios, indicando a presença de uma componente natural de aerossóis razoavelmente homogênea.

A essa extensa base de dados que contém informações sobre a componente inorgânica do aerossol atmosférico para Porto Velho e Rebio Cuieiras, foi aplicada a análise estatística multivariada por meio da fatorização de matriz positiva (PMF), apresentada mais adiante neste trabalho, para identificar as fontes/emissões e a contribuição desses elementos traçadores em cada fonte encontrada, que será discutida mais adiante.

5.3. Resultados para as medidas de aerossóis carbonáceos na Amazônia

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos da análise da campanha de amostragem realizada na Rebio Cuieiras, de forma contínua, no período de maio de 2010 a julho de 2012, com 116 amostras de aerossóis orgânicos coletadas em filtros de quartzo ao longo deste período. A base de dados para Porto Velho, no período de julho de 2011 a novembro de 2012, totalizando em 96 amostras coletadas em filtros de quartzo. Os dois conjuntos de medidas foram utilizados para obter uma identidade regional do aerossol carbonáceo em região de floresta e em área impactada por mudança no uso do solo. A seguir, será descrito o procedimento realizado para validação da base de dados e os resultados das análises da componente orgânica do aerossol.

5.3.1. Comparação entre protocolos EUSAAR_2, IMPROVE A e NIOSH870

Cerca de 30 amostras coletadas no sítio experimental em Porto Velho/RO foram analisadas nos três diferentes protocolos: EUSAAR_2, IMPROVE A e NIOSH870. A Figura 36 apresenta as comparações entre os resultados obtidos em cada protocolo. As razões OC/EC, OC/TC e EC/TC são os melhores parâmetros para comparar os resultados do analisador de carbono da Sunset, pois cada protocolo possui suas peculiaridades quanto aos estágios de temperatura, tempo em cada estágio, tempo total de medida, *split point* entre EC e OC, etc.

Analisando a relação que existe entre os resultados de OC, EC e TC a partir dos protocolos acima citados, é observado que entre os protocolos IMPROVE A e NIOSH870, a concentração de OC é cerca de 4% em média maior no NIOSH870 que no protocolo IMPROVE A (Figura 36. D), entretanto há uma diferença muito grande entre as concentrações de EC, em média 60% maior no protocolo IMPROVE A (Figura 36. G).

Os resultados da comparação entre os protocolos NIOSH870 e EUSAAR_2 para as concentrações de OC (Figura 36. F) e EC (Figura 36. I) também não foram satisfatórios. A comparação entre IMPROVE A e EUSAAR_2 resultou em concentrações de OC muito semelhantes com apenas 1% em média maior para o protocolo EUSAAR_2 (Figura 36. E), assim como para concentrações de EC apresentando pequena diferença, em média foi 6% maior para concentrações de EC no IMPROVE A (Figura 36. H).

Investigar em detalhe cada um dos protocolos para demonstrar o porquê destas diferenças e semelhanças iria além do escopo deste trabalho de tese. Além disso, vários trabalhos na literatura já abordaram o assunto (Cavalli et al., 2010; Chi, 2009; Chow et al.,

2001; Gilardoni et al., 2011; ten Brink et al., 2004). Nossos resultados, onde do ponto de vista analítico o EUSAAR_2 fornece resultados que comparam bem com o IMPROVE A e diferem do NIOSH870, condizem com estes trabalhos já publicados. Assim, escolhemos o protocolo EUSAAR_2 já que o tempo total de medida por amostra, como mostrado na Tabela 2, é menor que o IMPROVE A. Esta escolha foi também feita pela maioria dos grupos europeus de análise de aerossóis carbonáceos.

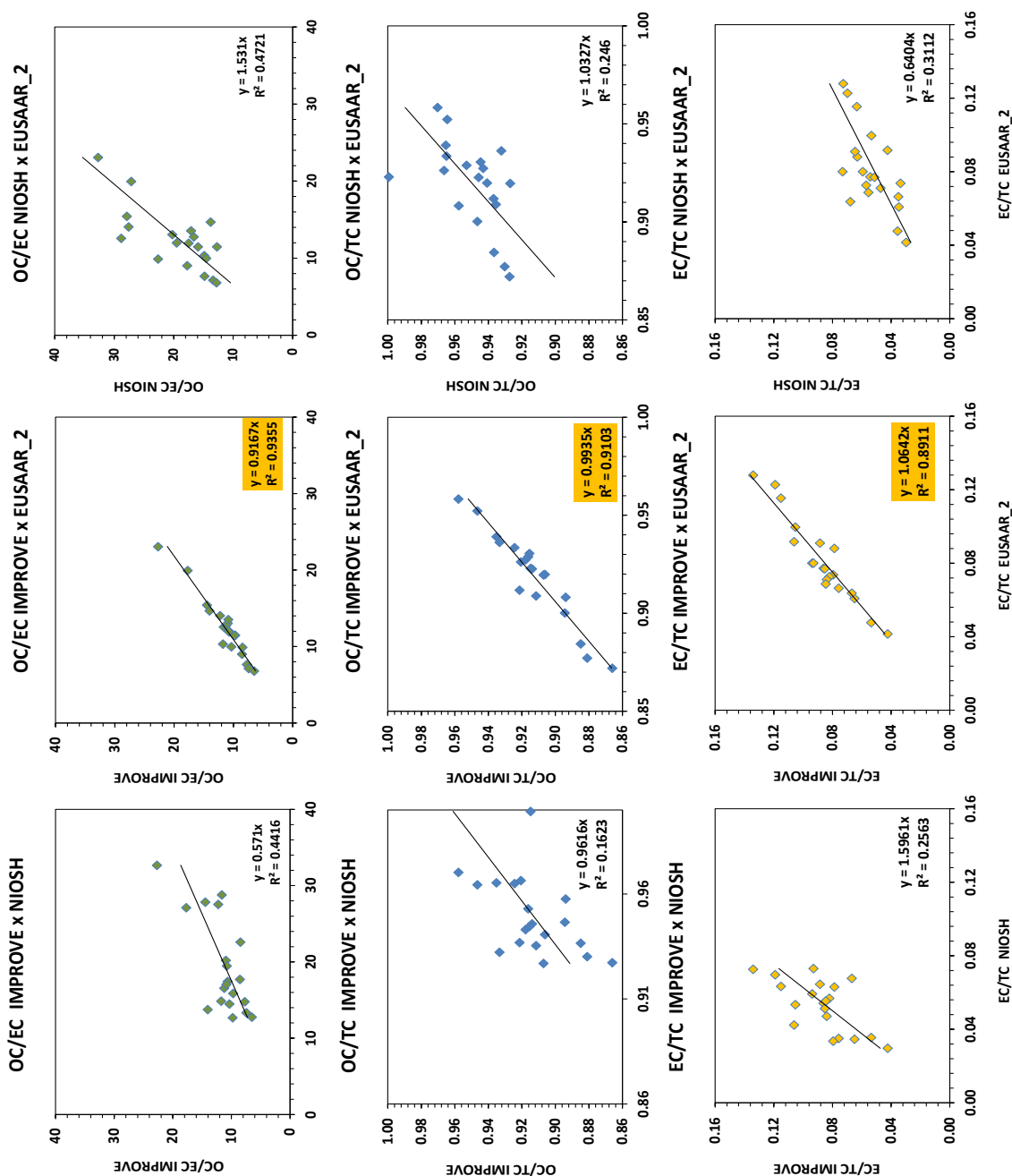


Figura 36 – Comparação entre os protocolos de análise de OC/EC EUSAAR_2, IMPROVE A e NIOSH870, disponíveis no analisador OCEC da *Sunset Lab*. (A, B, C) Razão OC/EC; (D, E, F) Razão OC/TC; (G, H, I) Razão EC/TC. O protocolo EUSAAR_2 foi escolhido para realização das análises de carbono neste trabalho.

5.3.2. Intercomparação de OC/EC entre Universidade de Ghent, Bélgica e IFUSP

Como uma maneira de validar os resultados obtidos no sistema Sunset do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (IFUSP) foi realizada uma intercomparação com o Departamento de Química Analítica da Universidade de Ghent, Bélgica, sob responsabilidade do Prof. Dr. Willy Maenhaut. Cerca de 50 amostras da Rebio Cuieiras e 30 amostras de Porto Velho foram enviadas e analisadas com o analisador de carbono OCEC *Sunset Lab*. Neste laboratório é utilizado o protocolo NIOSH870, assim para esta comparação esperamos encontrar as mesmas diferenças como mostradas na Figura 36.

Observa-se na Figura 37, uma diferença média em torno de 40% na razão EC/TC medida entre os dois laboratórios para as amostras da Rebio Cuieiras, nas estações seca e chuvosa. Percentual razoável e aceitável, pois de acordo com a comparação realizada na seção anterior entre os protocolos NIOSH870 e EUSAAR_2 foi obtido resultado similar. Para as amostras de Porto Velho, uma pequena diferença de 10% foi encontrada entre os resultados EC/TC, mas nota-se uma dispersão grande em torno da reta ajustada indicando uma incerteza maior no coeficiente do que nos outros casos. Outro ponto importante é a razão EC/TC para as amostras em Porto Velho ser menor que na Rebio Cuieiras, mas não significa que tem uma concentração em massa de EC maior na Rebio Cuieiras, pois isso é devido às altas concentrações de OC em Porto Velho e, portanto diminuindo o percentual de EC no carbono total TC.

A razão OC/TC entre os laboratórios concordam muito bem entre si, como foi o caso para a comparação entre os protocolos na seção anterior. A razão média para amostras da Rebio Cuieiras foi de $1,02 \pm 0,01$ na estação seca e $1,03 \pm 0,02$ na estação chuvosa. Para as amostras de Porto Velho foram obtidos resultados muito semelhantes, $1,01 \pm 0,03$ e $1,003 \pm 0,005$ para as estações seca e chuvosa, respectivamente. Esses valores mostram que os resultados de determinação de OC medidos no laboratório da Bélgica são muito similares aos resultados encontrados no IFUSP.

Como as diferenças e semelhanças encontradas nesta comparação foram similares as encontradas quando comparamos os protocolos EUSAAR_2 e NIOSH870, concluímos que nosso procedimento de análise experimental é adequado, dentro das limitações da técnica e dos diferentes protocolos analíticos. Particularmente, nosso processo de calibração externo com sacarose, de determinação do *transit time* e o processamento dos dados estão de acordo com aqueles do laboratório da Universidade de Ghent, e seguem um protocolo de qualidade dos dados similares à da Universidade de Ghent e do Joint Research Center de Ispra.

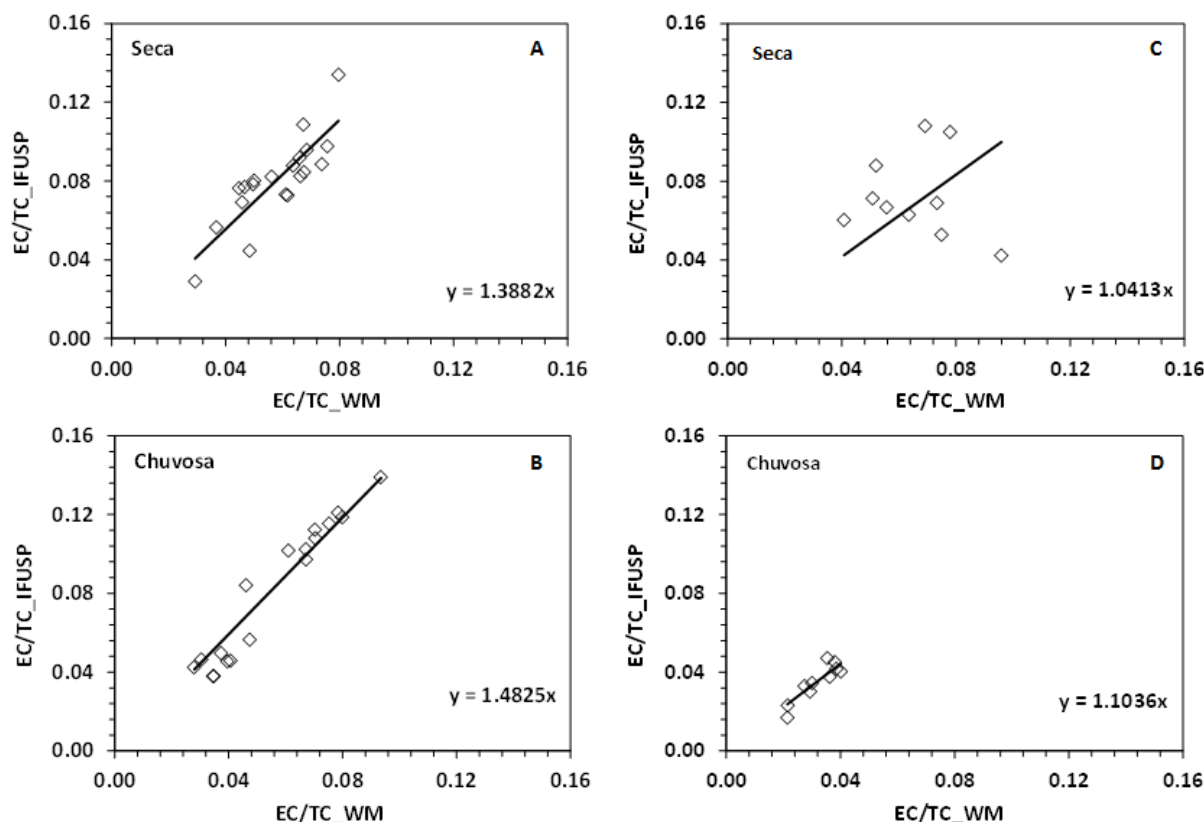


Figura 37 – Comparação entre razão EC/TC obtidos na Universidade de Ghent, Bélgica (EC/TC_WM) e Universidade de São Paulo, Brasil (EC/TC_IFUSP). O protocolo utilizado na Universidade de Ghent foi NIOSH870, enquanto que na Universidade de São Paulo foi o EUSAAR_2. Foram analisadas amostras da Rebio Cuieiras da estação seca (A) e chuvosa (B), assim como de Porto Velho, respectivamente, (C) e (D).

5.3.3. Resultados da concentração em massa de OC, EC e TC para Rebio Cuieiras

A concentração média de OC medida na Rebio Cuieiras foi de $6,3 \pm 3,1 \mu\text{g m}^{-3}$ na estação seca e de $1,8 \pm 0,7 \mu\text{g m}^{-3}$ na estação chuvosa. São concentrações relativamente baixas para OC mesmo durante a estação seca, onde se verifica certa influência de queimadas, mas são compatíveis com os resultados encontrados em Gilardoni et al. (2011), que apresentou valores de concentração de $4,5 \pm 2,4 \mu\text{g m}^{-3}$ na estação seca e $2,3 \pm 2 \mu\text{g m}^{-3}$ na estação chuvosa, para dados obtidos na Rebio Cuieiras em 2008. A Figura 38 apresenta a série temporal das concentrações de OC, EC e TC, em unidade de $\mu\text{g m}^{-3}$, para o sítio da Rebio Cuieiras no período de maio de 2010 a julho de 2012. Observa-se nesta figura a sazonalidade de OC e EC e um impacto maior de queimadas no ano de 2010, com maiores concentrações de OC e EC neste período, do mesmo modo como foi observado nas análises das concentrações gravimétricas.

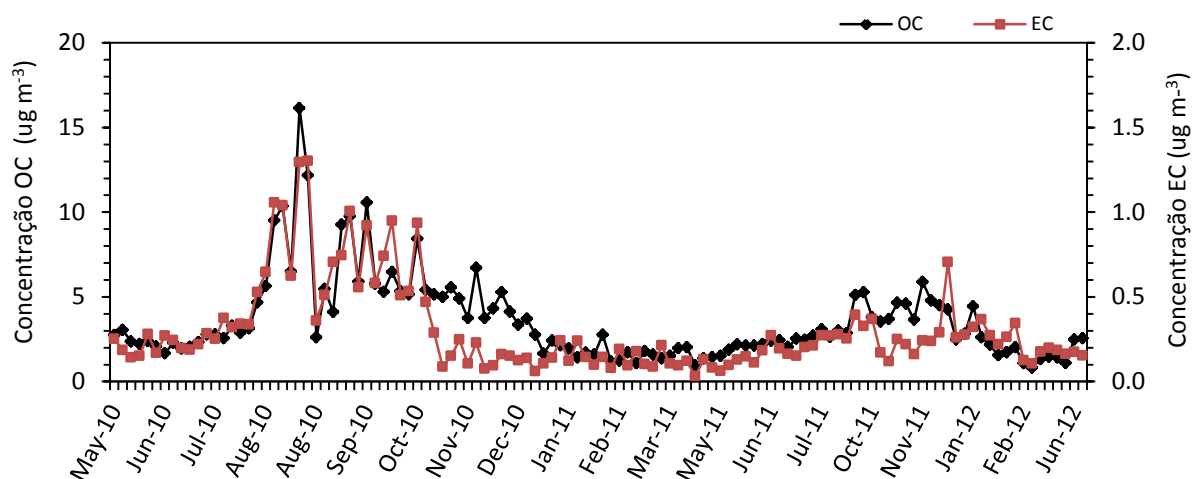


Figura 38 – Série temporal das concentrações atmosféricas de OC e EC, em unidade de $\mu\text{g m}^{-3}$, para o sítio da Rebio Cuieiras no período de maio de 2010 a julho de 2012. Observar que os valores de EC, mostrados no eixo à direita, são 10 vezes menores que OC e TC.

As concentrações médias para EC foram de $0,6 \pm 0,3 \mu\text{g m}^{-3}$ para estação seca e $0,18 \pm 0,08 \mu\text{g m}^{-3}$ na estação chuvosa, cerca de 10 vezes menores que OC. Assim, embora as concentrações de EC na estação seca sejam um pouco mais elevadas, a razão EC/TC de 8% é constante tanto na estação seca como na estação chuvosa. Portanto, o componente mais abundante no PM₁₀ é o OC, representando cerca de 92% de todo o carbono medido nas amostras. A massa química reconstruída da matéria orgânica (OM, do inglês *Organic Matter*) foi calculada a partir da concentração em massa de OC multiplicada por um fator 1,7. De acordo com (Chen et al., 2009) esse fator 1,7 foi determinado para partículas submicrométricas por meio de medidas com AMS (*Aerosol Mass Spectrometry*). É importante a medida da matéria orgânica devido à presença de compostos orgânicos nas amostras, possibilitando a comparação com a massa total depositada no filtro. A concentração de OM para a estação seca foi de $11 \pm 5 \mu\text{g m}^{-3}$ e para a estação chuvosa com $3 \pm 1 \mu\text{g m}^{-3}$. A concentração de OM durante a estação seca explica na média 84% da massa total depositada nos filtros de policarbonato, um valor compatível entre as medidas gravimétricas. Entretanto, a concentração média de OM para a estação chuvosa explicou apenas 64% do material particulado coletado nos filtros. Combinando as contribuições elementares observadas nos filtros fino e grosso, elas explicam 8,8% e 7,3% da massa do material particulado coletado nos filtros nas estações seca e chuvosa respectivamente. Temos ainda a contribuição do EC para a massa total que resulta em 8,6% e 8,0% nas estações seca e chuvosa, respectivamente. Enquanto quase toda a massa gravimétrica é explicada na estação seca pelas componentes orgânicas e inorgânicas, apenas 79% são explicados na estação chuvosa (Tabela 13). Uma

componente não contabilizada nestes cálculos é a presença de água nas partículas, que não é totalmente removida pelo processo de pesagem a uma umidade relativa de 50% no processo gravimétrico. Não sabemos a causa da discrepância entre a massa gravimétrica na fração grossa e a soma das componentes orgânicas e inorgânicas. Entretanto, as comparações são razoáveis (principalmente na fração fina), pois se devem levar em consideração todos os erros gerados durante a amostragem e pesagem dos filtros, análises de EDXRF e OC/EC, além das interferências de armazenamento e transporte. Os valores obtidos são semelhantes aos calculados no estudo de Gilardoni et al. (2011).

De maneira geral, os resultados obtidos da concentração em massa de OC, EC e TC nos aerossóis carbonáceos, no sítio de amostragem da Rebio Cuieiras, no período de maio de 2010 a julho de 2012, demonstram que é uma área ainda sob condições preservadas, porém com algum impacto de emissões de queimadas oriundas de outras regiões durante a estação seca (Figura 38).

Tabela 13 – Percentual da massa do material particulado total (PM10) explicado pelas componentes orgânica e inorgânica do aerossol da Rebio Cuieiras e de Porto Velho nas estações seca e chuvosa.

	Rebio Cuieiras		Porto Velho	
	Seca	Chuvosa	Seca	Chuvosa
OM	84 ± 44%	64 ± 21%	72 ± 26%	75 ± 12%
Elementos traços	8,8 ± 2,2%	7,3 ± 3,4%	8,6 ± 3,3%	5,4 ± 1,8%
EC	8,6 ± 2,8%	8,0 ± 3,8%	8,1 ± 3,8%	6,7 ± 3,3%
Total	101 ± 43%	79 ± 21%	88 ± 29%	87 ± 13%

5.3.4. Resultados da concentração em massa de OC, EC e TC para Porto Velho

A partir de medidas contínuas de aerossóis carbonáceos em Porto Velho no período de julho de 2011 a novembro de 2012, foi possível obter informações sobre o ciclo sazonais para OC, EC e TC (Figura 39). Os resultados demonstram o forte impacto das queimadas no sítio de amostragem durante a estação seca com altas concentrações de OC e EC. A partir de junho, é possível observar o aumento nas concentrações de OC e EC, pois é o início do período de estiagem na região, e com isso o início das emissões de queimadas na zona rural (pastagens) e urbana (queima de lixo residencial e empresarial). A concentração média de OC na estação seca foi $12 \pm 5 \mu\text{g m}^{-3}$ e $5,0 \pm 0,5 \mu\text{g m}^{-3}$ na estação chuvosa. O sítio de amostragem está localizado próximo à margem da cidade e, mesmo durante a estação chuvosa, recebe influência da ressuspensão de solo, queima de biomassa proveniente dos

comércios, termoelétrica, entre outras fontes locais, o que justificaria o valor médio para OC na estação chuvosa ser três vezes maior que aquela medida na estação chuvosa da Rebio Cuieiras.

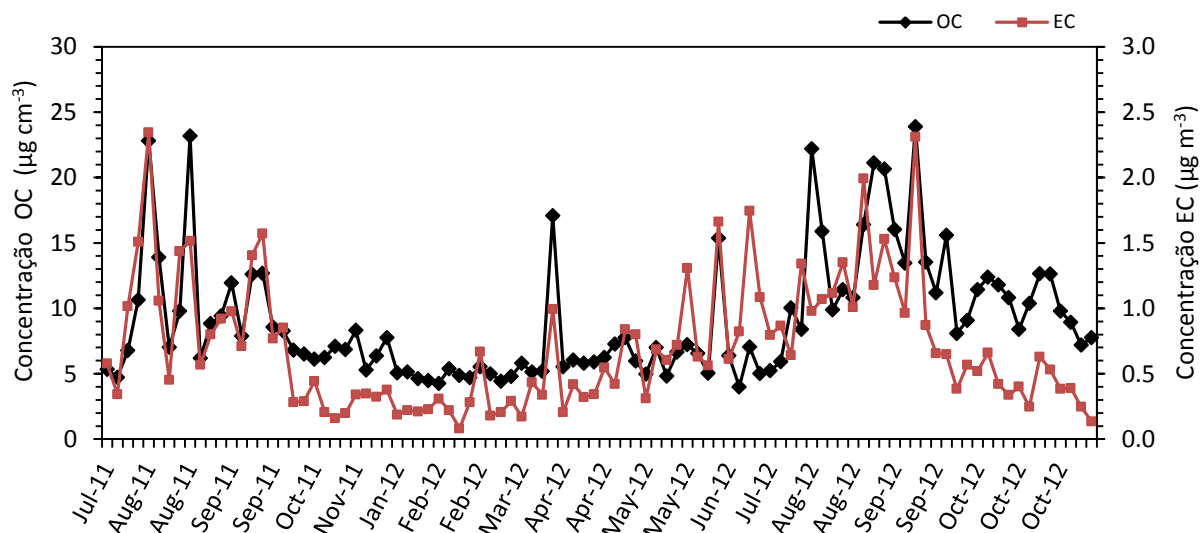


Figura 39 – Série temporal das concentrações de OC e EC, em unidade de $\mu\text{g m}^{-3}$, para o sítio em Porto Velho, no período de julho de 2011 a novembro de 2012.

A concentração média de EC na estação seca foi $0,9 \pm 0,5 \mu\text{g m}^{-3}$ e na estação chuvosa com $0,5 \pm 0,3 \mu\text{g m}^{-3}$, mas a proporção de EC em relação ao carbono total é a mesma entre as estações seca e chuvosa e está em torno de 10%. A concentração absoluta de EC em Porto Velho é cerca de 3 vezes a concentração de EC na Rebio Cuieiras para o mesmo período, entretanto a contribuição maior em massa foi do OC durante a estação seca em ambos os sítios de amostragem. A Figura 39 apresenta a série temporal das concentrações de OC, EC e TC, em unidade de $\mu\text{g m}^{-3}$, para o sítio de amostragem em Porto Velho. A concentração de OM para a estação seca foi de $19 \pm 9 \mu\text{g m}^{-3}$ e para a estação chuvosa com $10 \pm 4 \mu\text{g m}^{-3}$, calculada da mesma maneira já explicada para a Rebio Cuieiras. A concentração de OM durante a estação seca é muito similar à estação chuvosa e explica na média 73% da massa total de partículas depositada nos filtros de polycarbonato. As contribuições elementares para a massa do material particulado e a contribuição do EC são mostrados na Tabela 13. Tanto na estação seca quanto na estação chuvosa em torno de 86% da massa total gravimétrica é explicada pela componente orgânica, resultado similar ao obtido por (Martin et al., 2010), com medidas de AMS.

5.3.5. A questão da absorção anômala por “Brown Carbon”

A partir dos resultados obtidos de OC e EC para a Rebio Cuieiras e para Porto Velho, pode-se supor que a medida de EBC realizada por refletância óptica nos filtros Nuclepore está associada com o EC. Mas, recentemente, alguns estudos (Andreae et al., 2006) indicam a presença de novas componentes absorvedoras de radiação visível que passou a ser chamada de *brown carbon*. Contudo, as análises apenas por técnica óptica e termal-óptica não são suficientes para esclarecer a questão da presença do *brown carbon* no aerossol atmosférico na região amazônica, devido as incertezas inerentes nas medidas, tipos diferentes de filtros, comprimentos de onda de 550 nm para refletância e 670 nm para a análise termal óptica, determinação do *Split point* nos termogramas, etc. Tais medidas quando analisadas conjuntamente demonstram não fornecer uma correlação satisfatória que nos indique o quanto da possível parte do *brown carbon* está sendo incorporado nas medidas de refletância óptica, que não são observadas no EC.

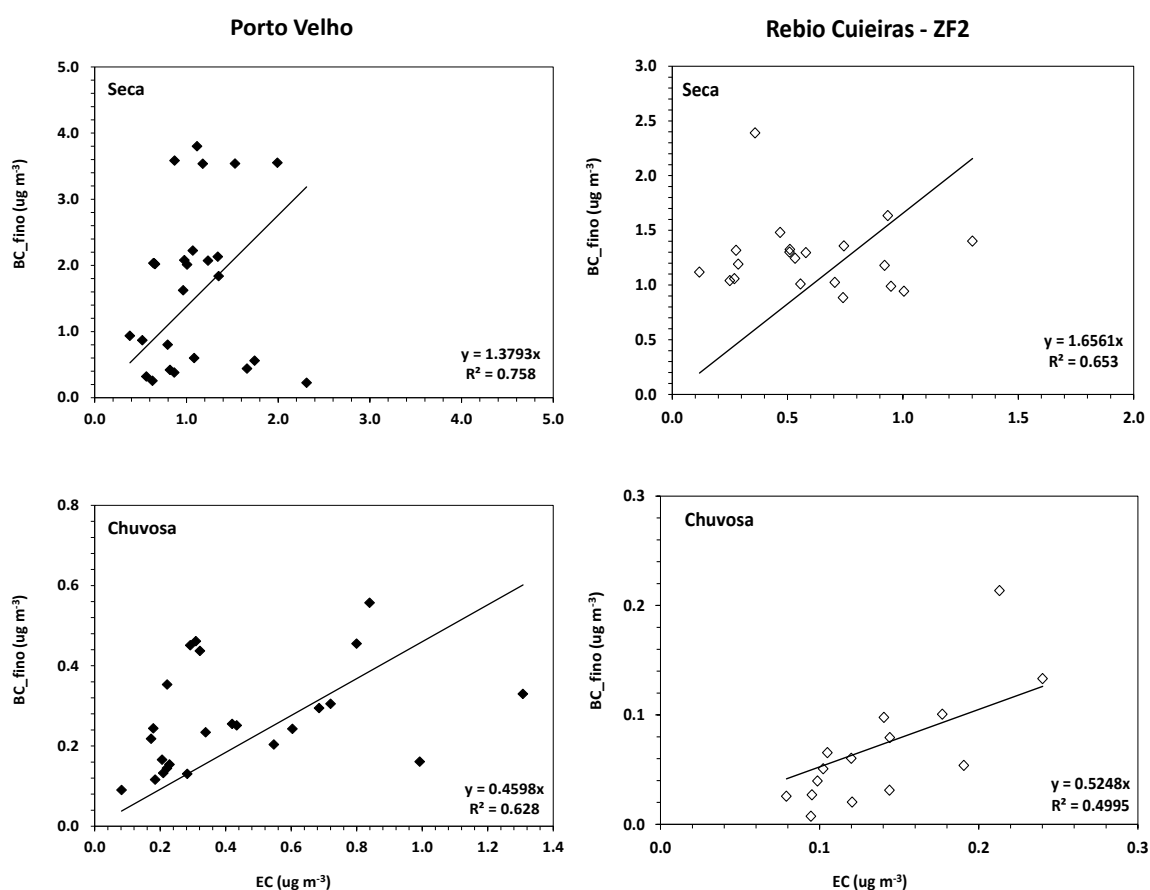


Figura 40 – Relação entre medidas a partir das técnicas de refletância óptica para medida de black carbon equivalente e técnica termal-óptica na obtenção do carbono elementar. O coeficiente de correlação R^2 representa que não há uma boa correlação entre as medidas na estação seca e chuvosa em Porto Velho.

A Figura 40 apresenta gráficos de dispersão entre o EBC medido por refletância nos filtros Nuclepore e EC medido por técnica termal-óptica, separadamente para as duas estações. Os baixos valores de R^2 mostram que não há uma boa correlação entre o EC e o EBC e podemos apenas especular que a proporção de *brown carbon* no EBC e/ou a refletância deste *brown carbon* variam inclusive durante uma mesma estação.

A Figura 41 apresenta a variabilidade temporal das medidas de EBC e EC, sendo possível observar que as medidas de EBC são geralmente maiores que as medidas de EC, fazendo com que seja considerada a hipótese de que talvez a medida de EBC esteja medindo também parte do carbono orgânico que absorve radiação, principalmente durante a estação seca. Entretanto, durante a estação chuvosa, a situação se inverte. Além disso, é preciso considerar que a possível absorção do *brown carbon* alteraria a separação entre EC e OC que depende do *split point*, determinado oticamente.

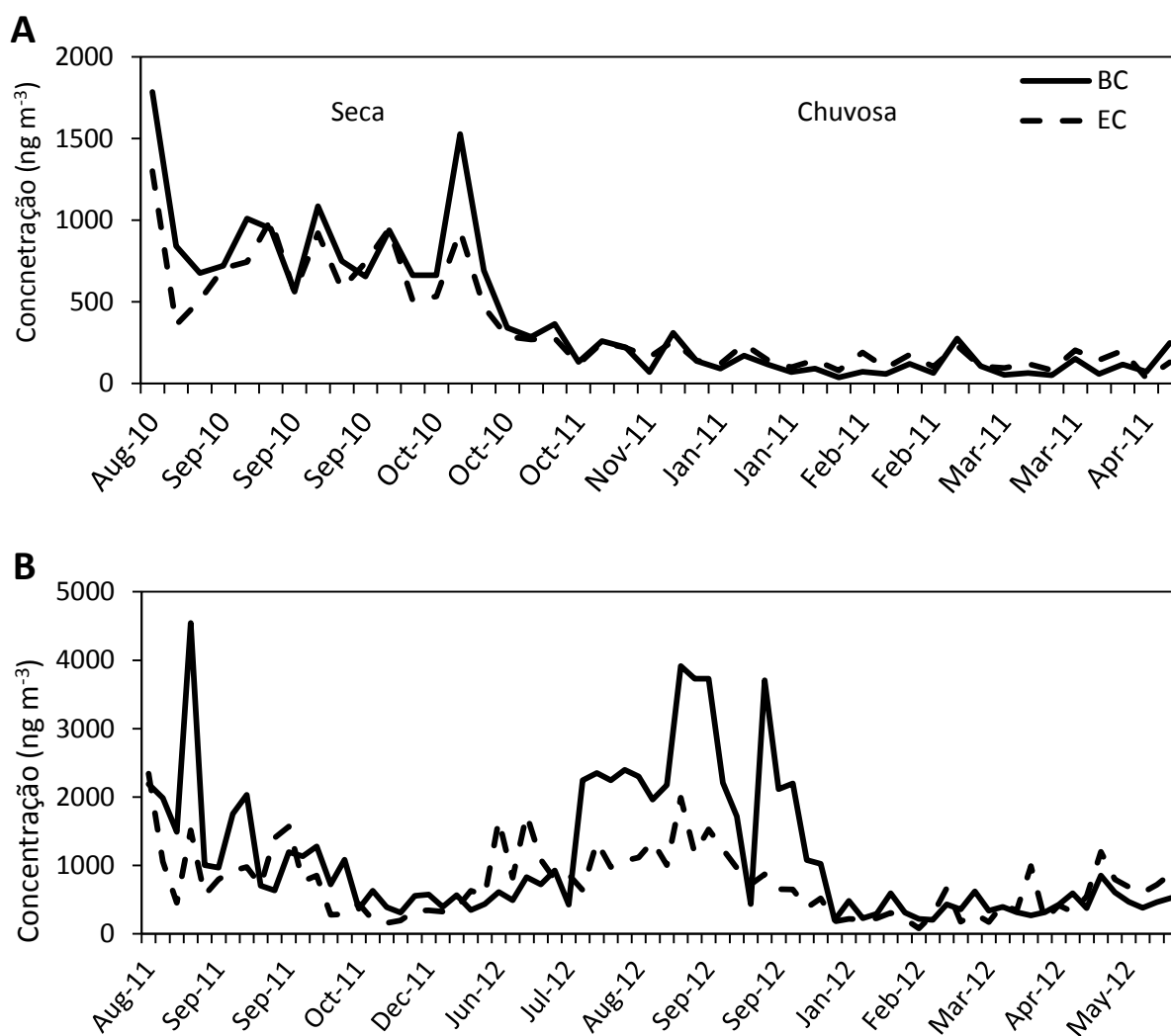


Figura 41 – Variabilidade temporal das concentrações em massa de EBC e EC para as estações seca e chuvosa na Rebio Cuieiras (A) e Porto Velho (B).

5.3.6. Análise de Termogramas para Rebio Cuieiras e Porto Velho

Os termogramas representam a volatilidade do aerossol carbonáceo em função da temperatura, e são representações gráficas geradas no instrumento de análise do carbono OCEC *Sunset Lab*. Os termogramas dependem da variabilidade da temperatura do protocolo analítico utilizado. O protocolo EUSAAR_2, como visto na seção 5.3.1, possui 4 estágios de temperatura tanto na fase com injeção de hélio, que processa o carbono orgânico, quanto na fase He/O₂ onde o carbono elementar é identificado.

Cada termograma é normalizado pelo pico do metano (CH₄), pois a cada amostra é feita uma calibração interna para assegurar a precisão analítica do detector. A Figura 42 apresenta termogramas gerados a partir de medidas da Rebio Cuieiras e Porto Velho onde é possível observar os picos de OC e EC indicados acima de cada pico. O gráfico é composto pelo eixo x apresentando o tempo total de medida e o eixo y, que é a resposta do FID dividida pela resposta do FID para o metano, e o eixo y secundário, que é a temperatura da amostra no protocolo EUSAAR_2.

Comparando os termogramas da Rebio Cuieiras para as estações seca e chuvosa, nota-se que os picos OC2 e OC3 são os mais pronunciados nas duas estações. Estes picos correspondem ao carbono com maiores cadeias carbônicas e um pouco mais difíceis de serem volatilizados, por isso necessitam de maiores temperaturas, sendo considerados neste estudo como carbonos semi-voláteis. Em relação ao carbono elementar, o EC1 e EC2 apresentam maiores picos durante a estação seca pela influência das emissões de queimadas. Em geral o EC da queima de biomassa é menos volátil do que o EC emitido por veículos a diesel, por exemplo, e por isso vemos estes dois picos mais pronunciados.

Em Porto Velho, o OC2, OC3 e OC4 se destacam como os maiores picos durante a estação seca e OC3 na estação chuvosa. A presença do carbono menos volátil OC3 durante a estação seca e chuvosa, e em proporções maiores do que na Rebio Cuieiras, nos dá uma indicação da influência urbana no sítio de amostragem em Porto Velho. O OC1 é o carbono que mais rapidamente é carbonizado na análise de carbono, considerado como carbono mais volátil, e a sua grande presença junto com o OC2 na estação seca é devido a emissão de queimadas cujo carbono é menos volátil.

O mesmo termograma mostra o EC1, EC2 e EC3 com concentrações muito elevadas na estação seca, indicando uma mistura de aerossóis provenientes da queima de biomassa fresca com queima de biomassa mais processados na atmosfera. É difícil a caracterização e separação das diferentes componentes de EC, pois o aerossol emitido em queimadas e

misturado na atmosfera tem componentes de emissões recentes misturado com componentes mais envelhecidos.

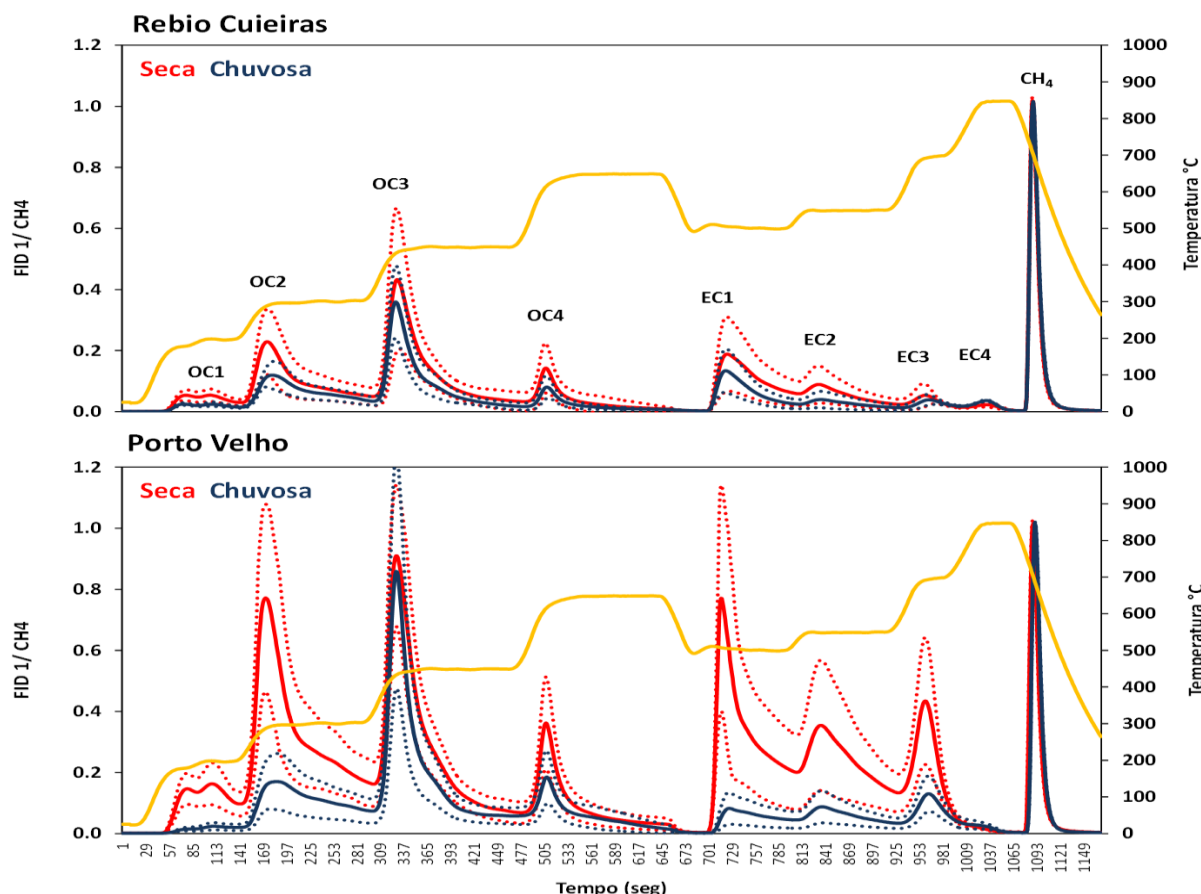


Figura 42 – Termogramas para amostras da Rebio Cuieiras e Porto Velho. A linha vermelha (seca) e azul (chuvosa) cheia representam o valor médio e as linhas tracejadas o desvio padrão das medidas.

Para melhor visualização das concentrações atmosféricas em cada pico de carbono orgânico e elementar, os termogramas foram convertidos e os picos de OC e EC são apresentados na Figura 43. O cálculo do OC total é a soma da concentração de OC1, OC2, OC3 e OC4 com a concentração de PC, enquanto que o EC total é a soma da concentração de EC1, EC2, EC3 e EC4 subtraído da concentração de PC formado. Para Rebio Cuieiras e também para Porto Velho, observa-se um grande aumento na concentração do PC na estação seca, talvez por causa do aumento da concentração de OC2 e OC3, mas somente por essa análise não é possível afirmar a origem do carbono pirolítico.

A fim de estabelecer uma assinatura dos aerossóis carbonáceos, tanto em regiões consideradas remotas quanto em regiões impactadas por mudança do uso do solo na Amazônia Central, é necessário avaliar não somente as concentrações atmosféricas médias para cada tipo de carbono, mas de quanto é o aumento da concentração atmosférica média

durante a estação seca em cada fração de carbono, como é mostrada na Figura 44. Observa-se que as frações de carbono OC2, OC3 e OC4 aumentaram por um fator 3 na Rebio Cuieiras, enquanto EC2 e EC3 aumentaram por um fator de 5. Em Porto Velho, a fração do carbono que mais se destacou durante a estação seca foi OC1 e EC1, caracterizando queima de biomassa fresca, pela sua baixa volatilidade.

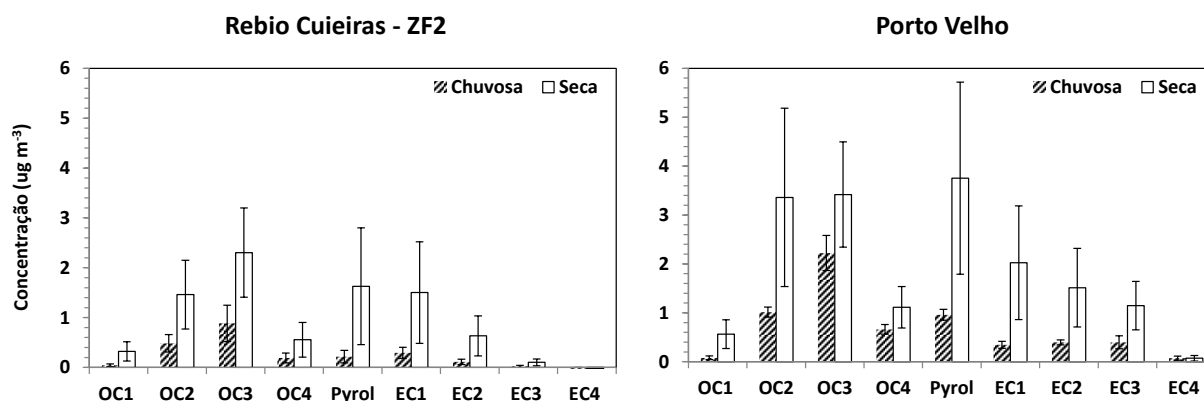


Figura 43 – Concentração atmosférica média para os tipos de carbono no método óptico-termal, a partir de amostras da Rebio Cuieiras e Porto Velho para as estações seca e chuvosa. A barra de erros representa o desvio padrão da medida e a incerteza da medida é de 5%. São apresentados carbono orgânico (OC), carbono elementar (EC) e carbono pirolítico (PC ou Pyrol).

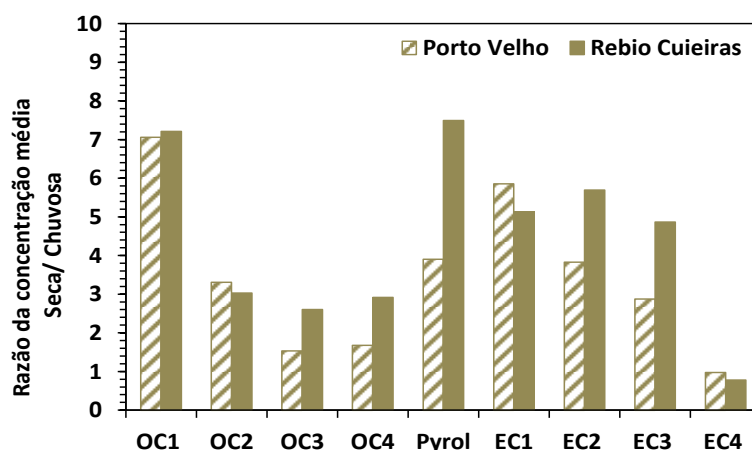


Figura 44 – Razão da concentração média das diferentes componentes de aerossol carbonáceo na estação seca pela concentração na estação chuvosa. Valores calculados para as duas regiões, Rebio Jaru e Porto Velho.

5.4. Identificação de fontes no material particulado

Para a identificação das fontes do material particulado, utilizou-se um modelo estatístico multivariado, chamado fatorização de matriz positiva (PMF, do inglês *positive matrix factorization*) utilizando o software EPA (US Environmental Protection Agency) PMF 3.0. A base de dados continha as medidas de concentração elementar obtidas pelo EDXRF e

as medidas de carbono pelo OCEC. Contudo, como os filtros de quartzo contendo OC e EC foram coletados em PM10, a concentração elementar também foi analisada em PM10, ou seja, a soma das concentrações elementares na moda fina e grossa.

Além do PMF, foi incluída neste trabalho a análise de fatores principais absoluta (APFA) (Artaxo & Orsini, 1987), com a utilização do software SPSS (Statistical Package for Social Sciences) versão 22.0. Uma comparação entre os resultados dos modelos estatísticos foi realizada e serão apresentadas as vantagens e desvantagens da utilização do PMF na base de dados de aerossóis da Amazônia. A diferença desta análise com outras já realizadas para a região amazônica, está no fato de que o carbono orgânico e carbono elementar foram incluídos, na tentativa de se obter quais são as contribuições das diferentes fontes e processos de aerossóis tem em suas concentrações.

5.4.1. Resultados do PMF aplicado às medidas do material particulado na Rebio Cuieiras

Na Rebio Cuieiras, as baixas concentrações de material particulado na atmosfera exigiram um longo tempo de amostragem principalmente durante a estação chuvosa, quando a cada quinze dias um filtro foi coletado com massa satisfatória para a análise gravimétrica. Isto reduziu significativamente o número de amostras disponíveis para a análise estatística uma vez que era necessário ter a medida simultânea de OC e EC e de concentração elementar. Infelizmente, foi observado na prática que o PMF não modela os fatores se utilizarmos um número reduzido de amostras. Na tentativa de aumentar o número de amostras, foi processada a série temporal completa em que havia simultaneamente medidas de OC e EC com os elementos químicos. Infelizmente, o PMF não convergiu em um resultado único, o que foi atribuído ao fato de que há uma discrepância natural entre as concentrações durante a estação seca e chuvosa, gerando um problema para o algoritmo do PMF que não modela bem os valores extremos. Assim, tornou-se impossível a análise de fatores com a base de dados da Rebio Cuieiras. Diante dessa situação, foi necessário utilizar a APFA por meio do software SPSS 22.0. Os resultados e análises destes procedimentos serão mostrados na seção a seguir.

5.4.2. Resultados da APFA aplicados às medidas do PM na Rebio Cuieiras

À base de dados da Rebio Cuieiras foi aplicada a análise de fatores e análise de fatores principais absoluta (APFA) para obtermos a identificação e quantificação dos fatores e a contribuição em massa de cada elemento. Após uma extensiva análise das diferentes

componentes da APFA, três fatores foram encontrados e a Tabela 14 apresenta os valores de concentração e percentual para cada variável em cada fator. Observa-se que na APFA é possível ter como resultado valores negativos de contribuição para algumas variáveis, ou seja, valores negativos na matriz de *fator loadings* representam que essas variáveis não apresentam a mesma variabilidade temporal que as outras variáveis com contribuição positiva. Outro fato importante na APFA é que apenas variáveis com o mesmo número de amostras são aceitas para realização da análise de fatores. As outras variáveis que não foram incluídas na análise de fatores principais são estimadas por meio da regressão linear com os *fator scores* dos fatores encontrados.

Os três fatores encontrados pela APFA para a série temporal da Rebio Cuieiras foram identificados através de traçadores específicos. O fator (1) corresponde a emissão de queimadas, com os elementos traçadores S, K, Br associados ao PM10, EBC, OC e EC. Um ótimo resultado em que o EBC, OC e EC se encontram juntos no mesmo fator, indicando que essas variáveis possuem uma variabilidade temporal muito similar, apesar de termos já observado que o EBC e o EC não são diretamente comparáveis. Alguns elementos que foram estimados pelo modelo estão presentes em quantidades significativas nesse fator, como por exemplo, Na, Mn, Fe, Zn, Pb. O segundo fator separado pela APFA corresponde a poeira de solo, principalmente durante a estação chuvosa, com a entrada de poeira do solo proveniente do deserto do Saara, devido a valores muito altos de concentração dos elementos traçadores, Al, Si, Ca, Ti, Fe. No terceiro fator foram discriminados os elementos P e Cl, pois a variabilidade temporal desses elementos não se assemelhou com nenhum dos outros elementos presentes nos dois fatores anteriores. O elemento P é de origem biogênica primária, sendo emitido localmente e principalmente durante a noite (Artaxo et al., 2002) e a partir da série temporal é possível verificar que a sua maior contribuição em massa se dá na moda grossa praticamente durante o ano inteiro, mas com valores mais elevados durante a estação chuvosa. Entretanto, a contribuição na moda fina é observada durante a estação seca. O elemento Cl tem maiores concentrações em massa durante a estação chuvosa para ambas as modas fina e grossa, sendo que a maior contribuição se dá pela presença na moda grossa. O cloro é em geral proveniente do cloreto de sódio emitido no spray marinho, o qual viaja centenas de quilômetros e ao longo de sua trajetória se mistura com elementos biogênicos, como o P, por exemplo.

A análise de fatores explicou de forma muito satisfatória a maioria dos elementos. Apenas para alguns elementos como o Cu, por exemplo, foi obtido um resultado abaixo do

aceitável em termos de explicação da variabilidade do elemento pela análise de fatores principais. O cobre é um elemento traço difícil de ser justificado em áreas remotas, e em áreas urbanas está associado a emissões de processos metalúrgicos. É interessante notar que o modelo explicou a totalidade do OC e EC, apesar destas componentes serem difíceis de serem modeladas devido à complexidade da componente carbonácea do aerossol (Heald et al., 2010). Magnésio, um elemento presente no processo fotossintético aparece associado com o aerossol biogênico, como esperado. Uma fração significativa do OC aparece associada com o aerossol biogênico.

Tabela 14 – Concentração em massa calculada para as variáveis em cada fator por meio da aplicação da APFA à série temporal de medidas de aerossóis na Rebio Cuieiras (Agosto de 2010 a Abril de 2011), com total de 45 amostras analisadas. O percentual representa a contribuição de cada fator para cada variável.

	Queimada		Solo		P + Cl		Explicação do modelo (%)
	Conc.	(%)	Conc.	(%)	Conc.	(%)	
PM10	5335	56	1074	11	3060	32	98
EBC	416	103	68	17	-80	-20	101
OC	2831	76	304	8	578	16	97
EC	305	83	63	17	0,0	0	104
Na	39	60	26	40	0,0	0	82
Mg	7,7	28	6,3	23	13	49	93
Al	21	41	30	59	0,0	0	90
Si	7,6	10	49	62	22	28	96
P	3,9	16	0,0	0	20	84	97
S	204	83	43	17	0,0	0	95
Cl	-7,0	-23	5,6	19	31	105	99
K	132	76	24	14	19	11	99
Ca	4,4	26	5,8	35	6,6	39	98
Ti	2,1	50	2,08	50	0,0	0	90
Cr	0,34	100	0,0	0	0,0	0	85
Mn	0,57	55	0,24	23	0,23	22	94
Fe	13	40	16	49	3,4	11	97
Cu	0,36	100	0,00	0	0,00	0	60
Zn	1,2	71	0,18	10	0,32	19	93
Pb	1,05	77	0,30	23	0,0	0	96

5.4.3. Resultados do PMF aplicados às medidas do PM em Porto Velho

A partir da base de dados com concentrações elementares e concentrações em massa de carbono orgânico e elementar de Porto Velho, foi possível aplicar a fatorização de matriz positiva (PMF) na série temporal para identificação das fontes e/ou emissões que contribuem

para a concentração em massa do aerossol atmosférico nessa região. Foram incluídas nesta análise 75 amostras, um número adequado para o modelamento por PMF.

Foram encontrados 3 fatores para a série temporal dos aerossóis coletados em Porto Velho. A Tabela 15 apresenta as concentrações médias e desvio padrão da distribuição dos elementos para cada fonte encontrada. É possível observar que um maior percentual do EBC está concentrado em um único fator, e devido a isso, esse fator foi denominado de queimada pela presença de EBC em conjunto de OC e EC. Assim, o fator (1) foi de emissão de solo associado ao EC, pela contribuição dos elementos Al, Si, Ca, Ti, Fe e EC. A presença de EC neste fator poderia ser explicada pela mistura de ressuspensão do solo e poluição urbana proveniente da cidade de Porto Velho, mas para confirmação seria necessário analisar a direção do vento e/ou as retrotrajetórias durante a estação seca e chuvosa e avaliar suas diferenças. O fator (2) foi de emissão de queimadas, devido a EBC, OC, EC, S, K e Br. Por último, o fator (3) consiste na componente de emissão biogênica, com PM10, OC, K, Ca e Zn.

Tabela 15 – Concentrações médias e desvio padrão dos elementos que compõem cada fonte encontrada pelo PMF aplicado a base de dados de Porto Velho. O percentual representa quanto cada fonte está contribuindo para cada variável.

	Solo + EC			Queimada			Biogênico		
	Média	DP	(%)	Média	DP	(%)	Média	DP	(%)
PM10	3462	432	18	6499	70	35	8821	56	47
EBC	215	159	22	575	62	59	190	29	19
OC	1517	256	19	2582	55	32	3885	34	49
EC	218	123	39	225	26	41	110	15	20
Al	186	114	86	29	9	14	0,0	16,45	0,0
Si	252	147	86	27	10	9	16	22	5
S	22	22	10	140	12	65	53	7	25
K	34	15	12	119	2	41	136	3	47
Ca	16	4	52	0,0	1,29	0,0	14,5	1,3	48
Ti	17	11	78	4,30	0,95	20	0,5	1,5	2
Fe	231	133	84	26	9	9	19	20	7
Zn	0,5	0,2	30	0,05	0,10	3	1,13	0,06	67
Br	0,0	0,2995	0,01	1,7	0,3	87	0,26	0,11	13

Dentre os fatores encontrados utilizando o PMF, a maior contribuição em massa para a concentração atmosférica foi do fator de emissão biogênica, representando 44,7%, seguido de 34,5% da emissão de queimadas e 20,8% da emissão de solo associado ao EC. O resultado esperado seria que a maior contribuição fosse proveniente da emissão de queimadas durante a estação seca. Talvez a emissão biogênica durante a estação chuvosa esteja sendo misturada com a poluição urbana e por isso um maior percentual de massa do material particulado nesse

fator. De forma geral, o modelo conseguiu explicar 92% da massa total de todas as variáveis analisadas, o que é um bom resultado, visto que a precisão das medidas de gravimetria é da ordem de 10%.

Em relação ao EC, duas fontes explicam sua contribuição em massa para atmosfera: emissões de solo e queimada. A mistura de solo com EC pode ser explicada pela maior ressuspensão de solo na estação seca, onde também ocorre a maior emissão de queimadas com alto EC. Outros 41% de EC estão vinculados à emissão direta de queimadas. Um fato que chama a atenção na resposta do PMF é que a maior parte da concentração do OC foi atribuída como sendo pertencente ao fator biogênico. Entretanto, se a série temporal de OC for observada, é possível afirmar que a maior contribuição em massa de OC se dá durante a estação seca, período de ocorrências de queimadas na região.

5.4.4. Resultados da APFA aplicados às medidas do PM em Porto Velho

A APFA foi aplicada em comparação aos resultados encontrados pela aplicação do PMF à base de dados contendo concentrações atmosféricas da região de Porto Velho. A partir dos resultados da APFA, os fatores encontrados foram: 1) emissão de solo, com elementos Al, Si, Ca, Ti e Fe associados ao EC; 2) emissão de queimadas, pela contribuição dos elementos Na, Mg, P, S, K, Br, além de PM₁₀, EBC, EC e OC e 3) emissão biogênica, com a presença de P, Cl e Zn.

A Tabela 16 apresenta os valores de concentração em massa que cada fator está contribuindo para cada variável. De maneira geral, os elementos e variáveis foram muito bem explicados pelo modelo, com exceção dos elementos Cu e Mg. A maior contribuição em concentração em massa foi associada ao fator de queimadas com 65% ($20 \mu\text{g m}^{-3}$) da massa total, em seguida com 23% ($7 \mu\text{g m}^{-3}$) de contribuição do fator solo e por último, o fator considerado biogênico com apenas 13% ($4 \mu\text{g m}^{-3}$) de sua massa.

Comparando os resultados de PMF com os encontrados por meio da APFA, observa-se que o maior percentual do PM foi atribuído em diferentes fatores, enquanto que no PMF o percentual do PM₁₀ está dividido entre dois fatores (emissão de queimada, 35%, e biogênica, 47%), na APFA a contribuição do PM₁₀ se concentra apenas no fator de queimada (65%). Outra variável importante a se comentar é OC, cuja contribuição se encontra dividida entre os fatores de queimada (32%) e biogênico (49%) nos resultados do PMF. Na APFA, o OC está associado com o fator de queimada em 68%, em conjunto com outras variáveis, como EBC e EC. Em relação à contribuição do EC entre os dois modelos estatísticos, essa variável

permaneceu separada em fatores diferentes além das contribuições determinadas de forma diferente em cada fator. No PMF, o EC encontra-se com 39% no fator solo e 41% no fator de queimada e 20% como emissão biogênica, enquanto que na APFA, 48% de EC estão no fator solo e 52% no fator de queimada. Se a série temporal for observada novamente, é possível verificar baixas concentrações de EC durante a estação chuvosa, indicando que o ponto de amostragem foi influenciado de certa forma por poluição urbana e/ou emissões veiculares, ou algum tipo de fonte de contaminação por combustão.

Tabela 16 – Concentração em massa calculada para as variáveis em cada fator por meio da aplicação da APFA à série temporal de Porto Velho (Agosto de 2011 a Maio de 2012), com total de 75 amostras analisadas. O percentual representa a contribuição de cada fator para cada variável.

	Solo + EC		Queimada		Biogênica		Explicação do modelo (%)
	Conc.	(%)	Conc.	(%)	Conc.	(%)	
PM	3802	19	12707	65	3000	15	96
BC	332	28	863	72	0	0	106
OC	1838	23	5373	68	650	8	90
EC	293	48	315	52	0	0	83
Na	0	0	15	62	10	38	94
Mg	17	35	31	65	0	0	154
Al	177	71	47	19	26	10	106
Si	206	66	79	25	26	8,4	104
P	0,00	0	18	45	22	55	78
S	17	6	217	76	52	18	103
Cl	0,00	0	1,7	40	2,6	60	75
K	42	14	210	71	46	15	98
Ca	14	45	9,2	30	8,0	26	92
Ti	17	64	10	36	0,0	0	109
Mn	0,0	0,0	0,71	100	0,0	0	86
Fe	184	67	74	27	18	6,6	100
Cu	0,00	0	0,00	0	0,28	100	41
Zn	0,21	10	0,47	24	1,3	66	95
Br	0,44	19	1,9	81	0,0	0	110
Pb	1,8	24	5,5	76	0,0	0	91

As diferenças nos resultados entre os modelos estatísticos em estudo são evidentes e preocupantes no sentido de que o modelo PMF não atendeu às expectativas de ser um modelo de fácil utilização, ao contrário do APFA. Embora, tenha sido projetado para convergir em contribuições sempre positivas, o que traz mais sentido físico quando se trata de composição química do aerossol atmosférico, há muitos parâmetros no PMF que podem ser compreendidos e executados de formas diferentes dependendo do analista. Exemplo disso foi a realização de um exercício de intercomparação para modelos receptores 2011-2012 por

parte da comissão europeia (*Joint Research Centre*), em que vários laboratórios de diversos países receberam a mesma base de dados sintética, contendo 364 amostras e 39 variáveis, para aplicação do PMF. Como resultado, foram obtidos os fatores, sendo que 50% dos resultados apresentaram o mesmo número de fatores, dentre os quais nosso resultado foi incluído e os outros 50% obtiveram fatores contraditórios. Isso demonstra que a utilização do PMF está diretamente sujeita a erros de interpretação nos resultados por parte do analista.

A técnica PMF deve ser testada com diversas bases de dados, pois com a base de dados coletada na Rebio Cuieiras não foi possível aplicar o PMF pois o método não convergiu estatisticamente dentro de critérios aceitáveis. Isso pode ser devido a diversas causas, entre elas o número não tão alto de amostras, amostras coletadas em um espaço grande de tempo, picos elevados mal processados durante a estação chuvosa, grande diferença entre as concentrações durante a estação seca e chuvosa, etc..

5.4.5. Resultados da APFA aplicada às frações do OC e EC

Na tentativa de identificar as fontes para o carbono total, que é a soma do carbono orgânico e elementar, a análise de fatores e fatores principais absoluta foram aplicadas às frações do OC e EC, por meio do software SPSS 22.0 (Tabela 17).

Para Porto Velho foram analisadas cerca de 80 amostras e para Rebio Cuieiras 70 amostras, divididas em estação seca e chuvosa, na fração PM10 do aerossol atmosférico. Um elemento traçador importante para fonte de queimada, elemento S, foi adicionado à análise estatística para identificar qual é a fração do carbono orgânico e elementar que contribui para as queimadas nos sítios de amostragem. A Tabela 17 apresenta os fatores encontrados para cada sítio, assim como, o percentual que cada fator contribui para cada variável.

As concentrações do elemento S estão em ng m^{-3} e as concentrações das frações de carbono estão em $\mu\text{g m}^{-3}$. Em Porto Velho durante a estação seca, o fator 1 representa as frações mais voláteis do carbono orgânico e elementar e cerca de 88% do fator 2 contribui para o elemento S, o qual está associado com as frações semivoláteis do carbono orgânico. Cerca de 85% da contribuição total em massa é atribuída ao fator 2, que contribui para a fração em massa do carbono que evoluiu em atmosfera de He, com espécies carbonáceas menos voláteis (OC3 e OC4). O fator 3 é o fator menos volátil e a massa de carbono evoluiu com temperaturas maiores de 700°C na atmosfera de He/O₂. Entretanto, na Rebio Cuieiras para o mesmo período o elemento S está mais fortemente associado ao OC3, fração semivolátil, mas parte do S se associa com a fração menos volátil do carbono elementar (EC3

e EC4). Talvez a presença do EC4 seja uma indicação do processo de envelhecimento do aerossol contido na pluma de queimada que chega até o sítio da Rebio Cuieiras.

Tabela 17 – Contribuição em massa calculada para as variáveis em cada fator por meio da aplicação da APFA à série temporal de Porto Velho (Agosto de 2011 a Maio de 2012), com total de 80 amostras analisadas e Rebio Cuieiras (Agosto de 2010 a Abril de 2011) com 70 amostras analisadas. O percentual representa a contribuição de cada fator para cada variável.

	PV estação seca						Rebio estação seca					
	Fator 1	%	Fator 2	%	Fator 3	%	Fator 1	%	Fator 2	%	Fator 3	%
S	83.2	27	276.2	88	-46.4	-15	34.6	15	149.4	63	53.6	23
OC1	0.36	69	0.10	19	0.06	12	0.13	50	0.05	20	0.08	30
OC2	1.91	66	0.37	13	0.64	22	0.48	45	0.24	22	0.34	32
OC3	1.28	43	0.94	32	0.75	25	0.63	40	0.47	30	0.46	30
OC4	0.50	49	0.32	31	0.21	20	0.24	59	0.11	27	0.06	15
EC1	1.32	77	0.57	33	-0.17	-10	0.64	68	0.27	29	0.03	3
EC2	0.91	72	0.36	28	0.00	0	0.25	63	0.15	37	0.00	0
EC3	0.57	13	0.00	0	3.67	87	0.05	37	0.03	23	0.05	40
EC4	0.01	13	-0.01	-15	0.07	102	0.00	5	0.01	9	0.08	86

	PV estação chuvosa						Rebio estação chuvosa					
	Fator 1	%	Fator 2	%	Fator 3	%	Fator 1	%	Fator 2	%	Fator 3	%
S	15,40	17	5,32	6	71,59	78	13,38	14	64,07	65	21,20	21
OC1	0,09	44	0,09	41	0,03	14	0,09	77	0,00	1	0,03	21
OC2	0,87	70	0,28	23	0,10	8	0,35	68	0,14	27	0,03	6
OC3	2,08	84	0,57	23	-0,18	-7	0,72	80	0,12	13	0,06	6
OC4	0,67	86	0,13	16	-0,01	-2	0,14	65	0,05	23	0,03	12
EC1	0,39	80	0,02	5	0,07	15	0,13	49	0,15	57	-0,02	-6
EC2	0,35	79	0,07	15	0,02	5	0,02	20	0,08	74	0,01	6
EC3	0,23	45	0,22	42	0,07	13	0,02	22	0,03	50	0,02	28
EC4	0,02	35	0,05	71	0,00	-5	0,03	45	0,01	9	0,03	46

* Concentrações de S estão em ng m^{-3} e as concentrações das frações de carbono estão em $\mu\text{g m}^{-3}$.

Durante o período chuvoso em Porto Velho, o fator 1 também contribui para as frações mais voláteis do carbono total, mas sem a presença do elemento S, o qual está associado ao fator 3, mas sem associações com as frações do carbono total. O fator 2 foi o menos volátil com um percentual elevado de EC4 e parte de EC3 e OC1, talvez indicando alguma poluição urbana local. Na Rebio Cuieiras, o elemento S está associado às frações do carbono elementar, indicando que durante a estação chuvosa há uma pequena interferência de processos locais envolvendo combustão. Observa-se que fator 1 contribui com emissão da fração orgânica do carbono total. O fator 3 contribui com a fração elementar menos volátil, o

que nos faz pensar em contaminação local pela presença do gerador a diesel e presença de carros próximos ao ponto de amostragem.

6. Conclusão

Este trabalho mostrou a complexidade da composição orgânica e inorgânica do aerossol da Amazônia, e sua interação com processos biogênicos da floresta. Investigamos as fontes e processos que regulam as componentes orgânica e inorgânica das partículas de aerossóis na Amazônia, a partir de medidas contínuas e de longo prazo em duas regiões: uma área perturbada por mudanças no uso do solo, Porto Velho/RO e uma área com floresta tropical não perturbada, Rebio Cuieiras/AM.

Pela primeira vez, a concentração elementar do aerossol da Amazônia foi determinada utilizando a técnica de fluorescência de raios X por energia dispersiva – EDXRF. A análise por EDXRF foi realizada em 187 pares de filtros de policarbonato contendo amostras de aerossol atmosférico coletados na Rebio Cuieiras, entre fevereiro de 2008 e junho de 2012, e 356 pares de filtros coletados em Porto Velho, no período de setembro de 2009 a outubro de 2012. Uma extensa base de dados foi coletada e analisada por técnicas modernas e sensíveis.

Para que isso fosse possível, foi realizado um trabalho de calibração e otimização do instrumento de EDXRF Epsilon 5, da PANalytical. A calibração envolveu a produção de um padrão de calibração para o elemento P, além da utilização de padrões comerciais da MicroMatter. Todas as curvas de calibração obtidas foram estatisticamente significantes em um nível de confiança de 95% e os coeficientes R^2 ajustados ficaram entre 0,935 a 0,998. A incerteza no valor do coeficiente de calibração ficou abaixo de 4% para todos os elementos, valor que é pequeno se comparado a outras incertezas envolvidas no processo de amostragem e, portanto, adequado para a análise elementar de aerossóis atmosféricos na Amazônia. O material de referência NIST-2783, específico para análises elementares em filtros de aerossóis, foi utilizado para verificar a acurácia da calibração. Para todos os elementos certificados de Na a Pb, exceto Na, S e Zn, os valores medidos no espectrômetro EDXRF estavam em concordância (t -score < 3) com os valores certificados pelo NIST. As condições de medida, isto é, a escolha do alvo secundário, da voltagem e corrente no tubo de raio X, e

do tempo de medida, foram otimizados para reduzir o limite de detecção principalmente para os elementos leves. Um novo procedimento foi desenvolvido para calcular os limites de detecção para cada elemento utilizando o ruído de fundo em medidas de filtros brancos, e também por um método alternativo de regressão não linear. Os valores de limites de detecção foram consistentes entre si, e os mais altos ficaram em torno de 45 ng cm^{-2} (Na, Mg e Cd), sendo que a maioria ficou abaixo de 10 ng cm^{-2} , com alguns valores realmente baixos, a nível de 3 ng cm^{-2} (P, S, Cl, K, Ca, Cr, Fe e Cu). Estes limites de detecção são significativamente menores que os relatados em trabalhos anteriores, como Spolnik et al. (2005) e das análises de EDXRF realizadas pela EPA dos Estados Unidos.

Para validação das medidas com o espectrômetro EDXRF do LFA, uma detalhada e extensa comparação foi realizada com outros espectrômetros EDXRF, um da Universidade da Antuérpia e outro da CETESB, e também com outros métodos analíticos, como PIXE e Cromatografia Iônica. Nesta etapa, um subconjunto das amostras coletadas na Rebio Cuieiras (aerossol biogênico) e em Porto Velho/RO (aerossol de queima de biomassa) foi utilizado, além de amostras de aerossóis coletadas em São Paulo/SP (aerossol de emissões veiculares e industriais) pelo projeto FONTES em parceria com a Petrobrás. As amostras incluíram filtros na moda fina e grossa, com concentrações variando de $0,7$ a $70 \mu\text{g m}^{-3}$.

Os resultados da comparação entre as concentrações medidas pelos sistemas PIXE e EDXRF se mostraram estatisticamente significantes para a maioria dos elementos. Mesmo para o elemento P, que aparece em baixas concentrações, o coeficiente de regressão foi de 1,04, resultado surpreendente já que a linha P-K_α está localizada entre as linhas K_α do Si e do S, que são elementos que aparecem em altas concentrações, tornando difícil a identificação do sinal do P no espectro de energia. Para elementos traços, tais como, Cr, Mn, Cu, Br e Pb, o coeficiente de correlação variou de 0,72 a 0,99. A concordância entre os resultados do PIXE e EDXRF indicam que a preparação dos padrões e o procedimento de calibração desenvolvidos neste trabalho foram apropriados.

A comparação entre as concentrações medidas pelos sistemas LFA EDXRF e CETESB EDXRF, que também foi otimizado para medir elementos leves, mostrou coeficientes de regressão entre 0,94 e 1,16, exceto para P e Cu, elementos que possuem concentrações muito próximas ao limite de detecção, com maior variabilidade entre os sistemas. Já a comparação com o sistema da Universidade de Antuérpia, Bélgica, UA EDXRF, que foi otimizado para elementos pesados, apresentou coeficientes de regressão

próximos a 1,0 para elementos pesados, e próximos a 0,7 para elementos leves. A concordância dos resultados entre os instrumentos foi muito boa no geral, apesar das diferenças nos procedimentos de calibração e análise e diferenças na configuração dos instrumentos, o que atesta a validade dos procedimentos analíticos desenvolvidos ao longo deste trabalho.

A comparação entre as concentrações medidas pelos sistemas LFA EDXRF e pela Cromatografia Iônica da PUC-Rio foi feita com base apenas nos filtros de São Paulo, e foi utilizada principalmente para a derivação das correções de autoabsorção de partículas para elementos leves. Para o elemento Na, observou-se uma autoabsorção de 26% na fração fina e de 64% na fração grossa. Já para o Mg, os valores das concentrações em massa da cromatografia foram menores do que na EDXRF porque somente parte do Mg é solúvel em água. Para o S, o EDXRF e a IC mediram a mesma massa e não foi detectada autoabsorção estatisticamente significativa. Para o elemento Cl, observou-se uma auto absorção de 26% para a moda grossa, concordando com Stevens et al. (1978), enquanto que na moda fina não havia massa depositada suficiente para as medidas. Os valores de concentração em massa dos elementos K e Ca, de maneira geral, foram menores na cromatografia iônica, nas modas fina e grossa e não puderam ser explicados.

A partir de medidas contínuas realizadas por longo prazo foram obtidas informações sobre os ciclos sazonais e interanuais das concentrações em massa do aerossol na região Amazônica.

Na Rebio Cuieiras, a concentração média de material particulado inalável (PM_{10}) foi muito pequena, $9,5 \pm 4,7 \mu\text{g m}^{-3}$ durante a estação chuvosa e $13,4 \pm 4,9 \mu\text{g m}^{-3}$ na estação seca, com um ciclo sazonal bem nítido. Estes valores estão em concordância com as medidas reportadas em estudos anteriores realizados na cidade de Balbina e na Rebio Cuieiras (Martin et al., 2010; Pauliquevis et al., 2007). O *black carbon* equivalente apresentou uma forte sazonalidade, com elevadas concentrações na fração fina durante a estação seca ($0,57 \pm 0,38 \mu\text{g m}^{-3}$), quando representa 7% da massa do particulado fino. A presença de EBC na estação chuvosa ($0,05 \pm 0,02 \mu\text{g m}^{-3}$) indica uma possível absorção de luz por partículas biogênicas naturais. Em Porto Velho, o ciclo sazonal da concentração de material particulado PM_{10} é ainda mais marcado, com médias de $8,8 \pm 4,2 \mu\text{g m}^{-3}$ na estação chuvosa e $45 \pm 42 \mu\text{g m}^{-3}$ na estação seca, podendo chegar a $200 \mu\text{g m}^{-3}$ em média, como na estação seca de 2010. A presença de EBC chegou a valores de 9% da massa total na moda fina, com $3,6 \pm 3,6 \mu\text{g m}^{-3}$. Durante a estação chuvosa a concentração média foi $0,5 \pm 0,4 \mu\text{g m}^{-3}$, semelhante à

concentração observada na Rebio Cuieiras durante a estação seca, mas correspondendo a 14% da massa. Comparando valores observados da Rebio Cuieiras e Porto Velho, concluímos que mesmo na ausência das queimadas em larga escala, as mudanças no uso do solo e a poluição local interferem nas concentrações do aerossol em regiões impactadas antropicamente na Amazônia, como observado por Artaxo et al. (2013).

Quanto à composição elementar inorgânica das partículas de aerossóis, encontramos que a concentração média dos elementos traços em Porto Velho foi de $3,0 \pm 2,1 \mu\text{g m}^{-3}$ na estação seca e $0,56 \pm 0,38 \mu\text{g m}^{-3}$ na estação chuvosa, representando 9 e 5% da massa do material particulado total. Dentre os elementos traços que mais contribuíram, durante a estação seca, estão os elementos associados à emissões do solo tais como Al, Si, Fe, S e K, com concentrações acima de 100 ng m^{-3} . Na Rebio Cuieiras, o percentual elementar na massa foi de 8% nas estações seca e chuvosa, indicando que a contribuição do aerossol primário biogênico é similar ao longo do ano, resultado compatível com outros trabalhos (Artaxo et al., 2013; Pöhlker et al., 2012). Apenas os elementos S e K, associados à emissão biogênica, apresentaram concentrações acima dos 100 ng m^{-3} e em segundo lugar, na estação chuvosa, os elementos Al, Si e Fe associados aos eventos de transporte de poeira do Saara. Resultado compatível com o obtido por Arana & Artaxo (2014).

De acordo com os resultados apresentados de material particulado, *black carbon* equivalente e composição elementar em Porto Velho e Rebio Cuieiras, a diferença nas propriedades químicas entre os dois sítios se torna mais evidente na estação seca.

Para obter uma identidade regional do aerossol carbonáceo em região de floresta e em área impactada por mudança no uso do solo, foram realizadas medidas de carbono orgânico e elementar em 116 amostras de aerossóis orgânicos coletadas em filtros de quartzo coletadas na Rebio Cuieiras, de maio de 2010 a julho de 2012, e 96 amostras coletadas em Porto Velho, entre julho de 2011 e novembro de 2012.

Para que isso fosse possível, foi realizado um extenso trabalho de avaliação dos diversos protocolos de medida e de comparação com outros instrumentos OCEC Sunset Lab. A avaliação dos protocolos envolveu a análise de 30 amostras de Porto Velho utilizando os três diferentes protocolos analíticos: EUSAAR_2, IMPROVE A e NIOSH870. Os resultados mostraram que do ponto de vista analítico o EUSAAR_2 fornece resultados que comparam bem com o método IMPROVE A e diferem do NIOSH870, como encontrado em outros trabalhos (Cavalli et al., 2010; Chi, 2009; Chow et al., 2001; Gilardoni et al., 2011; ten Brink et al., 2004). Assim, escolhemos o protocolo EUSAAR_2 já que o tempo total de medida foi

menor que o IMPROVE A, e ele é mais indicado ao estudo de aerossóis remotos. Esta escolha foi também feita pela maioria dos grupos europeus de análise de aerossóis carbonáceos. Para validar os resultados obtidos no sistema Sunset do LFA/USP, foi realizada uma intercomparação com o instrumento da Universidade de Ghent, Bélgica. 50 amostras da Rebio Cuieiras e 30 amostras de Porto Velho foram analisadas por eles com o protocolo NIOSH870. Como as diferenças e semelhanças encontradas nesta comparação foram similares as encontradas quando comparamos os protocolos EUSAAR_2 e NIOSH870, concluímos que nosso processo de calibração externo com sacarose, de determinação do *transit time* e o processamento dos dados estão corretos.

A partir de medidas contínuas realizadas por longo prazo foram obtidas informações sobre os ciclos sazonais e interanuais das concentrações do aerossol carbonáceo em região de floresta e em área impactada na região Amazônica.

A concentração média de OC medida na Rebio Cuieiras foi de $6,3 \pm 3,1 \mu\text{C m}^{-3}$ na estação seca e de $1,8 \pm 0,7 \mu\text{C m}^{-3}$ na estação chuvosa, mostrando o ciclo sazonal característico das emissões de queimadas. O valor na estação chuvosa é baixo, mas comparável a um estudo anterior (Gilardoni et al., 2011). As concentrações médias para EC foram de $0,6 \pm 0,3 \mu\text{C m}^{-3}$ para estação seca e $0,18 \pm 0,08 \mu\text{C m}^{-3}$ na estação chuvosa, cerca de 10 vezes menores que OC. De maneira geral, os resultados demonstram que está é uma área ainda sob condições preservadas, porém com algum impacto de transporte a longa distância de emissões de queimadas durante a estação seca. Já em Porto Velho, a concentração média de OC na estação seca foi $12 \pm 5 \mu\text{g m}^{-3}$ e $5,0 \pm 0,5 \mu\text{g m}^{-3}$ na estação chuvosa. Este sítio de amostragem está localizado próximo à margem da cidade e, mesmo durante a estação chuvosa, recebe influência da poluição local. A concentração média de EC na estação seca foi $0,9 \pm 0,5 \mu\text{g m}^{-3}$ e na estação chuvosa com $0,5 \pm 0,3 \mu\text{g m}^{-3}$, mas a proporção de EC em relação ao carbono total é a mesma entre as estações seca e chuvosa e está em torno de 10%. Tanto na estação seca quanto na estação chuvosa em torno de 85% da massa total gravimétrica é explicada pela componente orgânica, resultado similar ao obtido por Martin et al. (2010), com medidas de AMS.

A partir dos resultados obtidos de OC e EC, técnica termal-óptica, e de EBC, técnica óptica, para a Rebio Cuieiras e para Porto Velho, analisou-se a questão da presença de absorção de radiação anômala, o chamado *brown carbon*. As correlações entre EBC e EC apresentaram baixos valores de R^2 , uma evidência de que a proporção de *brown carbon* no EBC e/ou a refletância espectral deste *brown carbon* variam inclusive durante uma mesma

estação em um mesmo sítio de amostragem. Entretanto, não foi possível quantificar a presença do *brown carbon* no aerossol atmosférico na região amazônica, em parte devido às incertezas inerentes nas medidas, aos tipos diferentes de filtros, comprimentos de onda de 550 nm para refletância e 670 nm para a análise termal óptica, determinação do *Split point* nos termogramas, etc. Novos estudos nesta importante área são necessários.

A fim de estabelecer uma assinatura dos aerossóis carbonáceos tanto em regiões consideradas remotas quanto em regiões impactadas por mudança do uso do solo na Amazônia Central, avaliou-se de quanto foi o aumento da concentração atmosférica média durante a estação seca para cada nível de volatilidade do carbono. Os resultados mostraram um aumento maior das componentes OC2, OC3, EC2 e EC3 (volatilidade medida) na Rebio Cuieiras enquanto em Porto Velho a estação de queimadas trouxe um aumento das componentes OC1 e EC1, caracterizando queima de biomassa fresca, pela sua baixa volatilidade.

Para a identificação das fontes do material particulado, foram utilizadas as técnicas de fatorização de matriz positiva e análise de fatores principais absoluta. A diferença desta análise com outras já realizadas para a região amazônica, está no fato de que o carbono orgânico e carbono elementar (e não apenas a composição química elementar) foram incluídos, na tentativa de se obter quais são as contribuições das diferentes fontes e processos de aerossóis tem em suas concentrações.

Para os dados da Rebio Cuieiras, infelizmente, o modelo PMF não convergiu em um resultado único, o que foi atribuído ao fato de que há uma discrepância natural entre as concentrações durante a estação seca e chuvosa, gerando um problema para o algoritmo que não modela bem os valores extremos presentes nesta situação. Os três fatores encontrados pela APFA para a série temporal da Rebio Cuieiras foram identificados através de traçadores específicos. O fator (1) corresponde a emissão de queimadas, com os elementos traçadores S, K, Br associados ao PM10, EBC, OC e EC. Um ótimo resultado em que o EBC, OC e EC se encontram juntos no mesmo fator, indicando que essas variáveis possuem uma variabilidade temporal muito similar. O fator (2) corresponde a poeira do solo proveniente do deserto do Saara, devido a valores muito altos de concentração dos elementos traçadores, Al, Si, Ca, Ti, Fe. O fator (3) indicou uma mistura de aerossol biogênico, elementos P, e sal marinho, elemento Cl.

Em Porto Velho, três fatores foram encontrados pela análise APFA. O fator (1) representa emissão de solo associado ao EC, que pode ser entendido pela poluição urbana

local. O fator (2) incluiu os traçadores característicos de queimada, enquanto o fator (3) foi identificado como emissão biogênica. Todas as variáveis foram bem explicadas pelo APFA com percentual acima de 75%. Quanto ao PMF, devido ao maior número de amostras em Porto Velho, foi possível aplica-lo. Entretanto, a atribuição das fontes apresentou diferenças com os resultados obtidos pelo APFA. Estas diferenças nos resultados entre os modelos estatísticos em estudo são evidentes e preocupantes no sentido de que o modelo PMF não atendeu às expectativas de ser um modelo de fácil utilização e robusto, ao contrário do APFA. Cabe ressaltar que atualmente há um debate científico sobre o assunto e por isso foi realizado um exercício de intercomparação para modelos receptores 2011-2012 por parte da comissão europeia (*Joint Research Centre*). A comparação entre os diversos grupos participantes mostrou que 50% apresentaram o mesmo número de fatores, dentre os quais LFA/USP, enquanto outros 50% obtiveram fatores contraditórios. Isso demonstra que a utilização do PMF está diretamente sujeita a erros de interpretação nos resultados por parte do analista.

Como perspectivas futuras de estudos salientamos a importância de detalhar o impacto da fração orgânica de aerossóis, que deve ser analisada com tempo de amostragem mais curto, e com técnicas em tempo real do tipo *Aerosol Mass Spectrometry (AMS)*. A questão da presença ou não da absorção anômala (*Brown Carbon*), é um aspecto cada vez mais importante pelas suas implicações climáticas, e particularmente na Amazônia, com a provável presença de ácidos húmicos e componentes orgânicos que absorvem radiação sem ser *Soot* ou *Elemental Carbon*, é um tópico que precisa ser esclarecido. Em particular observamos neste estudo uma componente de absorção na fração grossa do aerossol que não é devido à combustão de matéria orgânica e que precisa ser estudado em detalhes. A presença de metais pesados como zinco no aerossol biogênico também foi uma observação difícil de ser explicada e novos estudos devem ser dirigidos ao entendimento do papel dos metais pesados na biologia da floresta. Observamos que várias componentes solúveis foram determinadas neste estudo, o que mostra que os aerossóis biogênicos tem forte participação nos núcleos de condensação de nuvens, e seu papel precisa ser esclarecido. Este estudo focou nas medidas em solo, mas o perfil vertical das concentrações joga um papel importante em uma região onde a atividade convectiva é importante. Para isso as análises da distribuição vertical dos aerossóis com sistemas Lidar são importantes, para melhor entendermos as implicações climáticas das partículas analisadas neste estudo.

7. Referências Bibliográficas

- 9835, I. (1993). *Methods for measurements of air pollution - Part 11: determination of a black smoke index in ambient air*.
- Andreae, M. O. (2002). Biogeochemical cycling of carbon, water, energy, trace gases, and aerosols in Amazonia: The LBA-EUSTACH experiments. *Journal of Geophysical Research*, 107(D20), 8066. doi:10.1029/2001JD000524
- Andreae, M. O. (2007). Aerosols before pollution. *Science (New York, N.Y.)*, 315(5808), 50–1. doi:10.1126/science.1136529
- Andreae, M. O., Artaxo, P., Fischer, H., Freitas, S. R., Grégoire, J.-M., Hansel, a., ... Williams, J. (2001). Transport of biomass burning smoke to the upper troposphere by deep convection in the equatorial region. *Geophysical Research Letters*, 28(6), 951–954. doi:10.1029/2000GL012391
- Andreae, M. O., Gelencsér, A., & Gelencs, A. (2006). Black carbon or brown carbon? The nature of light-absorbing carbonaceous aerosols. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 3131–3148. Retrieved from www.atmos-chem-phys.net/6/3131/2006/
- Andreae, M. O., Rosenfeld, D., Artaxo, P., Costa, A. A., Frank, G. P., Longo, K. M., & Silva-Dias, M. A. F. (2004). Smoking rain clouds over the Amazon. *Science (New York, N.Y.)*, 303(5662), 1337–42. doi:10.1126/science.1092779
- Arana, A., & Artaxo, P. (2014). Composição Elementar Do Aerossol Atmosférico na Região Central da Bacia Amazonica. *Química Nova*, 37(2).
- Araújo, A. C., Nobre, A. D., Kruijt, B., Elbers, J. A., Dallarosa, R., Stefani, P., ... Culf, A. D. (2002). Comparative measurements of carbon dioxide fluxes from two nearby towers in a central Amazonian rainforest: The Manaus LBA site. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 107(D20), 8090. doi:10.1029/2001JD000676
- Artaxo, P. (2001). The atmospheric component of biogeochemical cycles in the Amazon basin. In M. McClain, R. L. Victoria, & J. E. Richey (Eds.), *The Biogeochemistry of the Amazon basin* (pp. 42–52). New York: Oxford University Press.
- Artaxo, P., Gatti, L. V., Leal, A. M. C., Longo, K. M., Freitas, S. R. De, Lara, L. L., ... Rizzo, L. V. (2005). Química atmosférica na Amazônia: a floresta e as emissões de queimadas controlando a composição da atmosfera amazônica. *Acta Amazonica*, 35(2), 185–196. doi:10.1590/S0044-59672005000200008
- Artaxo, P., Gerab, F., Yamasoe, M. A., & Martins, J. V. (1994). Fine mode aerosol composition at three long-term atmospheric monitoring sites in the Amazon basin. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 99(D11), 22857–22868.
- Artaxo, P., & Hansson, H.-C. (1995). Size distribution of biogenic aerosol particles from the Amazon basin. *Atmospheric Environment*, 29(3), 393–402. doi:10.1016/1352-2310(94)00178-N
- Artaxo, P., Maenhaut, W., Storms, H., & Van Grieken, R. (1990). Aerosol characteristics and sources for the Amazon basin during the wet season. *Journal of Geophysical Research*, 95(D10), 16971–16985. doi:10.1029/JD095iD10p16971
- Artaxo, P., Martins, J. V., Yamasoe, M. A., Procópio, A. S., Pauliquevis, T., Andreae, M. O., ... Leal, A. M. C. (2002). Physical and chemical properties of aerosols in the wet and

- dry seasons in Rondônia, Amazonia. *Journal of Geophysical Research*, 107(D20), 8081. doi:10.1029/2001JD000666
- Artaxo, P., Oliveira, P. H., Lara, L. L., Pauliquevis, T. M., Rizzo, L. V., Junior, C. P., ... Climáticos, E. (2006). Efeitos climáticos de partículas de aerossóis biogênicos e emitidos em queimadas na Amazônia. *Revista Brasileira de Meteorologia*, 1–33.
- Artaxo, P., & Orsini, C. Q. (1987). PIXE AND RECEPTOR MODELS APPLIED TO REMOTE AEROSOL SOURCE APPORTIONMENT IN BRAZIL. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 22, 259–263.
- Artaxo, P., Rizzo, L. V., Brito, J. F., Barbosa, H. M. J., Arana, A., Sena, E. T., ... Andreae, M. O. (2013). Atmospheric aerosols in Amazonia and land use change: from natural biogenic to biomass burning conditions. *Faraday Discussions*, 165, 203–235. doi:10.1039/c3fd00052d
- Bi, X., Zhang, G., Li, L., Wang, X., Li, M., Sheng, G., ... Zhou, Z. (2011). Mixing state of biomass burning particles by single particle aerosol mass spectrometer in the urban area of PRD, China. *Atmospheric Environment*, 45(20), 3447–3453. doi:10.1016/j.atmosenv.2011.03.034
- Birch, M. E., & Cary, R. A. (1996). Elemental carbon-based method for occupational monitoring of particulate diesel exhaust: methodology and exposure issues. *The Analyst*, 121(9), 1183–90. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/8831275>
- Boucher, O., Randall, D., Artaxo, P., Bretherton, C., Feingold, G., Foster, P., ... Zhang, X.-Y. (2013). Clouds and Aerosols. In S. Fuzzi, J. Penner, V. Ramaswamy, & C. Stubenrauch (Eds.), *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Working Group I Contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* (pp. 571–657). Stockholm: Cambridge University Press. Retrieved from http://www.climatechange2013.org/images/uploads/WGIAR5_WGI-12Doc2b_FinalDraft_Chapter07.pdf
- Bowman, D. M. J. S., Balch, J., Artaxo, P., Bond, W. J., Cochrane, M. A., D'Antonio, C. M., ... Whittaker, R. (2011). The human dimension of fire regimes on Earth. *Journal of Biogeography*, 38(12), 2223–2236. doi:10.1111/j.1365-2699.2011.02595.x
- Brouwer, P. (2010). *Theory of XRF: Getting acquainted with the principles* (3^a ed., p. 60). The Netherlands: PANalytical B. V.
- Burrows, S. M., Butler, T., Jöckel, P., Tost, H., Kerkweg, A., Pöschl, U., & Lawrence, M. G. (2009). Bacteria in the global atmosphere – Part 2: Modeling of emissions and transport between different ecosystems. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(23), 9281–9297. doi:10.5194/acp-9-9281-2009
- Calzolari, G., Chiari, M., Lucarelli, F., Mazzei, F., Nava, S., Prati, P., ... Vecchi, R. (2008). PIXE and XRF analysis of particulate matter samples: an inter-laboratory comparison. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 266(10), 2401–2404. doi:10.1016/j.nimb.2008.03.056
- Carlsaw, K. S., Boucher, O., Spracklen, D. V., Mann, G. W., Rae, J. G. L., Woodward, S., & Kulmala, M. (2010). A review of natural aerosol interactions and feedbacks within the Earth system. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(4), 1701–1737. doi:10.5194/acp-10-1701-2010
- Castanho, A. D. de A. (1999). *A Determinação Quantitativa de Fontes de Material Particulado na Atmosfera da Cidade de São Paulo*. USP.
- Cavalli, F., & Putaud, J.-P. (2008). *Toward a standardized thermal-optical protocol for measuring atmospheric organic and elemental carbon: The EUSAAR protocol* (p. 29). Luxembourg: European Commission, Joint Research Centre. doi:10.2788/87062

- Cavalli, F., Viana, M., Yttri, K. E., Genberg, J., & Putaud, J.-P. (2010). Toward a standardised thermal-optical protocol for measuring atmospheric organic and elemental carbon: the EUSAAR protocol. *Atmospheric Measurement Techniques*, 3(1), 79–89. doi:10.5194/amt-3-79-2010
- Chang, S. G., Brodzinsky, R., Gundel, L. A., & Novakov, T. (1982). Chemical and catalytic properties of elemental carbon. In G. T. Wolff & R. L. Klimisch (Eds.), *Particulate carbon: atmospheric life cycle* (pp. 159–181). New York: Plenum.
- Chen, Q., Farmer, D. K., Schneider, J., Zorn, S. R., Heald, C. L., Karl, T. G., ... Martin, S. T. (2009). Mass spectral characterization of submicron biogenic organic particles in the Amazon Basin. *Geophysical Research Letters*, 36(20), 1–5. doi:10.1029/2009GL039880
- Chi, X. (2009). *Development of Improved Sampling and Analysis Methods for Measuring Organic, Elemental, and Water-soluble Organic Carbon in Atmospheric Aerosols and Application to Aerosol Studies in Europe and Tropical / equatorial and Oceanic Regions*. Ghent University, Gent, Belgium.
- Chow, J. C., Watson, J. G., Chen, L.-W. A., Arnott, W. P., Moosmüller, H., & Fung, K. (2004). Equivalence of Elemental Carbon by Thermal/Optical Reflectance and Transmittance with Different Temperature Protocols. *Environmental Science & Technology*, 38(16), 4414–4422. doi:10.1021/es034936u
- Chow, J. C., Watson, J. G., Crow, D., Lowenthal, D. H., & Merrifield, T. (2001). Comparison of IMPROVE and NIOSH Carbon Measurements. *Aerosol Science and Technology*, 34(1), 23–34. doi:10.1080/02786820119073
- Chow, J. C., Watson, J. G., Pritchett, L. C., Pierson, W. R., Frazier, C. A., & Purcell, R. G. (1993). The dri thermal/optical reflectance carbon analysis system: description, evaluation and applications in U.S. Air quality studies. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 27(8), 1185–1201. doi:10.1016/0960-1686(93)90245-T
- Claeys, M., Graham, B., Vas, G., Wang, W., Vermeylen, R., Pashynska, V., ... Maenhaut, W. (2004). Formation of secondary organic aerosols through photooxidation of isoprene. *Science (New York, N.Y.)*, 303(5661), 1173–6. doi:10.1126/science.1092805
- Cohen, D. D., Stelcer, E., Garton, D., & Crawford, J. (2011). Fine Particle characterisation, source apportionment and long range dust transport into the Sydney basin: A long term study between 1998 and 2009. *Atmospheric Pollution Research*, 2(2), 182–189. doi:10.5094/APR.2011.023
- Correia, A. L. (1998). *Aerossóis atmosféricos na Antártica: sazonalidade, composição elementar e relação com El Niño*. Universidade de São Paulo.
- Crutzen, P. J., & Andreae, M. O. (1990). Biomass burning in the tropics: impact on atmospheric chemistry and biogeochemical cycles. *Science (New York, N.Y.)*, 250(4988), 1669–78. doi:10.1126/science.250.4988.1669
- Davidson, E. a., & Artaxo, P. (2004). Globally significant changes in biological processes of the Amazon Basin: results of the Large-scale Biosphere-Atmosphere Experiment. *Global Change Biology*, 10(5), 519–529. doi:10.1111/j.1529-8817.2003.00779.x
- De Gouw, J., & Jimenez, J. L. (2009). Organic aerosols in the Earth's atmosphere. *Environmental Science & Technology*, 43(20), 7614–8. doi:10.1021/es9006004
- Deboudt, K., Flament, P., Choël, M., Gloter, A., Sobanska, S., & Colliex, C. (2010). Mixing state of aerosols and direct observation of carbonaceous and marine coatings on African dust by individual particle analysis. *Journal of Geophysical Research*, 115(D24), D24207. doi:10.1029/2010JD013921
- Després, V. R., Alex Huffman, J., Burrows, S. M., Hoose, C., Safatov, A. S., Buryak, G., ... Jaenicke, R. (2012). Primary biological aerosol particles in the atmosphere: a review. *Tellus B*, 64. doi:10.3402/tellusb.v64i0.15598

- Echalar, F., Gaudichet, A., Cachier, H., & Artaxo, P. (1995). Aerosol emissions by tropical forest and savanna biomass burning: characteristic trace elements and fluxes. *Geophysical Research Letters*, 22(22), 3039–3042.
- Ecotech Pty Ltd. (2013). High Volume Air Sampler. Retrieved July 04, 2013, from <http://www.ecotech.com/particulates/high-volume-air-sampler>
- Elbert, W., Taylor, P. E., Andreae, M. O., & Pöschl, U. (2007). Contribution of fungi to primary biogenic aerosols in the atmosphere: wet and dry discharged spores, carbohydrates, and inorganic ions. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7(17), 4569–4588. doi:10.5194/acp-7-4569-2007
- Freitas, S. R. De, Longo, K. M., Silva dias, M. A. F., & Silva Dias, P. L. (2005). Emissões de queimadas em ecossistemas da América do Sul. *Estudos Avançados*, 19(2), 167–185.
- Gelencsér, A. (2004). *Carbonaceous Aerosol* (p. 350). The Netherlands: Springer.
- Gerab, F., Artaxo, P., Gillett, R., & Ayers, G. (1998). PIXE, PIGE and ion chromatography of aerosol particles from northeast Amazon Basin. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 136-138, 955–960. doi:10.1016/S0168-583X(97)00887-2
- Gilardoni, S., Vignati, E., Marmer, E., Cavalli, F., Belis, C., Gianelle, V., ... Artaxo, P. (2011). Sources of carbonaceous aerosol in the Amazon basin. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(6), 2747–2764. doi:10.5194/acp-11-2747-2011
- Ginoux, P., Clarisse, L., Clerbaux, C., Coheur, P.-F., Dubovik, O., Hsu, N. C., & Van Damme, M. (2012). Mixing of dust and NH₃ observed globally over anthropogenic dust sources. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(16), 7351–7363. doi:10.5194/acp-12-7351-2012
- Ginoux, P., Prospero, J. M., Gill, T. E., Hsu, N. C., & Zhao, M. (2012). Global-scale attribution of anthropogenic and natural dust sources and their emission rates based on MODIS Deep Blue aerosol products. *Reviews of Geophysics*, 50(3), RG3005. doi:10.1029/2012RG000388
- Goldberg, E. D. (1985). *Black Carbon in the Environment* (p. 198). New York: John Wiley and Sons Ltd.
- Graham, B., Guyon, P., Maenhaut, W., Taylor, P. E., Ebert, M., Matthias-Maser, S., ... Andreae, M. O. (2003). Composition and diurnal variability of the natural Amazonian aerosol. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 108(D24), n/a–n/a. doi:10.1029/2003JD004049
- Guenther, A. B., Jiang, X., Heald, C. L., Sakulyanontvittaya, T., Duhl, T., Emmons, L. K., & Wang, X. (2012). The Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature version 2.1 (MEGAN2.1): an extended and updated framework for modeling biogenic emissions. *Geoscientific Model Development*, 5(6), 1471–1492. doi:10.5194/gmd-5-1471-2012
- Guenther, A., Karl, T., Harley, P., Wiedinmyer, C., Palmer, P. I., & Geron, C. (2006). Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature). *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6(11), 3181–3210. doi:10.5194/acp-6-3181-2006
- Guyon, P., Graham, B., Roberts, G. C., Mayol-Bracero, O. L., Maenhaut, W., Artaxo, P., & Andreae, M. O. (2004). Sources of optically active aerosol particles over the Amazon forest. *Atmospheric Environment*, 38(7), 1039–1051. doi:10.1016/j.atmosenv.2003.10.051
- Haddad, P. R., & Jackson, P. E. (1990). *Ion chromatography: principles and applications* (First., p. 776). New York, USA: Elsevier Science Pub. Co.
- Heald, C. L., Kroll, J. H., Jimenez, J. L., Docherty, K. S., DeCarlo, P. F., Aiken, a. C., ... Artaxo, P. (2010). A simplified description of the evolution of organic aerosol

- composition in the atmosphere. *Geophysical Research Letters*, 37(8), n/a–n/a. doi:10.1029/2010GL042737
- Heintzenberg, J. (1982). Size-segregated measurements of particulate elemental carbon and aerosol light absorption at remote arctic locations. *Atmospheric Environment (1967)*, 16(10), 2461–2469. doi:10.1016/0004-6981(82)90136-6
- Henry, R. C. (2002). Multivariate receptor models—current practice and future trends. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 60(1-2), 43–48. doi:10.1016/S0169-7439(01)00184-8
- Higuchi, N., Santos, J., Ribeiro, R. J., Minette, L., & Biot, Y. (1998). Biomassa da parte aérea da vegetação da floresta tropical úmida de terra-firme da Amazônia Central. *Acta Amazonica*, 28(2), 153–166.
- Hopke, P. K. (1985). *Receptor modeling in environmental chemistry* (Illustrated., p. 319). New York: John Wiley and Sons Ltd.
- Hopke, P. K. (1991). A GUIDE TO POSITIVE MATRIX FACTORIZATION. *Journal of Neuroscience*, 2(10), 1–16. Retrieved from www.epa.gov
- Hopke, P. K., Xie, Y., Raunemaa, T., Biegalski, S., Landsberger, S., Maenhaut, W., ... Cohen, D. (1997). Characterization of the Gent Stacked Filter Unit PM 10 Sampler. *Aerosol Science and Technology*, 27(6), 726–735. doi:10.1080/02786829708965507
- INMET. (2013). CLIMA. Retrieved September 14, 2013, from <http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=clima/graficosClimaticos>
- Jimenez, J. L., Canagaratna, M. R., Donahue, N. M., Prevot, a S. H., Zhang, Q., Kroll, J. H., ... Worsnop, D. R. (2009). Evolution of organic aerosols in the atmosphere. *Science (New York, N.Y.)*, 326(5959), 1525–9. doi:10.1126/science.1180353
- Johnson, R. A., & Wichern, D. W. (1982). *Applied Multivariate Statistical Analysis* (p. 750). Englewood Cliffs, N. J.: Prentice Hall PTR.
- Kleeman, M. J. (2008). A preliminary assessment of the sensitivity of air quality in California to global change. *Climatic Change*, 87(S1), 273–292. doi:10.1007/s10584-007-9351-3
- Kok, J. F. (2011). A scaling theory for the size distribution of emitted dust aerosols suggests climate models underestimate the size of the global dust cycle. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 108(3), 1016–21. doi:10.1073/pnas.1014798108
- Korhonen, H., Carslaw, K. S., Forster, P. M., Mikkonen, S., Gordon, N. D., & Kokkola, H. (2010). Aerosol climate feedback due to decadal increases in Southern Hemisphere wind speeds. *Geophysical Research Letters*, 37(2), n/a–n/a. doi:10.1029/2009GL041320
- Kuhlbusch, T. A. J., Borowiak, A., Gelenscer, A., Genberg, J., Maenhaut, W., Pio, C., ... Yttri, K. E. (2009). *Measurement of Elemental and Organic Carbon in Europe: Report of the preparatory workshop for a future standard measurement method*. (A. Gelenscer, Ed.) (p. 110). Luxembourg: European Commission, Joint Research Centre. doi:10.2788/34791
- Leck, C., & Bigg, E. K. (2007). A modified aerosol–cloud–climate feedback hypothesis. *Environmental Chemistry*, 4(6), 400. doi:10.1071/EN07061
- Lee, L. A., Carslaw, K. S., Pringle, K. J., Mann, G. W., & Spracklen, D. V. (2011). Emulation of a complex global aerosol model to quantify sensitivity to uncertain parameters. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(23), 12253–12273. doi:10.5194/acp-11-12253-2011
- Lewis, S. L., Brando, P. M., Phillips, O. L., van der Heijden, G. M. F., & Nepstad, D. (2011). The 2010 Amazon drought. *Science (New York, N.Y.)*, 331(6017), 554. doi:10.1126/science.1200807
- Lin, C. I., Baker, M., & Charlson, R. J. (1973). Absorption coefficient of atmospheric aerosol: a method for measurement. *Applied Optics*, 12(6), 1356–63. doi:10.1364/AO.12.001356

- Lin, G., Penner, J. E., Sillman, S., Taraborrelli, D., & Lelieveld, J. (2012). Global modeling of SOA formation from dicarbonyls, epoxides, organic nitrates and peroxides. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(10), 4743–4774. doi:10.5194/acp-12-4743-2012
- Lorenz, E. N. (1956). *Empirical orthogonal functions and statistical weather prediction*. (p. 48). Cambridge, MA.
- Loureiro, A., Ribeiro, A. C., Artaxo, P., & Yamasoe, M. A. (1994). Calibration of reflectometer system to measure black carbon and field intercomparison in the Amazon Basin. Barkley, California, USA: 5th Internacional Conference on Carbonaceous Particles in the Atmosphere.
- Maenhaut, W., Raes, N., Cafmeyer, J., & Artaxo, P. (2004). Study Of Elemental Mass Size Distributions In Amazonia During The LBA / CLAIRE / SMOCC-2002 Campaign. In *10th International Conference on Particle Induced X-ray Emission and its Analytical Applications PIXE 2004, Portorož, Slovenia, June 4-8, 2004* [http://pixe2004.ijs.si/ Study](http://pixe2004.ijs.si/Study) (pp. 12–14). Slovenia.
- Martin, S. T., Andreae, M. O., Althausen, D., Artaxo, P., Baars, H., Borrmann, S., ... Zorn, S. R. (2010). An overview of the Amazonian Aerosol Characterization Experiment 2008 (AMAZE-08). *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(23), 11415–11438. doi:10.5194/acp-10-11415-2010
- Martin, S. T., Andreae, M. O., Artaxo, P., Baumgardner, D., Chen, Q., Goldstein, A. H., ... Trebs, I. (2010). Sources and properties of Amazonian aerosol particles. *Reviews of Geophysics*, 48(2), RG2002. doi:10.1029/2008RG000280
- Martins, J. V. (1999). *O efeito de partículas de aerossol de queimadas da Amazônia no balanço radiativo da atmosfera*. Universidade de São Paulo - USP.
- Metzger, A., Verheggen, B., Dommen, J., Duplissy, J., Prevot, A. S. H., Weingartner, E., ... Baltensperger, U. (2010). Evidence for the role of organics in aerosol particle formation under atmospheric conditions. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 107(15), 6646–51. doi:10.1073/pnas.0911330107
- NIOSH. (1996). Elemental Carbon (Diesel Exhaust). In P. M. Eller (Ed.), *NIOSH Manual of Analytical Methods* (4^a ed.). Cincinnati, Ohio: National Institute of Occupational Safety and Health.
- NIOSH. (1999). Method 5040 Issue 3 (Interim): Elemental Carbon (Diesel Exhaust). In P. M. Eller (Ed.), *NIOSH Manual of Analytical Methods* (4^a ed.). Cincinnati, Ohio: National Institute of Occupational Safety and Health.
- Norris, G., Vedantham, R., Wade, K., Brown, S., Prouty, J., & Foley, C. (2008). *EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 3.0 Fundamentals & User Guide* (p. 81). Washington, D.C.: United States Environmental Protection Agency. Retrieved from www.epa.gov
- Paatero, P. (1997). Least squares formulation of robust non-negative factor analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 37(1), 23–35. doi:10.1016/S0169-7439(96)00044-5
- Paatero, P., & Hopke, P. K. (2003). Discarding or downweighting high-noise variables in factor analytic models. *Analytica Chimica Acta*, 490(1-2), 277–289. doi:10.1016/S0003-2670(02)01643-4
- Paatero, P., & Tapper, U. (1993). Analysis of different modes of factor analysis as least squares fit problems. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 18(2), 183–194. doi:10.1016/0169-7439(93)80055-M
- Paatero, P., & Tapper, U. (1994). Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values. *Environmetrics*, 5(2), 111–126. doi:10.1002/env.3170050203
- Pauliquevis, T., Lara, L. L., Antunes, M. L., & Artaxo, P. (2007). Aerosol and precipitation chemistry measurements in a remote site in Central Amazonia: the role of biogenic

- contribution. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(11), 11465–11509. doi:10.5194/acpd-7-11465-2007
- Peñuelas, J., & Staudt, M. (2010). BVOCs and global change. *Trends in Plant Science*, 15(3), 133–44. doi:10.1016/j.tplants.2009.12.005
- Petzold, A., Ogren, J. a., Fiebig, M., Laj, P., Li, S.-M., Baltensperger, U., ... Zhang, X.-Y. (2013). Recommendations for reporting “black carbon” measurements. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(16), 8365–8379. doi:10.5194/acp-13-8365-2013
- Petzold, A., & Schönlinner, M. (2004). Multi-angle absorption photometry—a new method for the measurement of aerosol light absorption and atmospheric black carbon. *Journal of Aerosol Science*, 35(4), 421–441. doi:10.1016/j.jaerosci.2003.09.005
- Pierce, J. R., & Adams, P. J. (2007). Efficiency of cloud condensation nuclei formation from ultrafine particles. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7(5), 1367–1379. doi:10.5194/acp-7-1367-2007
- Pöhlker, C., Wiedemann, K. T., Sinha, B., Shiraiwa, M., Gunthe, S. S., Smith, M., ... Andreae, M. O. (2012). Biogenic potassium salt particles as seeds for secondary organic aerosol in the Amazon. *Science (New York, N.Y.)*, 337(6098), 1075–8. doi:10.1126/science.1223264
- Polissar, A. V., Hopke, P. K., Paatero, P., Malm, W. C., & Sisler, J. F. (1998). Atmospheric aerosol over Alaska: 2. Elemental composition and sources. *Journal of Geophysical Research*, 103(D15), 19045. doi:10.1029/98JD01212
- Politis, D. N., & White, H. (2004). Automatic Block-Length Selection for the Dependent Bootstrap. *Econometric Reviews*, 23(1), 53–70. doi:10.1081/ETC-120028836
- Pöschl, U., Martin, S. T., Sinha, B., Chen, Q., Gunthe, S. s., Huffman, J. A., ... Andreae, M. O. (2010). Rainforest aerosols as biogenic nuclei of clouds and precipitation in the Amazon. *Science (New York, N.Y.)*, 329(5998), 1513–6. doi:10.1126/science.1191056
- Procopio, A. S., Artaxo, P., Kaufman, Y. J., Remer, L. A., Schafer, J. S., & Holben, B. N. (2004). Multiyear analysis of amazonian biomass burning smoke radiative forcing of climate. *Geophysical Research Letters*, 31(3), L03108. doi:10.1029/2003GL018646
- Procopio, A. S., Remer, L. A., Artaxo, P., Kaufman, Y. J., & Holben, B. N. (2003). Modeled spectral optical properties for smoke aerosols in Amazonia. *Geophysical Research Letters*, 30(24), 2265. doi:10.1029/2003GL018063
- Pye, H. O. T., & Seinfeld, J. H. (2010). A global perspective on aerosol from low-volatility organic compounds. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 10(2), 4079–4141. doi:10.5194/acpd-10-4079-2010
- Ramadan, Z., Song, X. H., & Hopke, P. K. (2000). Identification of sources of Phoenix aerosol by positive matrix factorization. *Journal of the Air & Waste Management Association (1995)*, 50(8), 1308–20. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11002594>
- Randerson, J. T., Chen, Y., van der Werf, G. R., Rogers, B. M., & Morton, D. C. (2012). Global burned area and biomass burning emissions from small fires. *Journal of Geophysical Research*, 117(G4), G04012. doi:10.1029/2012JG002128
- Reff, A., Eberly, S. I., & Bhawe, P. V. (2007). Receptor modeling of ambient particulate matter data using positive matrix factorization: review of existing methods. *Journal of the Air & Waste Management Association (1995)*, 57(2), 146–54. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17355075>
- Reisinger, P., Wonaschütz, A., Hitzenberger, R., Petzold, A., Bauer, H., Jankowski, N., ... Maenhaut, W. (2008). Intercomparison of Measurement Techniques for Black or Elemental Carbon Under Urban Background Conditions in Wintertime: Influence of Biomass Combustion. *Environmental Science & Technology*, 42(3), 884–889. doi:10.1021/es0715041

- Rizzo, L. V., Correia, a. L., Artaxo, P., Procópio, a. S., & Andreae, M. O. (2011). Spectral dependence of aerosol light absorption over the Amazon Basin. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 11(4), 11547–11577. doi:10.5194/acpd-11-11547-2011
- Roberts, G. C., Artaxo, P., Zhou, J., Swietlicki, E., & 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*, 107(D20), 8070. doi:10.1029/2001JD000583
- Russell, L. M., Hawkins, L. N., Frossard, A. A., Quinn, P. K., & Bates, T. S. (2010). Carbohydrate-like composition of submicron atmospheric particles and their production from ocean bubble bursting. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 107(15), 6652–7. doi:10.1073/pnas.0908905107
- Schafer, J. S., Eck, T. F., Holben, B. N., Artaxo, P., Yamasoe, M. A., & Procópio, A. S. (2002). Observed reductions of total solar irradiance by biomass-burning aerosols in the Brazilian Amazon and Zambian Savanna. *Geophysical Research Letters*, 29(17), 1823. doi:10.1029/2001GL014309
- Schmid, H., Laskus, L., Abraham, H. J., Baltensperger, U., & Lavanchy, V. (2001). Results of the “carbon conference” international aerosol carbon round robin test stage I. *Atmospheric Environment*, 35(12), 2111–2121. doi:10.1016/S1352-2310(00)00493-3
- Seinfeld, J. H., & Pandis, S. N. (2006). *ATMOSPHERIC CHEMISTRY AND PHYSICS, From Air Pollution to Climate Change* (2^o Edition., p. 1248). New Jersey: Jonh Wiley and Sons Ltd.
- Sena, E. T., Artaxo, P., & Correia, A. L. (2013). Spatial variability of the direct radiative forcing of biomass burning aerosols and the effects of land use change in Amazonia. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(3), 1261–1275. doi:10.5194/acp-13-1261-2013
- Silva Dias, M. A. F., Rutledge, S., Kabat, P., Dias, P. L. . S., Nobre, C., Fisch, G., ... Gatti, L. V. (2002). Cloud and rain processes in a biosphere-atmosphere interaction context in the Amazon Region. *Journal of Geophysical Research*, 107(D20), 8072. doi:10.1029/2001JD000335
- Spolnik, Z., Belikov, K., Van Meel, K., Adriaenssens, E., De Roeck, F., & Van Grieken, R. (2005). Optimization of measurement conditions of an energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer with high-energy polarized beam excitation for analysis of aerosol filters. *Applied Spectroscopy*, 59(12), 1465–9. doi:10.1366/000370205775142647
- Spracklen, D. V., Jimenez, J. L., Carslaw, K. S., Worsnop, D. R., Evans, M. J., Mann, G. W., ... Forster, P. (2011). Aerosol mass spectrometer constraint on the global secondary organic aerosol budget. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 11(2), 5699–5755. doi:10.5194/acpd-11-5699-2011
- Stevens, R. K., Dzubay, T. G., Russwurm, G., & Rickel, D. (1978). Sampling and analysis of atmospheric sulfates and related species. *Atmospheric Environment (1967)*, 12(1-3), 55–68. doi:10.1016/0004-6981(78)90188-9
- Stier, P., Seinfeld, J. H., Kinne, S., Feichter, J., & Boucher, O. (2006). Impact of nonabsorbing anthropogenic aerosols on clear-sky atmospheric absorption. *Journal of Geophysical Research*, 111(D18), D18201. doi:10.1029/2006JD007147
- Struthers, H., Ekman, A. M. L., Glantz, P., Iversen, T., Kirkevåg, A., Mårtensson, E. M., ... Nilsson, E. D. (2011). The effect of sea ice loss on sea salt aerosol concentrations and the radiative balance in the Arctic. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(7), 3459–3477. doi:10.5194/acp-11-3459-2011
- Swietlicki, E., Puri, S., Hansson, H.-C., & Edner, H. (1996). Urban air pollution source apportionment using a combination of aerosol and gas monitoring techniques. *Atmospheric Environment*, 30(15), 2795–2809. doi:10.1016/1352-2310(95)00322-3

- Ten Brink, H., Maenhaut, W., Hitenberger, R., Gnauk, T., Spindler, G., Even, A., ... Berner, A. (2004). INTERCOMP2000: the comparability of methods in use in Europe for measuring the carbon content of aerosol. *Atmospheric Environment*, 38(38), 6507–6519. doi:10.1016/j.atmosenv.2004.08.027
- Theotônio, P., Artaxo, P., Paulo Henrique, O., & Paixão, M. (2007). O PAPEL DAS PARTÍCULAS DE AEROSSOL NO FUNCIONAMENTO DO ECOSISTEMA AMAZÔNICO. *Mudanças Climáticas/ Artigos*, 48–50.
- Turpin, B. J., Cary, R. A., & Huntzicker, J. J. (1990). An In Situ, Time-Resolved Analyzer for Aerosol Organic and Elemental Carbon. *Aerosol Science and Technology*, 12(1), 161–171. doi:10.1080/02786829008959336
- Ulbrich, I. M., Canagaratna, M. R., Zhang, Q., Worsnop, D. R., & Jimenez, J. L. (2009). Interpretation of organic components from Positive Matrix Factorization of aerosol mass spectrometric data. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(9), 2891–2918. doi:10.5194/acp-9-2891-2009
- Van Grieken, R., & Markowicz, A. A. (2002). *Handbook of X-Ray Spectrometry*. (R. Van Grieken & A. A. Markowicz, Eds.) *Analytical Chemistry* (2^a ed., Vol. 64, p. 977). New York, USA: Marcel Dekker. Retrieved from <http://www.mendeley.com/catalog/handbook-xray-spectrometry/>
- Van Meel, K., Horemans, B., Krata, A., Bencs, L., Buczyńska, A. J., Dirtu, A. C., ... Van Grieken, R. (2009). Elemental concentrations in aerosols at the Belgian coast versus seasons and air mass trajectories. *Environmental Chemistry Letters*, 8(2), 157–163. doi:10.1007/s10311-009-0203-4
- Vanhoof, C., Corthouts, V., & Brucker, N. De. (2000). AN IMPROVED AEROSOL GENERATION SYSTEM FOR THE PREPARATION OF XRF CALIBRATION FILTERS. *Advances in X-Ray Analysis*, 43, 449–455.
- Wang, D., & Hopke, P. K. (1989). The use of constrained least-squares to solve the chemical mass balance problem. *Atmospheric Environment (1967)*, 23(10), 2143–2150. Retrieved from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0004698189901753>
- Wang, L., Khalizov, A. F., Zheng, J., Xu, W., Ma, Y., Lal, V., & Zhang, R. (2010). Atmospheric nanoparticles formed from heterogeneous reactions of organics. *Nature Geoscience*, 3(4), 238–242. doi:10.1038/ngeo778
- Wilks, D. S. (2006). *STATISTICAL METHODS IN THE ATMOSPHERIC SCIENCES* (p. 649). Elsevier Inc.
- Williams, E., Rosenfeld, D., Madden, N., Gerlach, J., Gears, N., Atkinson, L., ... Avelino, E. (2002). Contrasting convective regimes over the Amazon: Implications for cloud electrification. *Journal of Geophysical Research*, 107(D20), 8082. doi:10.1029/2001JD000380
- Wu, C., Ng, W. M., Huang, J., Wu, D., & Yu, J. Z. (2012). Determination of Elemental and Organic Carbon in PM 2.5 in the Pearl River Delta Region: Inter-Instrument (Sunset vs. DRI Model 2001 Thermal/Optical Carbon Analyzer) and Inter-Protocol Comparisons (IMPROVE vs. ACE-Asia Protocol). *Aerosol Science and Technology*, 46(6), 610–621. doi:10.1080/02786826.2011.649313
- Yamasoe, M. A., Artaxo, P., Miguel, A. H., & Allen, A. G. (2000). Chemical composition of aerosol particles from direct emissions of vegetation fires in the Amazon Basin: water-soluble species and trace elements. *Atmospheric Environment*, 34(10), 1641–1653. doi:10.1016/S1352-2310(99)00329-5
- Yang, H., & Yu, J. Z. (2002). Uncertainties in Charring Correction in the Analysis of Elemental and Organic Carbon in Atmospheric Particles by Thermal/Optical Methods. *Environmental Science & Technology*, 36(23), 5199–5204. doi:10.1021/es025672z

- Yu, H., McGraw, R., & Lee, S.-H. (2012). Effects of amines on formation of sub-3 nm particles and their subsequent growth. *Geophysical Research Letters*, 39(2), L02807. doi:10.1029/2011GL050099
- Yu, J. Z., Xu, J., & Yang, H. (2002). Charring Characteristics of Atmospheric Organic Particulate Matter in Thermal Analysis. *Environmental Science & Technology*, 36(4), 754–761. doi:10.1021/es015540q
- Zhang, R., Khalizov, A., Wang, L., Hu, M., & Xu, W. (2012). Nucleation and growth of nanoparticles in the atmosphere. *Chemical Reviews*, 112(3), 1957–2011. doi:10.1021/cr2001756

Apêndice A – Paper #1

Arana, A., Loureiro, A. L., Van Grieken, R., Barbosa, H., Artaxo, P. Optimized EDXRF analysis of atmospheric aerosols collected at pristine and perturbed Amazon Basin sites. **X-Ray Spectrometry**, Manuscript ID XRS-14-0018, 3 March 2014.

Apêndice B – Paper #2

Arana, A. & Artaxo, P. Composição elementar do aerossol atmosférico na região central da bacia amazônica. Manuscrito aceito para publicação em **Química Nova**. Junho de 2013.

Apêndice C – Paper #3

Artaxo, P., L. V. Rizzo, J. F. Brito, H. M. J. Barbosa, A. Arana, E. T. Sena, G. G. Cirino, W. Bastos, S. T. Martin, M. O. Andreae. Atmospheric aerosols in Amazonia and land use change: from natural biogenic to biomass burning conditions. **Faraday Discussions**, DOI:10.1039/C3FD00052D, 2013.

Apêndice D - Paper #4

Rizzo, L. V., Artaxo, P., Müller, T., Wiedensohler, A., Paixão, M., Cirino, G. G., Arana, A., Swietlicki, E., Roldin, P., Fors, E. O., Wiedemann, K. T., Leal, L. S. M., and Kulmala, M.: Long term measurements of aerosol optical properties at a primary forest site in Amazonia, **Atmos. Chem. Phys.**, 13, 2391-2413, www.atmos-chem-phys.net/13/2391/2013/, DOI:10.5194/acp-13-2391-2013, 2013.

Apêndice E – Trabalhos em Conferências Científicas

2010

Paulo Artaxo, Luciana Rizzo, Kenia Wiedemann, Erik Swietlicki, Pontus Roldin, Stefania Gilardoni, Andréa Arana, Meinrat Andreae, Scot Martin, Alfred Wiedensohler. Physical and chemical properties of biogenic aerosols from Amazonia. 12th Symposium of the International Commission on Atmospheric Chemistry and Global Pollution (CACGP) e 11th Science Conference of the International Global Atmosphere Chemistry (IGAC). Halifax, Canada, 11-16 de Julho de 2010.

Artaxo, Paulo, Luciana V. Rizzo, Kenia T. Wiedemann, Melina Paixao, Erik Swietlicki, Pontus Roldin, Alfred Wiedensohler, Holger Baars, Dietrich Althausen, Ronny Engelmann, Albert Ansmann, Stefania Gilardoni, Elisabetta Vignati, Andréa Arana. Long term detailed aerosol measurements in Amazonia. International Aerosol Conference, Helsinki, 29/Agosto-03/Setembro 2010.

2011

Artaxo, P., Andréa Arana, Glauber Cirino Guimarães, Valdir Soares. Queimadas na Amazônia e mudanças climáticas globais. 5º Simpósio Sul-Americano sobre Controle de Incêndios Florestais, Painel Mudanças climáticas e Incêndios florestais. ExpoForest 2011, Feira Floresta Brasileira, 13 a 15 de Abril de 2011, Mogi Guaçu, São Paulo.

Arana, Andrea e Paulo Artaxo. Elemental Composition of the Atmospheric Aerosol in the Central Amazon Basin. Trabalho aceito para apresentação no “2nd Conference of the Brazilian Association for Aerosol Research”, PUCRio, Rio de Janeiro, Brazil, 1-5 August 2011.

Artaxo, Paulo, Luciana V. Rizzo, Kenia T. Wiedemann, Silvia de Lucca, Elisa T. Senna, Melina Paixao, Micael A. Cecchini, Andrea Arana. Climatic effects of aerosols in Amazonia. Trabalho aceito para apresentação no “2nd Conference of the Brazilian Association for Aerosol Research”, PUC Rio, Rio de Janeiro, Brazil, 1-5 August 2011.

Paulo Artaxo, Luciana V. Rizzo, Kenia T. Wiedemann, Silvia de Lucca, Elisa T. Sena, Glauber Cirino, Andrea Arana. The composition of the Amazonian atmosphere and ecosystem effects: Recent results from the LBA experiment. CSI Colloquium Spectroscopicum Internationale XXXVII, Buzios - Rio de Janeiro - Brazil - August 28 - September 2, 2011.

Arana, Andrea and Paulo Artaxo. Trace elements and biogenic composition of atmospheric aerosols in the central Amazon basin. Trabalho aceito para apresentação na 2011 European Aerosol Conference, Manchester, UK, 4 a 9 de Setembro de 2011.

Paulo Artaxo, Luciana V. Rizzo, Kenia T. Wiedemann, Silvia de Lucca, Elisa T. Senna, Erik Swietlicki, Alfred Wiedensohler, Scot Martin, Meinrat O. Andreae, Andrea Arana. Long term aerosol composition, physical and optical properties at a pristine site and a biomass burning impacted area in Amazonia. iLEAPS Science Conference 2011. Garmisch-Partenkirchen, Germany, 18-23 Outubro de 2011.

Paulo Artaxo; Luciana Rizzo; Silvia Lucca; Melina Paixao; Elisa T. Sena; Glauber Cirino; Andrea Arana. Aerosol optical properties in pristine and biomass burning areas in the Amazon Basin. American Geophysical Union Fall Meeting, San Francisco, USA. December 5-9 2011. Paper A41E-02

2012

Artaxo, P., L.V. Rizzo, E. Swietlicki, A. Arana, E. T. Sena, A. Wiedensohler. Climatology of aerosol optical properties in Amazonia. European Aerosol Conference, Granada, Espanha, 2-7 Setembro de 2012.

Arana, Andrea , Paulo Artaxo, Luciana V. Rizzo, Wanderley Bastos. Long term measurements of the elemental composition and optical properties of aerosols in Amazonia. ICHMET 2012: 16th International Conference on Heavy Metals in the Environment. Roma, Itália, 22-29 September 2012.

2013

Artaxo P.; Joel Ferreira De Brito; Henrique M. Barbosa; Luciana V. Rizzo; Elisa T. Sena; Glauber Cirino; Andrea Arana; Ana M. Yanez-Serrano. The role of biogenic, biomass burning and urban pollution aerosol particles in controlling key atmospheric processes in Amazonia. Presentation A23A-01, American Geophysical Union AGU-MOA, Cancun, México, 14 a 17 de Maio de 2013.

Artaxo, Paulo, Henrique M. J. Barbosa, Luciana V. Rizzo, Joel F. Brito, Elisa T. Sena, Glauber G. Cirino, Andrea Arana. Aerosols in Amazonia: Natural Biogenic Particles and Large Scale Biomass Burning Impacts. 19th International Conference on Nucleation & Atmospheric Aerosols Fort Collins, Colorado, USA. 24 to 28 June 2013.

Artaxo, P., L. V. Rizzo, J. F. Brito, H. M. J. Barbosa, A. Arana, E. T. Sena, G. G. Cirino, W. Bastos, S. T. Martin, M. O. Andreae. Atmospheric aerosols in Amazonia and land use change: from natural biogenic to biomass burning conditions. Faraday Discussions 165: Formation, Transformation, Fate and Impacts of Atmospheric Aerosols. Leeds, UK, 21-24 July, 2013.

Artaxo, P., Xuguang Chi, Henrique M. J. Barbosa, Luciana V. Rizzo, Andrea Arana, Joel F. Brito, Elisa T. Sena, Joel Schaefer, Meinrat O. Andreae. The optical properties of aerosols in Amazonia: from natural biogenic to biomass burning particles. 2013 European Aerosol Conference (EAC 2013), Prague, Czech Republic, 1-6 September 2013.

Reddington, Carly, Dominick Spracklen, Alexandru Rap, Paulo Artaxo, Ken Carslaw, Graham Mann, Luciana Rizzo, Andréa Arana, William Morgan and Hugh Coe. Tropical biomass burning is a larger than expected source of black carbon aerosol. Section A029. Emissions and impacts of Short-lived Climate Forcers. AGU Fall Meeting, San Francisco, December 9-13, 2013.

2014

Vasconcelos, Pérola de C., Nilmara de O. Alves, Joel Brito, Sofia E. S. Caumo, Andréa Arana, Paulo Artaxo, Sandra Hacon, Silvia R. B. de Medeiros. Source Assessment of Polycyclic aromatic Hydrocarbons in the amazon region. 2014 International Aerosol Conference. BEXCO, Busan, Korea, Aug 28 – Sep. 2, 2014.

Arana, Andréa e Artaxo, Paulo. Carbonaceous aerosol in Amazon: Organic and elemental carbon in areas with different land uses. 13th IGAC Science Conference on Atmospheric Chemistry. Natal, Brazil, 22-26 September, 2014.

Arana, Andréa e Artaxo, Paulo. Atmospheric aerosols in the Amazon: The changing elemental composition in areas with different land uses. 13th IGAC Science Conference on Atmospheric Chemistry. Natal, Brazil, 22-26 September, 2014.

B. Barja, J. Rosas, J. C. Antuña, R. Estevan, A. Arana, P. Artaxo, H. Barbosa, S. Mogo, V. E. Cachorro, A. de Frutos. Particulate matter measured in Camagüey, Cuba during 2012 and 2013. Chemical analysis and source apportionment study. 13th IGAC Science Conference on Atmospheric Chemistry. Natal, Brazil, 22-26 September, 2014.