



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m21d/2023/12.13.20.18-TDI

**ESTUDO NUMÉRICO DO IMPACTO DOS AEROSSÓIS
NA MICROFÍSICA DE NUVENS: CONTRIBUIÇÃO DAS
EMISSÕES BIOGÊNICAS E ANTROPOGÊNICAS DA
AMAZÔNIA**

André Luiz dos Reis

Tese de Doutorado do Curso de
Pós-Graduação em Meteorologia,
orientada pelo Dr. Dirceu Luis
Herdies, aprovada em 17 de
novembro de 2023.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34T/4ACJ4JL>>

INPE
São José dos Campos
2023

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE
Coordenação de Ensino, Pesquisa e Extensão (COEPE)
Divisão de Biblioteca (DIBIB)
CEP 12.227-010
São José dos Campos - SP - Brasil
Tel.:(012) 3208-6923/7348
E-mail: pubtc@inpe.br

CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELLECTUAL DO INPE - CEPPII (PORTARIA Nº 176/2018/SEI-INPE):

Presidente:

Dra. Marley Cavalcante de Lima Moscati - Coordenação-Geral de Ciências da Terra (CGCT)

Membros:

Dra. Ieda Del Arco Sanches - Conselho de Pós-Graduação (CPG)
Dr. Evandro Marconi Rocco - Coordenação-Geral de Engenharia, Tecnologia e Ciência Espaciais (CGCE)
Dr. Rafael Duarte Coelho dos Santos - Coordenação-Geral de Infraestrutura e Pesquisas Aplicadas (CGIP)
Simone Angélica Del Ducca Barbedo - Divisão de Biblioteca (DIBIB)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon
Clayton Martins Pereira - Divisão de Biblioteca (DIBIB)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Simone Angélica Del Ducca Barbedo - Divisão de Biblioteca (DIBIB)
André Luis Dias Fernandes - Divisão de Biblioteca (DIBIB)

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Ivone Martins - Divisão de Biblioteca (DIBIB)
André Luis Dias Fernandes - Divisão de Biblioteca (DIBIB)



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m21d/2023/12.13.20.18-TDI

**ESTUDO NUMÉRICO DO IMPACTO DOS AEROSSÓIS
NA MICROFÍSICA DE NUVENS: CONTRIBUIÇÃO DAS
EMISSÕES BIOGÊNICAS E ANTROPOGÊNICAS DA
AMAZÔNIA**

André Luiz dos Reis

Tese de Doutorado do Curso de
Pós-Graduação em Meteorologia,
orientada pelo Dr. Dirceu Luis
Herdies, aprovada em 17 de
novembro de 2023.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34T/4ACJ4JL>>

INPE
São José dos Campos
2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Reis, André Luiz dos.

R277e Estudo numérico do impacto dos aerossóis na microfísica de nuvens: contribuição das emissões biogênicas e antropogênicas da Amazônia / André Luiz dos Reis. – São José dos Campos : INPE, 2023.

xxvi + 116 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m21d/2023/12.13.20.18-TDI)

Tese (Doutorado em Meteorologia) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2023.

Orientador : Dr. Dirceu Luis Herdies.

1. Aerossóis. 2. CCN. 3. WRF-Chem. 4. Microfísica de nuvens.
I.Título.

CDU 551.588.74551.576(81)



Esta obra foi licenciada sob uma Licença [Creative Commons Atribuição-NãoComercial 3.0 Não Adaptada](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

This work is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).



MINISTÉRIO DA
CIÊNCIA, TECNOLOGIA
E INOVAÇÃO



INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

**DEFESA FINAL DE TESE DE ANDRÉ LUIZ DOS REIS
REG. 231640/20198, BANCA Nº 270/2023**

No dia 17 de novembro de 2023, em teleconferência, o(a) aluno(a) mencionado(a) acima defendeu seu trabalho final (apresentação oral seguida de arguição) perante uma Banca Examinadora, cujos membros estão listados abaixo. O(A) aluno(a) foi APROVADO(A) pela Banca Examinadora, por unanimidade, em cumprimento ao requisito exigido para obtenção do Título de Doutor em Meteorologia, com a exigência de que o trabalho final a ser publicado deverá incorporar as correções sugeridas pela Banca Examinadora, com revisão pelo(s) orientador(es).

Título: "ESTUDO NUMÉRICO DO IMPACTO DOS AEROSSÓIS NA MICROFÍSICA DE NUVENS: CONTRIBUIÇÃO DAS EMISSÕES BIOGÊNICAS E ANTROPOGÊNICAS DA AMAZÔNIA".

Membros da banca:

Dr. Éder Paulo Vendrasco - Presidente - INPE

Dr. Dirceu Luis Herdies – Orientador – INPE

Dra. Débora Souza Alvim – Membro Externo – USP

Dr. Angel Liduvino Vara Vela – Membro Externo – AU

Dra. Janaina Mayara Pinto do Nascimento – Membro Externo – NOAA

Dr. Micael Amore Cecchini – Membro Externo – USP

Declaração de aprovação do Angel Liduvino Vara Vela em anexa ao processo.



Documento assinado eletronicamente por **Eder Paulo Vendrasco, Tecnologista**, em 01/12/2023, às 15:52 (horário oficial de Brasília), com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Dirceu Luís Herdies, Pesquisador Titular**, em 02/12/2023, às 09:43 (horário oficial de Brasília), com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **debora souza alvim (E), Usuário Externo**, em 03/12/2023, às 09:32 (horário oficial de Brasília), com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Micael amore cecchini (E), Usuário Externo**, em 08/12/2023, às 14:11 (horário oficial de Brasília), com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Janaina Mayara Pinto do Nascimento (E), Usuário Externo**, em 18/12/2023, às 15:13 (horário oficial de Brasília), com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <https://sei.mcti.gov.br/verifica.html>, informando o código verificador **11555732** e o código CRC **B7DA63B6**.

“A regra da ordem e do governo de todas as coisas a serem governadas e ordenadas ao fim deve ser tomada deste próprio fim. Por isso, o nome de sábio simplesmente está reservado apenas àquele cuja consideração versa sobre o .fim de todas as coisas.”

São Tomás de Aquino

A minha família!

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus;

Agradeço imensamente ao meu orientador, Dr. Dirceu Luis Herdies, por toda confiança, amizade e toda atenção dedicada ao desenvolvimento deste trabalho.

A toda minha família, especialmente minha esposa Thatielly por todo suporte a este trabalho, às alegrias e conquistas vivenciadas. Agradeço também aos meus filhos: Maria Clara com quem pude compartilhar alguns rascunhos os quais nunca mais achei, e o já tão amado bebê que ajudou com uma motivação a mais na reta final deste trabalho.

Agradeço também aos meus pais Luiz Marcos e Penha por todo carinho, aos meus irmãos, aos meus avós e a todos os familiares que torceram por mim.

Também recebem o meu agradecimento especial e sincero todos que de algum modo me ajudaram no desenvolvimento deste trabalho: a Janaina e o Angel pelos direcionamentos e dicas; o professor Edmilson da USP que solicitamente disponibilizou o cluster para fazer últimas as rodadas do modelo, aos servidores da USP Jean e Djalma. Aos professores da PGMET, especialmente o Professor Juan Pablo que me ajudou muito com a instalação do modelo, a Professora Débora, e todos os colegas de Doutorado.

Agradeço aos membros da banca de proposta, e de relatório do nono período.

Agradeço também a PGMET e ao INPE por essa oportunidade.

Aos colegas de trabalho da UNIFEI e a todos os meus amigos.

Agradeço também à CAPES pela bolsa de doutorado.

RESUMO

A convecção na região Amazônica, uma extensa floresta tropical localizada na região norte do Brasil, é um importante mecanismo no ciclo hidrológico e no aquecimento da atmosfera tropical e ainda as suas variações, em termos de intensidade e posição, possuem um papel importante na determinação do tempo e do clima desta região. Além dos processos dinâmicos e termodinâmicos da atmosfera, as características químicas e aerodinâmicas dos aerossóis exercem um papel importante na microfísica de nuvens e no desenvolvimento convectivo. A região ao entorno de Manaus caracteriza um ambiente único em todo o mundo para estudar o efeito das emissões antropogênicas e biogênicas na concentração de aerossol e conseqüentemente na microfísica de nuvens. Este trabalho tem como objetivo avaliar os aerossóis modulados pelas emissões biogênicas da floresta tropical amazônica e antropogênicas da região metropolitana de Manaus durante o período chuvoso para as nuvens quentes. Para isso foi utilizado o modelo WRF com química acoplada, executado com alta resolução, e dados coletados durante o experimento GoAmazon2014/15. Os resultados indicam que o modelo representa eficientemente a meteorologia e a química na região de Manaus. O modelo totalmente acoplado permitiu reproduzir a dispersão e o envelhecimento da pluma. À medida que a pluma envelhece ocorre o rápido crescimento do número de aerossóis na moda de acumulação com pico de $1,9 \cdot 10^9 \text{ kg}^{-1}$ a 100 km de Manaus. O aumento nas concentrações de aerossóis na moda de acumulação é associado à formação de aerossol orgânico secundário (SOA) biogênico e antropogênico, assim como aerossóis derivados de sulfato (SO_4^{2-}) com picos em massa de 4, 100 e 1,4 vezes a concentração de background respectivamente observados por volta das 15 UTC (13 horas horário local). Esse aumento na concentração de aerossol correlaciona-se significativamente com a concentração de núcleos de condensação de nuvens (CCN) a 0,5% de supersaturação. Encontrou-se que o pico na concentração de CCN é de aproximadamente 800 cm^{-3} observado também cerca de 100 km de Manaus, e se estabiliza próximo de 500 cm^{-3} a 300 km de Manaus. Sob condições de fundo a concentração de CCN é menor que 200 cm^{-3} . As emissões antropogênicas contribuem com um aumento de cerca de 400 cm^{-3} , na concentração de CCN que por sua vez também depende das emissões biogênicas. Estas somadas as emissões antropogênicas contribuem com cerca de 200 cm^{-3} na concentração e CCN. Apesar da concentração elevada de aerossol na pluma e a concentração de CCN também ser maior, a razão CCN/aerossol diminui, medindo 0,02, em contraste com 0,28 na região de background. As diferentes características químicas e aerodinâmicas dos aerossóis nas regiões de background e na região da pluma urbana modulam a concentração de número de gotículas (DNC), conteúdo de água líquida (LWC) e raio efetivo (De). As nuvens na pluma apresentam maior DNC e LWC, e menor De. Aproximadamente 40% das nuvens na pluma apresentam LWC acima de $2,5 \text{ g/m}^3$, enquanto apenas 10% nas regiões de fundo. O De médio é de 10 e 13 μm na pluma e regiões de fundo, respectivamente. Estes efeitos são observados até cerca de 4 km de altura. Para nuvens acima de 4 km o DNC e o De são aproximadamente equivalentes entre as nuvens nas regiões de background e na pluma por outro lado o LWC e a velocidade vertical são maiores para as nuvens

moduladas pela pluma, o que permite relacionar a poluição urbana com o atraso na precipitação e o revigoramento convectivo. Simulações de sensibilidade também mostraram que as emissões antropogênicas e biogênicas influenciam os processos de nuvens na região amazônica. Nossos resultados sugerem que uma representação mais precisa dos aerossóis, frequentemente simplificada nos modelos numéricos, é necessária para uma modelagem aprimorada do tempo e do clima.

Palavras-chave: Aerossóis. CCN. WRF-Chem. Microfísica de nuvens

NUMERICAL STUDY OF AEROSOL IMPACT ON CLOUD MICROPHYSICS: CONTRIBUTION OF AMAZON'S BIOGENIC AND ANTHROPOGENIC EMISSIONS

ABSTRACT

Convection in the Amazon region, an extensive tropical forest located in the northern region of Brazil, is an important mechanism in the hydrological cycle and in heating the tropical atmosphere. Furthermore, its variations, in terms of intensity and position, play a significant role in determining the weather and climate of this region. In addition to the dynamic and thermodynamic processes of the atmosphere, the chemical and aerodynamic characteristics of aerosols play an important role in cloud microphysics and convective development. The region surrounding Manaus provides a unique environment worldwide to study the effect of anthropogenic and biogenic emissions on aerosol concentration and consequently on cloud microphysics. This work aims to evaluate aerosols modulated by biogenic emissions from the Amazon tropical forest and anthropogenic emissions from the metropolitan region of Manaus during the rainy season for warm clouds. For this purpose, the WRF model with coupled chemistry was used, executed at high resolution, along with data collected during the GoAmazon2014/15 experiment. The results indicate that the model effectively represents meteorology and chemistry in the Manaus region. The fully coupled model successfully reproduced plume dispersion and aging. As the plume ages, there is rapid growth in the number of aerosols in the accumulation mode with a peak of $1.9 \times 10^9 \text{ kg}^{-1}$ at 100 km from Manaus. The increase in aerosol concentrations in the accumulation mode is associated with the formation of biogenic and anthropogenic secondary organic aerosol (SOA), as well as sulfate-derived aerosols (SO_4^{2-}) with mass peaks at 4, 100, and 1.4 times the background concentration, respectively, observed around 15 UTC (13 local time). This increase in aerosol concentration significantly correlates with the concentration of cloud condensation nuclei (CCN) at 0.5% supersaturation. It was found that the peak in CCN concentration is approximately 800 cm^{-3} also observed about 100 km from Manaus and stabilizes near 500 cm^{-3} at 300 km from Manaus. Under background conditions, the CCN concentration is less than 200 cm^{-3} . Anthropogenic emissions contribute to an increase of about 400 cm^{-3} in CCN concentration, which in turn also depends on biogenic emissions. These, combined with anthropogenic emissions, contribute about 200 cm^{-3} to the CCN concentration. Despite the elevated aerosol concentration in the plume and the higher CCN concentration, the CCN/aerosol ratio decreases, measuring 0.02, in contrast to 0.28 in the background region. The different chemical and aerodynamic characteristics of aerosols in background regions and in the urban plume region modulate droplet number concentration (DNC), liquid water content (LWC), and effective radius (D_e). Clouds in the plume exhibit higher DNC and LWC, and lower D_e . Approximately 40% of clouds in the plume have LWC above 2.5 g/m^3 , while

only 10% in background regions. The average D_e is 10 and 13 μm in the plume and background regions, respectively. These effects are observed up to about 4 km in altitude. For clouds above 4 km, DNC and D_e are approximately equivalent between clouds in background regions and in the plume. On the other hand, LWC and vertical velocity are higher for clouds modulated by the plume, allowing to relate urban pollution to delayed precipitation and convective invigoration. Sensitivity simulations also showed that both anthropogenic and biogenic emissions influence cloud processes in the Amazon region. Our results suggest that a more accurate representation of aerosols, often simplified in numerical models, is necessary for enhanced weather and climate modeling.

Keywords: Aerosols, CCN, WRF-Chem, Cloud Microphysics.

LISTA DE FIGURAS

| | <u>Pág.</u> |
|---|-------------|
| Figura 4.1 - Esquema da distribuição de tamanhos dos aerossóis atmosféricos e os processos que influenciam cada fração de tamanho das partículas. A linha sólida é a clássica hipótese de Whitby e colaboradores, e a moda mais à esquerda representada pela linha pontilhada é referente à moda de nucleação. | 11 |
| Figura 4.2 - Destino dos radicais de isopreno (ISOPO) e as diferentes vias químicas que dependem dos regimes de NO, HO e RO. | 17 |
| Figura 4.3 - Esquema ilustrando a partição de produtos de oxidação e o crescimento dos aglomerados recém-formados para tamanhos CCN-ativos ou a coagulação com o aerossol preexistente. | 20 |
| Figura 4.4- Ilustração dos processos que regem a importância climática de SOA. É mostrado as principais fontes de VOC, propriedades dos aerossóis relacionadas a formação e crescimento das partículas, nucleação de nuvens e uma possível resposta para o sistema climático. | 23 |
| Figura 4.5 - Diagrama esquemático da produção de SOA sob influência da poluição urbana. As setas ilustram as vias de oxidação (fase gasosa) que levam a formação de partículas. O disco verde claro representa o PM orgânico total. Dentro do disco, a contribuição de PM derivado de isopreno, incluindo compostos produzidos pelas vias IEPOX e não-IEPOX, é representada pela forma oval de cor verde escuro. Dentro dessa forma oval, a contribuição de PM derivado de IEPOX é representada pela região oval de cor amarela. A grande seta preta tracejada representa os métodos analíticos que usam diferentes tipos de marcadores moleculares e estatísticos (listados nas caixas) para quantificar os derivados de IEPOX. | 24 |
| Figura 4.6 - Processo de NPF na alta troposfera mediado por nuvens convectivas. À esquerda as partículas maiores (círculos azuis escuros) são nucleadas na base da nuvem convectivas. O detranhamento no topo da nuvem libera gases e esses contribuem para NPF. Do lado direito é ilustrado o transporte por sedimentação e o crescimento das partículas recém-formadas até a base das nuvens onde novamente podem atuar como CCN. | 26 |
| Figura 4.7 - Os gráficos de pizza indicam componentes de domínio médio simulados por WRF-Chem de um fluxo de emissões de massa de VOC biogênicos (a), SOA biogênica de fundo (b) e SOA biogênica na pluma (c) a 500 m de altitude durante a tarde (16–20 UTC) de 13 de março de 2014. | 28 |
| Figura 4.8 - Concentração de CCN a 0,35% de supersaturação ao longo de uma pista de voo em 19 de março de 2014 sob condição de fundo (azul) e ao longo | |

| | |
|--|----|
| de uma pista de voo em 21 de março de 2014 com a presença da pluma de poluição de Manaus (vermelho). | 28 |
| Figura 4.9 - Perfil vertical médio da concentração de aerossol de todos os voos realizados com o avião HALO durante o experimento GoAmazon e b) Partículas com diâmetro menor que 90 nm. | 31 |
| Figura 4.10 - Modelo conceitual proposto por Andreae et al. (2018)..... | 32 |
| Figura 4.11 - Dados do experimento GoAmazon mostrando o efeito da convecção na concentração de aerossol. | 33 |
| Figura 4.12 - Efeito das partículas ultrafinas em nuvens convectivas. Na nuvem à esquerda apenas partículas maiores que 50 nm podem atuar como CCN. Essas partículas servem como núcleos de condensação na base da nuvem. Na nuvem à direita partículas menores que 50 nm também podem ser consideradas CCN. | 36 |
| Figura 4.13 - Curvas de Kohler mostrando como o diâmetro crítico e a supersaturação dependem da quantidade de soluto. Aqui o soluto é considerado uma esfera perfeita de cloreto de sódio..... | 38 |
| Figura 5.1 – Localização da região de estudo. A fração ampliada da imagem mostra o domínio do modelo (resolução 3 km). As marcações mostram os principais locais de medidas em superfície..... | 43 |
| Figura 6.1 – Direção predominante do vento medida no local T1 | 55 |
| Figura 6.2 - Concentração de aerossol média em função da altura para os segmentos de voo característicos das regiões sob efeito da pluma (vermelho) e regiões de background (verde). Os dados utilizados correspondem a todos os voos realizados durante o IOP1 | 56 |
| Figura 6.3 - Variação de temperatura (coluna à direita) e vento (coluna à esquerda) para os sites T3 e T2. a) Temperatura no site T3, b) intensidade do vento no site T3, c) Temperatura no site T2 e intensidade do vento no site T2. As linhas azul e preta nos gráficos indicam os dados derivados do modelo e da observação respectivamente..... | 58 |
| Figura 6.4 - Variação de a) temperatura (Temperatura do ponto de orvalho e temperatura do ar) b) razão de mistura e c) intensidade e d) direção do vento modelado (linha tracejada preta) e observado (linha contínua azul). As observações são provenientes das radiossondas lançadas a partir do site T3. | 58 |
| Figura 6.5 - CLP observada e modelada ao longo dos dias 12 e 13 de março de 2014. | 59 |
| Figura 6.6 - Evolução das concentrações de CO (a) e O ₃ (b) medidas no local T3 (linhas pretas) e simuladas (linhas azuis)..... | 60 |
| Figura 6.7 - Concentração de a) CO, b) O ₃ e c) CCN (SS=0,2%) extraídas do modelo (pontos com escala de cor associada à altura do voo) e observadas (linha azul) em função do tempo..... | 61 |

| | |
|---|----|
| Figura 6.8 - Perfil médio de a) CO, b) O ₃ , c) NO e d) NO ₂ extraídos de todos os voos realizados no mês de março de 2014 e modelados (média dos dias 12 e 13 de março). Em cada gráfico as cores vermelhas (verdes) representam as concentrações associadas à pluma (fora da pluma). Os pontos vermelhos (verde) são os dados do modelo extraídos no local T3 (ATTO). As regiões coloridas representam um desvio padrão..... | 62 |
| Figura 6.9 - Perfil médio de aerossol extraídos de todos os voos realizados no mês de março de 2014 e modelados (média dos dias 12 e 13 de março). Em cada gráfico as cores vermelhas (verdes) representam as concentrações associadas à pluma (fora da pluma). Os pontos vermelhos (verde) são os dados do modelo extraídos no local T3 (ATTO)..... | 63 |
| Figura 6.10 - Concentração de aerossol na moda de acumulação (a) e CCN (b). O mapa de fundo representa as concentrações observadas e os marcadores na mesma paleta de cor do mapa de fundo ao entorno da linha pontilhada representam as concentrações de aerossol e CCN extraídos das observações. As setas indicam o sentido do voo. | 64 |
| Figura 6.11 - Localização da pluma de Manaus às 15:00 UTC do dia 13/03 (pontos pretos) e a concentração de CO (colorido)..... | 65 |
| Figura 6.12 - Concentrações médias de a) aerossóis e b) CCN observado (background – verde e na pluma - vermelho) e modelado (background – cinza e na pluma - preto). O CCN observado corresponde a SS de 0,23 % e o modelado a SS de 0,2 %. As concentrações foram calculadas em relação à distância de Manaus..... | 66 |
| Figura 6.13 - Concentração média de CCN nas modas de a) nucleação, b) acumulação e c) grossa no dia 13/03 ao longo da pluma. A região azul em cada figura representa a diferença entre as concentrações modeladas (curva preta) e as esperadas devido somente à diluição da pluma (calculada - curva azul)..... | 68 |
| Figura 6.14 - Concentração média de a) ASOA, b) aerossol de cloreto (Cl ⁻), c) sódio (Na ⁺), d) BSOA, e) nitrato (NO ₃ ⁻), f) SOIL, g) aerossol orgânico primário (OAP), h) amônia (NH ₄ ⁺), i) PM _{2.5} não especificado, j) Black Carbon (BC), k) sulfato (SO ₄ ²⁻) e i) CCN (SS=0,5 %), no dia 13/03 ao longo da pluma. A região hachurada em cada figura representa o intervalo de + ou - 1 desvio padrão... .. | 71 |
| Figura 6.15 – Razão entre a concentração média de aerossol a) ASOA, b) BSOA, c) BC e d) SO ₄ ²⁻ pela concentração média de aerossol no local ATTO em função da hora em Manaus, ao longo da pluma para as distancias de 50, 100, 150, 200, 250 e 300 km de Manaus e no ATTO. | 74 |
| Figura 6.16 - Composição do aerossol observado a (a) 27 e (b) 70 Km de Manaus. Dados extraídos o voo no dia 21/03. | 76 |
| Figura 6.17 - Composição do aerossol modelado a a) 20 km b) 70 km c)100 km e d)200 km de Manaus ao longo da pluma. | 77 |

Figura 6.18 - Concentração de CCN simulada média em função da distância de Manaus para o dia 13/03 e supersaturação de 0,01% (a) e 0,5% (b). A região hachurada em cada figura representa o intervalo de + ou - 1 desvio padrão... 78

Figura 6.19 - Razão entre a concentração média de CCN para as distancias de 50, 100, 150, 200, 250 e 300 km de Manaus pela concentração de CCN no local ATTO em função da hora ao longo do dia 13/03 para a supersaturação de 0,02% (a) e 0,5% (b)..... 79

Figura 6.20 - Concentração média (entre os dias 16 e 17) dos primeiros 8 níveis do modelo para as concentrações de a) CCN, b) Aerossol e c) relação CCN/aerossol. 80

Figura 6.21 - Concentração de CCN a) às 12:00 e b) as 15:00 do dia 17 de março para o nível do modelo. 81

Figura 6.22 - Histograma de frequência do DNC derivado dos dados do modelo, sob ação da pluma (a) e condição de background (c), abaixo da isoterma de 0°C entre os dias 16 e 17 de março (coluna a esquerda) e extraídos dos dados observados (coluna a direita), sob ação da pluma (b) e condição de background (d). 82

Figura 6.23 - Histograma de frequência do LWC derivado dos dados do modelo, sob ação da pluma (a) e condição de background (c), abaixo da isoterma de 0°C entre os dias 16 e 17 de março (coluna a esquerda) e extraídos dos dados observados (coluna a direita), sob ação da pluma (b) e condição de background (d). 83

Figura 6.24 - Histograma de frequência do De derivado dos dados do modelo, sob ação da pluma (a) e condição de background (c), abaixo da isoterma de 0°C entre os dias 16 e 17 de março (coluna a esquerda) e extraídos dos dados observados (coluna a direita), sob ação da pluma (b) e condição de background (d). 84

Figura 6.25 – Perfil vertical de De (a), LWC (b), DNC (c) e velocidade vertical (d) para nuvens associadas a diferentes concentrações de CCN em superfície. Curva azul $CCN < 200 \text{ cm}^{-3}$, curva ciano $200 \text{ cm}^{-3} < CCN < 450 \text{ cm}^{-3}$, curva verde $450 \text{ cm}^{-3} < CCN < 800 \text{ cm}^{-3}$ e vermelho $CCN > 800 \text{ cm}^{-3}$ 85

Figura 6.26 – Gráfico de dispersão entre a) LWC e De e b) LWC e DNC para diferentes concentrações de CCN (Curva azul $CCN < 200 \text{ cm}^{-3}$, curva ciano $200 \text{ cm}^{-3} < CCN < 450 \text{ cm}^{-3}$, curva verde $450 \text{ cm}^{-3} < CCN < 800 \text{ cm}^{-3}$ e vermelho $CCN > 800 \text{ cm}^{-3}$). As curvas representam as médias da variável no eixo y para intervalos de LWC. 87

Figura 6.27 - diferença entre a concentração de CCN média entre os dias 16 e 17 de março a) AE off – Base, b) BE off – Base. 88

Figura 6.28 - diferença entre a razão CCN/aerossol média entre os dias 16 e 17 de março a) AE off – Base, b) BE off – Base 89

| | |
|--|-----|
| Figura 6.29 - Histograma de frequência para o a) DNC, b) LWC e c) De derivado dos experimentos AE off (linha vermelha), BE off (linha verde) e Base (linha azul) entre os dias 16 e 17 de março..... | 90 |
| Figura A.1 – Concentração de CCN modelada (mapa espacial) e observada (marcadores) para o dia 17 de março das 2014 às 17:00 UTC (15:00 HL)..... | 115 |
| Figura A.2 – Comparação entre os dados observamos e modelados. A coluna a esquerda é referente aos dados do local T2 e a esquerda para o local T1. Os gráficos a), b) são para direção do vento, c) e d) para temperatura e e) e f) para intensidade do vento..... | 115 |
| Figura A.3 – Comparação entre os dados observamos e modelados. Os gráficos a) e b) são referentes a concentração de CO e O3 respectivamente para o local e os gráficos c) e d) para CO e O3 no local..... | 116 |
| Figura A.4 – Comparação entre as concentrações de CCN (a) e aerossol (b) ao longo da pluma para o dia 17 de março de 2014..... | 116 |

LISTA DE TABELAS

| | <u>Pág.</u> |
|---|-------------|
| Tabela 5.1 - Nomes e locais onde as plataformas de coleta de dados foram implantadas durante o IOP1 do experimento GoAmazon2014/5. | 44 |
| Tabela 5.2 – Instrumentos a bordo do avião G1. | 47 |
| Tabela 5.3 - Configuração do WRF-Chem. | 48 |
| Tabela 5.4 – Configurações específicas das simulações. | 51 |
| Tabela 6.1 - Comparação dos dados de temperatura e intensidade dos ventos para os locais T1, T2, T3 e T0. | 57 |

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

| | |
|------|---|
| RMM | Região Metropolitana de Manaus |
| WRF | Weather Research and Forecasting-Chemistry |
| CCN | Núcleos de condensação de nuvens |
| LWC | Conteúdo de água líquida |
| DNC | Número de gotas de nuvem |
| De | Raio efetivo das gotas de nuvens |
| ATTO | Observatório da Torre Alta da Amazônia |
| SOA | Aerossol orgânico secundário |
| PM | Material particulado |
| µm | Micrômetro |
| VOC | Compostos orgânicos voláteis |
| BVOC | Compostos orgânicos voláteis biogênicos |
| AVOC | Compostos orgânicos voláteis antropogênicos |
| POA | Aerossol orgânico primário |

SUMÁRIO

| | <u>Pág.</u> |
|--|-------------|
| 1 INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 2 QUESTÃO CIENTÍFICA | 4 |
| 3 objetivos..... | 8 |
| 3.1 Objetivos específicos | 8 |
| 4 Revisão bibliográfica..... | 9 |
| 4.1 Aerossol atmosférico | 9 |
| 4.2 Aerossol orgânico secundário (SOA)..... | 12 |
| 4.3 Emissões antropogênicas e biogênicas..... | 13 |
| 4.4 Química de formação do aerossol | 14 |
| 4.5 Química de fase gasosa e química multifásica..... | 14 |
| 4.6 Aerossol orgânico secundário (SOA)..... | 22 |
| 4.7 Influência antropogênica..... | 22 |
| 4.8 Formação de aerossóis na alta troposfera..... | 24 |
| 4.9 Caracterização dos aerossóis na Bacia Amazônica | 26 |
| 4.10 Interação aerossol-nuvem | 33 |
| 4.11 O Aerossol na microfísica de nuvens | 37 |
| 5 DADOS E METODOLOGIA..... | 43 |
| 5.1 Região de estudo..... | 43 |
| 5.2 Dados observados..... | 44 |
| 5.3 Modelo numérico | 47 |
| 5.4 Experimentos..... | 50 |
| 5.5 Validação do modelo | 51 |
| 5.6 Definição das regiões de background e de ação da pluma | 52 |
| 6 RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 55 |
| 6.1 Observações..... | 55 |
| 6.2 Avaliação do modelo..... | 56 |
| 6.3 Dispersão da pluma..... | 63 |
| 6.4 Aerossóis e CCN | 70 |
| 6.5 Microfísica de nuvens | 80 |

| | |
|---|-----|
| 6.6 Experimentos de sensibilidade | 87 |
| 7 CONCLUSÃO | 92 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 95 |
| APÊNDICE A – COMPARAÇÃO MODELO E OBSERVAÇÃO | 115 |

1 INTRODUÇÃO

A floresta Amazônica, localizada na região norte do Brasil e que também abrange outros países da América do Sul, é considerada a maior floresta tropical do mundo e um importante laboratório natural para o estudo do clima, visto sua heterogeneidade e complexidade de processos atmosféricos. A concentração de aerossol na bacia Amazônica é fortemente influenciada pelas emissões biogênicas e antropogênicas de gases e partículas, e por aerossóis transportadas de outros locais, tais como os episódios de transporte da poeira e queimada africana e de aerossóis marinhos do oceano Atlântico (MARTIN et al., 2017).

O número e a concentração de aerossol observados na bacia amazônica mudam sazonalmente. Na estação chuvosa a maior fração dos aerossóis pode ser agrupado na moda Aitken (diâmetro entre 0,01 e 0,08 μm), enquanto na estação seca são observados aerossóis maiores e em maior concentração, (GLICKER et al., 2019; MARTIN et al., 2010, 2017; PÖHLKER et al., 2018). O aerossol observado nas regiões intocadas da floresta amazônica é composto principalmente por partículas orgânicas, normalmente valores entre 70 e 90% da fração das partículas finas (FUZZI et al., 2007). Dados mais recentes derivados de medições de uma aeronave durante o experimento GoAmazon2014/5 mostraram que a fração de partículas orgânicas em relação ao total de aerossóis é de 79% na estação seca e 80% na estação chuvosa (SHILLING et al., 2018).

A relação do aerossol com os processos atmosféricos sob condições limpas e poluídas observadas em algumas regiões na bacia Amazônica, como por exemplo, na região do entorno da cidade de Manaus gera um ambiente único para o estudo da interação aerossol/nuvem. Dados de 2014 mostram que a cidade de Manaus compreende uma área urbana isolada com mais de 2 milhões de habitantes e 600.000 veículos. A cidade encontra-se cercada pela floresta tropical amazônica, estendendo-se por mais de 1000 km em todas as direções (Martin et al., 2016). A cidade de Manaus representa 80% da atividade econômica do estado do Amazonas, e sua eletricidade é predominantemente gerada pela queima de combustíveis fósseis (Medeiros et al., 2017). Na estação

chuvosa as massas de ar na bacia amazônica que se deslocam na direção predominante do vento (de nordeste) percorrem grandes distâncias sob regiões de floresta e praticamente não interagem com fontes antropogênicas de poluição. Essas massas de ar são frequentemente observadas na região do laboratório ATTO (Observatório da Torre Alta da Amazônia), localizado cerca de 150 quilômetros ao norte de Manaus, em uma região densamente florestada. Neste local as concentrações de aerossol são relativamente baixas e são moduladas principalmente pelas emissões biogênicas, pelo transporte de aerossol vertical (WANG et al., 2016), e eventualmente pelo transporte externo oriundo de fontes distantes (ANSMANN et al., 2009; MORAN-ZULOAGA et al., 2018; POHLKER et al., 2018), como por exemplo aerossóis marinhos, poeira e queimadas da África. Devido à ausência de poluição antrópica na maior parte do tempo, essas massas de ar são frequentemente chamadas de massas de ar pré-industriais ou intocadas. À medida em que essas as massas interagem com a poluição da região Metropolitana de Manaus (RMM) ocorrem mudanças nos processos de formação e envelhecimento do aerossol (MARTIN et al., 2017, ZAVERI et al., 2022) e conseqüentemente, nas características das partículas disponíveis para os processos de nuvens.

É esperado que a relação entre as emissões biogênicas e antropogênicas direcionam o processo de formação de partículas na atmosfera e diferentes feedbacks nos processos de nuvens. Apesar de alguns estudos recentes terem investigado o efeito da poluição antropogênica de Manaus na concentração de aerossóis e como essa concentração aumentada modula a microfísica de nuvens (CECCHINI et al., 2016, FAN et al., 2018, POLONIK et al., 2020, e ZAVERI et al., 2022) esse trabalho se destaca pelo fato de modelar os processos de emissão de precursores e o envelhecimento do aerossol que posteriormente irá interagir com a microfísica de nuvens. Desse modo será possível avaliar por meio de experimentos numéricos e dados observados o impacto das emissões biogênicas e antropogênicas na bacia amazônica nas propriedades de nuvens.

Para essa investigação são utilizados dados observados derivados do experimento GoAmazon2014/5 e dados de simulações conduzidas em alta

resolução com o modelo *Weather Research and Forecasting-Chemistry* (WRF-Chem), modelo atmosférico com química acoplada. O objetivo deste trabalho é estudar as concentrações de CCN e as propriedades de nuvens quentes tais como raio efetivo, número de gotículas de nuvens e conteúdo de água líquida sob concentrações de aerossóis aumentadas pela interação das massas de ar limpas observadas a nordeste de Manaus com a poluição antropogênica da RMM durante a estação chuvosa. Aqui será avaliado a contribuição das emissões antropogênicas de Manaus e as emissões biogênicas da floresta para a concentração de aerossol e CCN e a microfísica de nuvens nas regiões relativamente intocadas da floresta amazônica e nas regiões sob influência da poluição de Manaus.

2 QUESTÃO CIENTÍFICA

Os aerossóis atmosféricos são fundamentais na manutenção do balanço de radiação terrestre e nos mecanismos de formação de nuvens (Artaxo et al., 2013) e respondem por uma das maiores incertezas na modelagem do sistema climático, particularmente no que diz respeito ao chamado "efeito indireto". As partículas de aerossóis, sejam naturais ou antropogênicos, originam-se por dois diferentes caminhos: emissões de material particulado primário ou formação de material particulado secundário a partir de precursores gasosos na atmosfera.

O aumento da concentração de aerossol pode modular os processos de nuvens. Por exemplo, durante a estação chuvosa, as nuvens de fase quente em regiões sob efeito da pluma de poluição de Manaus e nas regiões de background foram avaliadas por Cecchini et al. (2016) utilizando dados do experimento GoAmazon2014/5. Os resultados mostraram que as nuvens afetadas pela poluição têm gotículas com raio efetivo menor, maior número de gotículas, além de as taxas de crescimento de gotículas com a altura serem mais lentas. Fan et al. (2018) mostraram que o aumento das concentrações de partículas com diâmetro menor que 50 nm geralmente associadas a poluição antropogênica ajudam a explicar eventos de revigoramento convectivo na bacia amazônica devido à nucleação de gotículas acima da base das nuvens. Os aerossóis com diâmetro menor que 50 nm estariam relacionados à formação e crescimento de partículas na presença da pluma de Manaus.

As elevadas concentrações de aerossóis observadas na pluma de poluição de Manaus estão associadas às emissões antropogênicas e biogênicas da floresta amazônica e ao envelhecimento da pluma. Diversos estudos anteriores avaliaram algum aspecto dos mecanismos de formação e crescimento dos aerossóis seguindo a dispersão da pluma de Manaus (MARTIN et al., 2016; RIZZO et al., 2013; ANDREAE et al., 2015; ARTAXO et al., 2013; ABOU RAFEE et al., 2017; SHRIVASTAVA et al., 2019; MEDEIROS et al., 2017; NASCIMENTO et al., 2021; 2022; ZAVERI et al., 2022). Zaveri et al. (2022), mostraram que embora o grande número de partículas produzido pelas emissões antropogênicas possui diâmetro menor que 10 nm e usualmente não impactam

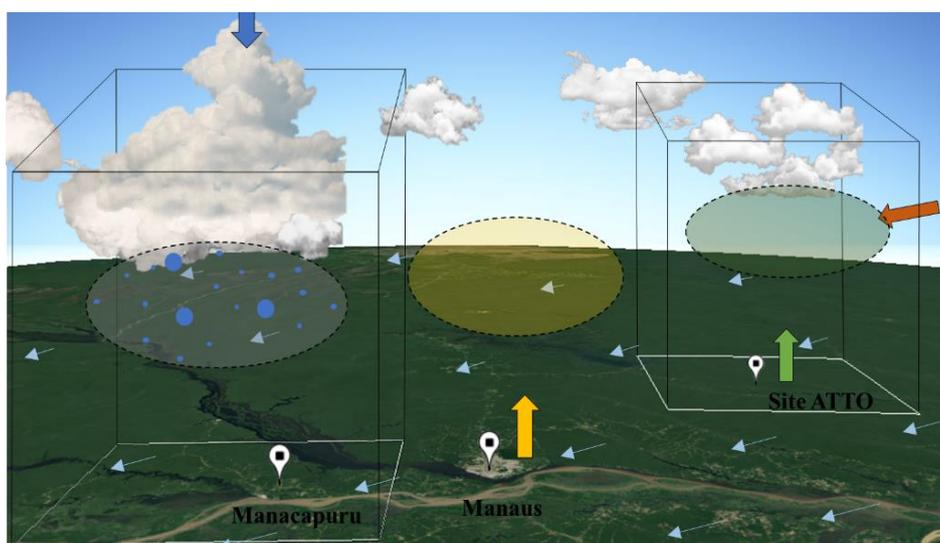
a microfísica de nuvens, o seu rápido crescimento para partículas maiores que 50 nm modula a concentração de CCN na pluma, alteram os processos de formação de nuvens convectivas rasas, suprime a precipitação e melhora a transição para nuvens convectivas profundas. Zaveri e colaboradores indicaram que estudos com modelos químicos-aerossóis-nuvens totalmente acoplados são necessários para investigar o acoplamento entre nanopartículas antropogênicas, SOA biogênica, nuvens e precipitação e para melhorar a avaliação de seus impactos no clima e nas mudanças climáticas.

Um estudo, desenvolvido para a região de Indiana, centro-oeste dos Estados Unidos, mostrou que o aumento de partículas ultrafinas na atmosfera inibe o crescimento das partículas preexistentes em tamanhos de CCN e reduz o albedo das nuvens (SULLIVAN et al., 2018). Na bacia amazônica, entretanto, o processo parece ser diferente. O rápido crescimento das partículas finas sob ação da poluição antropogênica modula os processos de nuvens. Por exemplo, Fan et al. (2018) atribuiu a inclusão das partículas ultrafinas na microfísica de nuvens ao aumento da atividade convectiva e maior volume de precipitação. Essa diferença pode ser relacionada à capacidade dos aerossóis servirem como núcleos de condensação de nuvens, neste caso características locais de concentração e espectro de tamanho dos aerossóis (ANDREAE; ROSENFELD, 2008) e aos processos químicos de formação, crescimento e envelhecimento dos aerossóis devem ser importantes (SHRIVASTAVA et al., 2017).

Os processos de interação aerossol-nuvem ocorrem na escala microfísica (ROSENFELD et al., 2014) e dependem fortemente das características aerodinâmicas e químicas dos aerossóis. Avanços recentes relacionados aos principais processos de formação e crescimento do aerossol tais como formação de aerossol orgânico secundário (PÖHLKER et al., 2012), química multifásica (SHRIVASTAVA et al., 2017), formação de aerossol na alta troposfera (ANDREAE et al., 2018; ZHAO et al., 2020, SU, et al., 2023) permitiram grandes avanços na modelagem química da atmosfera e podem fornecer maior confiabilidade na forma em que as diferentes composições de partículas interagem com a microfísica de nuvens na Amazônia.

A Figura 2.1 ilustra a questão científica dessa proposta. A nordeste de Manaus, o laboratório ATTO recebe massas de ar sem o efeito antropogênico na ausência de transporte externo. Quando as massas de ar com essas características interagem com a poluição da região Metropolitana de Manaus ocorrem mudanças nos processos de formação e envelhecimento do aerossol e consequentemente alteram as características do aerossol, e, portanto, os processos que ocorrem na microfísica de nuvens (MARTIN et al., 2016; RIZZO et al., 2013; ANDREAE et al., 2015; ARTAXO et al., 2013; ABOU RAFEE et al., 2017; SHRIVASTAVA et al., 2019; MEDEIROS et al., 2017; NASCIMENTO et al., 2021; 2022; ZAVERI et al., 2022). De acordo com essa descrição as emissões biogênicas e antropogênicas devem exercer um papel importante nesse sistema. Portanto, a pergunta que se pretende responder é: como as emissões biogênicas e antropogênicas observadas na Bacia Amazônica estão relacionadas com a concentração de CCN e a microfísica de nuvens e como estes processos modulam os feedbacks do aerossol no sistema climático?

Figura 2.1 - Desenho esquemático que ilustra a pergunta científica da proposta. No desenho é identificado as regiões ao entorno do Laboratório ATTO, de Manaus e de Manacapuru, a direção predominante do vento (setas azul claro), as emissões biogênicas (seta verde) e antropogênica (seta amarela), o transporte vertical de aerossol (seta azul) e o transporte externo (seta marrom) e as massas de ar com características intocadas (elipse verde), que recebem a poluição de Manaus (elipse amarela) e após o processo de formação e envelhecimento do aerossol que posteriormente interagem com a microfísica de nuvens.



Fonte: Autor.

Apesar de alguns estudos recentes terem investigado o efeito do aerossol na microfísica de nuvens, como por exemplo, na estação chuvosa, usando dados observados (CECCHINI et al., 2016), associando resultados numéricos e observações (FAN et al., 2018 e ZAVERI et al., 2022) esse trabalho é inédito pelo fato de modelar os processos de emissão de precursores e o envelhecimento do aerossol que posteriormente irá interagir com a microfísica de nuvens usando o modelo WRF-Chem. O modelo WRF-Chem permite um acoplamento interativo e simula a emissão, transporte, mistura e transformação química de gases traços e aerossóis simultaneamente com a meteorologia (SKAMAROCK et al., 2008).

3 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo principal estudar numericamente os efeitos das emissões biogênicas da floresta tropical amazônica e antropogênicas da região da RMM na concentração de CCN e na microfísica de nuvens durante a estação chuvosa.

3.1 Objetivos específicos

- Caracterizar os aerossóis dentro e fora da região de dispersão da pluma de Manaus.
- Identificar as concentrações de CCN moduladas pela pluma de Manaus e sua distribuição espacial.
- Avaliar numericamente a capacidade do modelo WRF-C hem representar as características das nuvens sob impacto da pluma de Manaus e nas regiões de background.
- Calibrar e avaliar o desempenho do modelo WRF-Chem configurado em alta resolução para simulações na Bacia Amazônica com a finalidade de direcionar experimentos de campo na região.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Aerossol atmosférico

O material particulado (PM), também conhecido como aerossol, são pequenas partículas sólidas e/ou líquidas (excluindo gotas de nuvens) suspensas na atmosfera que variam de alguns nanômetros a alguns micrômetros de tamanho (SEINFELD; PANDIS, 1998a). A origem do material particulado na atmosfera surge de duas fontes distintas: de fontes naturais, (por exemplo: vulcões e emissões da vegetação); e de fontes antropogênicas, (por exemplo: queima de combustíveis fósseis, processos industriais e queimadas). Os aerossóis também podem ser classificados de acordo com o seu processo de formação em primários ou secundários. Os aerossóis primários são partículas emitidas diretamente para a atmosfera, enquanto os aerossóis secundários são formados na atmosfera por processos físicos (condensação, nucleação e evaporação) e químicos (oxidação e fotoquímica), principalmente pelo processo de conversão gás-partícula (SEINFELD; PANDIS, 1998a).

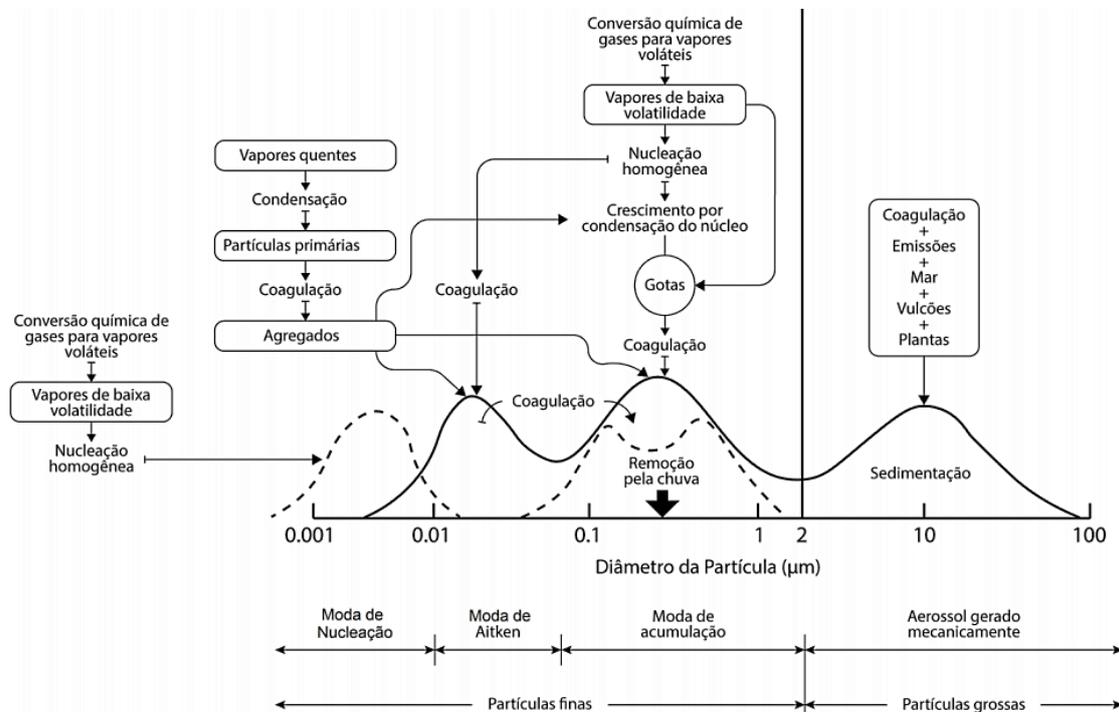
O aerossol atmosférico é um componente importante do sistema climático e produz efeitos tanto em escala global como local, absorvem e dispersam energia radiante na atmosfera e afetam as propriedades das nuvens, fornecendo superfície para a condensação do vapor de água, formando gotículas líquidas e partículas de gelo (FAN et al., 2016). Quantificar os aerossóis e suas propriedades é fundamental para determinar a formação, crescimento, transporte, deposição e a interação com a atmosfera. Existem várias propriedades das partículas que são importantes para os processos atmosféricos, as quais são: concentração em número e massa, tamanho, composição química e propriedades ópticas.

Whitby e colaboradores foram os primeiros a estabelecer e explorar a distribuição de tamanhos do aerossol atmosférico em termos de origem, características químicas e processos de remoção dos grupos de partículas de diferentes tamanhos (WHITBY; HUSAR; LIU, 1972). De acordo com os autores o material particulado (PM do inglês *particulate material*) pode ser classificado

em dois grupos principais: as partículas finas (PM_{2,5}) com diâmetro menor que 2,5 µm e as partículas grossas (PM₁₀) com diâmetro menor que 10 µm. A moda das partículas finas pode ainda ser dividida em partículas com diâmetro entre 0,01 e 0,08 µm, chamadas de moda de Aitken e partículas com diâmetro entre 0,08 e 2 µm, conhecidas como moda de acumulação. Uma outra classificação, conhecida como moda de nucleação, pode surgir em alguns trabalhos como por exemplo Martin et al. (2010) e Pöhlker et al. (2018), e se refere às partículas com diâmetro menor que 0,01 µm. Os aerossóis classificados nas modas de nucleação e Aitken, também são conhecidos como partículas ultrafinas, e são formados por condensação de vapores durante os processos de combustão e da nucleação de espécies atmosféricas para formar novas partículas.

É importante ressaltar que o tamanho e a composição dos aerossóis dependem das fontes de emissões e dos processos físico-químicos que ocorrem na atmosfera. A Figura 4.1 apresenta as principais fontes e os processos de remoção para cada uma das modas discutidas anteriormente. As partículas classificadas na moda de acumulação são formadas a partir da coagulação das partículas menores agrupadas nas modas de nucleação e Aitken, assim como pelo crescimento por condensação de vapores em partículas pré-existentes. As partículas de moda grossa são formadas em geral por processos mecânicos e compreendem as emissões de origem biogênica e natural (como emissões de vulcões, plantas, solo e mar) e processos antropogênicos (SEINFELD; PANDIS, 1998a).

Figura 4.1 - Esquema da distribuição de tamanhos dos aerossóis atmosféricos e os processos que influenciam cada fração de tamanho das partículas. A linha sólida é a clássica hipótese de Whitby e colaboradores, e a moda mais à esquerda representada pela linha pontilhada é referente à moda de nucleação.



Fonte: Adaptada de Seinfeld e Pandis, (1998).

As partículas de aerossóis podem ser compostas por diversos elementos, tais como: sulfatos, nitratos, amônios, materiais contendo carbono, sais marinhos, minerais (Al, Ca, Fe, Si, etc.), metais pesados (Pb, Cu, Cr, etc.) e água. As partículas compostas por carbono orgânico são chamadas de aerossol orgânico (OA do inglês *organic aerosol*). Estima-se que 20% a 60% do PM_{2,5} são aerossóis orgânicos (OA) (DECESARI et al., 2006). O OA é uma mistura de OA primário (POA do inglês *primary organic aerosol*), e OA secundário (SOA do inglês *secondary organic aerosol*). O OA é caracterizado por dispor grupos funcionais simples, oxigenados, nitrogenados e sulfurados.

4.2 Aerossol orgânico secundário (SOA)

O aerossol orgânico secundário (SOA), é gerado a partir da oxidação de gases orgânicos emitidos por uma ampla variedade de fontes biogênicas e antropogênicas e responde por uma fração dominante da OA (HODZIC et al., 2016; SHRIVASTAVA et al., 2017). A atmosfera é um grande reator químico oxidativo no qual as partículas de SOA são produzidas geralmente através das reações homogêneas (CLAEYS et al., 2004) e heterogêneas (JANG et al., 2002) de compostos orgânicos voláteis (VOCs do inglês *volatile organic compounds*) e de volatilidade intermediária (CHAN et al., 2009; GUO et al., 2020; ROBINSON et al., 2007), e do envelhecimento de aerossóis primários (JIMENEZ et al., 2009).

Os VOCs precursores de SOA podem ser emitidos tanto de fontes naturais como antropogênicas. Os VOCs emitidos a partir de fontes naturais são conhecidos como VOCs biogênicos (BVOC do inglês *biogenic volatile organic compounds*), os VOCs antropogênicos (AVOC) são emitidos pelas atividades humanas. Existem também os compostos orgânicos semivoláteis e de volatilidade intermediária (SIVOC) que são emitidos para a atmosfera normalmente junto com POA ou formados através da química de oxidação de BVOC e AVOC (DONAHUE et al., 2012, 2006; ROBINSON et al., 2007). A queima de biomassa, antropogênica ou natural, pode produzir POA, VOC e SIVOC.

Duas espécies de BVOC, o isopreno e os terpenos, dominam a fonte global de VOC reativo (GUENTHER et al., 2012) e são os principais precursores de SOA em regiões florestadas como é o caso da Amazônia (MARTIN et al., 2010a). Um exemplo é um estudo realizado no entorno da região metropolitana de Manaus, nesse caso as emissões de BVOC foram modeladas como 80% de isopreno, 17% de monoterpenos e 3% de sesquiterpenos, em massa (SHRIVASTAVA et al., 2019). A medição da emissão de BVOC é bastante limitada e geralmente caracteriza apenas uma pequena área. Além disso, é altamente sensível às condições ambientais, especialmente temperatura, radiação e cobertura do solo, incluindo tipo e quantidade de vegetação. A grande variabilidade espacial da emissão de BVOC tem sido relatada na literatura (DE ARELLANO et al., 2020) e exige certo grau de complexidade dos modelos para representar

razoavelmente bem sua variação temporal e espacial e ainda as trocas com a atmosfera acima da camada de dossel.

4.3 Emissões antropogênicas e biogênicas

Algumas espécies químicas de vida curta presentes na atmosfera, como por exemplo, gases traços (ozônio, compostos orgânicos voláteis (VOCs), óxidos de nitrogênio (NO_x) e óxidos de hidrogênio (OH_x)) e aerossóis têm importância singular nos processos atmosféricos, e na qualidade do ar (KARL et al., 2004; LAOTHAWORNKITKUL et al., 2009). As trocas de gases-traço reativos e seus produtos de oxidação (gás e particulada) entre camada de dossel e a atmosfera desempenham um papel crítico na composição dessas espécies na atmosfera. Em florestas tropicais, as emissões biogênicas são importantes nos processos químicos e na formação de aerossol (MARTIN et al., 2010b).

Geralmente as espécies mais importantes nos processos químicos são incluídas nos modelos atmosféricos. Entretanto, as trocas entre a camada de dossel e a atmosfera são tratadas de maneira simplificada. Basicamente o modelo precisa apenas reduzir as emissões por um determinado fator. Na realidade a interação biosfera atmosfera ocorre por meio de um equilíbrio dinâmico bidirecional com uma rápida mudança dentro da estrutura do dossel, onde as condições físicas e químicas podem ser muito diferentes das observadas na atmosfera adjacente (BELCHER; JERRAM; HUNT, 2003). O estado não estacionário da radiação incidente e da turbulência influenciam a emissão e deposição e o transporte de compostos orgânicos voláteis biogênicos. Por sua vez, variações espaço-temporais dos fluxos superficiais de energia, água e compostos atmosféricos modificam a atmosfera e a dinâmica da camada limite e, portanto, os processos químicos e a formação de aerossol (DE ARELLANO et al., 2020). Por fim, as mudanças na composição do aerossol podem influenciar a concentração dos núcleos de condensação da nuvem e a microfísica de nuvens.

As emissões antropogênicas continuam sendo uma das maiores incertezas na compreensão do forçamento radiativo do clima (SEINFELD et al., 2016; STEVENS; FEINGOLD, 2009). Além disso, as emissões antropogênicas estão

relacionadas à saúde pública. Estudos têm mostrado que taxas de mortalidade significativas estão associadas ao uso de energia fóssil, principalmente por veículos, geração de energia e indústria (FREITAS et al., 2004; LELIEVELD et al., 2015). As crescentes emissões antrópicas por fontes móveis e fixas têm aumentado significativamente as concentrações de poluentes na atmosfera. Esse aumento vale tanto para partículas quanto para gases, tais como monóxido de carbono (CO), dióxido de enxofre (SO₂), óxidos de nitrogênio (NO_x), entre outros. A compreensão do papel que cada um desempenha no ambiente tem importância estratégica tanto para o desenvolvimento de novas tecnologias quanto para a formulação de políticas públicas para a garantia da qualidade do ar. No âmbito da modelagem as emissões antropogênicas são fornecidas por inventários de emissão, que são uma forma de quantificar as fontes importantes em uma determinada região.

4.4 Química de formação do aerossol

A formação e crescimento do SOA na atmosfera depende das características locais (relacionadas às emissões de gases precursores de SOA e as concentrações de gases atmosféricos), características ambientais (temperatura, umidade e radiação) e concentrações iniciais de partículas ou presença de transporte externo (WANG et al., 2020). Em ambientes limpos, ou seja, com baixa concentração de aerossol existe uma maior propensão para formação de novas partículas (NPF). Por outro lado, em ambientes com maior concentração de partículas preexistentes a NPF é pouco frequente, nesse caso é observado um crescimento das partículas por meio da partição em partículas já existentes. Os gases têm maior propensão em condensar sobre as partículas preexistentes contribuindo para o seu crescimento. Sullivan et al. (2018) por exemplo mostrou que a NPF reduz o crescimento de aerossóis preexistentes.

4.5 Química de fase gasosa e química multifásica

Os aerossóis atmosféricos podem ser formados por meio de processos de nucleação (ou seja, a produção de aglomerados de tamanho nanométrico a partir de vapores gasosos), e pode continuar crescendo por condensação em

partículas existentes, e por coagulação para formar partículas maiores (SHRIVASTAVA et al., 2017). O SOA produzido a partir da oxidação de VOCs constitui uma importante contribuição para a carga de aerossol (JIMENEZ et al., 2009). As vias químicas da formação de SOA podem ser amplamente classificadas em dois tipos: (1) química de fase gasosa, que se refere à oxidação em fase gasosa do VOC que resulta na formação de produtos condensáveis de menor volatilidade (CARLTON; WIEDINMYER; KROLL, 2009; HALLQUIST et al., 2009; KROLL; SEINFELD, 2008) e (2) química multifásica, que se refere à química que ocorre entre as fases gasosa e de partículas (BLANDO; TURPIN, 2000; ERVENS; TURPIN; WEBER, 2011; MCNEILL, 2015).

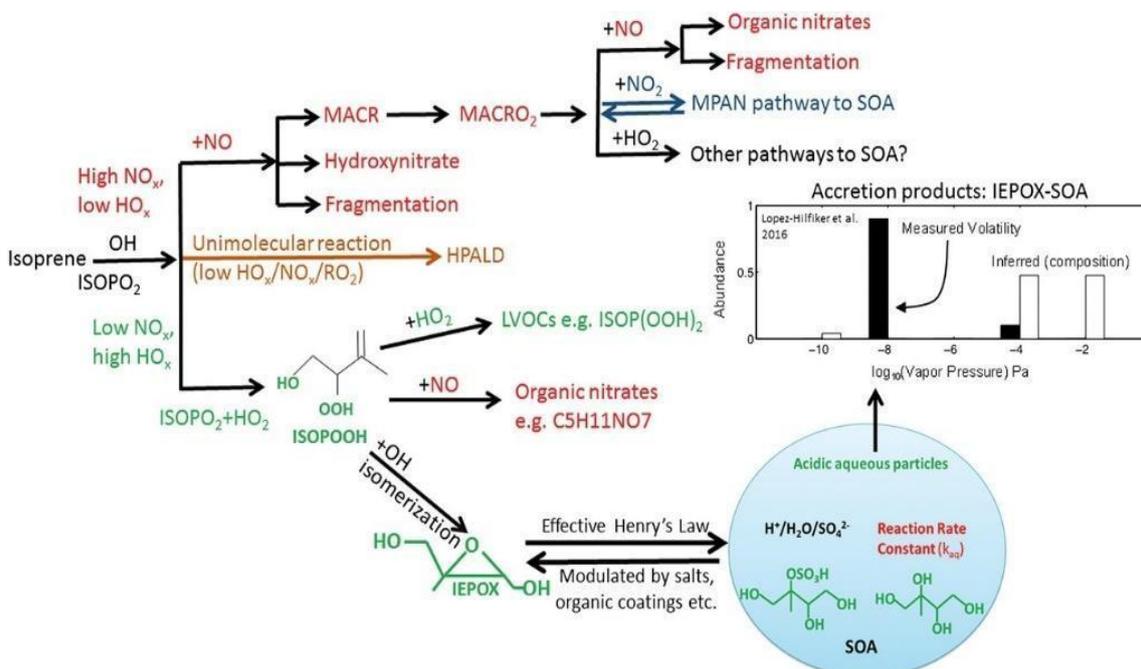
Muitos estudos têm se concentrado em estudar a formação e envelhecimento dos SOA como por exemplo: Pöhlker, et al. (2012), Zaveri (2022) e Nascimento (2022). As emissões diretas de BVOC da vegetação e a combustão (queima de biomassa) são as duas das principais fontes de carbono não fóssil na composição do OA atmosférico (GUENTHER et al., 2012). As emissões de ambas as fontes passam por complexas vias de transformação química, que resultam na formação de SOA. As vias químicas incluem a oxidação dos VOCs e SIVOCs principalmente com os radicais hidroxila (OH) e ozônio (O₃) durante o dia ou radicais de nitrato (NO₃) e O₃ durante a noite (JIMENEZ et al., 2009; ROBINSON et al., 2007). Essas reações levam, em parte, à formação de produtos orgânicos mais funcionalizados, com menor volatilidade e maior solubilidade. Muitas dessas espécies de produtos oxidados têm uma alta propensão para partição em partículas preexistentes para formar SOA ou para nuclear novas partículas (SHRIVASTAVA et al., 2017). Um estudo de modelagem sugeriu que o SOA de baixa volatilidade pode ser responsável por mais da metade do CCN em muitos locais continentais (D'ANDREA et al., 2013).

Embora o mecanismo de nucleação de novas partículas possui variação no espaço e no tempo, a maioria dos estudos indica que a produção de partículas dentro da camada limite está associada com a concentração de ácido sulfúrico (H₂SO₄) (ALMEIDA et al., 2013). Apesar de algumas regiões apresentarem características favoráveis à NPF, as emissões biogênicas e a concentração e

espécie dos gases precursores detém papel importante na química de formação de SOA. Um estudo conduzido em uma floresta decídua mista com grandes emissões de isopreno mostrou que apesar das concentrações de ácido sulfúrico estarem na faixa de 106 cm^{-3} e a concentração de partículas de aerossol preexistentes estarem muito baixas (o que é uma condição favorável para a NPF) as altas emissões de isopreno inibem a NPF (KANAWADE et al., 2011). E de fato, em regiões de floresta tropical como a Amazônia, a produção de novas partículas é relativamente baixa. Por outro lado, nas florestas boreais os eventos de NPF são mais frequentes.

Sobre florestas tropicais como a Amazônia, a química do isopreno produz uma fração substancial do PM orgânico submicrônico. Os rendimentos de SOA a partir do isopreno variam dependendo do destino das espécies e radicais intermediários. Os produtos de reações do isopreno são criados através de várias gerações sucessivas de vias de oxidação. A Figura 4.2 mostra de forma simplificada o esquema de reações sob alta e baixa concentração de NO_x e OH e as suas vias de oxidação. Uma discussão detalhada de cada via e suas características pode ser encontrado em Shrivastava et al. (2017).

Figura 4.2 - Destino dos radicais de isopreno (ISOPO) e as diferentes vias químicas que dependem dos regimes de NO, HO e RO.



Fonte: Shrivastava et al. (2017).

É conhecido que o tempo de vida das espécies químicas na atmosfera depende da taxa de reação com o radical hidroxila (OH). Além disso, viu-se que os rendimentos de SOA podem ser determinados em função do NO_x, apesar de haver certas incertezas. Esse fato acontece porque as concentrações elevadas de NO_x podem aumentar a taxa de produção de OH levando a um crescimento de produtos de oxidação de espécies químicas (JIMENEZ et al., 2009). Na estação chuvosa, nas regiões de floresta intocadas da Amazônia, praticamente não são observadas grandes fontes antropogênicas de NO_x, exceto sob influência de alguma pluma de poluição que pode ser oriunda de centros urbanos, nesse caso, de Manaus. Esse fato indica que a RMM, por exemplo, pode modular a produção de SOA. De fato, Nascimento (2021, 2022) mostrou que as emissões modulam a formação de SOA a oeste de Manaus.

De forma geral, o entendimento e o resultado das diferentes gerações químicas podem ser interpretados por meio do rendimento de determinada reação sob diferentes concentrações e condições ambientais. O NO_x desempenha um papel

crítico nos rendimentos de SOA, por esse motivo muitas abordagens como é o caso do *volatility base-set* (VBS) modulam o rendimento de SOA em função do NO_x. O esquema VBS classifica os produtos de oxidação de vapores de primeira geração de acordo com sua volatilidade (DONAHUE et al., 2006). Donahue et al. (2006) introduziram o uso da abordagem VBS para ajudar os modelos a lidar com a ampla gama de espécies de aerossol orgânico e a oxidação de orgânicos de diferentes volatilidades na atmosfera. A abordagem VBS representa várias gerações de oxidação de VOCs biogênicos que incluem classes de compostos de isopreno, monoterpene e sesquiterpene e precursores antropogênicos e de queima de biomassa. Esse rendimento pode aumentar ou diminuir à medida que muda a concentração de NO_x e a estrutura do VOC precursor de SOA (SHRIVASTAVA et al., 2017).

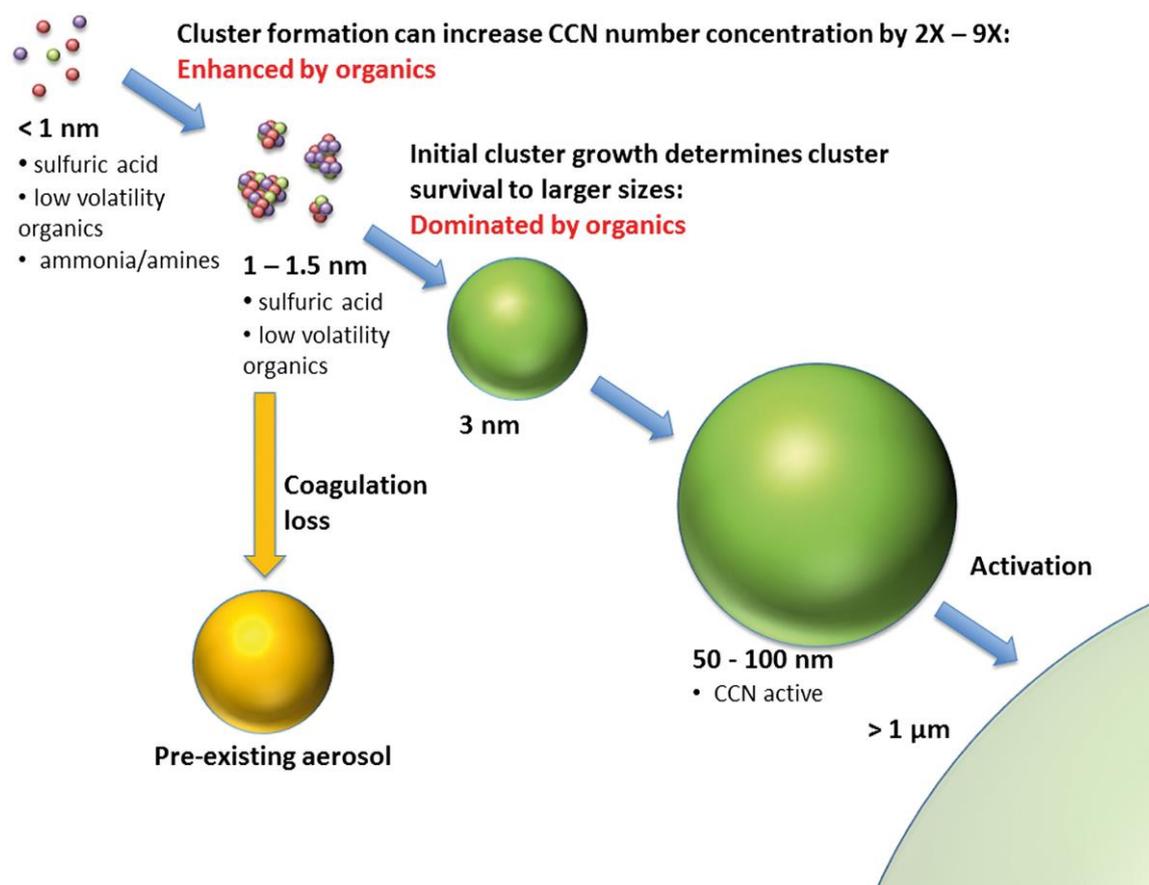
Embora o isopreno domine os fluxos de emissões de VOCs biogênicos na Amazônia, ele contribui com 50% para a formação de SOA biogênica, enquanto os terpenos contribuem com a metade restante (SHRIVASTAVA et al., 2019). A maioria dos monoterpenos são fotoquimicamente reativos na atmosfera por causa de suas ligações aquênicas e outras propriedades de sua estrutura (SEINFELD; PANDIS, 1998b). Dois produtos-chave das reações fotoquímicas desses compostos na atmosfera são oxidantes em fase de gás (incluindo ozônio) e aerossóis orgânicos secundários. Esses oxidantes em fase de gás e aerossol orgânico secundário podem ter efeitos significativos na saúde humana quando presentes em altas concentrações no ar próximo à superfície.

Os monoterpenos em fase de gás reagem com os principais oxidantes atmosféricos, como o ozônio (O₃), radical hidroxila (OH) e radical de nitrato (NO₃). Durante o dia, suas concentrações são controladas por OH e O₃, e à noite são controladas pelo NO₃, com tempo de vida da ordem de algumas horas em ambos os casos. Independentemente do oxidante inicial, a oxidação em fase de gás do monoterpene resulta em uma grande variedade de ácidos carboxílicos, cetonas, aldeídos, peróxidos e álcoois (CLAEYS et al., 2007; YU et al., 1999). Muitas dessas espécies têm pressão suficientemente baixa de vapor para particionar em material particulado pré-existente. Além disso, os monoterpenos

podem condensar em partículas aquosas ou gotículas de nuvens por deposição úmida e sofrer oxidação através de química aquosa, nesse caso a quantidade de água na solução pode evaporar levando a formação de novas partículas orgânicas.

A volatilidade, o estado de fase (sólido, líquido e semissólido) e a viscosidade são propriedades importantes que afetam as concentrações de massa e número de todos os tipos de SOA (incluindo SOA biogênico). O crescimento de aglomerados moleculares de tamanho nanométrico para tamanhos de CCN (normalmente maiores que 50 nm de diâmetro) são fortemente impulsionados pela condensação de compostos orgânicos de baixa volatilidade. A Figura 4.3 ilustra esquematicamente como a formação inicial do cluster molecular e o seu crescimento podem ser aumentados por compostos orgânicos de baixa volatilidade. Uma vez que as partículas menores recém-formadas ou emitidas podem coagular especialmente com um aerossol maior preexistente (SEINFELD; PANDIS, 1998a), eles poderiam aumentar a concentração de número de CCN com taxas de crescimento suficientemente altas. Os vapores orgânicos responsáveis pelos estágios iniciais do crescimento das partículas são frequentemente moléculas altamente oxigenadas (HOMs), que abrangem uma ampla gama de volatilidade.

Figura 4.3 - Esquema ilustrando a partição de produtos de oxidação e o crescimento dos aglomerados recém-formados para tamanhos CCN-ativos ou a coagulação com o aerossol preexistente.



Fonte: Shrivastava et al. (2017).

A composição química da atmosfera é modulada pelos mecanismos de interação entre gases e material particulado por meio de uma ampla gama de reações químicas que podem ocorrer com o auxílio do material particulado (por exemplo, as partículas atuam como superfícies reagentes ou absorventes) ou ser influenciadas pela presença de material particulado na atmosfera (reações fotoquímicas) (ASTITHA; KALLOS, 2009). Conjuntos de aerossóis de diferentes fontes misturam-se em pequenas escalas, por difusão e coagulação, e em grandes escalas por processos de mistura atmosférica. Durante o processo de mistura ocorrem interações físicas, químicas e mecânicas que podem levar ao crescimento e a transformação química das partículas (SHRIVASTAVA et al., 2017). À medida que diferentes massas de ar se misturam ao longo do tempo,

as partículas de aerossol coagulam e crescem por condensação e, assim, as populações de aerossóis tornam-se mais homogêneas e misturadas internamente. Durante o processo de mistura e envelhecimento as camadas que se forma ao entorno dos aerossóis ainda desempenha papel significativo para o total de CCN. Apesar de um processo importante esse processo geralmente não é tratado nos modelos químicos.

O envelhecimento do aerossol envolve os processos de coagulação, condensação, evaporação e/ou oxidação fotoquímica, alterando as propriedades físicas, químicas e ópticas dos aerossóis (PUTAUD et al., 2004). Tipicamente, as partículas de aerossóis envelhecidas são constituídas de componentes orgânicos e inorgânicos, e que podem levar à formação de novos compostos químicos secundários. O envelhecimento por meio da partição gás-partículas, ocorre quando as condições atmosféricas são termodinamicamente favoráveis para um gás condensar em uma partícula e são moduladas por propriedades físicas como volatilidade e viscosidade (DONAHUE et al., 2006) e por espécies antropogênicas como sulfato, nitrato e cloreto (efeito “salting-in”) (KAMPF et al., 2013; LEWANDOWSKA; FALKOWSKA, 2013). O NO_x favorece o aumento das reações de acreção catalisadas por ácido na fase de partícula por meio da partição de ácido nítrico e a reatividade da fase condensada de nitratos orgânicos ou outros produtos formados sob condições de alto NO (SHRIVASTAVA et al., 2017).

Os aerossóis crescem (e apresentam certo tempo de vida) na atmosfera até que sofram algum processo de transformação e/ou remoção, o que geralmente está relacionado ao tamanho das partículas. A remoção dos poluentes atmosféricos envolve dois processos básicos: (1) deposição seca (partículas se sedimentam em direção à superfície por ação da gravidade, e ainda da impactação e difusão); e (2) deposição úmida. A deposição úmida envolve os processos chamados de *rainout* (incorporação de partículas em gotas de chuva, em processos que ocorrem dentro da nuvem) e *washout* (incorporação de partículas em gotas de chuva, em processos que ocorrem abaixo da base da nuvem, ou seja, é o processo conhecido como lavagem atmosférica) (DE MIRANDA et al., 2002). As

partículas grossas apresentam tempo de vida mais curto normalmente alguns dias mais ou menos sedimentam para a superfície por ação da gravidade. Para a maioria das partículas de aerossol menores, o principal processo de perda é a deposição úmida e o tempo de vida na atmosfera pode ser de algumas semanas (ARCHER-NICHOLLS, 2014).

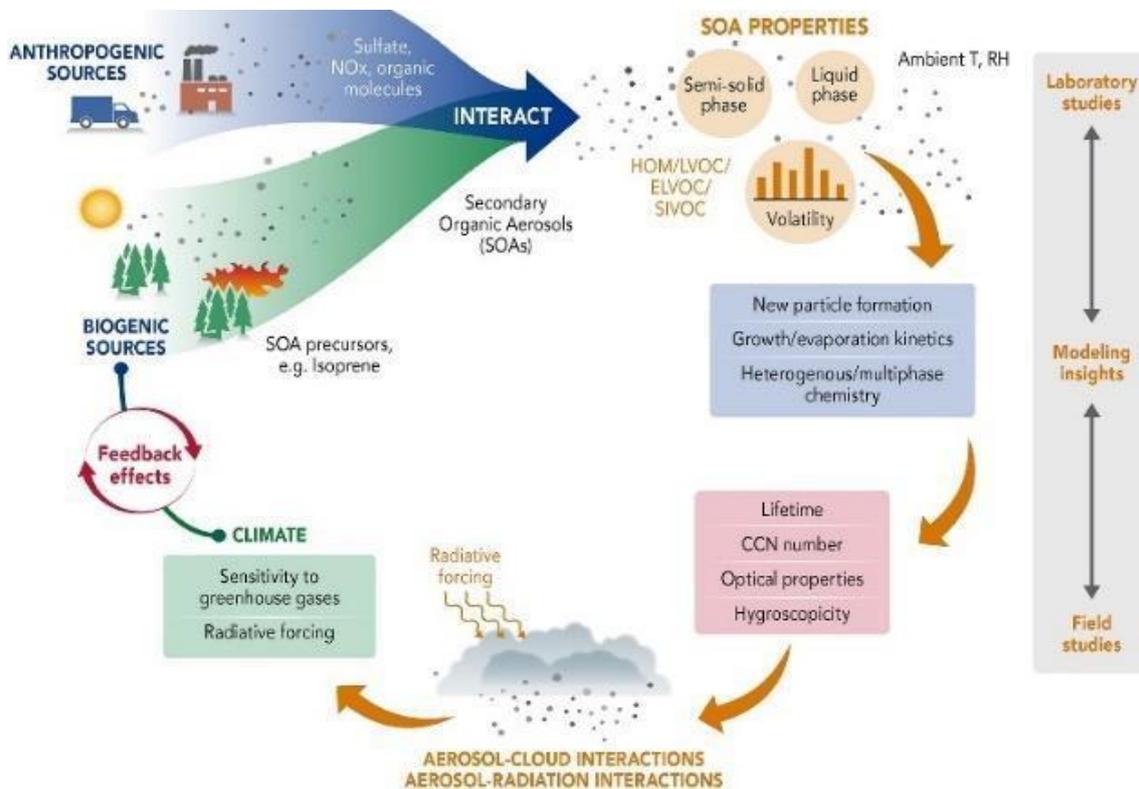
4.6 Aerossol orgânico secundário (SOA)

Duas espécies de BVOC, o isopreno e os terpenos, dominam a fonte global de VOC reativo (GUENTHER et al., 2012) e são os principais precursores de SOA em regiões florestadas como é o caso da Amazônia (MARTIN et al., 2010a). Um exemplo é um estudo realizado no entorno da região metropolitana de Manaus, nesse caso as emissões de BVOC foram modeladas como 80% de isopreno, 17% de monoterpenos e 3% de sesquiterpenos, em massa (SHRIVASTAVA et al., 2019).

4.7 Influência antropogênica

Alguns estudos mostraram que a formação de partículas orgânicas pode ser pela poluição antropogênica. As emissões antropogênicas podem impulsionar a oxidação dos BVOCs e resultar em melhoria na produção de SOA (CLAEYS et al., 2004; NAGORI et al., 2019; SHRIVASTAVA et al., 2019). Na ausência de poluição, as emissões de NO_x do solo geralmente conduzem o ciclo oxidante. Porém a menor concentração de NO_x, sem a presença da poluição, resulta em uma menor concentração de OH e ozônio. Isso leva a uma menor taxa de oxidação e conseqüentemente diminui a formação de SOA. A Figura 4.4 ilustra o efeito da interação entre as emissões biogênicas e antropogênicas no processo da formação de novas partículas bem como no crescimento/evaporação e a cinética reativa multifásica dessas partículas e suas propriedades tais como fase, volatilidade e solubilidade. É mostrado também que o caminho de transformação dos aerossóis se relaciona com a nucleação de nuvens (tempo de vida, o número CCN e as propriedades ópticas e higroscópicas de SOA) e os feedbacks gerados no sistema climático (SHRIVASTAVA et al., 2017).

Figura 4.4- Ilustração dos processos que regem a importância climática de SOA. É mostrado as principais fontes de VOC, propriedades dos aerossóis relacionadas a formação e crescimento das partículas, nucleação de nuvens e uma possível resposta para o sistema climático.

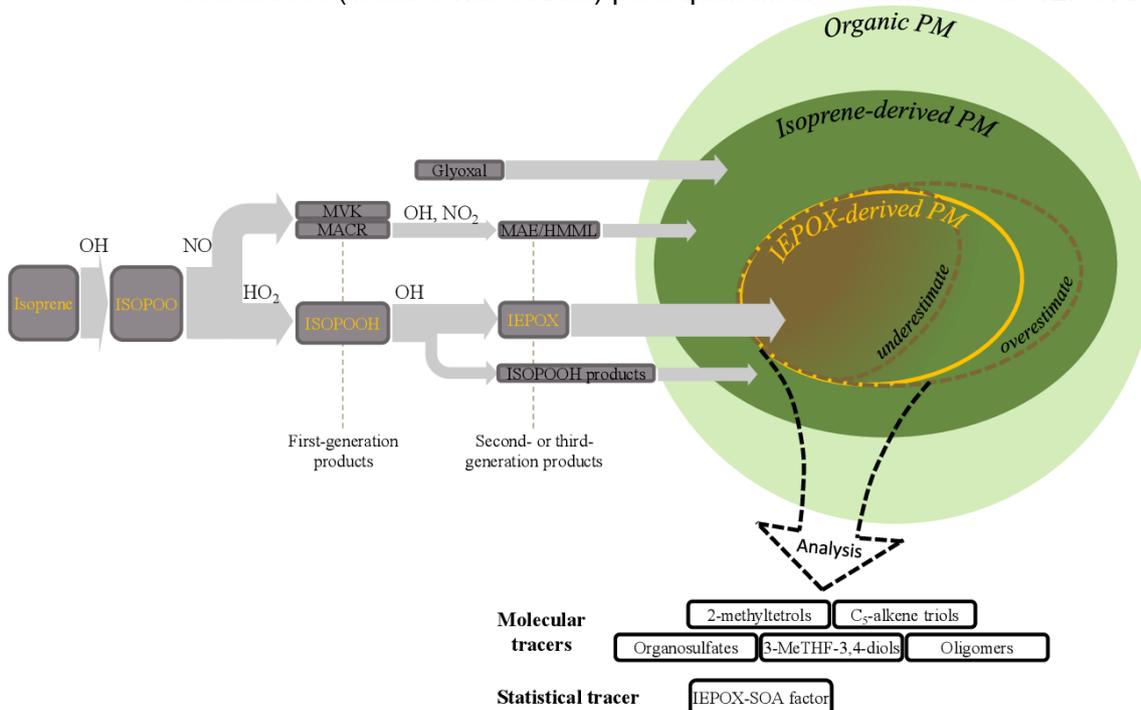


Fonte: Shrivastava et al. (2017).

A química da fase gasosa é fortemente guiada pela mistura das massas de ar sob condições de fundo e massas de ar poluídas. A Figura 4.5 mostra um diagrama esquemático da produção de PM derivado de epoxidol isopreno (IEPOX) produzidos durante a fotooxidação do isopreno. IEPOX foi identificado como um intermediário importante na produção de PM a partir do isopreno, principalmente sob condições poluídas. De acordo com Sá et al. (2017) a sequência é iniciada quando radicais isopreno peroxi (ISOPOO) são produzidos em a fase gasosa por reações entre o isopreno e os radicais hidroxila (OH) gerados fotoquimicamente. O destino reativo dos radicais peroxi orgânicos (ISOPOO) podem diferir em comparação com as condições de fundo e poluídas. Os radicais ISOPOO, produzidos pela reação com o OH e a adição de O₂ ao

isopreno, são eliminados ao longo da via química. Pela via HO₂ os hidroperóxidos orgânicos (ISOPOOH) são produtos de primeira geração que reagem com OH adicional para produzir IEPOX. As espécies IEPOX sofrem absorção reativa em partículas, produzindo, em última instância, material particulado derivado de IEPOX.

Figura 4.5 - Diagrama esquemático da produção de SOA sob influência da poluição urbana. As setas ilustram as vias de oxidação (fase gasosa) que levam a formação de partículas. O disco verde claro representa o PM orgânico total. Dentro do disco, a contribuição de PM derivado de isopreno, incluindo compostos produzidos pelas vias IEPOX e não-IEPOX, é representada pela forma oval de cor verde escuro. Dentro dessa forma oval, a contribuição de PM derivado de IEPOX é representada pela região oval de cor amarela. A grande seta preta tracejada representa os métodos analíticos que usam diferentes tipos de marcadores moleculares e estatísticos (listados nas caixas) para quantificar os derivados de IEPOX.



Fonte: Sá et al. (2017).

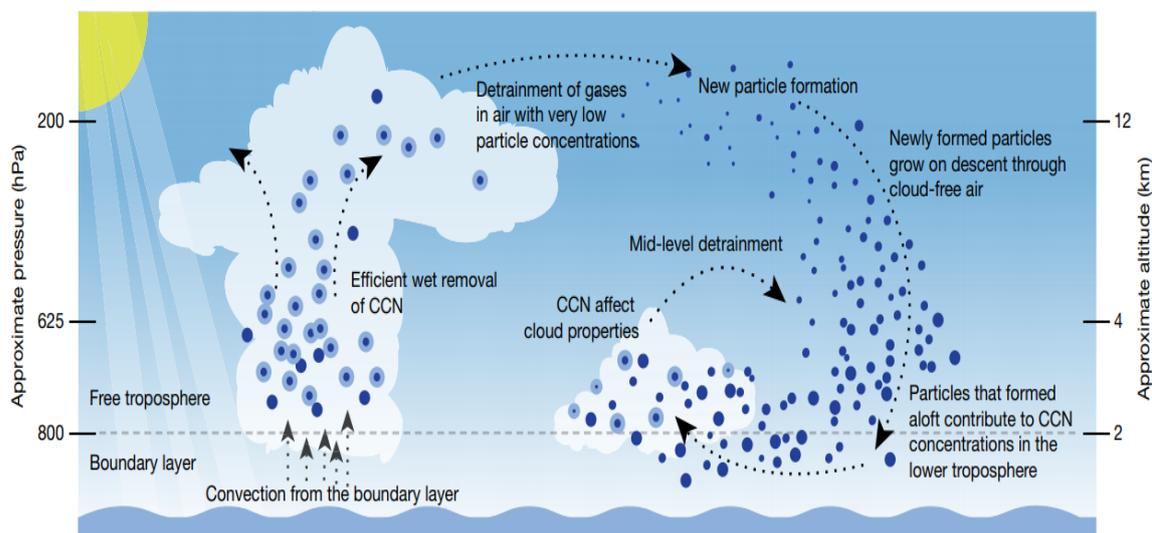
4.8 Formação de aerossóis na alta troposfera

A alta troposfera das regiões tropicais apresenta os maiores reservatórios de aerossol do mundo, o que pode afetar significativamente as nuvens, a radiação e o ciclo hidrológico, fornecendo os núcleos de condensação para nuvens em altitudes mais baixas (WILLIAMSON et al., 2019). Essas concentrações podem ser explicadas pelo transporte vertical de compostos orgânicos voláteis da

camada limite para a alta troposfera por meio das correntes ascendentes de nuvens convectivas profundas, seguindo por processos de redução da volatilidade e nucleação de partículas que ocorrem na alta troposfera (ZHAO, BIN et al., 2020).

A NPF orgânica pura impulsionada por emissões biogênicas naturais é dominante na troposfera superior, acima de 13 km, e é responsável por 65% a 83% da taxa total de NPF, enquanto NPF envolvendo orgânicos e ácido sulfúrico domina entre 8 Km e 13 km (ZHAO et al., 2020). A NPF orgânica em grandes altitudes considera a diminuição da volatilidade dos orgânicos que são geralmente transportados pelas correntes ascendentes de nuvens convectivas (ANDREAE et al., 2018; WILLIAMSON et al., 2019) e do aumento da eficiência do NPF em baixas temperaturas (ZHAO et al., 2020). A Figura 4.6 ilustra a NPF na alta troposfera. As nuvens convectivas profundas transportam na vertical parcelas de ar da camada limite contendo gases. Estes passam por processos de oxidação e redução da volatilidade na alta troposfera para formar novas partículas. As partículas formadas na alta troposfera crescem por condensação e coagulação à medida que são transportadas para baixo, muitos desses aerossóis atingem tamanhos de CCN antes de atingirem o topo da camada limite e podem afetar as propriedades das nuvens. O transporte para baixo pode ser realizado pela ação da gravidade ou favorecidos pelas correntes descendentes de nuvens convectivas.

Figura 4.6 - Processo de NPF na alta troposfera mediado por nuvens convectivas. À esquerda as partículas maiores (círculos azuis escuros) são nucleadas na base da nuvem convectivas. O detranhamento no topo da nuvem libera gases e esses contribuem para NPF. Do lado direito é ilustrado o transporte por sedimentação e o crescimento das partículas recém-formadas até a base das nuvens onde novamente podem atuar como CCN.



Fonte: Williamson et al. (2019).

4.9 Caracterização dos aerossóis na Bacia Amazônica

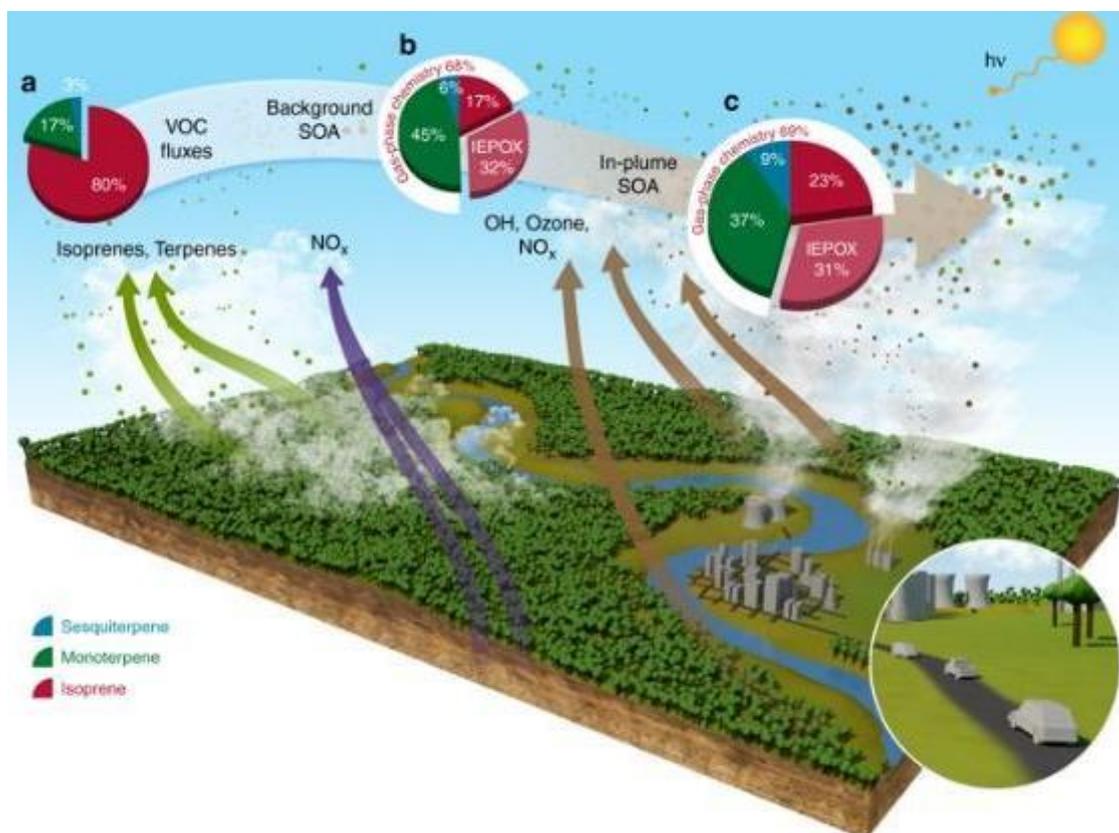
A floresta Amazônica é localizada na região norte do Brasil e que ainda abrange outros países da América do Sul. É considerada a maior floresta tropical do mundo e um importante laboratório natural visto sua heterogeneidade e complexidade de processos atmosféricos observados. A composição do aerossol na região amazônica é influenciada pelas emissões de partículas primárias da floresta, formação de aerossol secundário (emissão de compostos orgânicos voláteis) e por partículas de aerossóis transportadas de outros locais, tais como os episódios de transporte da poeira e queimada africana e de aerossóis marinhos do oceano Atlântico (MARTIN et al., 2017).

A relação do aerossol com os processos atmosféricos sob condições limpas e poluídas, frequentemente observadas na região amazônica tem sido uma das motivações para várias campanhas de campo que foram realizadas na região. Se destacaram nas últimas décadas uma sequência de experimentos tais como: ABLE-2A, Amazon-Boundary Layer (Julho-Agosto de 1985); ABLE-2B, Amazon-

Boundary Layer (Abril-Maio de 1987); SCAR-B, Smoke Clouds and Radiation-Brazil (Agosto-Setembro de 1995); CLAIRE-01, Cooperative LBA Airborne Regional Experiment (Julho de 2001); AMAZE-08, Amazonian Aerosol Characterization Experiment (Fevereiro-Março de 2008); ACONVEX, Atmosphere Convection Experiment (Julho-Setembro de 2011); SAMBBA, South American Biomass Burning Analysis (Setembro-Outubro de 2012) (MARTIN et al., 2010b; SILVA, 2015). Essas pesquisas têm contribuído em particular para o estudo da interação superfície-atmosfera, e para o entendimento das emissões da extensa floresta tropical na formação de partículas atmosféricas e a influência antropogênica (MARTIN et al., 2017).

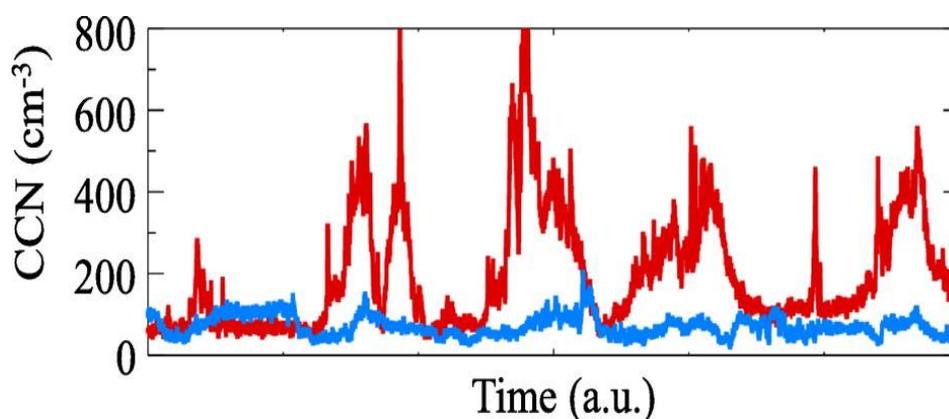
A Figura 4.7, resultado de um estudo de modelagem derivado do experimento GoAmazon2014/5, ilustra a importância da região como um grande laboratório a céu aberto para estudar os efeitos da poluição antropogênica nos processos atmosféricos. A Figura 4.8, mostra esquematicamente a interação da emissão da floresta, sob condições praticamente intocadas, com a poluição antropogênica gerada principalmente pela região metropolitana de Manaus na estação chuvosa. O estudo em questão integra percepções de várias medições de laboratório e simulação de SOA na Amazônia usando um modelo de transporte químico de alta resolução (SHRIVASTAVA et al., 2019). Os resultados deste estudo mostraram que as emissões de óxidos de nitrogênio de Manaus, aumentam a produção de SOA biogênico em 60-200% em média e com picos de 400%, por meio do aumento da oxidação do carbono orgânico de fase gasosa emitido pela floresta. Os resultados obtidos concordam com os dados observados, Martin, et al. (2017) mostraram as diferentes concentrações de CCN medidas por uma aeronave durante o projeto GoAmazon2014/5 em nuvens sob condições de fundo e sob influência da pluma de poluição de Manaus (Figura 4.8). Os resultados exibiram um aprimoramento na concentração de CCN sob influência da poluição.

Figura 4.7 - Os gráficos de pizza indicam componentes de domínio médio simulados por WRF-Chem de um fluxo de emissões de massa de VOC biogênicos (a), SOA biogênica de fundo (b) e SOA biogênica na pluma (c) a 500 m de altitude durante a tarde (16–20 UTC) de 13 de março de 2014.



Fonte: Shirivastava et al. (2019).

Figura 4.8 - Concentração de CCN a 0,35% de supersaturação ao longo de uma pista de voo em 19 de março de 2014 sob condição de fundo (azul) e ao longo de uma pista de voo em 21 de março de 2014 com a presença da pluma de poluição de Manaus (vermelho).



Fonte: Martin, et al. (2017).

Semelhante a outras partes do mundo, as partículas de aerossol observadas na Bacia Amazônica são tipicamente compostas de 70% a 80% de orgânicos em massa, tanto nas faixas de tamanho fino quanto grosso (GRAHAM et al., 2003). Devido à característica orgânica uma grande fração do aerossol pode servir como núcleo de condensação de nuvem. Normalmente, as emissões de partículas primárias podem atuar como núcleos de gelo e as emissões biológicas de VOCs regulam a atividade de CCN (MARTIN et al., 2010a). A concentração e as propriedades do aerossol observado na Bacia Amazônica apresentam também certa variação ao longo do ano em resposta à variabilidade sazonal verificada na emissão e deposição.

Durante a estação chuvosa, de dezembro a março, a queima regional de biomassa é mínima e as fontes biológicas dominam as emissões de gases e aerossóis na região, resultando em condições quase intocadas. Nesse período as partículas são classificadas principalmente na moda de acumulação. As partículas classificadas na moda grossa tendem a ter menor concentração devido à maior eficiência da deposição úmida (GLICKER et al., 2019). No geral, a concentração de aerossol observado em condição de floresta intocada permanece na faixa de 300-600 cm^{-3} e representa frequentemente condições quase naturais (ZHOU et al., 2002). Observa-se também que as partículas ultrafinas estão presentes intermitentemente, e são provavelmente ligadas a eventos de poluição local, e episódios de transporte vertical de aerossol impulsionado por nuvens convectivas profundas, enquanto partículas na moda de acumulação estão continuamente presentes (ZHOU et al., 2002).

Na estação seca, que vai de junho a setembro são observadas as maiores concentrações numéricas de aerossóis. Andreae et al. (2018) usando dados do projeto ACRIDICON-CHUVA apresentaram resultados detalhados da distribuição do aerossol na Bacia Amazônica na estação seca. Andreae e colaboradores mostraram que as concentrações médias do número de concentração de núcleos de condensação observada na camada limite atmosférica (PBL) variam entre 750 cm^{-3} e 4500 cm^{-3} . Na camada de nuvens convectivas (cerca de 3 a 4 km) a concentração ainda permanece alta com um

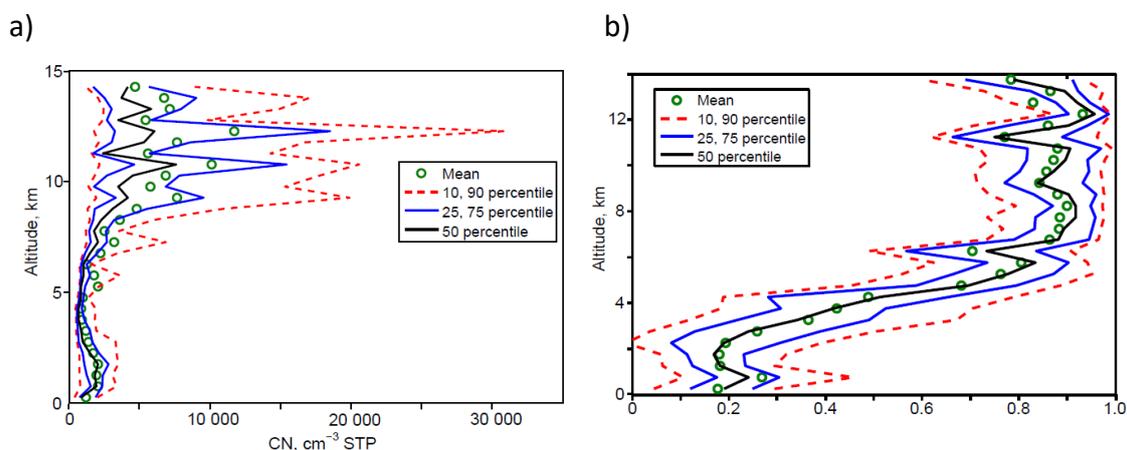
mínimo de 700 cm^{-3} a cerca de 4-5 km de altitude. Acima desse nível, encontrou-se um aumento geral nas concentrações de partículas, tais que acima de 8 km, o CCN à supersaturação de 0,5% observados estão entre 2000 e 19000 cm^{-3} constituído principalmente por partículas ultrafinas na faixa de tamanho menor que 90 nm.

Diferentemente de outras regiões de floresta, as partículas com diâmetro menor que 30 nm raramente são observadas na Bacia Amazônica, sugerindo que novos eventos de formação de partículas raramente ocorrem perto do solo (MARTIN et al., 2010a). Rizzo et al. (2018) analisaram recentemente quatro anos de dados de distribuições de tamanho de partículas adquiridas no local de uma torre (TT34), localizado a 60 km a noroeste de Manaus. Os autores mostraram que eventos regionais de formação e crescimento de novas partículas foram detectados em apenas 3% do total de dias observados, enquanto rajadas de partículas ultrafinas que duraram pelo menos uma hora ocorreram em 28% dos dias.

Observações aéreas recentes na Amazônia sugerem que a nucleação e crescimento de partículas podem ser iniciados na troposfera superior. (WANG et al., 2016; ANDREAE et al., 2018; MARTINSSON et al., 2019). Nas últimas décadas, algumas medidas têm indicado concentrações elevadas de partículas ultrafinas na alta troposfera. Por exemplo, Andreae, et al. (2018) mostrou essas altas concentrações de aerossóis na alta troposfera da região a Amazônica acima de 8 km (Figura 4.9 - a)). A grande concentração de partículas observada é composta principalmente por partículas ultrafinas (com diâmetro menor que $90 \mu\text{m}$). A fração CCN/aerossol é maior na baixa troposfera e diminui com a altura visto a maior concentração de partículas finas na alta troposfera (Figura 4.9 - b)). De fato, quanto maior a partícula maior é a sua capacidade de atuar como CCN. Na baixa troposfera são esperadas partículas maiores, enquanto na alta troposfera são esperadas partículas menores (ultrafinas) e em maior concentração. Isso porque as partículas ultrafinas formadas na alta troposfera crescem à medida que são transportadas para a superfície (ANDREAE et al., 2018; MARTINSSON et al., 2019). O transporte vertical do aerossol acelerado

por correntes descendentes de nuvens convectivas também pode contribuir para a elevação da concentração de partículas ultrafinas na baixa troposfera (WANG et al., 2016;). As partículas ultrafinas podem ser formadas na baixa troposfera na presença de poluição antropogênica (MARTIN et al., 2017; SHRIVASTAVA et al., 2017) e condições suficientes de ácido sulfúrico (ALMEIDA et al., 2013, Sá et al. (2017).

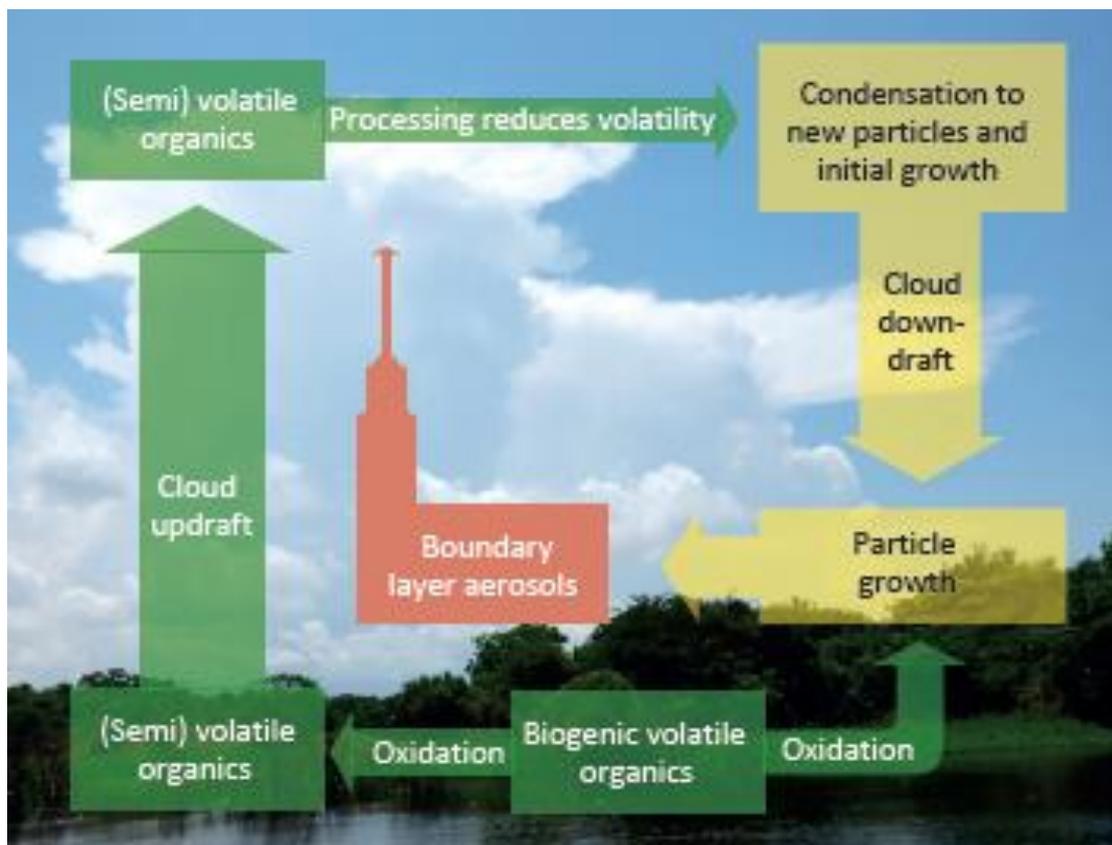
Figura 4.9 - Perfil vertical médio da concentração de aerossol de todos os voos realizados com o avião HALO durante o experimento GoAmazon e b) Partículas com diâmetro menor que 90 nm.



Fonte: Andreae et al. (2018).

Recentemente Zhao et al. (2020) atualizaram o mecanismo de formação de SOA na alta troposfera o que permite modelar as quantidades de aerossóis na alta troposfera e possivelmente identificar seu efeito no sistema climático. A Figura 4.10 ilustra o modelo conceitual proposto por Andreae et al. (2018). O modelo descreve o ciclo de vida do aerossol na bacia amazônica. De acordo com o modelo, as correntes ascendentes na base das nuvens convectivas profundas transportam ar da PBL para a troposfera média e alta. As massas de ar transportadas da PBL para a média e alta troposfera possuem grande concentração de compostos orgânicos voláteis e semivoláteis. Esses compostos na troposfera superior passam por processos de oxidação, redução da volatilidade e podem condensar para formar novas partículas ou particionar em partículas preexistentes. As partículas ultrafinas da alta troposfera podem então popular as camadas inferiores.

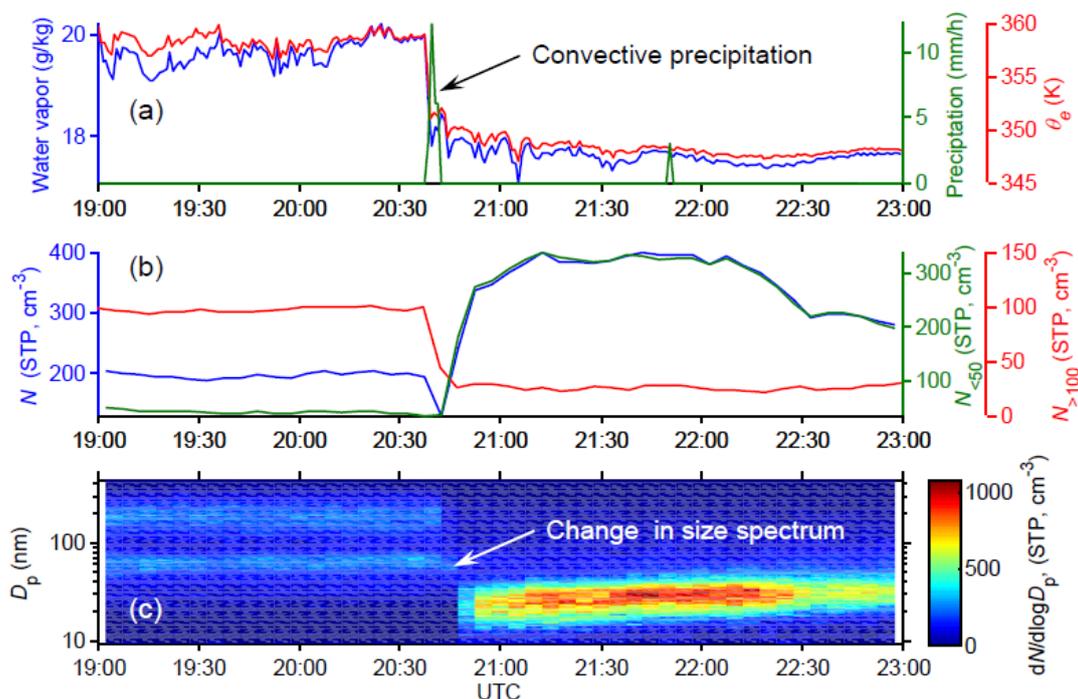
Figura 4.10 - Modelo conceitual proposto por Andreae et al. (2018).



Fonte: Andreae et al. (2018).

Wang et al. (2016) analisaram dados do experimento GoAmazon2014/5 e verificaram que as altas concentrações de pequenas partículas de aerossol (com diâmetros menores que 50 nm) na troposfera inferior são transportadas da alta troposfera para a camada limite durante eventos de precipitação por fortes correntes descendentes (WANG et al., 2016). A Figura 4.11 - a) mostra as mudanças na temperatura e umidade específica após a ocorrência de precipitação intensa. Observa-se na Figura 12 b) e c) que imediatamente após a precipitação, ocorre uma redução das partículas, tanto das modas mais grossas como da moda fina. Após a ocorrência de precipitação, a concentração de partículas grossas permanece baixas e a concentração de partículas finas aumenta rapidamente. Na Figura 4.11 c) percebe-se a nuvem de partículas ultrafinas que passou a ser observada logo após a precipitação.

Figura 4.11 - Dados do experimento GoAmazon mostrando o efeito da convecção na concentração de aerossol.



Fonte: Wang et al. (2016).

4.10 Interação aerossol-nuvem

As nuvens exercem uma grande influência na transferência radiativa de ondas curtas e ondas longas, atuam como condutos para a conversão de vapor de água em precipitação e são um componente essencial na transferência de calor na atmosfera. Vários estudos recentes resumem os diversos campos das interações entre aerossol, nuvem e precipitação (KHAIN, 2009; ALIZADEH-CHOOBARI; GHARAYLOU, 2017; BANGERT et al., 2011). A interação do aerossol com o sistema atmosférico é objeto de pesquisa tanto na previsão de clima quanto na previsão de tempo (ROSENFELD et al., 2014). Na previsão de clima a interação aerossol-nuvem visa uma representação melhor do forçamento radiativo por aerossóis antropogênicos e dos feedbacks no sistema climático. Na previsão numérica do tempo o objetivo é uma representação mais realista das características da precipitação, incluindo o efeito na ocorrência de eventos extremos. Esse processo, porém, não é bem representado pelos modelos

atmosféricos de previsão do tempo, que não levam em consideração a quantidade de partículas em suspensão e a poluição do ar nas estimativas de chuva. Os modelos hoje, por uma série de fatores, têm ainda uma dificuldade de representar realisticamente o desenvolvimento de nuvens sob influência de diferentes concentrações de aerossol.

Dois propriedades básicas das partículas atmosféricas governam as interações aerossol-nuvem: (1) a extensão em que elas se espalham e absorvem luz e (2) o seu potencial para nuclear gotículas de nuvem ou cristais de gelo sob condições específicas de supersaturação (ZHANG et al., 2016). A primeira corresponde ao efeito direto na interação aerossol-clima e consiste no fato de que os aerossóis podem atenuar a radiação. A radiação atenuada reduz o aquecimento superficial de forma que a atmosfera se torna mais estável, dificultando os movimentos convectivos. O processo de interação aerossol nuvem relacionado à nucleação de gotas de nuvem (2) se originam na escala microfísica (ROSENFELD et al., 2014). Nesse processo de interação entre a espécie, o número e o tamanho do aerossol juntamente com as condições ambientais determinam a formação de gotículas e os caminhos para o seu crescimento, podendo ou não resultar em precipitação.

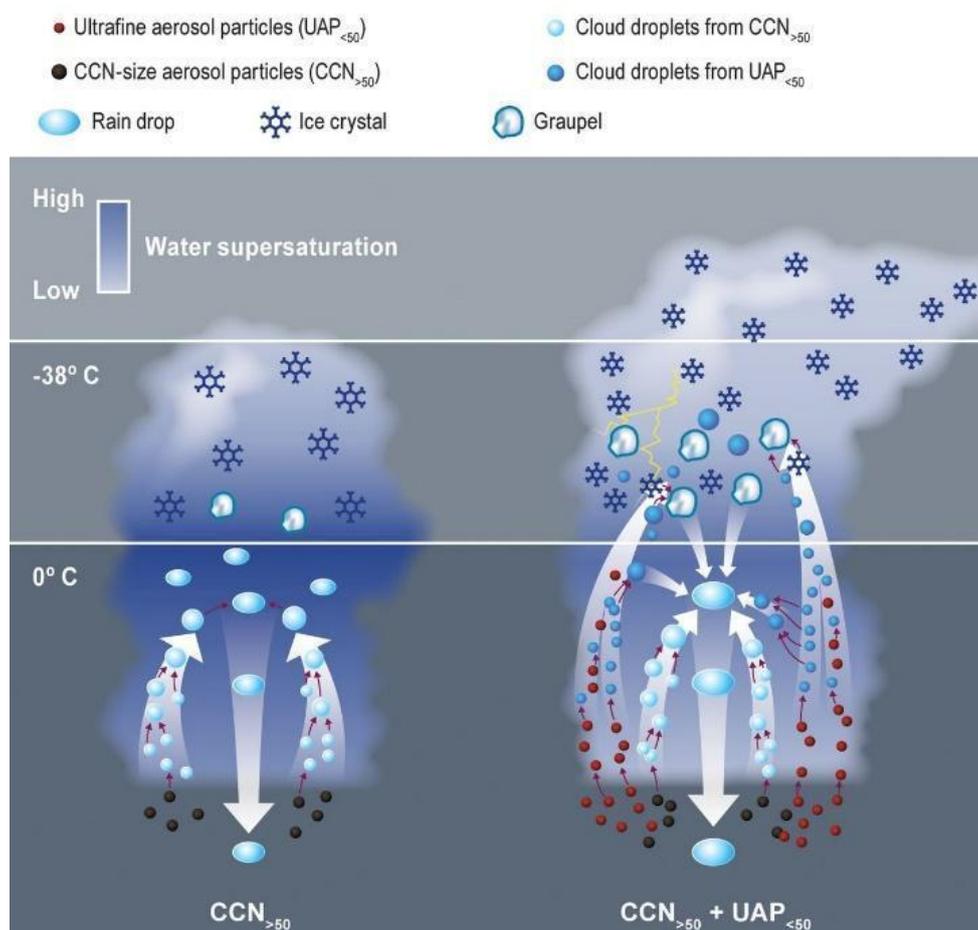
Twomey (1977) foi um dos primeiros trabalhos a identificar o efeito de uma mudança na concentração de aerossol antropogênico nos processos de nuvem. O trabalho mostrou que para uma mesma quantidade de água disponível o aumento da concentração de aerossol implica no aumento no número de gotas de nuvem, menor tamanho médio das gotas de nuvens o que resulta em um aumento no albedo e, portanto, um resfriamento do sistema climático. Parece haver um consenso de que o efeito do aerossol na formação e desenvolvimento das nuvens é altamente incerto. A magnitude e até a direção desse efeito variam com a concentração e distribuição de aerossóis e fatores ambientais, tais como, tipos de nuvens, umidade e cisalhamento do vento (KHAIN, 2009; JUNG et al., 2013).

Yang et al. (2019) usaram medições das aeronaves em uma região da China para examinar as alterações das propriedades microfísicas das nuvens por

aerossóis logo abaixo das bases das nuvens. Os autores observaram que um mecanismo provável para a mudança do raio efetivo das gotículas de nuvens depende do conteúdo de água, da concentração de aerossol e do entranhamento. A concentração total do número de gotículas de nuvem geralmente aumenta com o movimento vertical do ar, que pode carregar para dentro da nuvem uma maior quantidade de aerossóis (THOMPSON; EIDHAMMER, 2014; YANG et al., 2019). Se houver quantidade de vapor suficiente, o aumento do número de aerossóis, juntamente com um forte movimento vertical, poderia contribuir para um raio efetivo maior das gotículas, aumentando a eficiência da colisão-coalescência. Por outro lado, o entranhamento e o detranhamento são significativos, mesmo com uma forte velocidade vertical. Nesse caso, o raio efetivo das gotículas de nuvem pode diminuir com aerossóis apesar de conter quantidade de vapor suficiente. Se não houver quantidade de vapor suficiente, o aumento de aerossóis, juntamente com o forte movimento vertical, poderia contribuir para um raio efetivo de gota menor, competindo entre si por água.

Estudos recentes têm mostrado que as nanopartículas podem exercer papel importante na formação de nuvens (FAN et al., 2018; JANG et al., 2002; CECCHINI, et al., 2016; SULLIVAN et al., 2018; YEOM et al., 2019, POLONIK et al., 2020; ZAVERI, et al., 2023). Fan et al. (2018), sugeriram que as partículas ultrafinas podem aumentar a intensidade convectiva das nuvens convectivas profundas na presença de partículas com diâmetro menor que 50 nm acima da base da nuvem (ativação secundária pode ocorrer tanto na estação seca como na estação chuvosa Yeom et al. (2019)). A Figura 4.12 ilustra o efeito do aerossol ultrafino na microfísica de nuvens. A rápida coalescência das gotículas após a ativação na base da nuvem diminui a área disponível para que o ar saturado possa condensar, produzindo condições altamente supersaturadas acima da base da nuvem. A alta supersaturação permite que $UAP < 50$ possa nuclear gotas de nuvem. O crescimento por condensação subsequente de um número adicional de gotículas reduz consideravelmente a supersaturação, liberando uma grande quantidade de calor latente adicional nos níveis baixos e médios dos sistemas convectivos, aumentando a força da corrente ascendente.

Figura 4.12 - Efeito das partículas ultrafinas em nuvens convectivas. Na nuvem à esquerda apenas partículas maiores que 50 nm podem atuar como CCN. Essas partículas servem como núcleos de condensação na base da nuvem. Na nuvem à direita partículas menores que 50 nm também podem ser consideradas CCN.



Fonte: Fan et al. (2018).

O ciclo de vida dos aerossóis na faixa tropical é intensamente acoplado aos processos das nuvens de convecção profunda e entranhamento na troposfera livre (WILLIAMSON et al., 2019). Observou-se na seção 3.5 que o papel das nuvens profundas na região amazônica é apontado como um mecanismo fundamental para as concentrações elevadas de partículas finas observadas na alta troposfera e pode contribuir para a concentração de aerossol próximo à superfície. As diferenças nas concentrações de CCN sob condições naturais e influenciadas antropogenicamente tem consequências significativas nas propriedades microfísicas das nuvens, particularmente o diâmetro médio das

gotículas, a supersaturação máxima nas nuvens e a dinâmica da precipitação (FAN et al., 2016).

4.11 O Aerossol na microfísica de nuvens

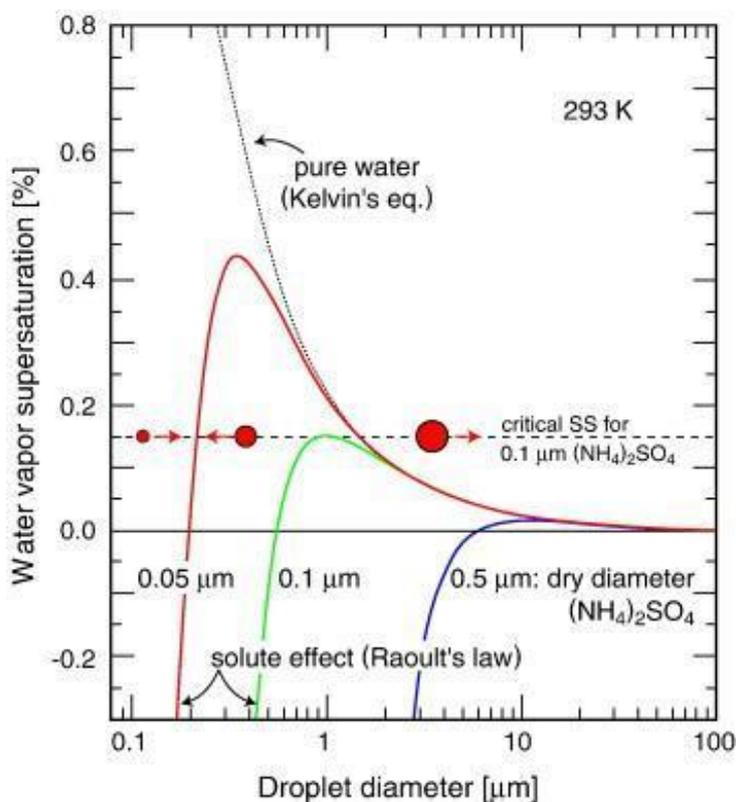
Para entender a resposta da interação aerossol-nuvem no sistema atmosférico é preciso entender a formação de gotas de nuvens, ou seja, a ativação do CCN e os processos de crescimento de gotas de nuvens. Particularmente, as propriedades das nuvens são afetadas pelos aerossóis que podem atuar como núcleos de condensação de nuvem ou núcleo de gelo (ANDREAE; ROSENFELD, 2008). As gotículas de nuvem não se formam por nucleação homogênea de vapor de água, para isso seria necessária uma supersaturação da ordem de 300% a 800% (VEHKAMÄKI, 2006). Na prática esses valores de supersaturação nunca são alcançados, porque a presença de partículas de aerossol facilita a condensação do vapor d'água em gotículas que crescem a diâmetros de vários micrômetros.

O processo de nucleação e crescimento das gotículas de nuvens é descrito pela teoria de Köhler de 1936. De acordo com a teoria, o vapor de água pode condensar em uma partícula de aerossol solúvel devido à interação entre o efeito Raoult e o efeito Kelvin (ANDREAE; ROSENFELD, 2008). O efeito Kelvin surge devido ao pequeno raio de curvatura das gotículas nucleadas, resultando em uma pressão de vapor interna menor em comparação com a fase de vapor circundante. Essa diferença de pressão de vapor favorece a evaporação, especialmente em gotículas de tamanho reduzido. Por outro lado, o efeito Raoult está relacionado à adição de solutos a um solvente, resultando em uma diminuição da pressão de vapor da solução. A teoria de Köhler, fundamental na formação de gotículas de nuvem, postula a existência de uma supersaturação crítica (S_c). A supersaturação é a condição na qual a umidade no ar excede a quantidade necessária para a saturação, e S_c é o ponto em que os efeitos Raoult e Kelvin se equilibram.

A teoria Köhler prevê que, para cada tamanho de partícula solúvel seca, existe uma supersaturação crítica específica (S_c). Quando a supersaturação atinge

esse valor crítico, a diferença entre os efeitos Raoult e Kelvin é maximizada (Figura 4.13). Nesse ponto, mesmo um pequeno aumento no tamanho da gota resultará em um crescimento espontâneo, pois o efeito Kelvin diminui com o aumento do raio da gota.

Figura 4.13 - Curvas de Köhler mostrando como o diâmetro crítico e a supersaturação dependem da quantidade de soluto. Aqui o soluto é considerado uma esfera perfeita de cloreto de sódio.



Fonte: Segal et al. (2004).

Além disso, a teoria de Köhler sugere que Sc diminui à medida que o tamanho da partícula solúvel aumenta ou quando a massa de uma substância solúvel contida em uma partícula mista aumenta (ANDREAE; ROSENFELD, 2008). Partículas mistas, que podem conter componentes solúveis e insolúveis, também desempenham um papel crucial no processo de nucleação e crescimento das gotículas de nuvem. Portanto, a formação de gotículas de nuvem é um delicado equilíbrio entre os efeitos Raoult e Kelvin, influenciado pelo tamanho e composição das partículas de aerossol solúveis no ambiente atmosférico

As gotículas iniciais crescem por condensação do vapor de água. Inicialmente a uma taxa rápida, porém à medida que a condensação ocorre a disponibilidade de vapor diminui e o crescimento se torna lento. Também as gotas maiores crescem devagar por condensação devido ao seu maior volume. A partir desse ponto os processos de colisão e coalescência em nuvens quentes determinam o crescimento das gotículas de nuvens. Para gotículas maiores (por exemplo $r > 11 \mu\text{m}$), a probabilidade de colisão de gotículas e processos de coalescência aumenta para níveis significativos e a formação de chuva quente é iniciada (CECCHINI et al., 2017).

De modo geral a teoria Köhler prevê que o subconjunto dos aerossóis que podem atuar como CCN seja selecionado com base no tamanho e na quantidade de matéria solúvel da partícula (ANDREAE; ROSENFELD, 2008). Existe na atmosfera um número grande de espécies de aerossol com tamanho e composição diferentes. Muitas observações têm apontado que após algum envelhecimento a maioria dos aerossóis são internamente misturados (PUTAUD et al., 2004). Esta constatação sugere que a maioria dos aerossóis são constituídos de certa fração de constituintes solúveis e insolúveis, orgânicos e inorgânicos. A fração solúvel facilita a ativação de gotículas sob condição de supersaturação relativamente menor. Entretanto para aerossóis envelhecidos, maiores que 50 nm, a fração que pode atuar como CCN sob condição de supersaturação menor que 0,1% é próxima de 100% (DUSEK et al., 2003). A fração solúvel em água dos aerossóis pode ser determinada por algumas técnicas empíricas. Essas técnicas inferem a higroscopicidade dos aerossóis, a partir da qual é possível derivar a fração solúvel em água. O resultado das medições de higroscopicidade podem ser expressas por κ , como proposto por Petters e Kreidenweis, (2007). O parâmetro κ pode ser entendido como uma expressão do volume de água que está associado com uma unidade de volume da partícula seca ou por meio de transformações adequadas de unidade de massa ou unidade de mol do material particulado seco. Alguns valores de κ estão entre 0,5 e 1,40 para sais altamente ativos na formação de gotas de nuvens e entre 0,01 e 0,5 para espécies orgânicas. A categoria de higroscopicidade sugerida por Gunthe et al. (2010) indica valores altos de higroscopicidade para

κ maior que 0,4. Especialmente para aerossóis orgânicos, no entanto, uma série de efeitos químicos adicionais pode modificar a capacidade de uma partícula de agir como um CCN (SHRIVASTAVA et al., 2017).

Os modelos geralmente tratam o tamanho do aerossol e as distribuições de massa em parametrizações específicas. No modelo WRF-Chem por exemplo, está disponível a parametrização Modal Aerosol Dynamics Model for Europe (MADE; Ackermann et al., 1998) que inclui três distribuições lognormais para partículas de modo Aitken, de acumulação e de modo grosso. O processo de ativação é baseado na parametrização desenvolvida por Abdul-Razzak e Ghan (2000, 2002). O número e a concentração de massa dos aerossóis ativados são calculados para cada moda. A ativação de aerossóis é baseada em uma supersaturação máxima determinada a partir de um espectro gaussiano de velocidades ascendentes e higroscopicidade volumétrica de cada composto de aerossol para todos os modos lognormais de partículas. A higroscopicidade volumétrica é baseada na média ponderada pelo volume da higroscopicidade de cada componente de aerossol.

Nos processos de nuvens frias e mistas as partículas de gelo podem ser formadas por meio do congelamento das gotas de nuvens ou por deposição do vapor d'água. O caso mais simples é denominado congelamento homogêneo, e resulta do congelamento de gotas de nuvem sem o envolvimento de núcleos sólidos, sob uma temperatura de cerca de -36 a -38° °C (ANDREAE; ROSENFELD, 2008). Algumas partículas sólidas podem iniciar o congelamento em temperatura relativamente maiores, acima de -15 °C (BERNSTEIN, 2000), porém, a concentração dessas partículas na atmosfera é baixa, normalmente menos de uma em um milhão de partículas atmosféricas pode atuar como IN (DEMOTT et al., 2010). Partículas biogênicas primárias, por exemplo, bactérias, pólen e esporos podem atuar com IN (PÖSCHL et al., 2010).

A distribuição do tamanho das gotas das nuvens é uma função dos parâmetros termodinâmicos, ou seja, da corrente ascendente (w) que determina a supersaturação, do aerossol (CCN) e da evolução da nuvem, ou seja, a sua profundidade. Cecchini et al. (2017) mostrou que um fator importante que afeta

a microfísica da nuvem é a intensidade de w , junto com a população de aerossóis, o que define a supersaturação dentro das nuvens e, portanto, afeta o crescimento por condensação das gotículas.

A medição de w é essencial para entender a física das nuvens e para isolar o efeito mediado por aerossol nas propriedades das nuvens e, conseqüentemente, para a forçante antropogênica (DONNER et al., 2016). A intensidade das correntes de ar depende tanto das condições meteorológicas (por exemplo, perfis de temperatura e umidade) quanto na liberação de calor latente por condensação dentro das nuvens. Os aerossóis podem afetar indiretamente a quantidade de calor latente liberado, de forma similar à identificada por Fan et al. (2018). Observa-se também que há outro efeito que pode contrabalancear a liberação de calor latente, o peso das gotas. Com mais condensação haverá maior massa de ar para carregar para cima o que pode negar em parte o completamente o efeito do aumento de w pela liberação de calor latente. No âmbito da modelagem numérica o diagnóstico dos movimentos convectivos é importante por pelo menos duas razões. Primeiro, a força das correntes ascendentes determina o transporte vertical do condensado convectivo e o detranhamento nas bigornas das nuvens cujas propriedades microfísicas e radiativas são importantes para os feedbacks climáticos (DEL GENIO et al., 2005). Por exemplo, Zhao, (2014) conduziram experimentos de microfísica de nuvens em um modelo de circulação global e observaram que a eficiência da precipitação convectiva foi controlada pelas propriedades radiativas das nuvens determinadas pelo arrastamento convectivo e pela microfísica selecionada.

Os modelos climáticos que incluem química/aerossol contêm um módulo computacional no qual uma parte do aerossol é ativada para formar gotículas de nuvem. Os detalhes de cada módulo diferem entre os diferentes modelos climáticos, mas uma característica fundamental de cada módulo é o cálculo da ativação de partículas que depende do tamanho e da composição das partículas, bem como das condições meteorológicas especificadas (SHRIVASTAVA et al., 2017). A parametrização da microfísica das nuvens é uma parte crucial dos modelos químico-meteorológicos totalmente acoplados, uma vez que a

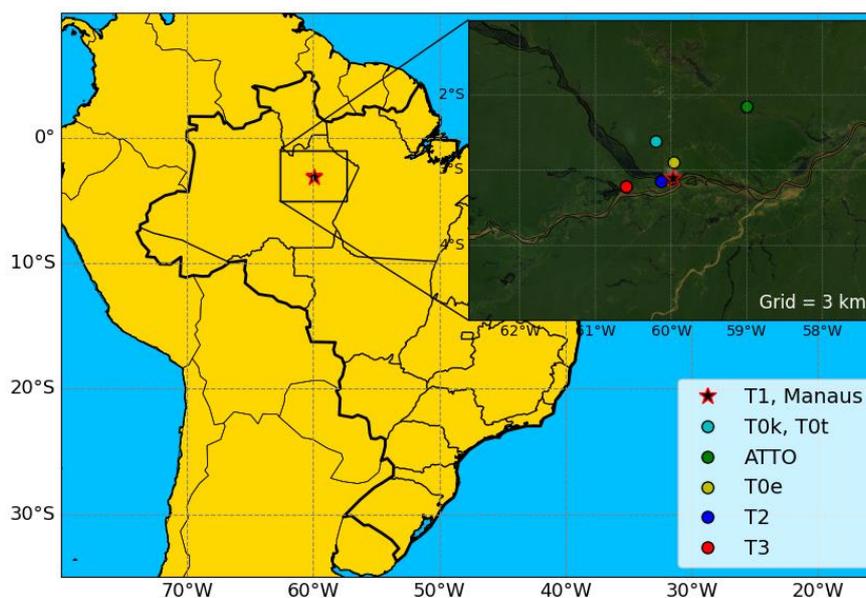
microfísica governa a formação, o crescimento e a dissipação de hidrometeoros e as interações nas nuvens de aerossóis. Nesse contexto, o esquema de parametrização microfísica é responsável pelos processos que governam a formação, o crescimento e a dissipação das partículas das nuvens (congelamento, sublimação, evaporação, fusão e deposição) (JEREZ et al., 2013).

5 DADOS E METODOLOGIA

5.1 Região de estudo

A região de estudo (Figura 5.1), situada no norte do Brasil, abrange uma vasta área de floresta tropical, incluindo a RMM. O clima da região é predominantemente tropical, com variações sazonais entre as estações seca e chuvosa. Durante a estação chuvosa a principal fonte antropogênica de poluição é a RMM, enquanto na estação seca, uma componente resultante das queimadas também é importante. Eventualmente, o transporte de poeira e fumaça da África também podem impactar a química da atmosfera na bacia Amazônica (HOLANDA et al., 2023).

Figura 5.1 – Localização da região de estudo. A fração ampliada da imagem mostra o domínio do modelo (resolução 3 km). As marcações mostram os principais locais de medidas em superfície.



Fonte: Autor.

A escolha desta região é motivada pela significativa contribuição da RMM como a principal fonte de emissões antropogênicas para as massas de ar que se deslocam do oceano em direção ao continente, especialmente na direção da região central da bacia amazônica durante a estação chuvosa. Na estação chuvosa os processos de interação entre as emissões biogênicas da floresta tropical, as emissões da RMM e os aerossóis oferecem a oportunidade de

compreender melhor os impactos nos processos de nuvens. Esse ambiente configura um grande laboratório natural para o estudar os aerossóis e suas relações com o sistema climático. Além disso, o experimento GoAmazon, conduzido entre os anos de 2014 e 2015, fornece um conjunto valioso de dados para as análises.

5.2 Dados observados

Os dados observados foram obtidos do experimento GoAmazon2014/5. O GoAmazon2014/5, foi um projeto cooperativo entre o Brasil, a Alemanha e os Estados Unidos (MARTIN et al., 2017), e empregou um conjunto de medições em nove locais no solo (Figura 5.1 – localização dos principais locais de medidas da Tabela 5.1) e a bordo de duas aeronaves na região ao entorno da cidade de Manaus. Durante o experimento foram realizados dois períodos intensivos de coleta de dados (IOP1 e IOP2 do inglês *Intensive Operating Periods*). O IOP1 foi realizado entre o dia 1 de fevereiro e o dia 31 de março de 2014, compreendendo a estação chuvosa.

Tabela 5.1 - Nomes e locais onde as plataformas de coleta de dados foram implantadas durante o IOP1 do experimento GoAmazon2014/5.

| Referência GoAmazon | Outras Referências | Descrição |
|---------------------|----------------------------|---|
| T0a | ATTO | Torre de 325 m em uma região de floresta. |
| T0e | EMBRAPA | Local de pastagem a norte de Manaus |
| T0k | K34, ZF2 | Local com dossel fechado, a norte de Manaus |
| T0t | TT34, ZF2 | Local com dossel médio, localizado a norte de Manaus |
| T1 | INPA | Campus do INPA em Manaus |
| T1p | Ponta Pelada | Aeroporto Ponta Pelada |
| T2 | Tiwa Hotel | Adjacente ao rio e a favor do vento de Manaus; largura do rio de 7,5 a 11,7 km dependendo da direção dos ventos predominantes |
| T3 | MAOS, AMF-1, | Local de pastagem a favor do vento de Manaus |
| T3u | UEA | Campus da universidade do estado do Amazonas em Manacapuru |
| G1 | AAF, G-159 Gulfstream I | - |

Fonte: Adaptado de Martin et al. (2016).

Os dados do experimento GoAmazon0214/5 estão disponíveis na plataforma *Atmospheric Radiation Measurement* (AMR) e podem ser obtidos em: <https://www.arm.gov/research/campaigns/amf2014goamazon>. As medições em

superfície foram realizadas em locais estratégicos para caracterizar as massas de ar antes de interagir com a poluição de Manaus (T0 contra o vento), na região de Manaus (T1) e a favor do vento (T2 e T3), sendo T3 distante cerca de 70 km de Manaus (MARTIN et al., 2016).

As principais medidas químicas em superfície foram coletadas no local T3. Nesse local foi empregado um *Aerosol Mass Spectrometer* (AMS) de alta resolução que permitiu medidas de orgânicos, sulfato, concentrações em massa de PM, amônio, nitrato e cloreto. Em complemento aos conjuntos de dados AMS, também foram feitas medidas de concentrações de moléculas e marcadores de espécies orgânicas usando *Semi-Volatile Thermal Desorption Aerosol Gas Chromatograph* (SV-TAG). Outros conjuntos de dados adicionais foram coletados no local T3 por instrumentos alojado em um contêiner de pesquisa do *Mobile Aerosol Observing System* (MAOS) da *Atmospheric Radiation Measurement* (ARM) *Climate Research Facility* (ACRF) operado pelo Departamento de Energia dos EUA (MATHER EVOYLES, 2013; MARTIN et al., 2016c). Os dados incluíram medições de óxidos de nitrogênio feitos por uma entrada com temperatura controlada montada a 10 m acima do nível do solo; concentrações de ozônio medidas por um analisador de ozônio (Thermo Fisher, modelo 49i); concentrações do número de partículas medidas por um *Condensation Particle Counter* (TSI, modelo: 1663772). As medidas feitas pelo ARM também incluem direção do vento, irradiância solar e taxa de precipitação. A partir desse local também foram lançadas radiossondagem.

O experimento também conta com os instrumentos instalados no Observatório da Torre Alta da Amazônia (ATTO), localizado em uma região de floresta intocada cerca de 150 km de Manaus, na reserva Uatumã. A descrição do local é encontrada em (ANDREAE, et al., 2015; PÖHLKER et al., 2016). O local conta com duas torres de 80 metros e uma de 325 metros. A altura do dossel em T0k é de cerca de 35 m. A copa é densa até cerca de 30 m e torna-se mais esparsa, com as árvores mais altas atingindo 35 m. As observações meteorológicas incluem: componentes de radiação de ondas curtas e longas (para cima e para baixo); fluxos turbulentos, evapotranspiração líquida; fluxo de calor latente e

fluxo de calor sensível. No ATTO também foi realizado monitoramento contínuo de gases traços.

No período chuvoso, as medições de altitude foram conduzidas exclusivamente com a participação do avião americano Gulfstream-1 (G1), pertencente ao *Pacific Northwest Laboratory* (PNNL). Os dados coletados a bordo do avião G1 estavam organizados em arquivos relacionados a cada um dos instrumentos com diferentes padrões de datas e formato de armazenamento, além disso os arquivos individuais não possuíam as informações das coordenadas relacionadas à medida. Os dados referentes aos 28 instrumentos (Tabela 5.1) durante os voos no IOP1 foram organizados em um único arquivo contendo informações de hora, e posição. Os dados marcados com (*) foram avaliados neste trabalho. O conjunto de dados coletado pelas aeronaves inclui medidas de pressão, temperatura, direção e velocidade do vento, umidade, proporção de mistura de vapor de água, posição da aeronave e altitude, núcleos de condensação, espectros de tamanho de aerossol para partículas, concentração numérica de CCN e medições de gotículas de nuvem e partículas de gelo.

Tabela 5.2 – Instrumentos a bordo do avião G1.

| Instrumento |
|--|
| * Global Positioning System (DSM 232) - GPS |
| Temperature (Rosemount E102AL) |
| Pressure (Rosemount 1201F1) |
| Chilled-mirror hygrometer (GE-1011B) |
| Tuneable Diode Laser Hygrometer - TDL-H |
| Aircraft Integrated Meteorological Measurement System - AIMMS-20 |
| Ultrafine Condensation Particle Counter (Model 3025A) - UCPC |
| * Condensation Particle Counter (Model 3010 and 3025) - CPC |
| Fast Integrated Mobility Spectrometer - FIMS |
| Ultra High Sensitivity Aerosol Spectrometer - Airborne - UHSAS-A |
| Passive Cavity Aerosol Spectrometer - PCASP |
| Particle/Soot Absorption Photometer - PSAP |
| Three-Wavelength Integrating Nephelometer (Model 3563) |
| High Resolution Aerosol Mass Spectrometer - HR-ToF-AMS |
| * Cloud Condensation Nuclei Counter - CCN Counter |
| Optical Particle Counter (Model CI-3100) - OPC |
| Quadrupole Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometer - PTR-MS |
| N ₂ O and CO concentrations (Los Gatos 23r) |
| * Oxides of Nitrogen (Nox) |
| * Ozone (Thermo Scientific Model 49i) |
| Picarro Cavity Ring Down System (Model G1301-m) - CRD |
| Multi Element Water Content System (SEA WCM-2000) |
| High Volume Precipitation Spectrometer (Version 3) - HVPS-3 |
| Two-Dimensional Stereo Probe - 2D-S |
| * Fast Cloud Droplet Probe Fast - CDP |
| * Cloud Droplet Probe CDP |
| Sunshine Pyranometer, shaded - SPN-1 |

Fonte: Adaptado de Martin et al. (2016).

5.3 Modelo numérico

O modelo *Modelo Weather Research and Forecasting* (WRF-Chem com química acoplada versão 3.9.1.1 (<https://ruc.noaa.gov/wrf/wrf-chem/>)) foi usado para simular a química e a meteorologia na região. O domínio do modelo (Figura 5.1) foi configurado com resolução espacial de 3 km (200 pontos em x e 150 em y) centrado em Manaus e com 51 níveis na vertical. Inicialmente foram realizados uma série de testes para ajustar as parametrizações e a definição do domínio. Foram testadas configurações com grade aninhada, entretanto não se verificou melhoras significativas nos resultados. A grade de 3 km foi selecionada para

abranger os principais locais de medidas coletadas durante o experimento GoAmazon2014/5 (Tabela 5.1), incluindo os voos realizados com a aeronave Gulfstream (G1). As configurações do modelo foram selecionadas observando os trabalhos anteriores para a região como por exemplo: Fan et al. (2018), Shirivastava et al. (2019) e Zhao, et al. (2020), Nascimento (2021; 2022). As principais configurações estão organizadas na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 - Configuração do WRF-Chem.

| Atributos | Configuração |
|--------------------------|---|
| Opções físicas | |
| Camada limite | Yonsei University scheme (HONG; NOH; DUDHIA, 2006) |
| Superfície | Unified Noah land-surface model (TEWARI <i>et al.</i> , 2007) |
| Microfísica de nuvens | Morrison 2-momentos (MORRISON; THOMPSON; TATARSKII, 2009) |
| Camada de superfície | Revised Mesoscale Model versão 5 Monin–Obukhov scheme (JIMÉNEZ <i>et al.</i> , 2012) |
| Radiação | Onda curta e onda longa: esquema RRTMG (IACONO <i>et al.</i> , 2008) |
| Opções de química | |
| Química de fase gasosa | Updated RACM version with chemical reactions for sesquiterpenes (PAPIEZ <i>et al.</i> , 2009) |
| Módulo de aerossol | MADE/VBS (AHMADOV <i>et al.</i> , 2012) |
| Ativação do aerossol | Abdul-Razzak and Ghan scheme (ABDUL-RAZZAK e GHAN, 2000) |
| Fotólise | TUV (MADRONICH, 1987) |

Fonte: Autor.

O WRF-Chem foi inicializado com campos meteorológicos do Centro Europeu de Previsões Meteorológicas de Médio Alcance (ECMWF) Reanalysis v5 (ERA5) e campos químicos do *Copernicus Atmosphere Monitoring Service* (CAMS) que é um produto de reanálise produzido pelo *Integrated Forecasting System* (IFS) do ECMWF. As condições de contorno foram fornecidas em incrementos de 6h. Também foram integrados no modelo emissões antropogênicas geradas por um inventário regional e emissões biogênicas.

As emissões biogênicas foram calculadas online no WRF-Chem usando o Modelo de Emissões de Gases e Aerossóis da Natureza (MEGAN) (GUENTHER *et al.*, 2006). O MEGAN é acoplado ao modelo WRF-Chem e fornece cálculo

online de emissões biogênicas. Para conduzir o MEGAN, o índice de área foliar (LAI), os tipos de função da planta (PFTs) e os fatores de emissão (EFs) foram obtidos na base de dados do *Atmospheric Chemistry Observation Modeling* (ACOM) vinculado ao *National Center for Atmospheric Research* (NCAR). Foram selecionados os dados de entrada disponíveis na plataforma Atmospheric Chemistry Observation & Modeling (ACOM) do NCAR, versão 2010.

O Inventário de emissão antrópica regional foi o mesmo utilizado em Nascimento et al. (2021; 2022), desenvolvido a partir de dois diferentes inventários (RAFEE et al., 2017; TEIXEIRA et al., 2018). O inventário desenvolvido por Rafee et al. (2017) contempla a contribuição de fontes fixas (refinaria e termelétricas) e móveis (carros, caminhões e motocicletas), enquanto o inventário de Teixeira et al. (2018) é voltado apenas para fontes móveis. Os dados foram fornecidos pelos autores de Nascimento et al. (2021, 2022).

Selecionou-se a opção Abdul-Razzak and Ghan Scheme para relacionar as propriedades dos aerossóis (concentração, tamanho e composição) com as propriedades microfísicas das nuvens. A opção Abdul-Razzak and Ghan fornece as concentrações de CCN em função da distribuição de tamanho do aerossol, composição e da velocidade ascendente e baseados na teoria Köhler. Os processos que determinam a ativação de aerossóis e a nucleação de gotículas são bem compreendidos, e a teoria de Köhler expressa o número de partículas ativadas em termos de supersaturação (SS) e prevê a evolução temporal da SS em uma parcela de ar em ascensão (PRUPPACHER; KLETT, 1997).

Os processos de precipitação, vapor d'água e nuvens são resolvidos pelo modelo WRF explicitamente, na forma de esquemas microfísicos. A parametrização da microfísica de nuvens é uma parte crucial dos modelos meteorológicos-químicos totalmente acoplados, uma vez que a microfísica governa a formação, o crescimento e a dissipação de hidrometeoros e as interações de nuvens de aerossóis. Além disso, os processos de fase de gelo e de fase mista podem ser incluídos, dependendo do esquema, como uma regra geral, para tamanho de célula de grade inferior a 10 km, onde atualizações podem ser resolvidas, esquemas de fase mista devem ser usados,

especialmente em situações de convecção ou gelo. Existem duas descrições básicas da distribuição de tamanho do hidrometeoro na nuvem: esquemas bin, que descrevem a distribuição de tamanho dos hidrometeoros em caixas discretas e esquemas em massa, que assumem uma distribuição gama para o tamanho da partícula (ARCHER-NICHOLLS, 2014). Foi selecionado o esquema de Morrison é um esquema de microfísica em massa de dois momentos, que prevê as taxas de mistura e as concentrações numéricas de cinco espécies de hidrometeoro (gotículas de nuvem, nuvem de gelo, neve, chuva e graupel) (MORRISON; THOMPSON; TATARSKII, 2009).

Uma alteração no código do WRF foi realizada com a finalidade de extrair um maior número de informações relacionadas a microfísica de nuvens. As alterações permitiram incluir nas saídas do WRF variáveis como o raio efetivo dos hidrometeoros e parâmetros relacionados à distribuição de tamanho das gotas de nuvens.

5.4 Experimentos

Foram realizados um conjunto de seis experimentos (Tabela 5.4). Estes experimentos foram executados para abranger duas datas durante o IOP1 (13 e 17 de março de 2014), sendo 1 simulação de controle e duas de sensibilidade para cada data. O dia 13 de março foi apontado em trabalhos anteriores como um dia de céu claro, propício à avaliação da pluma de poluição de Manaus (SHILLING et al., 2018, SHRIVASTAVA et al., 2019; MARTIN et al., 2017; NASCIMENTO et al. 2021, 2022; ZAVERI et al., 2022) e o dia 17 com a presença de convecção ao entorno de Manaus possibilitando a avaliação do efeito na pluma nos processos de nuvens (FAN et al., 2018; ZAVERI et al., 2022). Os experimentos tiveram duração de 78 horas iniciando às 0:00 UTC dois dias antes das datas selecionadas. Os experimentos de sensibilidade foram projetados para avaliar os efeitos das emissões biogênicas e antropogênicas. Os experimentos de sensibilidade foram conduzidos sem emissões antropogênicas, mas mantendo as emissões biogênicas (nomeados como: “AE off”) e sem emissões biogênicas, mas mantendo as emissões antropogênicas

(experimentos nomeados como: “BE off”). As demais configurações e dados de entrada como por exemplo as condições iniciais e de contorno foram mantidas.

Tabela 5.4 – Configurações específicas das simulações.

| Experimento | Data | Emissão Antropogênica | Emissão Biogênica |
|--------------------|---------------|------------------------------|--------------------------|
| BASE13 | 11 - 14/03/14 | Regional | MEGAN |
| AE off 13 | 11 - 14/03/14 | - | MEGAN |
| BE off 13 | 11 - 14/03/14 | Regional | - |
| BASE17 | 15 - 17/03/14 | Regional | MEGAN |
| AE off 17 | 15 - 17/03/14 | - | MEGAN |
| BE off 17 | 15 - 17/03/14 | Regional | - |

Fonte: Autor.

O modelo foi executado nos computadores do Laboratório de Meteorologia Aplicada a Sistemas Regionais de Tempo do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo (MASTER/IAG/USP). Foram usados 2 nós e 112 processadores em cada simulação. O tempo de máquina médio para cada simulação foi de 18 horas.

5.5 Validação do modelo

A habilidade do modelo em representar as principais variações meteorológicas e químicas foram avaliadas por meio de comparações com os dados observados. Para as variáveis meteorológicas o desempenho do modelo também foi avaliado usando algumas métricas estatísticas:

Correlação de Pearson (r) - A correlação de Pearson quantifica a relação linear entre os dados observados (X) e os dados simulados (Y). O valor de r mede a força e a direção da associação entre as duas séries de dados. A fórmula para o cálculo de r é dada por:

$$r = \frac{COV(x,y)}{\sigma_x \sigma_y}$$

Onde "COV" representa a covariância entre X e Y, e σ é o desvio padrão de X e Y, respectivamente.

O Erro Médio Absoluto (MAE) - O MAE é uma métrica que mede a magnitude média das diferenças absolutas entre os valores observados e simulados. Essa métrica é útil para avaliar o quanto os valores simulados se desviam dos valores observados. O cálculo do MAE é realizado da seguinte forma:

$$MAE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |X_i - Y_i|$$

Onde n é o número de observações, X_i e Y_i são os valores individuais de X e Y.

O Erro Quadrático Médio (MSE) - O MSE avalia o erro entre os dados observados e simulados, enfatizando valores mais discrepantes. O cálculo do MSE é realizado da seguinte forma:

$$MAE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (X_i - Y_i)^2$$

Novamente, n representa o número de observações, e X_i e Y_i são os valores individuais de X e Y.

O coeficiente de determinação (R^2) - O R^2 fornece uma medida da variabilidade em Y que é explicada pela variabilidade em X. Ele é calculado como o quadrado do coeficiente de correlação de Pearson (r):

$$R^2 = r^2$$

O R^2 varia de 0 a 1, onde um valor mais próximo de 1 indica uma forte associação entre os dados observados e simulados.

5.6 Definição das regiões de background e de ação da pluma

Nos dados observados usamos a metodologia proposta por Cecchini et al. (2016) para selecionar as medidas características da região da pluma e das regiões de Background. A metodologia consiste em diferenciar as altas (baixas) concentrações de aerossol esperadas em uma atmosfera poluída (atmosfera sob condição de background). Para tanto foram utilizados os dados do instrumento *Condensational particle counter* (CPC modelo 3025) que mede a concentração

de partículas entre 3 nm e 3µm. Uma máscara de nuvens foi aplicada para eliminar os erros de medição do CPC dentro das nuvens. Um volume de background é identificado abaixo do percentil 25% e os poluídos, acima do percentil 90%. A metodologia foi aplicada em todos os voos realizados durante o IOP1. Como a concentração muda com a altura determinou-se os percentis em intervalos de 200 m.

No modelo a região de background foi definida usando um raio de 40 km ao entorno do local ATTO (à nordeste de Manaus). A escolha dessa área pode ser justificada considerando a direção predominante do vento. O vento predominante restringe a dispersão da pluma de Manaus para oeste de modo que na porção leste e norte da RMM são esperadas condições de fundo. As regiões impactadas pela poluição antropogênica apresentam geralmente concentração de CCN elevadas, Cecchini et al. (2016) e Zaveri et al. (2022) encontraram que a concentração de CCN nas regiões de fundo são de aproximadamente 150 cm^{-3} para SS de 0,5% enquanto nas regiões poluídas a concentração de CCN para a mesma SS se aproxima de 600 cm^{-3} . Considerando que as concentrações de CCN abaixo da base das nuvens são de relevante importância na microfísica, optou-se por calcular a concentração média de CCN para cada ponto de grade entre 200 m e 1000 m acima do solo. A concentração média de CCN foi usada para selecionar as nuvens relacionadas à pluma de Manaus. Foram considerados pontos de grade com nuvem quando o LWC foi superior a $0,1 \text{ gkg}^{-1}$ (POLONIK et al. 2020).

Utilizou-se também as concentrações de CO para mapear a localização da pluma em diferentes tempos do modelo. Ressalta-se que o resultado pretendido é um conjunto de coordenadas que representam as concentrações elevadas de compostos químicos e aerossóis modulados pela pluma de Manaus. O CO é um poluente comum liberado por veículos a combustão interna, usinas de energia termelétricas e outras fontes de emissões relacionadas à queima de combustíveis fósseis. Devido à sua origem antropogênica e sua capacidade de permanecer na atmosfera por um período relativamente curto (algumas semanas), o CO é frequentemente usado como um indicador de poluição do ar

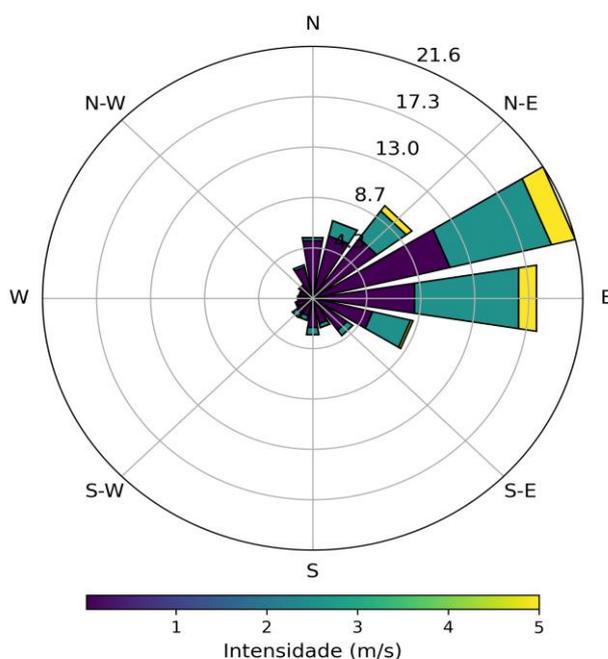
em áreas urbanas. Como o interesse é mapear a pluma dentro da grade do modelo, cerca de 300 km a partir de Manaus, espera-se que o principal fator de redução da concentração de CO seja a diluição da pluma. O conjunto de coordenadas (latitude e longitude) de cada tempo do modelo foram calculados a partir das coordenadas de Manaus. A seleção das longitudes considerou um intervalo de três pontos de grade na direção oeste (~9 km) e a latitude de cada coordenada foi selecionada considerando a máxima concentração de CO para uma dada longitude. Restringiu-se a variação das latitudes entre pontos vizinhos em 7 pontos de grade para evitar que eventuais concentrações elevadas fora da região da pluma fossem contabilizadas.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Observações

Na estação chuvosa o clima na bacia amazônica é caracterizado por temperaturas elevadas, disponibilidade abundante de umidade e chuvas intensas e frequentes. O vento predominante no site T1, próximo de Manaus, entre janeiro e maio de 2014, apresenta componente dominante de leste-nordeste (Figura 6.1), ou seja, as massas de ar que interagem com as emissões antropogênicas de Manaus se deslocam preferencialmente nessa direção.

Figura 6.1 – Direção predominante do vento medida no local T1.

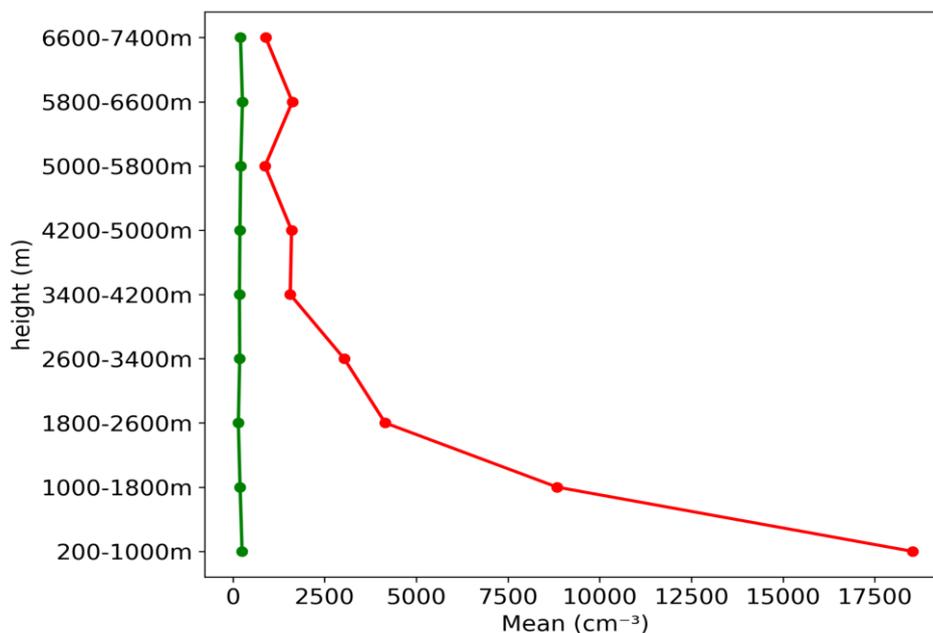


Fonte: Autor.

As principais medidas utilizadas para mapear a pluma de Manaus foram coletadas por instrumentos a bordo do avião G1. Durante o IOP1 a aeronave G1 realizou 16 voos ao entorno de Manaus. Os instrumentos a bordo do avião realizaram medidas em diferentes distâncias de Manaus e em diferentes altitudes. Utilizou-se a metodologia proposta por Cecchini et al. (2016) para selecionar as concentrações de aerossol características da pluma e das regiões de background. Os resultados permitiram construir os perfis verticais da concentração de aerossóis nas duas regiões (Figura 6.2). Observa-se claramente concentrações elevadas de aerossol na região de impacto da pluma.

A concentração média de aerossol, observada, entre as alturas de 200 m e 1000 m acima da superfície foi superior a 17500 cm^{-3} enquanto na região de background a concentração média foi de apenas algumas centenas de partículas. Na região de impacto da pluma as concentrações diminuem, e tendem as concentrações de fundo com a altura. O contraste entre a concentração de aerossol modulada pela pluma de Manaus e a região de background é o foco deste estudo. O modelo WRF-Chem foi configurado para reproduzir o contraste entre as concentrações de aerossol de background e na região de dispersão da pluma a fim de avaliar os efeitos das emissões biogênicas e antropogênicas durante a estação chuvosa nos processos de nuvens.

Figura 6.2 - Concentração de aerossol média em função da altura para os segmentos de voo característicos das regiões sob efeito da pluma (vermelho) e regiões de background (verde). Os dados utilizados correspondem a todos os voos realizados durante o IOP1.



Fonte: Autor.

6.2 Avaliação do modelo

O modelo WRF-Chem foi executado em duas datas (Tabela 5.4). Optou-se por apresentar a avaliação do desempenho do modelo para a simulação de 78 horas inicializada às 0:00 UTC do dia 11 de março de 2014 (BASE13). Os resultados do desempenho da simulação inicializada no dia 15 de março (BASE17)

encontram-se no Apêndice A. O experimento numérico BASE13 abrange o dia 13 de março, foco de outros trabalhos como, por exemplo, Nascimento (2021, 2022) e Zaveri (2022). Esse período foi caracterizado por predominância de céu claro, o que permite a melhor avaliação da pluma de Manaus, sem a perturbação das nuvens. Os resultados serão apresentados excluindo o primeiro dia de simulação.

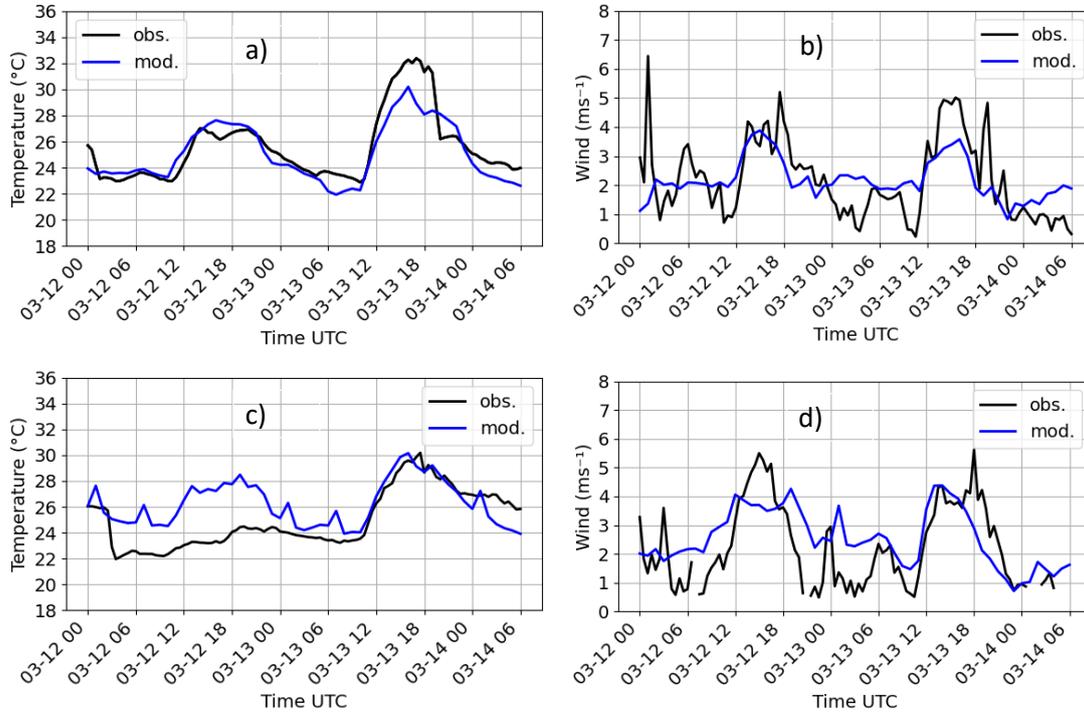
Foi avaliada a evolução temporal do vento e da temperatura ao longo dos dias 12 e 13 de março de 2014 para o site T1, T2, T3 e ATTO (Tabela 6.1). Comparou-se as saídas do modelo com as observações. Os resultados encontrados mostram que a concordância entre a simulação e a observação varia entre os diferentes locais de medidas e as variáveis. O índice de correlações varia de moderado a forte em cada um dos casos. No contexto da temperatura, as métricas MAE, MSE e r^2 indicam os melhores resultados para o site T3. Por outro lado, o vento se aproxima mais dos dados observados no local T0. A simulação de modo geral conseguiu acompanhar a variabilidade temporal do vento e da temperatura. A Figura 6.3 ilustra as variações de temperatura e vento para o site T3 e T2, observa-se que o modelo acompanha bem o ciclo diurno de temperatura e a mudança da intensidade do vento. Avaliou-se também os perfis verticais de temperatura, umidade, vento e direção do vento (Figura 6.4). Os resultados também demonstraram que simulação foi eficiente em representar os perfis verticais.

Tabela 6.1 - Comparação dos dados de temperatura e intensidade dos ventos para os locais T1, T2, T3 e T0.

| | | Correlação (r) | MAE | MSE | R² |
|--------------------|-----------|-----------------------|------------|------------|----------------------|
| Temperatura | T1 | 0,60 | 1,74 | 4,75 | 0,36 |
| | T2 | 0,53 | 1,68 | 4,23 | 0,28 |
| | T3 | 0,89 | 0,99 | 1,57 | 0,79 |
| | T0 | 0,57 | 1,43 | 3,58 | 0,32 |
| Vento | T2 | 0,59 | 2,54 | 8,06 | 0,35 |
| | T3 | 0,52 | 0,85 | 1,34 | 0,27 |
| | T0 | 0,68 | 0,77 | 0,74 | 0,46 |

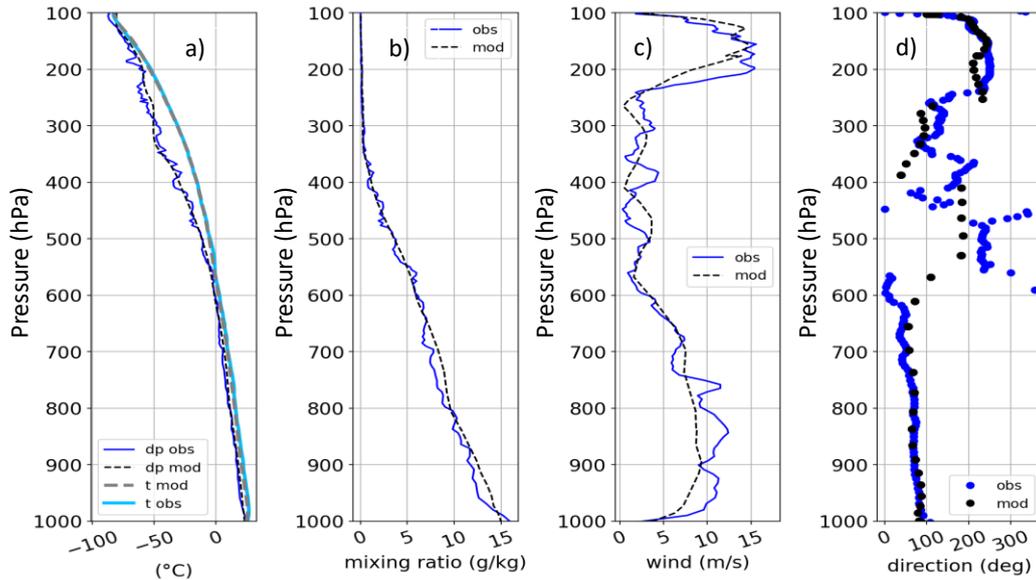
Fonte: Autor.

Figura 6.3 - Variação de temperatura (coluna à direita) e vento (coluna à esquerda) para os sites T3 e T2. a) Temperatura no site T3, b) intensidade do vento no site T3, c) Temperatura no site T2 e intensidade do vento no site T2. As linhas azul e preta nos gráficos indicam os dados derivados do modelo e da observação respectivamente.



Fonte: Autor.

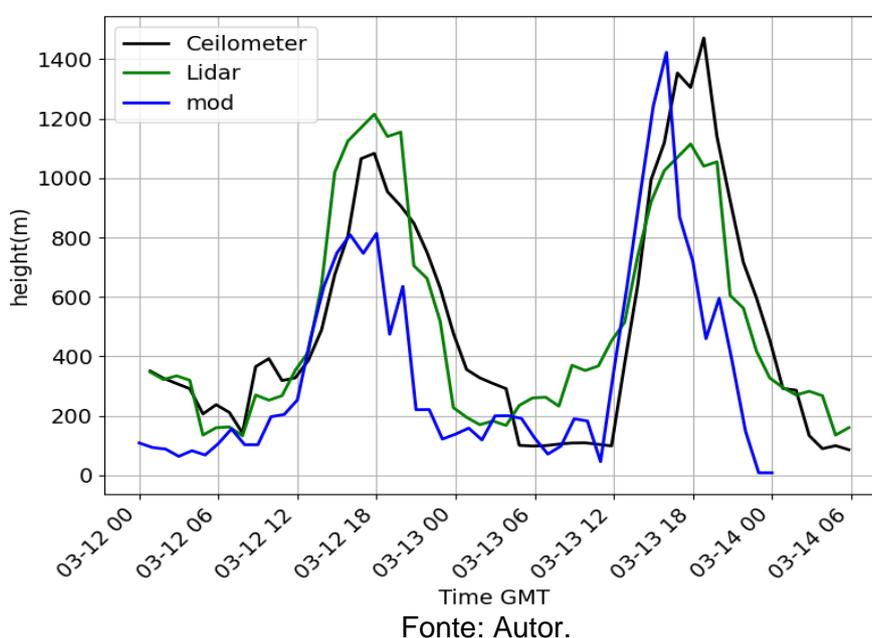
Figura 6.4 - Variação de a) temperatura (Temperatura do ponto de orvalho e temperatura do ar) b) razão de mistura e c) intensidade e d) direção do vento modelado (linha tracejada preta) e observado (linha contínua azul). As observações são provenientes das radiossondas lançadas a partir do site T3.



Fonte: Autor.

A altura da camada limite obtida do modelo concorda razoavelmente bem com as observações (Figura 6.5). Durante a noite a altura da CLP permanece ao entorno de 200 m e atinge sua máxima altura por volta das 18:00 UTC (14:00 horas horário local). Durante o dia, a superfície aquece, criando uma atmosfera mais instável e uma CLP mais alta, ou seja, aumenta a altura da coluna atmosférica em que acontece a dispersão da pluma. À noite, a CLP é baixa, o que limita a dispersão da pluma e conseqüentemente espera-se maiores concentrações químicas.

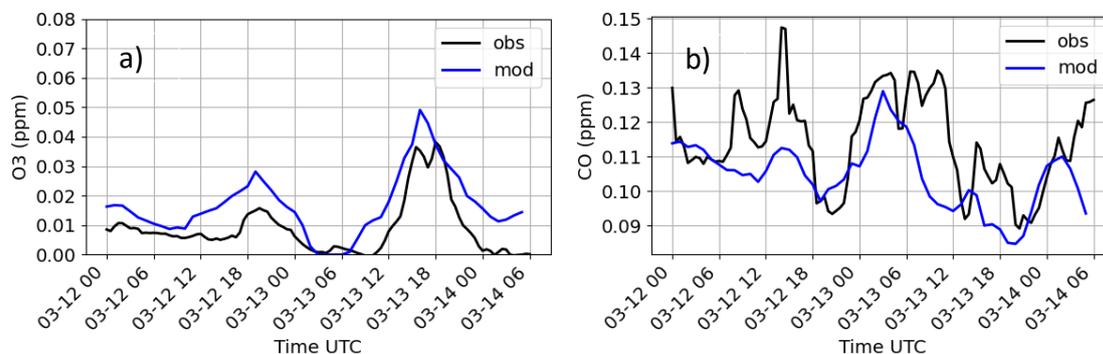
Figura 6.5 - CLP observada e modelada ao longo dos dias 12 e 13 de março de 2014.



Também foram realizadas comparações entre as concentrações de CO e O₃. Devido a disponibilidade de dados a mudança das concentrações ao longo do dia foram comparadas apenas para o site T3 (Figura 6.6). No local T3 é esperado um efeito significativo da pluma de Manaus. A comparação indica que o modelo representou de forma coerente as variações das concentrações ao longo dos dois dias. A concentração de O₃ é máxima próximo das 18 UTC (máximo de 0,05 ppm no dia 13 de março) e mínima próximo das 06 UTC (Figura 6.6 a). A concentração de CO parece variar com a altura da CLP. Durante o dia, quando a CLP atinge a maior altura as concentrações de CO são baixas e no início da

manhã quando a CLP é mínima são observadas as maiores concentrações de CO (Figura 6.6 b).

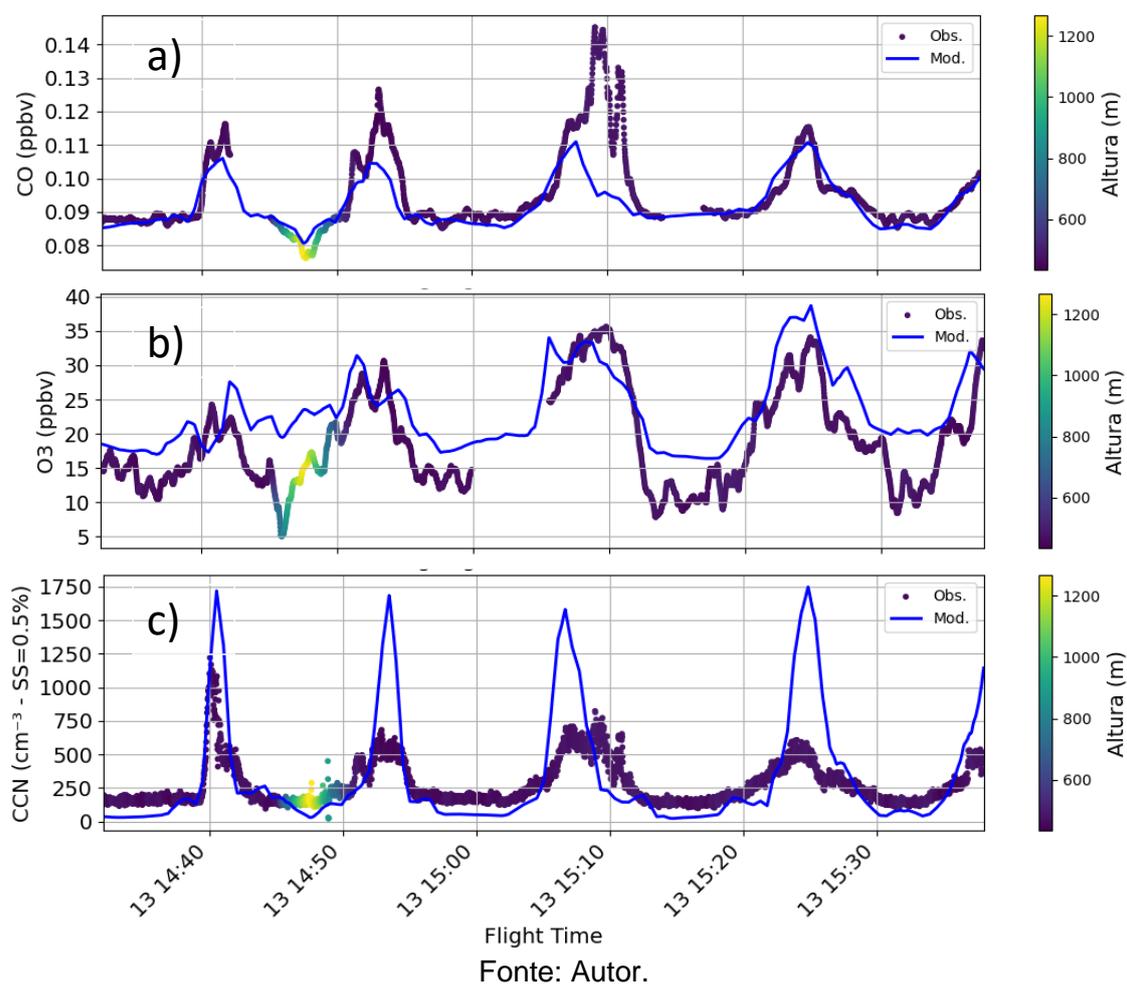
Figura 6.6 - Evolução das concentrações de CO (a) e O3 (b) medidas no local T3 (linhas pretas) e simuladas (linhas azuis).



Fonte: Autor.

Além das observações em superfície, comparou-se os resultados do modelo com os dados derivados do avião G1. A Figura 6.7 mostra as concentrações de CO, O₃, e CCN modeladas e observadas. Nota-se que o modelo é eficiente em representar a localização da pluma, representada pelos picos na Figura 6.7. Os picos nos gráficos indicam os períodos em que o avião cruzou a pluma. A concentração de O₃ foi melhor representada, enquanto as concentrações de CO foram subestimadas pelo modelo. O modelo também foi eficiente em representar as concentrações de CCN dentro (região dos picos) e fora da pluma. Apesar da máxima concentração de CCN na região central da pluma ser superestimada pelo modelo avalia-se aqui, considerando a resolução do modelo (3km) e as complexidades de se simular a concentração de CCN (concentração, tamanho e propriedades químicas dos aerossóis) que o modelo é eficiente em simular o impacto da poluição de Manaus nas concentrações de CCN.

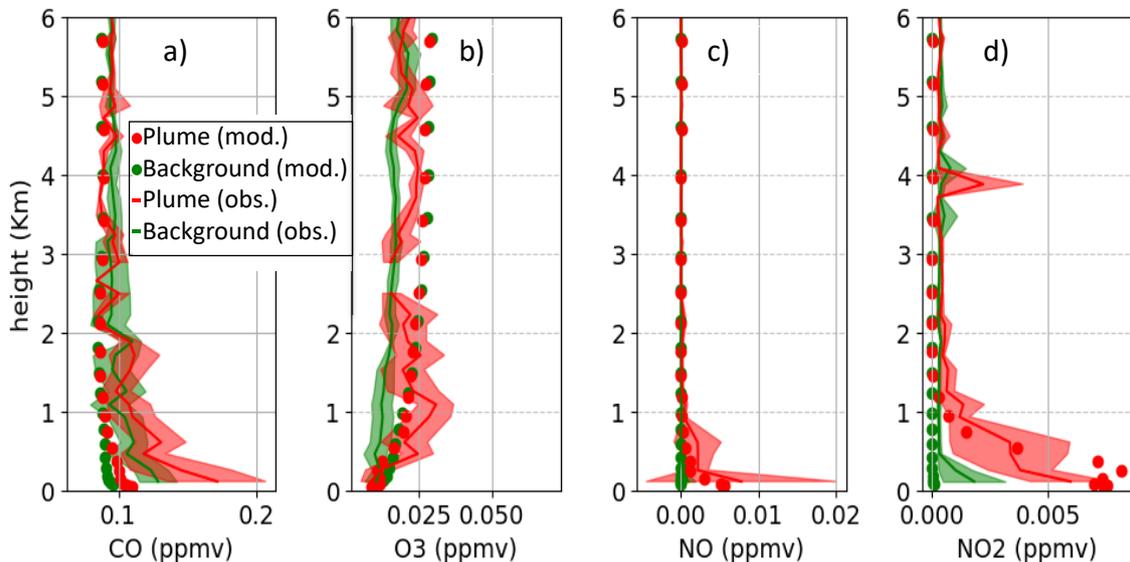
Figura 6.7 - Concentração de a) CO, b) O3 e c) CCN (SS=0,2%) extraídas do modelo (pontos com escala de cor associada à altura do voo) e observadas (linha azul) em função do tempo.



A Figura 6.8 mostra o perfil médio de CO, O3, NO e NO2 modelado entre os dias 12 e 13 de março com o perfil médio extraído dos voos realizados no mês de março de 2014. Os dados observados foram extraídos de todos os voos da aeronave G1 durante o IOP1, utilizando a metodologia proposta por Cecchini et al. (2016). Os dados do modelo consideraram a concentração média de CCN na CLP para mapear os pontos de grade sob impacto da pluma e uma região ao entorno do local ATTO para compor as concentrações sob condição de background. Percebe-se que o modelo tende a subestimar as concentrações de CO próximo à superfície tanto para o site ATTO quanto para o site T3. As medidas muito próximas do solo, por exemplo, abaixo de 400 m foram realizadas majoritariamente quando o avião realizava operações de pouso e decolagem, ou seja, muito próximo da cidade de Manaus. O fato de as medidas estarem muito

próximas de Manaus indica que a pluma está no seu estágio inicial de dispersão tendendo a concentrações mais elevadas para o CO observado. A comparação entre os perfis de O₃ observados e modelados mostram boa concordância com a observação, principalmente próximo à superfície. A concentração de O₃ não é alta próximo de Manaus (NASCIMENTO et al., 2021; 2022). O NO e o NO₂ também foram bem representados pelo modelo.

Figura 6.8 - Perfil médio de a) CO, b) O₃, c) NO e d) NO₂ extraídos de todos os voos realizados no mês de março de 2014 e modelados (média dos dias 12 e 13 de março). Em cada gráfico as cores vermelhas (verdes) representam as concentrações associadas à pluma (fora da pluma). Os pontos vermelhos (verde) são os dados do modelo extraídos no local T3 (ATTO). As regiões coloridas representam um desvio padrão.

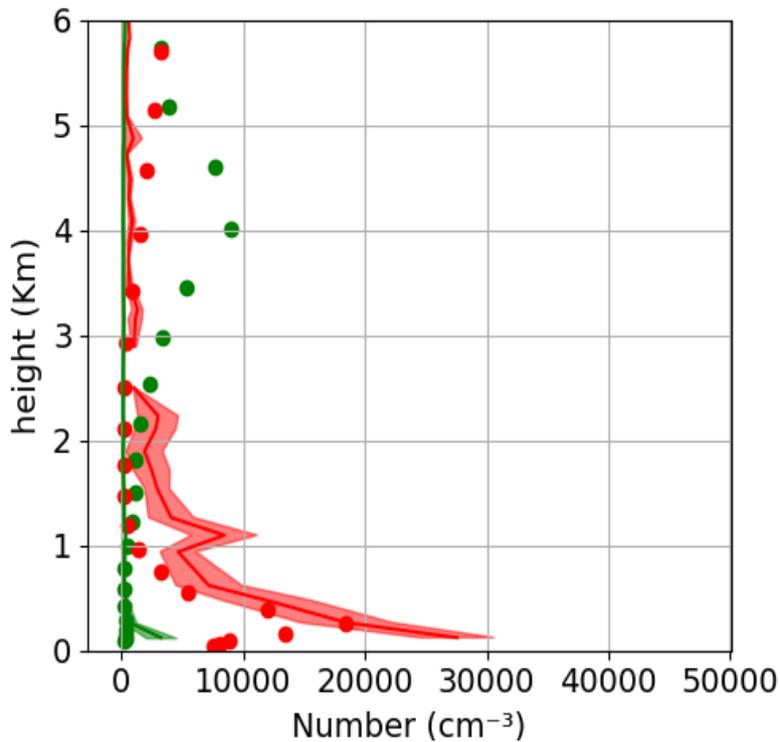


Fonte: Autor.

O perfil médio da concentração de aerossol (Figura 6.9) também indica que o modelo foi capaz de reproduzir a concentração numérica de aerossol, ou seja, representa razoavelmente bem os efeitos da pluma para a concentração de aerossol. Observa-se que a concentração de aerossol observada e modelada são próximas próximo da superfície, cerca de 18000 cm^{-3} e diminuem com a altura. O modelo capturou um aumento da concentração de aerossol na região de background entre 3 e 5 km que não foi verificada nos dados observados. A baixa cobertura de dados do avião em maiores alturas restringe nossas análises até certo ponto. Não é possível afirmar que se o avião realizasse as medidas nos mesmos horários essas concentrações maiores seriam capturadas. O estudo do

perfil vertical de aerossol bem como a formação de aerossol na alta troposfera podem ajudar a elucidar essa diferença avaliada.

Figura 6.9 - Perfil médio de aerossol extraídos de todos os voos realizados no mês de março de 2014 e modelados (média dos dias 12 e 13 de março). Em cada gráfico as cores vermelhas (verdes) representam as concentrações associadas à pluma (fora da pluma). Os pontos vermelhos (verde) são os dados do modelo extraídos no local T3 (ATTO).

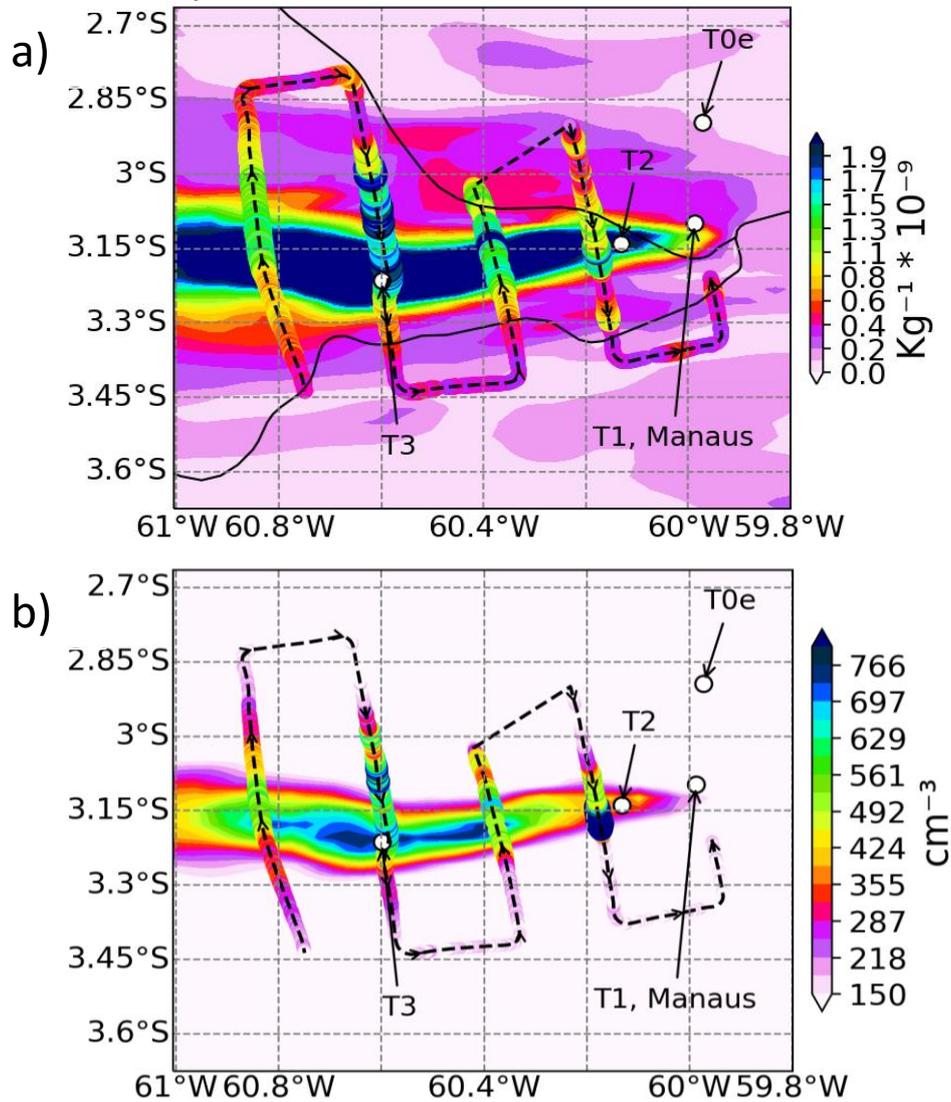


Fonte: Autor.

6.3 Dispersão da pluma

A Figura 6.10 mostra as concentrações de aerossol e CCN modelados sobrepostas pelas respectivas concentrações observadas. Nota-se nos dados do modelo e nas observações uma região com concentrações mais elevadas de aerossol e CCN a oeste de Manaus. Pode-se observar que as concentrações diminuem para sul e para norte de um eixo de máxima concentração orientado no sentido leste oeste (direção do vento). O eixo leste oeste é o sentido da dispersão da pluma. Avalia-se que o modelo consegue reproduzir a região de dispersão da pluma.

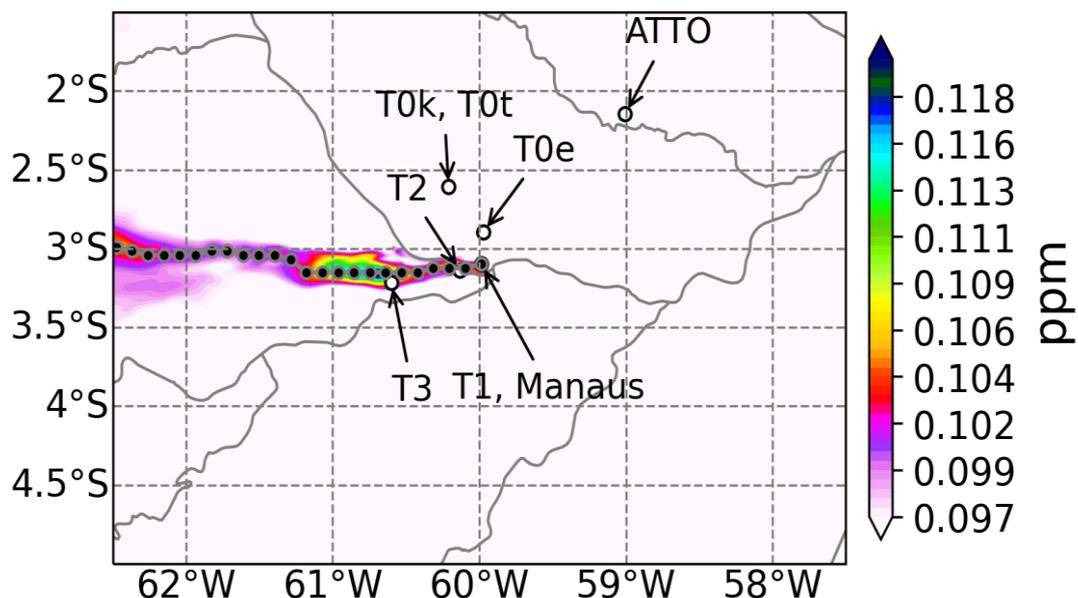
Figura 6.10 - Concentração de aerossol na moda de acumulação (a) e CCN (b). O mapa de fundo representa as concentrações observadas e os marcadores na mesma paleta de cor do mapa de fundo ao entorno da linha pontilhada representam as concentrações de aerossol e CCN extraídos das observações. As setas indicam o sentido do voo.



Fonte: Autor.

A Figura 6.11 mostra as concentrações de CO modeladas e a localização da pluma usando as máximas concentrações de CO a oeste de Manaus às 15:00 UTC do dia 13 de março. Como pode-se notar a localização da pluma está sobreposta às concentrações de CO. Isso também é observado quando se sobrepõe à localização da pluma com as concentrações de CCN ou outros gases por exemplo.

Figura 6.11 - Localização da pluma de Manaus às 15:00 UTC do dia 13/03 (pontos pretos) e a concentração de CO (colorido).

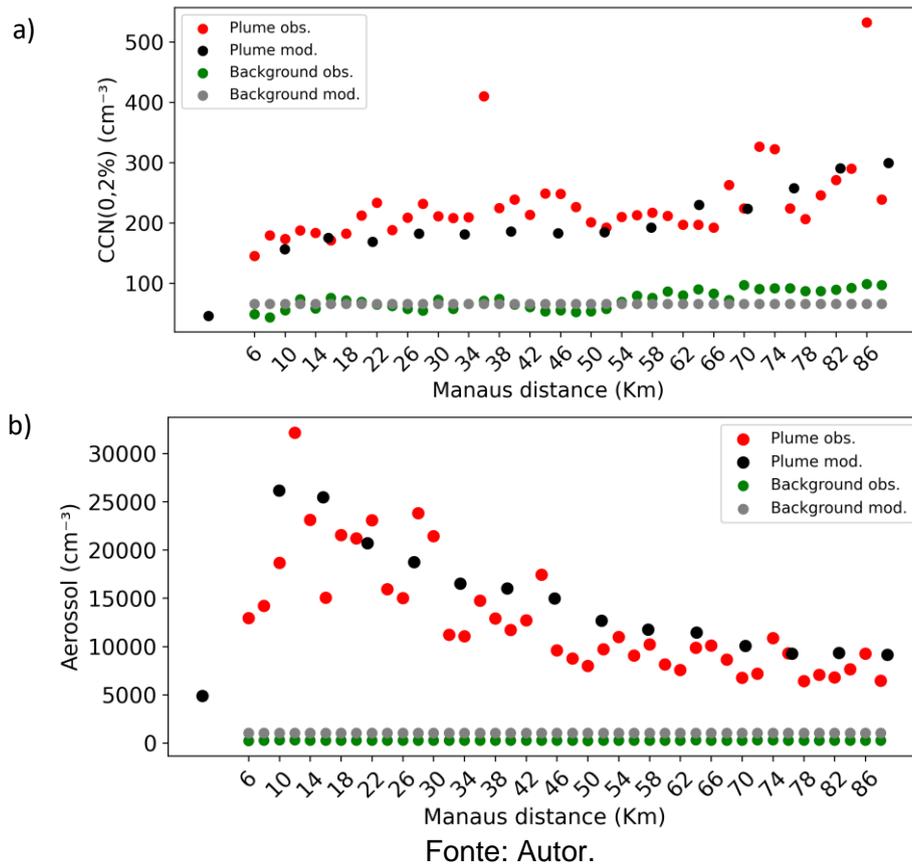


Fonte: Autor.

Além das concentrações médias a simulação foi eficiente em reproduzir a mudança em função da distância de Manaus. Selecionou-se as concentrações a cada 2 km de Manaus para os períodos em que o avião se manteve entre as alturas de 200 e 1000 m (Figura 6.2). A altura da CLA no mês de março de 2014 oscilou em média entre 300 m durante a noite e 1200 m no final da tarde, desse modo esperamos que a seleção dos dados entre 200 e 1000 m corresponda às concentrações na CLA. A média a cada 2 km foi aplicada para os dados classificados dentro e fora da pluma. Observa-se que a concentração de aerossol na pluma diminui com a distância de Manaus, enquanto a concentração de CCN tende a aumentar (Figura 6.1). A concentração de Aerossol, aqui representada pelo somatório dos aerossóis nas modas de nucleação, acumulação e grossa é máxima entre 10 km e 20 km e diminui rapidamente. Por outro lado, a concentração de CCN mantém uma tendência de aumento a partir de Manaus. Observa-se uma clara distinção das concentrações nas regiões de background e poluída e uma mudança das concentrações com a distância de Manaus. Por simplicidade pode-se considerar que essa mudança está associada ao envelhecimento da pluma. O modelo consegue capturar tanto as

concentrações características das regiões de background quanto a mudança da concentração de aerossol e CCN com o envelhecimento da pluma.

Figura 6.12 - Concentrações médias de a) aerossóis e b) CCN observado (background – verde e na pluma - vermelho) e modelado (background – cinza e na pluma - preto). O CCN observado corresponde a SS de 0,23 % e o modelado a SS de 0,2 %. As concentrações foram calculadas em relação à distância de Manaus.



Tais observações indicam: 1) que emissões antropogênicas de Manaus, como esperado, estão relacionadas a um aumento na concentração de aerossol e consequentemente de CCN na região de dispersão da pluma e 2) um indicativo que apesar da diminuição numérica da concentração de aerossol ao longo da pluma a concentração de CCN aumenta provavelmente pelo crescimento de partículas menores durante o envelhecimento da pluma. De fato, Zaveri et al. (2022) mostrou o rápido crescimento das partículas de aerossol para tamanhos de CCN sob ação da pluma.

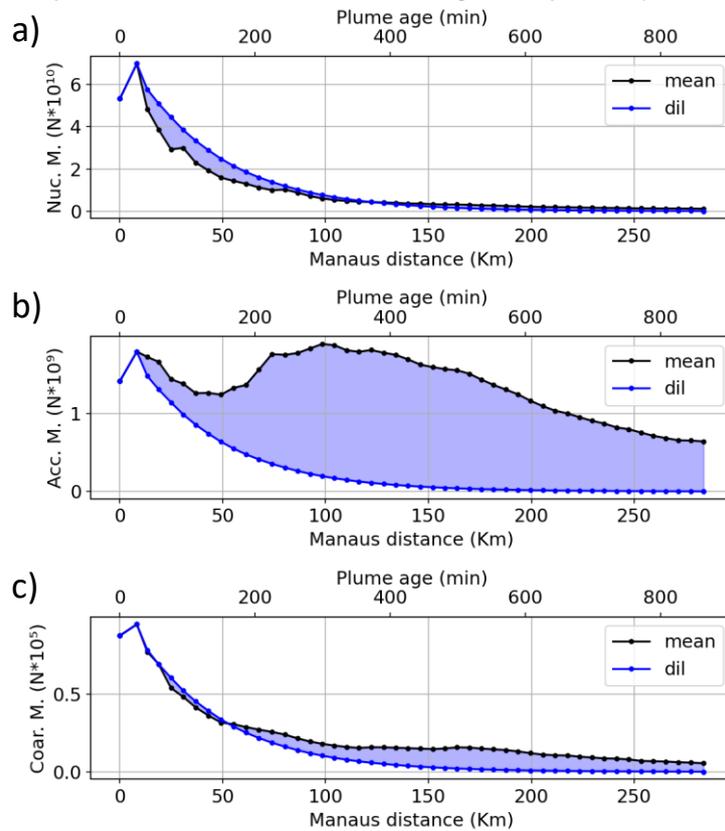
Observou-se também que a taxa de ativação (relação CCN/aerossol) nas regiões de impacto da pluma e nas regiões de background são distintas. A taxa de ativação observada é de 0,028 e de 0,29 nas regiões da pluma e de background respectivamente. A eficiência de uma partícula de aerossol em atuar como CCN depende de várias propriedades e fatores físicos, sendo os principais: o tamanho da partícula, a higroscopicidade (associada a composição química) e concentração numérica para uma dada supersaturação (PIERCE; ADAMS, 2009; LIU e LI, 2014). Um estudo anterior aplicado à bacia amazônica avaliou a taxa de ativação em regiões de background e sob ação de poluição de queimadas na bacia amazônica, e encontraram uma razão de aproximadamente 0,3 para um local de fundo (ANDREAE 2008). Usamos nesse cálculo as concentrações de aerossóis derivadas do instrumento *condensation particle counter* (CPC 3010, TSI) que mede a concentração de aerossol entre 0.01 um e 3 mm. As diferenças entre a taxa de ativação nas regiões de impacto da pluma e nas regiões de background levam implicações significativas relacionadas à física das nuvens. A baixa taxa de ativação na região da pluma está associada à alta concentração de CCN, superior à região de background.

Esses resultados sugerem que as partículas de aerossol presentes na pluma podem não ser tão eficazes na formação de nuvens em comparação com as partículas de aerossol nas regiões de background. Isso pode afetar o tamanho e a distribuição das gotas de água nas nuvens, influenciando indiretamente a formação e a estrutura das nuvens. Um feedback secundário pode estar associado as altas concentrações de CCN na região da pluma, que tem o potencial de suprimir a remoção pela precipitação, pelo menos na troposfera inferior e média, estabilizando assim a carga de poluição (ANDREAE et al., 2008). Isso pode favorecer a dispersão em larga escala e o transporte ascendente como o principal "sumidouro" que equilibra as emissões regionais de poluentes. Isso é valioso para estudos climáticos e meteorológicos.

Levantou-se a localização da pluma para todas as saídas do modelo. A concentração média de aerossol nas modas de nucleação, acumulação e grossa no dia 13/03 em função da distância de Manaus e da idade estimada pluma é

mostrada da Figura 6.13. Uma grande quantidade de gases e partículas são emitidas diretamente de fontes antropogênicas como usinas termelétricas movidas a petróleo e gás natural, tráfego de veículos entre outros processos antropogênicos na RMM (ABOU RAFEE et al., 2017; TEIXEIRA et al., 2018). Seguindo a direção do vento observa-se um aumento da concentração e um pico entre 10 e 20 km de Manaus em uma altura de cerca de 500 m da superfície (altura em que foi extraído os dados). Esse pico reflete a diluição vertical da pluma seguindo a direção do vento. Em seguida a concentração numérica média de aerossol na moda de nucleação e moda grossa diminuem com o aumento da distância de Manaus (Figura 6.13 - a) e c) enquanto as concentrações numéricas médias de aerossol na moda de acumulação crescem novamente entre 50 e 100 km de Manaus (Figura 6.13 - a).

Figura 6.13 - Concentração média de CCN nas modas de a) nucleação, b) acumulação e c) grossa no dia 13/03 ao longo da pluma. A região azul em cada figura representa a diferença entre as concentrações modeladas (curva preta) e as esperadas devido somente à diluição da pluma (calculada - curva azul).



Fonte: Autor.

Utilizou-se a taxa geral de diluição de primeira ordem da pluma encontrada por Zaveri et al. (2022), representada por $\lambda = 7,4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para estimar a mudança da concentração exclusivamente em função da diluição. Essa taxa nos permite quantificar a alteração na concentração com base na idade da pluma, considerando apenas o efeito da diluição ($N_{dil} = NP1 \times \exp(-\lambda\Delta t)$). A idade da pluma foi estimada com base na velocidade média do vento e a concentração inicial (NP1) foi definida como o pico observado a aproximadamente 10-20 km de Manaus. As concentrações médias modeladas e esperadas, atribuíveis apenas à diluição, apresentam uma diminuição aproximadamente exponencial para as modas de nucleação e grossa (Figura 6.13a e c), à medida que a distância de Manaus aumenta. A região azul, que representa a diferença entre ambas as curvas, é relativamente pequena. Essas observações sugerem que a diluição oferece uma explicação razoavelmente precisa para as mudanças nas concentrações de aerossol nas modas grossa e de nucleação. As maiores diferenças para a moda de nucleação são observadas até cerca de 80 Km de Manaus. A concentração de aerossol na moda de nucleação diminui em uma taxa maior que o esperado somente devido a diluição.

A mudança da concentração de aerossol na moda de acumulação apresenta comportamento distinto. Observa-se um distanciamento entre a concentração média modelada e o que seria mudança da concentração considerando apenas a diluição (região pintada de azul - Figura 6.13 C). Isso está associado aos processos de crescimento dos aerossóis. O MADE, módulo de aerossol empregado na simulação, permite esse tratamento. O MADE considera a distribuição de tamanho dos aerossóis do tipo modal, com três modas log normais. Embora o crescimento dos aerossóis seja avaliado, quando as partículas crescem por condensação de vapor ou coagulação, o modelo em não fornece informações sobre como o tamanho/número dessas partículas se altera, avalia-se o aumento em massa das espécies de aerossol tratadas, e o número de partículas em cada moda. Zaveri et al. (2022) mostraram que o rápido crescimento das partículas antropogênicas submicrônicas a partir de Manaus é responsável pelo número elevado de aerossóis e CCN a oeste de Manaus. Os

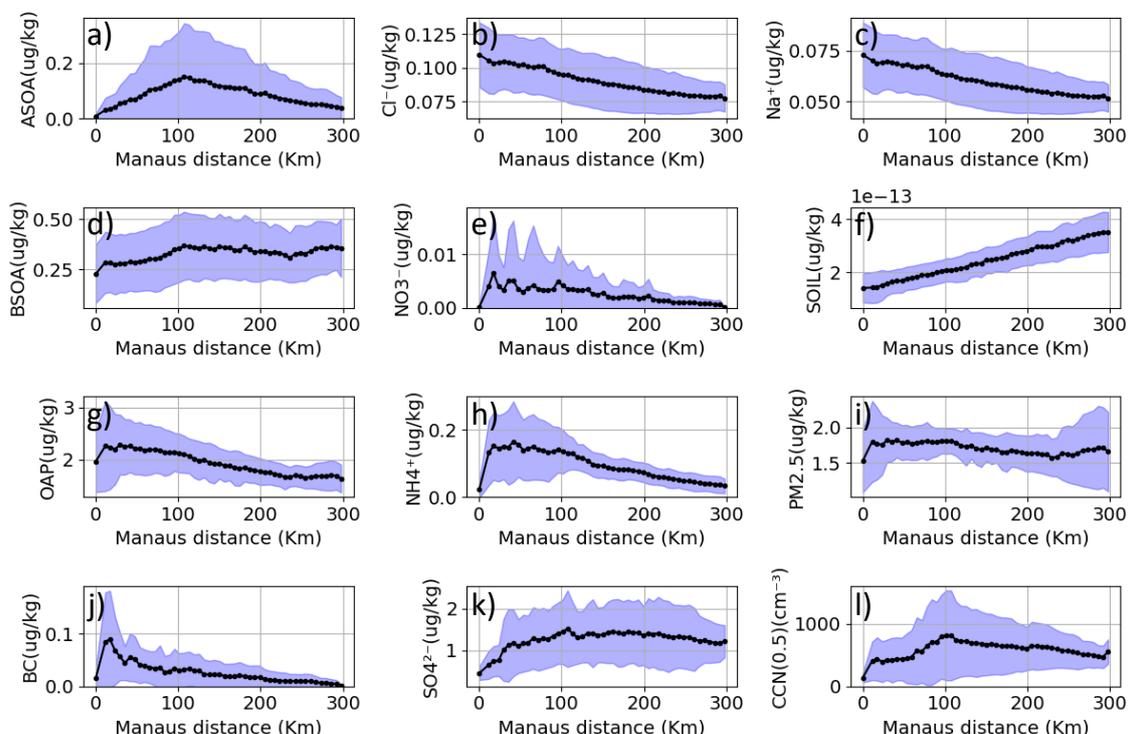
autores propuseram que o mecanismo de crescimento de partículas finas é possibilitado pelos orgânicos semivoláteis abundantemente formados e sugerem um impacto apreciável dos aerossóis antropogênicos no ciclo de vida das nuvens em florestas anteriormente não poluídas do mundo.

A dinâmica da concentração de aerossóis na atmosfera é influenciada por uma série de processos físicos e químicos complexos. À medida que a pluma envelhece e se move na atmosfera, esses processos podem modular a concentração de aerossóis. Espera-se dois processos: 1) condensação de COVs sobre as partículas preexistentes, e 2) coagulação. Em ambos os casos pode ocorrer o crescimento das partículas finas para tamanhos de CCN. Dependendo das características químicas e meteorológicas pode ainda acontecer a NPF. A NPF contribui com cerca de 90% do número de partículas e ~80% do CCN com supersaturação de 0,5% (CCN_{0,5%}) na camada limite nas regiões de background da bacia Amazônica durante a estação chuvosa (ZHAO et al., 2022). Em locais afetados pela pluma de poluição de Manaus a NPF foi detectada ocasionalmente, indicando o efeito de quantidades muito pequenas de insumos antrópicos na NPF (VARANDA RIZZO et al., 2018; WIMMER et al., 2018). Presume-se, portanto, que o aumento da concentração numérica de aerossol na moda de acumulação observada em nossos resultados está associado ao crescimento das partículas urbanas finas. Uma avaliação das concentrações em massa dos aerossóis na moda de acumulação é mostrada a seguir.

6.4 Aerossóis e CCN

Aqui avalia-se a mudança em massa das concentrações de aerossol derivados da simulação, classificados na moda de acumulação ao longo da pluma. A Figura 6.14 mostra as concentrações médias em massa de aerossol de sulfato (SO₄²⁻), nitrato (NO₃⁺), amônio (NH⁺), carbono elementar (BC), matéria orgânica primária (OAP), aerossol orgânico secundário antropogênico (ASOA) e biogênico (BSOA), cloreto (Cl⁻), sódio (Na⁺), PM_{2.5} não especificado, poeira do solo (SOIL), e CCN (SS=0,5%) ao longo da pluma no dia 13/03. O PM_{2.5} não especificado inclui a fração fina de sal marinho e aerossóis de poeira mineral.

Figura 6.14 - Concentração média de a) ASOA, b) aerossol de cloreto (Cl^-), c) sódio (Na^+), d) BSOA, e) nitrato (NO_3^-), f) SOIL, g) aerossol orgânico primário (OAP), h) amônia (NH_4^+), i) $\text{PM}_{2.5}$ não especificado, j) Black Carbon (BC), k) sulfato (SO_4^{2-}) e i) CCN ($\text{SS}=0,5\%$), no dia 13/03 ao longo da pluma. A região hachurada em cada figura representa o intervalo de + ou - 1 desvio padrão.



Fonte: Autor.

A simulação mostra que as concentrações em massa média de BC, OAP, NO_3^- , NH_4^+ e $\text{PM}_{2.5}$ diminuem quase que exponencialmente à medida que a pluma se afasta de Manaus, similar às concentrações numéricas de aerossol na moda de nucleação e moda grossa avaliadas anteriormente (Figura 6.13). Essa observação permite inferir que o principal fator de mudança na concentração em massa dessas espécies de aerossol está relacionado ao processo de diluição da pluma. As concentrações de Cl^- , Na^+ e SOIL entretanto apresentam taxas distintas de mudança da massa com a distância de Manaus. A concentração de Cl e Na diminui com a distância de Manaus, porém não obedece a um padrão exponencial e a concentração de SOIL apresenta um pequeno aumento em função do aumento da distância de Manaus.

As concentrações médias de SOA e SO_4^{2-} , no entanto, parecem aumentar significativamente a partir de Manaus. A concentração de BSOA cresce a partir

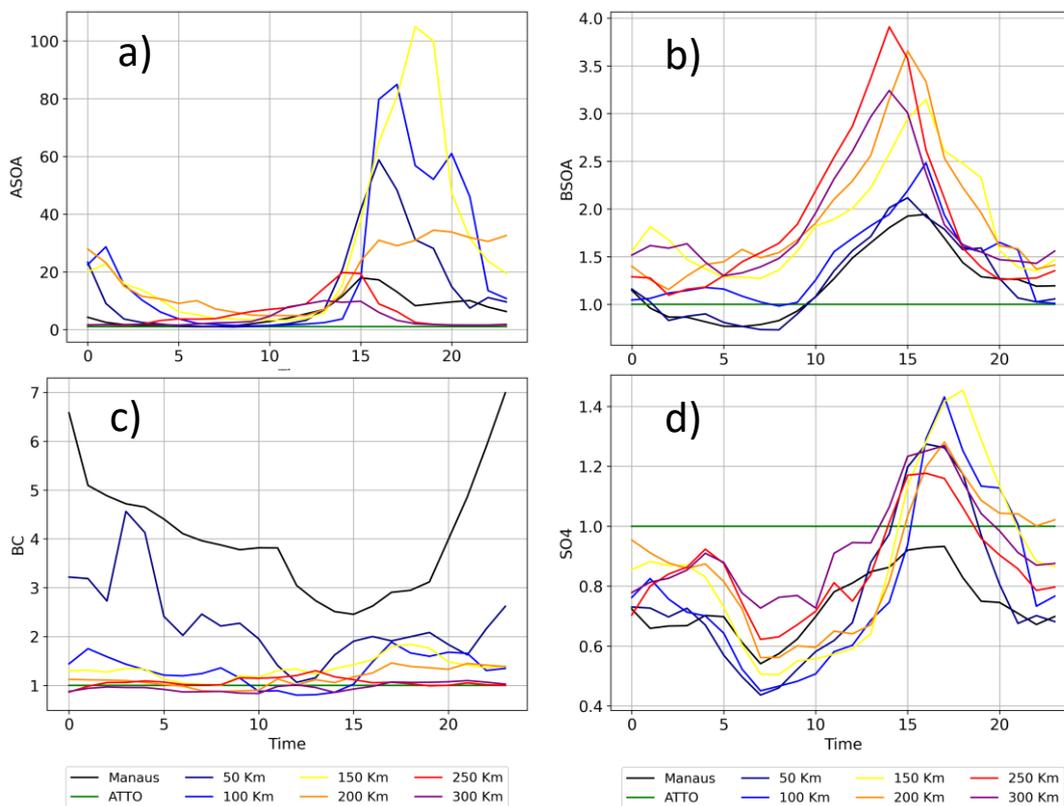
de Manaus e exibe um padrão próximo do estável entre 100 km e 300 km. A concentração média de ASOA tem um pico próximo de 150 km e diminui gradativamente até cerca de 250 km quando as concentrações permanecem ligeiramente superiores às observadas nas regiões de background. Estes resultados concordam com Nascimento et al. (2021, 2022). A concentração média de SO_4^{2-} aumenta rapidamente até o pico observado cerca de 100 km de Manaus e tende a se manter estável até 300 km. O aumento em massa de SOA e SO_4^{2-} deve estar associado ao processo de envelhecimento da pluma urbana. Infere-se que essas espécies de aerossol contribuem para o aumento da concentração de CCN.

A concentração média de CCN (SS=0,5%) ao longo da pluma possui dois picos de máximo. O primeiro pico é observado entre 10 e 20 km de Manaus e está associado ao grande número de partículas emitidas junto com a poluição urbana. O segundo pico é observado cerca de 100-120 km de Manaus. Entre 200 e 300 Km a concentração de CCN tende a se estabilizar em torno de 500 cm^{-3} , valor superior aos observados na região do site ATTO onde a concentração de CCN (SS=0,5%) é inferior a 200 cm^{-3} . A correlação entre a concentração em massa de aerossol na moda de acumulação com o CCN (SS=0,5%) foi de 0,65. Isso indica uma relação moderada entre esses aerossóis e a concentração de CCN(SS=0,5%). No modelo WRF/Chem, o processo de ativação é baseado na parametrização desenvolvida por Abdul-Razzak et al. (2000, 2002). A ativação dos aerossóis baseia-se em uma supersaturação máxima determinada a partir de um espectro gaussiano de velocidades ascendentes e higroscopicidade global de cada composto de aerossol para todos os modos lognormais de partículas. A higroscopicidade global é baseada na média ponderada por volume da higroscopicidade de cada componente de aerossol. Por fim, o espectro de CCN, ou seja, as partículas de aerossol agindo como CCN em algumas supersaturações máximas (0,02, 0,05, 0,1, 0,2, 0,5 e 1%) é levantado. Nossos resultados sugerem que a poluição urbana contribui para o aumento da concentração de aerossol na moda de acumulação e de CCN na região de dispersão da pluma.

Quanto maior o diâmetro do aerossol e sua higroscopicidade maior o potencial de uma partícula atuar como CCN, portanto uma primeira justificativa para um aumento da concentração de CCN seria um aumento da concentração de aerossol na moda grossa. Entretanto, observou-se que o aumento em massa de aerossóis na moda grossa, é pequeno e não justifica o aumento na concentração de CCN. As concentrações de aerossóis de Cloreto (Cl) e Sódio (Na), apesar de não apresentarem uma diminuição exponencial clara, tendem a diminuir à medida que a pluma se afasta de Manaus, ao contrário da concentração de CCN. Encontrou-se também uma correlação muito baixa (-0,05) entre os aerossóis de Cl e Na e a concentração de CCN (SS=0,5%). As maiores correlações foram observadas para os aerossóis SO_4^{2-} e SOA. A correlação média entre a concentração de aerossol de SO_4^{2-} e SOA e a concentração numérica de CCN foi de 0,72 e 0,4, respectivamente. Além disso, o pico próximo a 100 km coincide com a concentração máxima de SOA. Portanto, espera-se que a concentração de CCN esteja associada principalmente aos aerossóis de SO_4^{2-} e SOA.

A fim de entender melhor a relação entre os aerossóis modulados pela poluição urbana, avaliou-se a mudança em massa de SOA e SO_4^{2-} modeladas (Figura 6.15). As concentrações de ASOA, BSOA, SO_4^{2-} e BC mostradas na figura 6.15 foram extraídas em diferentes distâncias de Manaus ao longo da pluma e no site ATTO para a simulação BASE13. Na figura, as concentrações de aerossol foram normalizadas em relação às concentrações simuladas no local ATTO, indicando o número de vezes que são maiores ou menores em comparação com o ATTO, onde se considera concentrações de background. Observa-se que a concentração de ASOA é de até 100 vezes maior que no ATTO (100X) entre 15 e 20 UTC, (13:00 e 16:00 horas horário local), à 150 Km de Manaus, concordando com Nascimento et al. (2021). Entre 15 e 20 UTC também é observado picos em Manaus (18X), 50 km (60X), 100 km (85X) e 200 Km (35X). Para 250 km e 300 km a concentração aumenta até cerca de 20X pouco antes das 15 UTC. É esperado que a concentração de ASOA aumente em função da quantidade de radical OH disponível (NASCIMENTO et al., 2021).

Figura 6.15 – Razão entre a concentração média de aerossol a) ASOA, b) BSOA, c) BC e d) SO_4^{2-} pela concentração média de aerossol no local ATTO em função da hora em Manaus, ao longo da pluma para as distancias de 50, 100, 150, 200, 250 e 300 km de Manaus e no ATTO.



Fonte: Autor.

A concentração de BSOA aumenta em até 4X, sendo que o maior pico é observado próximo das 15:00 UTC à 200 Km de Manaus. Picos de menor magnitude também são observados próximo das 15 UTC para Manaus, 50 Km, 100 Km, 150 Km 250 Km e 300 Km. O aumento da concentração de BSOA em relação ao site ATTO para todas os locais analisados (Figura 6.15 b) próximo das 15 UTC parece ter relação com o tempo de luz solar. De fato, a produção de BSOA depende da oxidação de BVOCs, compostos não aromáticos emitidos em abundância pela floresta, que podem ser oxidados na presença de O_3 . O O_3 na floresta amazônica sob ação da poluição urbana é predominantemente produzido pela mistura e pelas interações entre poluentes urbanos e COVs biogênicos e depende fortemente da disponibilidade de luz. O “bum” de O_3 observado entre 150 e 200 km de Manaus a favor do vento (NASCIMENTO et al

2022) deve contribuir para a formação de BSOA e para que essa se mantenha estável e maior que na região de background. Durante a noite, a formação de O₃ é restrita, nesse mesmo período a concentração de BSOA é relativamente menor.

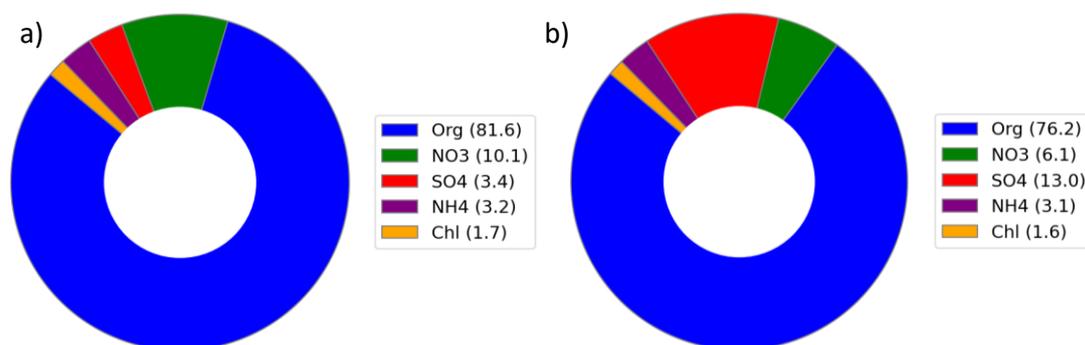
Os aerossóis derivados de SO₄²⁻ aumentam em até 1,4X entre 100 e 150 km de Manaus entre as 15 e 20 UTC. Entre as 15 e 20 UTC à 50 km, 200 km, 250 km e 300 km também são observados picos próximos de 1,2X. O aumento da fração de SO₄²⁻ a partir de Manaus parece estar associado à poluição urbana. Uma grande fração da energia de Manaus é proveniente da queima de combustíveis fósseis (RAFEE et al., 2017; TEIXEIRA et al., 2018). O SO₂ liberado de atividades humanas, como a queima de carvão, óleo e gás, bem como processos industriais reagem com o oxigênio atmosférico (O₂) para formar trióxido de enxofre (SO₃) na presença de luz solar ou outros catalisadores. O SO₃, por sua vez, reage com a água (H₂O) na atmosfera para formar ácido sulfúrico (H₂SO₄). O ácido sulfúrico (H₂SO₄) recém-formado é altamente higroscópico, o que significa que tem uma grande afinidade por água. Ele atrai moléculas de água na atmosfera, levando à formação de pequenas partículas de aerossol. À medida que as partículas de aerossol crescem, elas podem agir como núcleos de condensação de água, permitindo a formação de gotículas de água nas nuvens. Isso pode afetar a formação, a evolução e a propriedade das nuvens. Não foi avaliado aqui efeitos de fontes biogênicas de SO₄²⁻. Estudos recentes têm apontado que alguns tipos de partículas de SO₄²⁻ não possuem marcadores de combustão e se correlacionam com emissões biogênicas (SANCHEZ et al., 2018).

A concentração de BC diminui com a distância de Manaus, seguindo as taxas de diluição da pluma, é maior para Manaus e diminui em direção a 300 km. A variação observada ao longo do dia está relacionada a variação da altura da CLP. Durante o dia quando a CLP é mais alta o volume disponível para a dispersão do BC é maior e a concentração é menor, por outro lado, durante a noite, quando a CLP é baixa o volume disponível para a dispersão é menor e as concentrações de BC são maiores.

A concentração de aerossol SO_4^{2-} se mantém em geral abaixo das concentrações no ATTO até cerca de 15:00 UTC (13:00 horário local) e apresenta um pico de 1,4 vezes a concentração no ATTO por volta das 16:00. Na mesma direção dos resultados encontrados aqui Cirino et al. (2018) avaliou a evolução da pluma no trajeto T2-T3 (até 70 km de Manaus) e verificou que houve aumento de 25% e 20% nas taxas de $\Delta \text{SO}_4^{2-}/\Delta \text{CO}$ principalmente no período diurno entre 11 e 18h (LT). A curva da mudança da concentração de aerossol SO_4^{2-} extraída a 50 Km de Manaus mostra aumentos de aproximadamente 25% em relação ao ATTO entre 15:00 e 20:00 UTC.

À medida que a pluma se afasta de Manaus a concentração de aerossol muda. Na estação chuvosa, os dados coletados a bordo do avião G1 permitiram avaliar as concentrações de aerossóis observadas a oeste de Manaus. O voo do dia 21/03 realizou as medidas mais distantes, a Figura 6.16 mostra as frações observadas de aerossol a 27 e 70 km de Manaus. Observa-se um aumento da fração de SO_4^{2-} (de 3% a 13%) com a distância de Manaus.

Figura 6.16 - Composição do aerossol observado a (a) 27 e (b) 70 Km de Manaus. Dados extraídos o voo no dia 21/03.

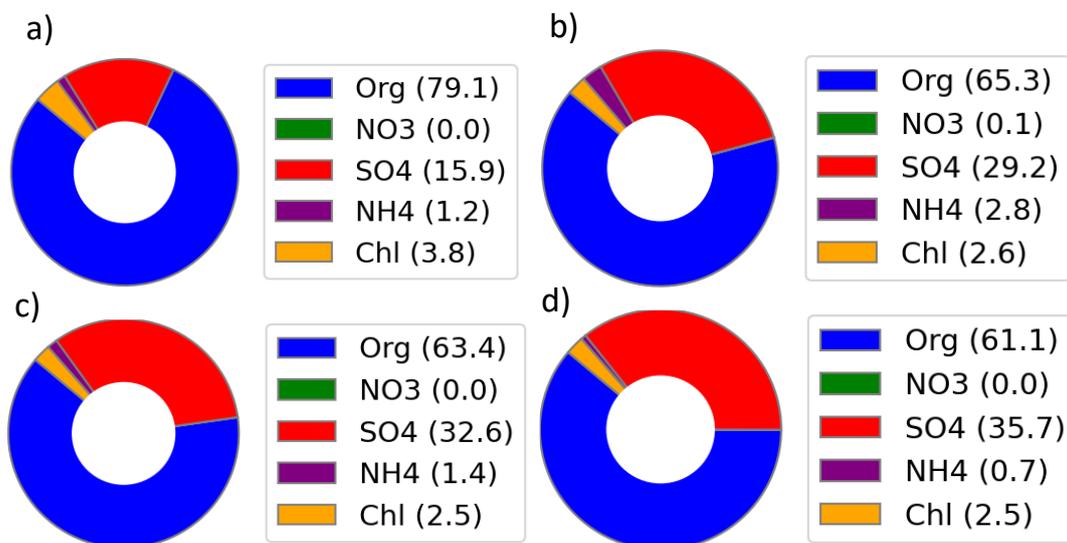


Fonte: Autor.

Os dados do modelo também apontam para um crescimento da fração de aerossol SO_4^{2-} ao longo da pluma, entretanto, a fração de aerossol SO_4^{2-} parece aumentar em uma taxa maior que as observações. Salta de 16% próximo de Manaus para 29,2% cerca de 70 km de Manaus e continua aumentando. Stevens et al. (2012) avaliaram o crescimento de aerossóis SO_4^{2-} nas plumas a

favor do vento das centrais elétricas movidas a carvão, o SO₂ emitido para a atmosfera por processos antropogênicos pode sofrer oxidação rápida para produzir aerossol de sulfato. A poluição antropogênica de Manaus é responsável por altas taxas de emissão de SO₂ que associado à disponibilidade de radiação favorece a formação de aerossóis SO₄²⁻. Cirino et al. (2018) encontraram que os aerossóis de sulfato aumentam 25% em massa a favor do vento em Manaus, atribuído à oxidação do SO₂. Um estudo recente desenvolvido na Índia durante a pandemia de COVID permitiu isolar as emissões antropogênicas derivadas da queima de carvão de uma termoelétrica. Os resultados mostraram um rápido crescimento das partículas, principalmente de aerossol SO₄²⁻, pela oxidação do SO₂ (SINGH et al., 2023). O aumento da concentração de aerossol SO₄²⁻ foi associado ao aumento na concentração de CCN.

Figura 6.17 - Composição do aerossol modelado a a) 20 km b) 70 km c) 100 km e d) 200 km de Manaus ao longo da pluma.

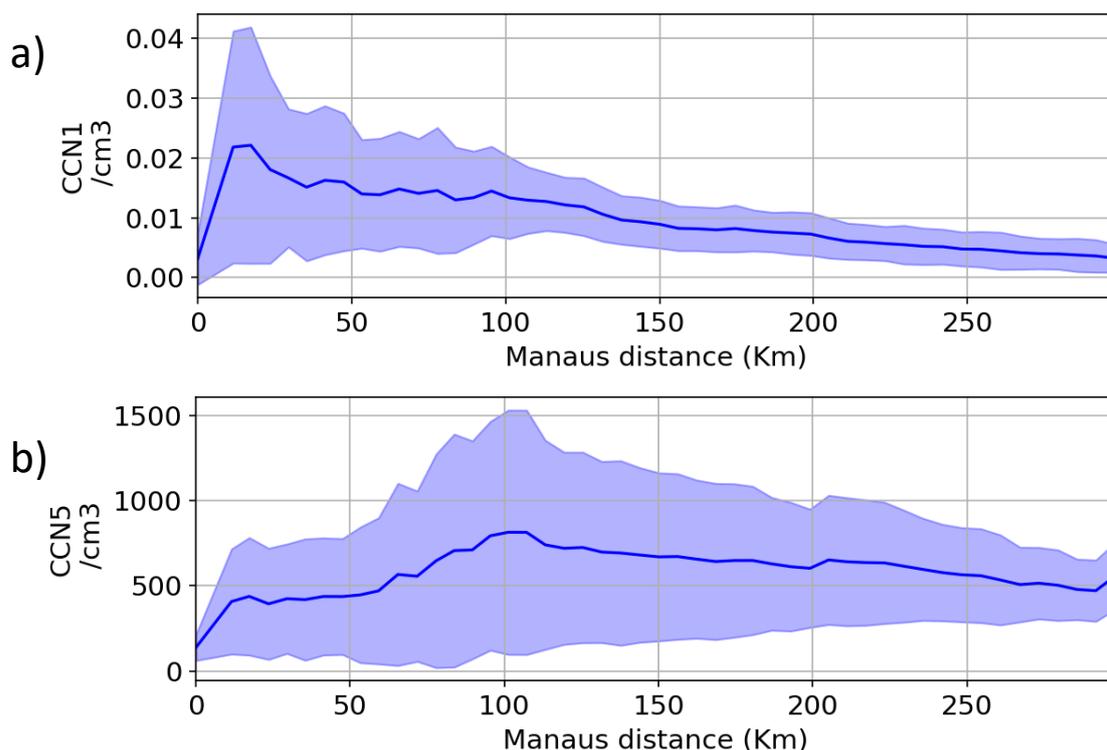


Fonte: Autor.

É conhecido que a concentração de aerossol na bacia amazônica durante a estação chuvosa na ausência de poluição antropogênica e transporte externo é relativamente baixa. Encontrou-se aqui que a concentração de CCN(SS=0,5%) modelada e observada na região de background e varia entre 100 e 200 cm⁻³ (Figura 6.8). Na região da pluma as concentrações de CCN(SS=0,01%) acompanharam as mudanças da concentração numérica de aerossol na moda

grossa (Figura 6.17 - a), enquanto a concentração de CCN para valores de supersaturação maiores, como por exemplo $SS=0,5\%$ (Figura 6.17 - b) são correlacionados com os aerossóis na moda de acumulação. De fato, os aerossóis maiores (moda grossa) tendem nuclear gotículas de nuvem expostos a SS menores enquanto os aerossóis de menor diâmetro (geralmente moda de nucleação) requerem SS maiores. Observa-se também que o aumento da concentração numérica de aerossol está associado ao aumento da concentração de SOA (BSOA + ASOA). Isso demonstra que a pluma favorece o aumento da concentração de partículas de aerossol capazes de nuclear gotículas de nuvem em condições de supersaturação razoáveis, mesmo que essas partículas sejam menos eficientes do que as partículas presentes no ar de fundo.

Figura 6.18 - Concentração de CCN simulada média em função da distância de Manaus para o dia 13/03 e supersaturação de 0,01% (a) e 0,5% (b). A região hachurada em cada figura representa o intervalo de + ou - 1 desvio padrão.

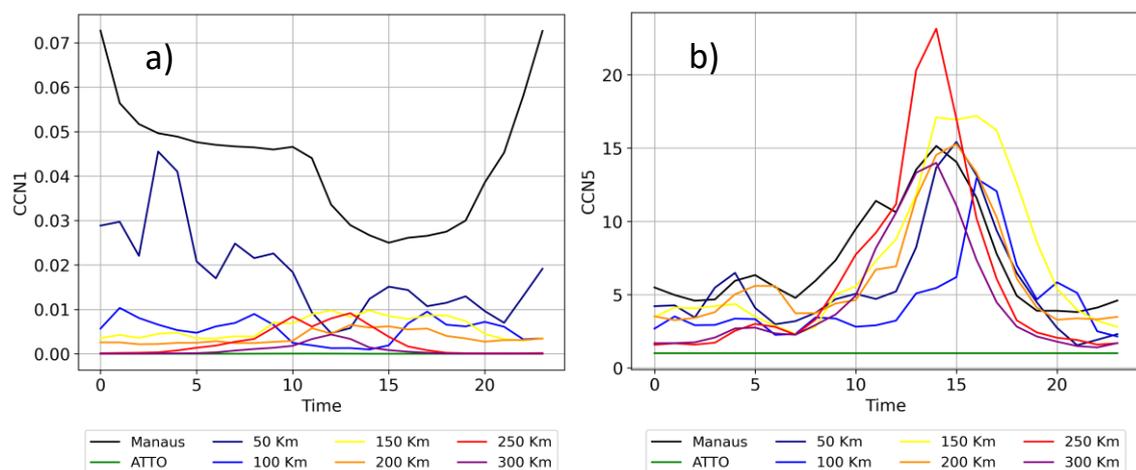


Fonte: Autor.

A Figura 6.18 mostra as concentrações de CCN para SS de 0,2 e 0,5%, respectivamente. A máxima concentração de CCN, cerca de 20 vezes superior à concentração no ATTO é observada próximo das 15:00 UTC (13:00 HL). Os

maiores aumentos são observados à 250 km de Manaus. Também próximo das 15:00 UTC observa-se picos a 150 km 50 km, Manaus, 200 km e 300 km de Manaus. O CCN (SS = 0,2%) é muito similar ao ATTO, os maiores aumentos são de 0,07X. Além disso a variação diurna observada obedece a mesma explicação discutida para as variações do BC. Ressalta-se que não há relação entre o BC e o CCN (SS = 0,2%), apenas que a variação do CCN (SS = 0,2%) pode ser explicada pela mudança da altura da CLP. É esperado que altas concentrações de CCN suprimem a remoção pela precipitação de nuvens quentes, pelo menos na troposfera inferior e média, estabilizando assim a carga de poluição. Isso favorece a dispersão em larga escala e o transporte ascendente como o principal "sumidouro" que equilibra as emissões regionais de poluentes.

Figura 6.19 - Razão entre a concentração média de CCN para as distancias de 50, 100, 150, 200, 250 e 300 km de Manaus pela concentração de CCN no local ATTO em função da hora ao longo do dia 13/03 para a supersaturação de 0,02% (a) e 0,5% (b).

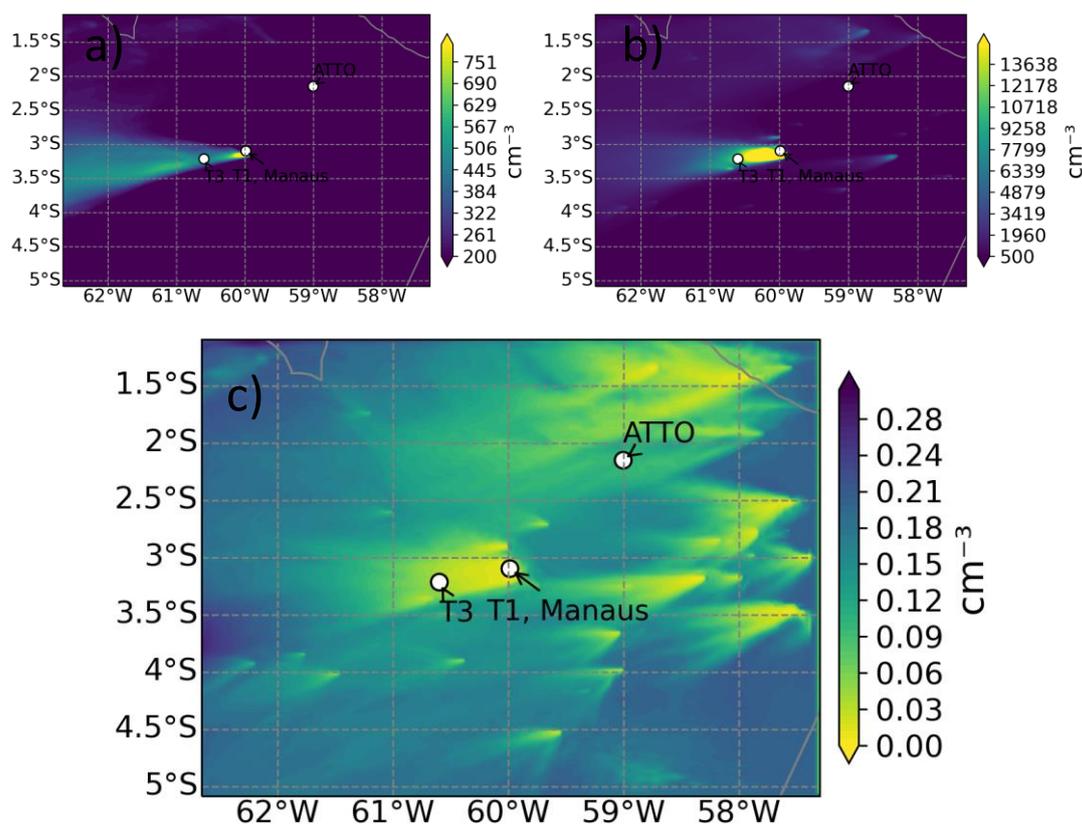


Fonte: Autor.

Foi observado uma forte dependência dos aerossóis modulados pelas emissões antropogênicas nas concentrações de CCN. Os dados observados mostraram que apesar do aumento da concentração de aerossol a razão CCN/aerossol diminui sob a ação da pluma. Os resultados da simulação fornecem taxas semelhantes, 0,02 e 0,3 pluma e background respectivamente (Figura 6.20). A relação CCN Aerossol média para os dias 16 e 17 de março é pequena para a

região de dispersão da pluma (oeste de Manaus), com valores menores que 0,03 e valores próximos de acima de 0,28 para as regiões de fundo. No entanto, o CCN reflete apenas o potencial de formação de nuvens das partículas de aerossol em uma determinada supersaturação.

Figura 6.20 - Concentração média (entre os dias 16 e 17) dos primeiros 8 níveis do modelo para as concentrações de a) CCN, b) Aerossol e c) relação CCN/aerossol.



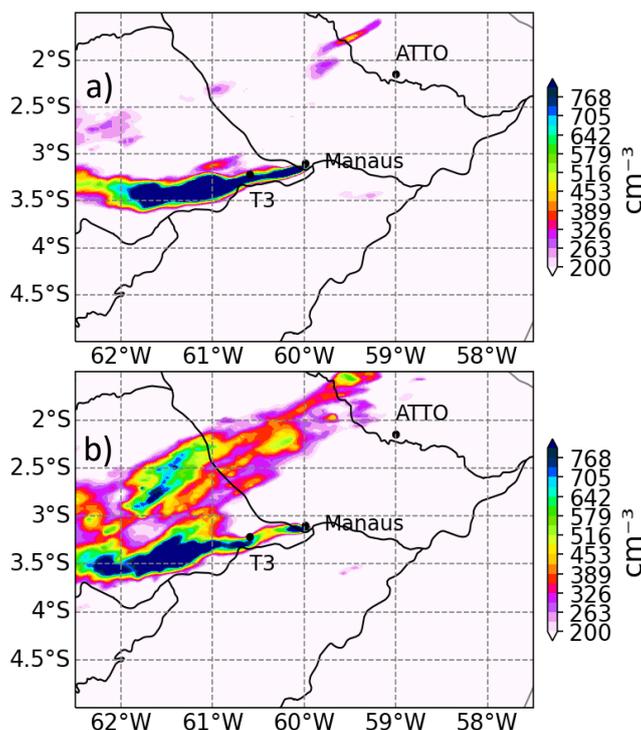
Fonte: Autor.

6.5 Microfísica de nuvens

Discutiu-se no item anterior as concentrações elevadas de CCN na região da pluma. A simulação BASE17 foi proposta para abranger o dia 17/03, caracterizado pela presença de núcleos convectivos na região (FAN et al., 2018, ZAVERI et al., 2022). A pluma no dia 17 apresentou trajetória ligeiramente a sul da observada no dia 13. Apesar da atmosfera mais instável também é possível notar as concentrações elevadas de aerossol e CCN moduladas pela pluma de

Manaus (Figura 6.21). As nuvens, servem como ponte entre os aerossóis e o clima, e caracterizam o fator mais incerto das alterações climáticas (Cai et al., 2020) e altamente sensíveis as concentrações de CCN.

Figura 6.21 - Concentração de CCN a) às 12:00 e b) as 15:00 do dia 17 de março para o nível do modelo.

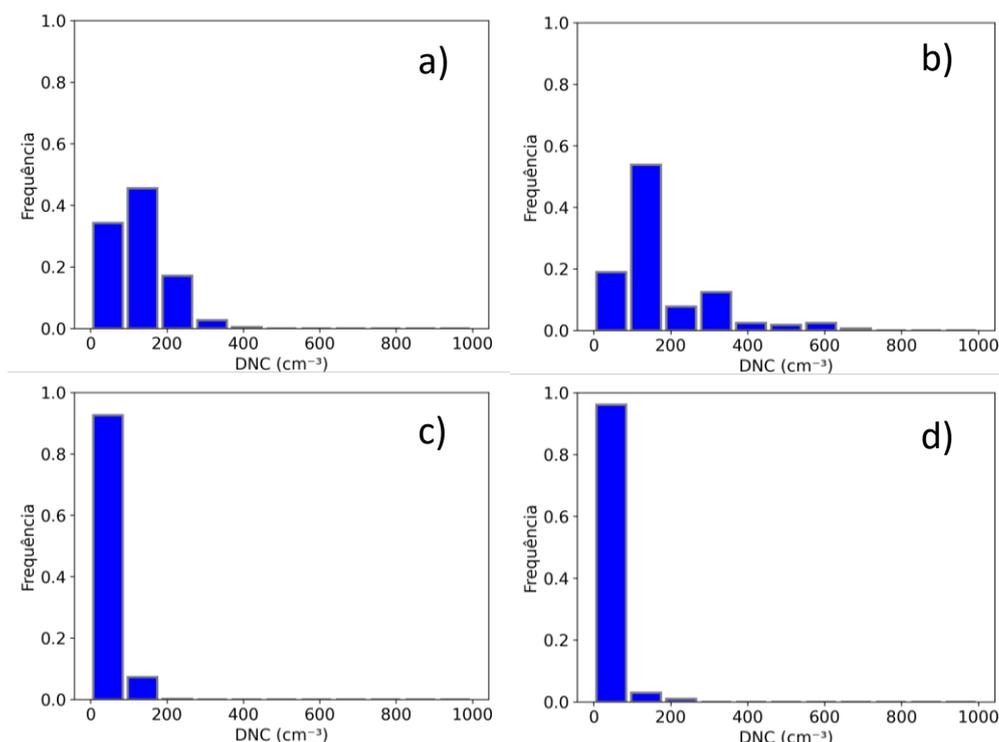


Fonte: Autor.

Pode-se observar que o espectro de variabilidade entre DNC observado e simulado (Figura 6.22) são similares, indicando que o modelo consegue capturar razoavelmente bem características do DNC mais frequentes em nuvens de fundo e sob impacto da pluma. O DNC de fundo tende a ser menor que na pluma. Nas regiões de fundo o DNC é predominantemente menor que 200 cm^{-3} enquanto sob ação da pluma os valores podem ser maiores. Essa diferença, como mencionado por Cecchini et al. (2016) pode ser justificada pela maior competição por vapor d'água, nesse caso é esperado DNC maiores na pluma. Quando a competição por vapor d'água é maior, isso significa que há mais partículas de condensação atuando como núcleos de condensação, e as moléculas de vapor de água têm que se distribuir entre essas partículas para formar as gotículas de nuvem. Como resultado, cada gotícula individual pode conter menos moléculas de água, o que

leva a um aumento no número de gotículas para uma quantidade dada de vapor de água disponível.

Figura 6.22 - Histograma de frequência do DNC derivado dos dados do modelo, sob ação da pluma (a) e condição de background (c), abaixo da isoterma de 0°C entre os dias 16 e 17 de março (coluna a esquerda) e extraídos dos dados observados (coluna a direita), sob ação da pluma (b) e condição de background (d).

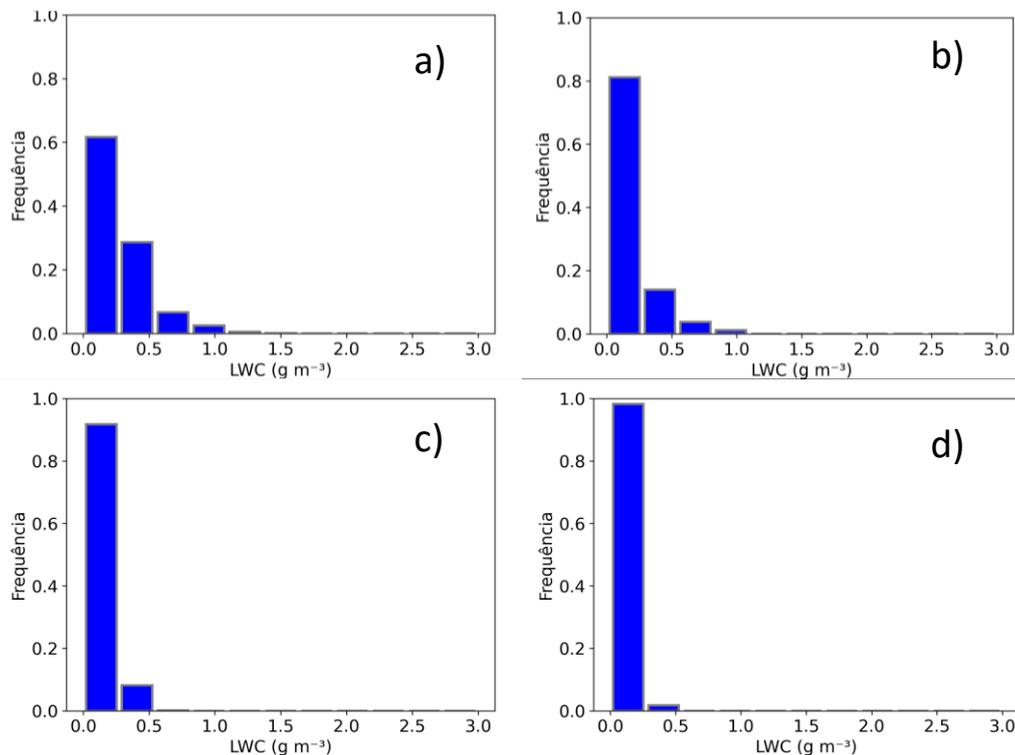


Fonte: Autor.

A análise LWC (Figura 6.23) nas nuvens revelou um comportamento consistente entre as observações e o modelo. Nas condições de fundo, o LWC tende a ser significativamente mais baixo, concentrando-se principalmente na faixa de 0 a 2,5 g/m³. Por outro lado, nas condições poluídas, o LWC exibe uma notável variação, com frequências de ocorrência superiores a 2,5 g/m³ atingindo até 40% na simulação e 20% nas observações. Essas observações fornecem evidências sólidas de que a pluma de Manaus exerce uma influência substancial no aumento do conteúdo de água líquida nas nuvens. A disponibilidade de umidade na bacia amazônica e as concentrações elevadas CCN na região da pluma parecem estar associadas a um maior volume de água líquida. Isso indica que mais energia é liberada na baixa troposfera contribuindo para o aquecimento da

atmosfera em níveis mais baixos. Alguns estudos anteriores desenvolvidos na bacia amazônica relataram a ativação secundária de gotículas de nuvens acima da base das nuvens (YEOM et al., 2019; FAN et al., 2020).

Figura 6.23 - Histograma de frequência do LWC derivado dos dados do modelo, sob ação da pluma (a) e condição de background (c), abaixo da isoterma de 0°C entre os dias 16 e 17 de março (coluna a esquerda) e extraídos dos dados observados (coluna a direita), sob ação da pluma (b) e condição de background (d).

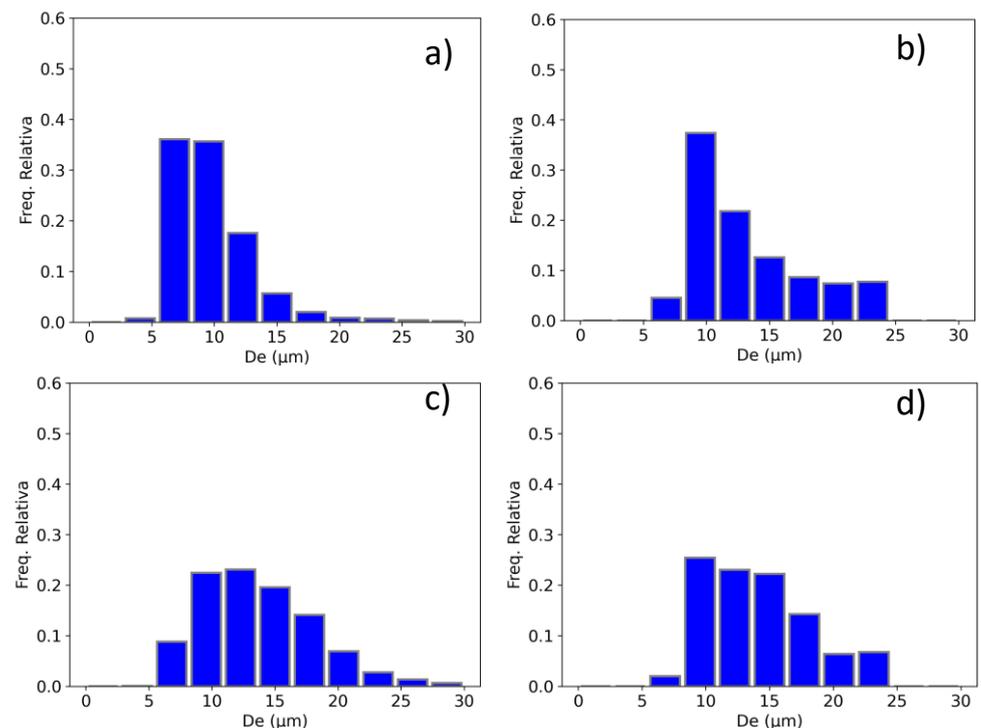


Fonte: Autor.

Mudanças no tamanho das gotículas nas nuvens afetam a sensibilidade climática (WETHERALD e MANABE, 1988) e podem caracterizar os efeitos indiretos dos aerossóis (ROSENFELD et al., 2007, 2012b). Observou-se que o De (Figura 6.24) nas regiões de fundo tende a ser significativamente maior em comparação com aquelas sujeitas ao impacto da pluma. Essa discrepância sugere que a presença de uma concentração mais elevada de Núcleos de Condensação de Nuvens (CCN) associados a pluma tem o efeito de intensificar a competição por umidade, resultando, conseqüentemente, em gotas de nuvem com um menor raio efetivo. Cecchini et al. (2016) e Zaveri et al. (2018) também apontaram De menores sob a presença de concentrações elevadas de aerossol

associadas a pluma de poluição de Manaus. Uma análise das frequências de ocorrência de gotas com diâmetros inferiores a 10 micrômetros revelou que essas representam aproximadamente 70% dos casos nas regiões de impacto da pluma. Essa tendência reflete uma influência significativa da pluma na microfísica das nuvens, evidenciando a importância das concentrações locais de CCN na modulação das características das gotas de nuvem. Essas descobertas destacam a complexa dinâmica entre as propriedades da pluma e a formação de nuvens, com implicações relevantes para estudos de fenômenos atmosféricos e processos climáticos.

Figura 6.24 - Histograma de frequência do De derivado dos dados do modelo, sob ação da pluma (a) e condição de background (c), abaixo da isoterma de 0°C entre os dias 16 e 17 de março (coluna a esquerda) e extraídos dos dados observados (coluna a direita), sob ação da pluma (b) e condição de background (d).

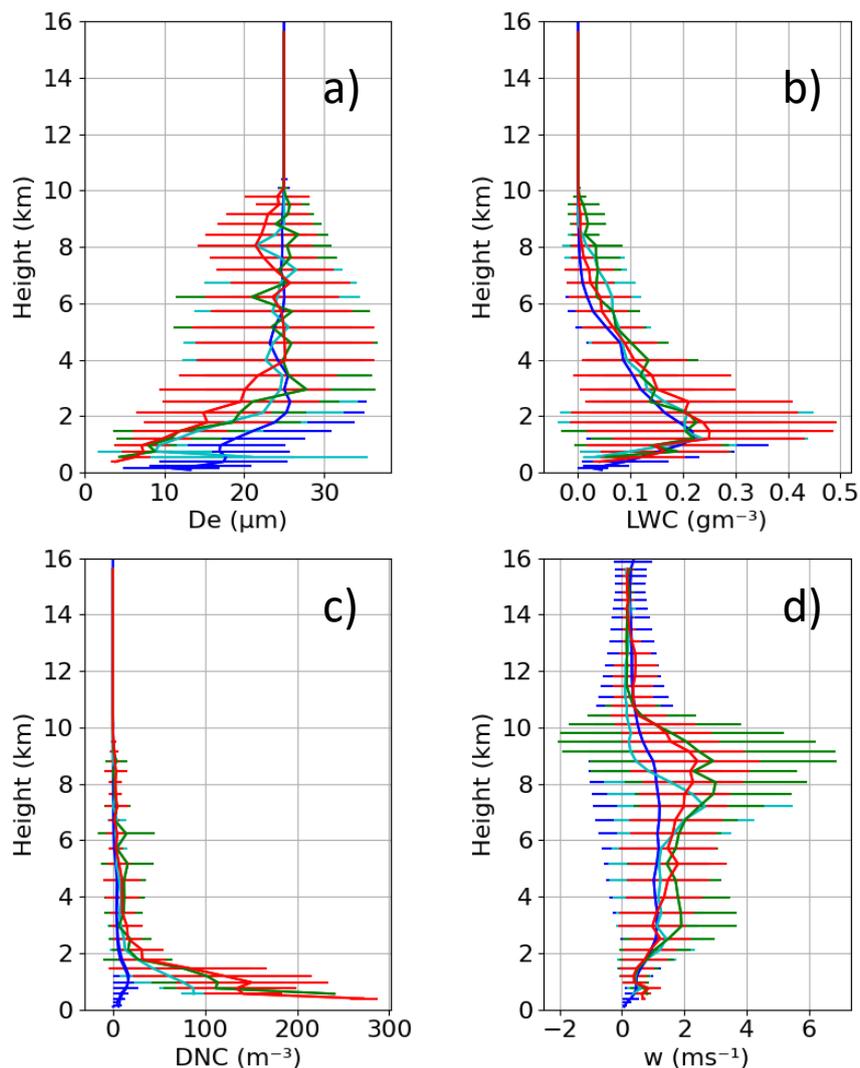


Fonte: Autor.

É conhecido que em regiões poluídas, uma maior concentração de aerossóis, pode modificar as propriedades microfísicas e radiativas das nuvens (primeiro efeito indireto dos aerossóis; (TWOMEY, 1974), assim como a eficiência de precipitação e, portanto, a duração da nuvem (segundo efeito indireto dos

aerossóis; (ALBRECHT, 1989; PINCUS; BAKER, 1994). Campos tridimensionais de CCN foram simulados, mas as concentrações abaixo da nuvem são mais relevantes para o tamanho das gotículas de nuvem. Por simplicidade usamos a concentração média de CCN entre 200 e 1000m para gerar os perfis verticais de De LWC, DNC e W dentro das nuvens para diferentes concentrações de CCN médio (Figura 6.25).

Figura 6.25 – Perfil vertical de De (a), LWC (b), DNC (c) e velocidade vertical (d) para nuvens associadas a diferentes concentrações de CCN em superfície. Curva azul $CCN < 200 \text{ cm}^{-3}$, curva ciano $200 \text{ cm}^{-3} < CCN < 450 \text{ cm}^{-3}$, curva verde $450 \text{ cm}^{-3} < CCN < 800 \text{ cm}^{-3}$ e vermelho $CCN > 800 \text{ cm}^{-3}$.



Fonte: Autor.

A análise dos perfis de nuvens permite investigar de forma mais detalhada a influência da pluma de Manaus nas propriedades dessas nuvens. É evidente que

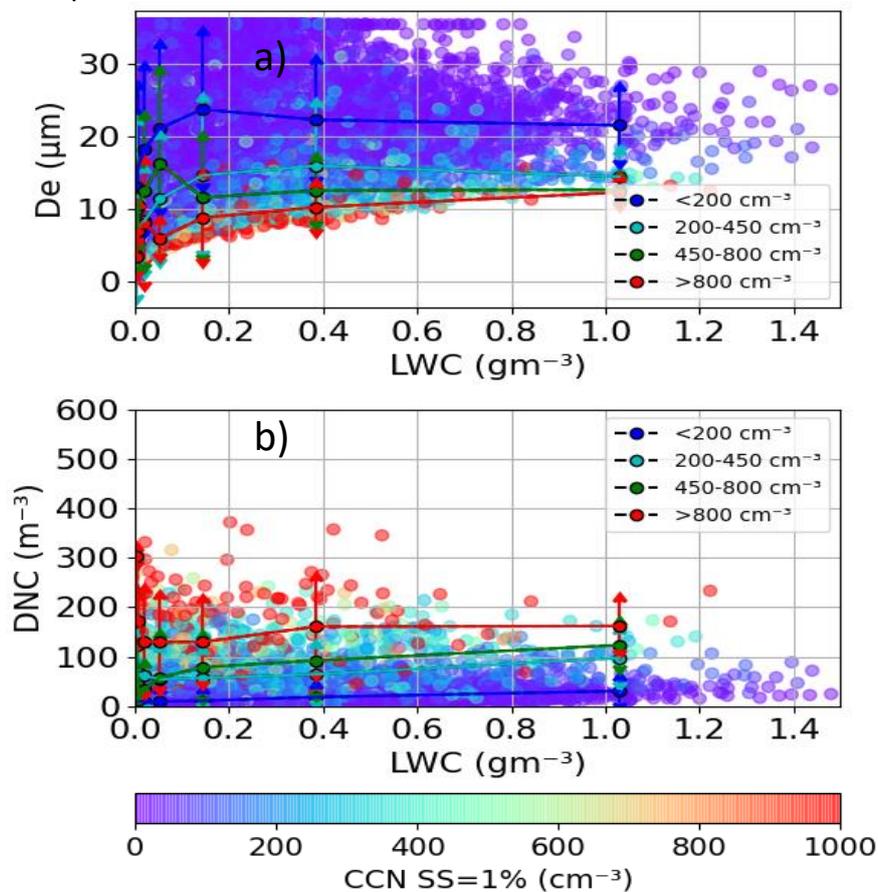
existe uma distinção notável entre os perfis de nuvens extraídos das simulações em dois cenários distintos: quando a concentração média de CCN na CLP é baixa, por exemplo CCN médio menor que 200 cm^{-3} (indicado pela linha azul) e quando as concentrações de CCN são mais elevadas (representadas pelas linhas ciano, verde e vermelha). O De cresce até cerca de 4 km e depois permanece aproximadamente constante. O De abaixo de 4km é claramente menor para nuvens poluídas. O Conteúdo de água líquida é maior para todas as alturas em nuvens poluídas inclusive para alturas maiores. O DNC é maior para as nuvens poluídas e menor para as nuvens de fundo até cerca de 4 km. Acima dessa altura o DNC permanece aproximadamente constante. O movimento vertical não exhibe diferenças marcantes abaixo de 4 km para as nuvens poluídas e de background. As diferenças ficam evidentes próximo de 8km, quando a corrente ascendente em nuvens poluídas é mais intensa.

Os resultados dos perfis verticais sugerem efeitos diferentes da poluição em nuvens quentes e frias. Apesar de o foco desse trabalho ser avaliar os efeitos das emissões biogênicas e antropogênicas em nuvens quentes os perfis verticais permitem avaliar alguns aspectos das nuvens frias. Nas nuvens quentes, por simplicidade podemos supor nuvens até cerca de 4 km de altura, a poluição parece favorecer nuvens com um número maior de gotas menores. Isso pode indicar um atraso ou até mesmo uma supressão na precipitação (ALTARATZ et al., 2014). O atraso pode favorecer o desenvolvimento vertical, e, portanto, correntes ascendentes mais intensas, como observado, condizente com os processos de revigoramento convectivos discutidos em Fan et al. (2018).

Avaliamos também a relação entre o LWC e o De e o DNC (Figura 6.26). A relação De LWC para diferentes concentrações de CCN é distinta. Para regiões altamente poluídas o De é menor para um mesmo LWC. O DNC para nuvens em regiões poluídas é maior para um dado LWC se comparado as nuvens formadas nas regiões de Background. Até cerca de $0,4 \text{ gm}^3$ o DNC parece mudar rapidamente, concordando com Cecchini et al. (2016). Para valores elevados de LWC o DNC tende a ser constante para as regiões altamente poluídas enquanto o De cresce. Para as regiões de Background o De também permanece

constante. Isso sugere que em níveis baixos de LWC, ou seja, nos estágios iniciais de formação das nuvens a formação de novas gotículas tem um impacto relativamente maior no desempenho geral do LWC. À medida que a nuvem se desenvolve o LWC está veiculado a eficácia do diâmetro das gotas.

Figura 6.26 – Gráfico de dispersão entre a) LWC e D_e e b) LWC e DNC para diferentes concentrações de CCN (Curva azul $CCN < 200 \text{ cm}^{-3}$, curva ciano $200 \text{ cm}^{-3} < CCN < 450 \text{ cm}^{-3}$, curva verde $450 \text{ cm}^{-3} < CCN < 800 \text{ cm}^{-3}$ e vermelho $CCN > 800 \text{ cm}^{-3}$). As curvas representam as médias da variável no eixo y para intervalos de LWC.



Fonte: Autor.

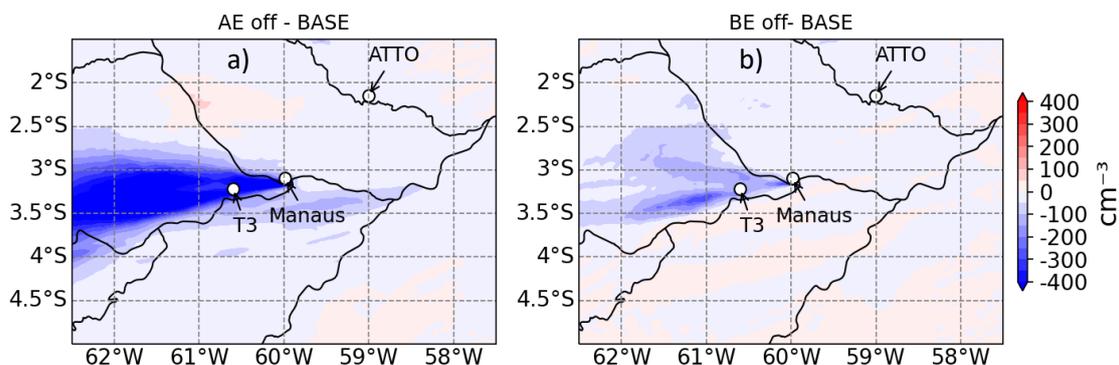
6.6 Experimentos de sensibilidade

Para avaliar os efeitos das emissões antropogênicas e biogênicas foram conduzidas duas simulações de sensibilidade: 1) desligando as emissões biogênicas (BE off) e 2) desligando as emissões antropogênicas (AE off). Comparou-se os experimentos de sensibilidade com a simulação de controle

(Base). Essa análise foi feita com os experimentos do dia 17, dado a ocorrência de convecção ao entorno de Manaus (ZAVERI et al., 2022).

As mudanças nas emissões antropogênicas e biogênicas têm o potencial de mudar a química de formação de aerossol e conseqüentemente a concentração de CCN. Observa-se na Figura 6.27 - a) uma redução média da concentração de CCN superior a 400 cm^{-3} na região de dispersão da pluma, a oeste de Manaus, quando as emissões antropogênicas são desligadas. De fato, estudos recentes já evidenciaram que as emissões antropogênicas contribuem para o potencial oxidativo da atmosfera e a formação e crescimento dos aerossóis (NASCIMENTO, et al 2021, 2022). Nesse trabalho já foi mostrado também as diferenças entre as concentrações de CCN no ATTO e na região de impacto da pluma. Outra observação extraída dos experimentos é que as emissões biogênicas contribuem para a formação de aerossol. Quando as emissões biogênicas foram desligadas observou-se em média uma redução na concentração de CCN de cerca de 200 cm^{-3} a oeste do local T3 (Figura 6.27 - b)).

Figura 6.27 - diferença entre a concentração de CCN média entre os dias 16 e 17 de março a) AE off – Base, b) BE off – Base.

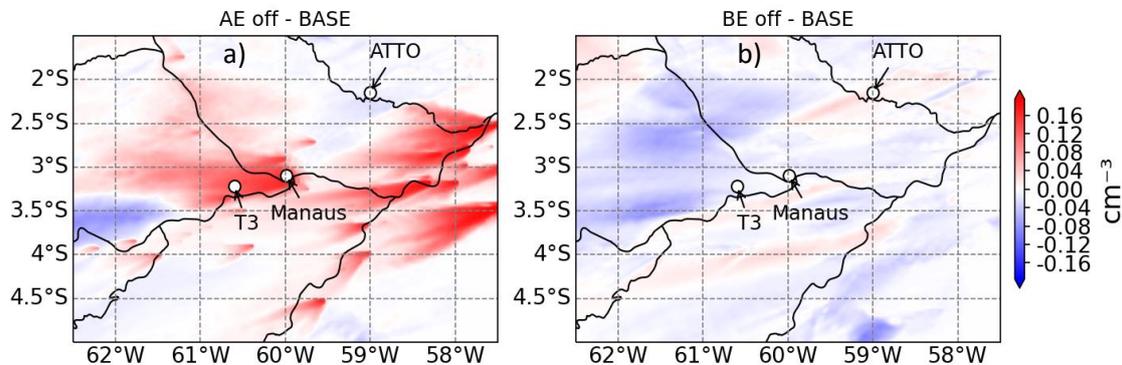


Fonte: Autor.

A diferença entre a relação CCN/aerossol para o experimento “AE off” e a simulação “Base” indicou valores positivos próximo de Manaus e das outras fontes antropogênicas consideradas no inventário de emissão. Essa observação

permite inferir que as emissões antropogênicas contribuem para a redução da relação CCN/aerossol, primeiro pelo número de partículas com diâmetro menor, mas também, pela redução da higroscopicidade das partículas. Foi observado um aumento de cerca de 28% próximo à cidade de Manaus para a simulação “AE off”, ou seja, a relação tende às condições de fundo sem as emissões antropogênicas. Também fica evidente valores negativos da diferença cerca de 180 km a oeste de Manaus. Os valores negativos indicam que a simulação de controle (“Base”) tem relação maior se comparada ao experimento de sensibilidade “AE off”. Isso se deve ao crescimento dos aerossóis a média que a pluma envelhece. A diferença entre os experimentos “BE off” e “Base” mostram uma tendência de diferenças positivas a oeste e noroeste de Manaus, o que indica que as emissões biogênicas também direcionam o processo de crescimento dos aerossóis e conseqüentemente aumento da concentração de CCN.

Figura 6.28 - diferença entre a razão CCN/aerossol média entre os dias 16 e 17 de março a) AE off – Base, b) BE off – Base.

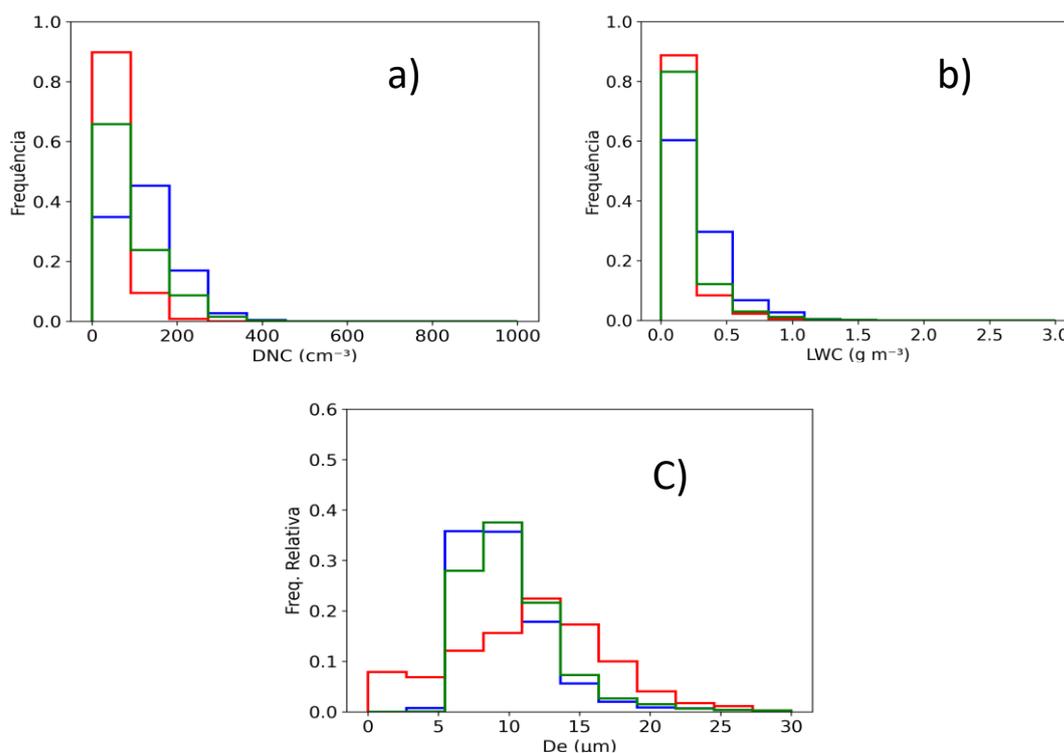


Fonte: Autor.

A avaliação dos processos de nuvens e suas relações com as emissões biogênicas e antropogênicas foi investigada por meio de histogramas de frequência para o D_e , DNC e LWC. Foi utilizado a concentração de CCN na CLP obtida do experimento ‘Base’ para localizar os pontos de grade que apresentam características do impacto da pluma ($\text{CCN} > 200 \text{ cm}^{-3}$) para as duas simulações de sensibilidade. De modo geral, tanto o experimento “AE off” quanto o

experimento “BE off” indicam mudanças no comportamento dos histogramas. As nuvens na região de dispersão da pluma de Manaus apresentam DNC menores tanto para o experimento “AE off” quanto o experimento “BE off”. Cerca de 90%, 65% e 38% dos DNC para os experimentos “AE off”, “BE off” e “Base” respectivamente estão concentrados na primeira classe, ou seja, quando as emissões são desligadas observa-se uma tendência de condições de Background com DNC baixo.

Figura 6.29 - Histograma de frequência para o a) DNC, b) LWC e c) De derivado dos experimentos AE off (linha vermelha), BE off (linha verde) e Base (linha azul) entre os dias 16 e 17 de março.



Fonte: Autor.

Quando se desliga as emissões antropogênicas o LWC tende a valores de fundo (90% entre 0 e 2,5 g/m³) seguido pelo experimento “BE off” (85% entre 0 e 2,5 g/m³). O LWC parece não experimentar variações muito expressivas entre os dois experimentos de sensibilidade. Apenas o fato de desligar as emissões biogênicas e manter as antropogênicas já foi suficiente para levar o conteúdo de água para próximo das condições de fundo (Figura 6.22 - b). O De foi o mais

sensível aos experimentos, enquanto o experimento 'BE off' acompanha o histograma da simulação e controle o experimento "AE off" tende as condições de fundo.

7 CONCLUSÃO

O Modelo WRF-Chem e os dados do experimento GoAmazon proporcionaram uma oportunidade de examinar o impacto das emissões biogênicas da floresta tropical amazônica e as antropogênicas da RMM na concentração de CCN e nas propriedades microfísicas das nuvens. O modelo WRF com química acoplada obteve bom desempenho em simular as principais variações meteorológicas e químicas no período chuvoso ao entorno da RMM de modo que associado às observações pode ser considerado uma ferramenta preciosa para avaliar a interação entre a poluição urbana de Manaus e os processos de nuvens.

A identificação da pluma por meio das máximas concentrações de CO a oeste de Manaus permitiu avaliar a dinâmica das mudanças nas propriedades químicas da pluma e avaliar seus efeitos na concentração de CCN. Avaliou-se que o rápido crescimento do número de aerossóis na moda de acumulação, a oeste de Manaus com pico de $1.9 \cdot 10^9 \text{ kg}^{-1}$ próximo de 100 km a oeste de Manaus é linearmente correlacionado com a concentração de CCN, também com pico de 800 cm^{-3} cerca de 100 km de Manaus. A interação entre as emissões antropogênicas e biogênicas é crítica para o total de CCN. Encontrou-se que as emissões antropogênicas respondem por um aumento de cerca de 400 cm^{-3} , na concentração de CCN. Avaliamos ainda que o aumento na concentração de CCN modulado pela poluição urbana também depende das emissões biogênicas, estas somadas as emissões antropogênicas contribuem com cerca de 200 cm^{-3} . Trabalhos futuros de modelagem de nuvens com química acoplada devem considerar nos dados de entrada inventários representativos para os respectivos períodos de simulação. O aperfeiçoamento e atualização dos inventários utilizados neste estudo é fortemente recomendado.

As concentrações de CCN aumentam rapidamente a partir de Manaus com o aumento das concentrações de aerossol na moda de acumulação. As concentrações de CCN nas regiões de background são menores que 200 cm^{-3} enquanto na pluma podem atingir em média 600 cm^{-3} . Valores superiores a 800 cm^{-3} também podem ser verificados na região de máxima concentração. O aumento na concentração de CCN é verificado ao longo de toda a grade do

modelo, até cerca de 300 km ($\sim 500 \text{ cm}^{-3}$) a oeste de Manaus. Encontrou-se uma correlação de 0,65 entre as concentrações de CCN e a massa de aerossóis na moda de acumulação. O SOA e o SO_4^{2-} são as principais espécies de aerossóis que contribuem para as concentrações de CCN (SS=0,5%). Os maiores aumentos em massa dessas espécies de aerossol em relação aos locais de background são observados a 100 km, 250 km e 150 km de Manaus para o ASOA, BSOA e SO_4^{2-} respectivamente por volta das 15 UTC. Apesar do aumento na concentração de CCN a eficiência, razão CCN/aerossol, muda de 0,28 nas regiões de background para 0,03 na região da pluma.

O aumento na carga de aerossóis e de CCN implicam em mudanças na microfísica de nuvens. Encontramos uma clara distinção entre as nuvens associadas as regiões de background e as nuvens moduladas pela pluma de Manaus. As nuvens quentes, moduladas pela pluma (background) apresentam DNC preferencialmente menor que 100 cm^{-3} (entre 100 cm^{-3} e 200 cm^{-3}), LWC maior (menor) e De média de 10 μm (14 μm). Essas diferenças são observadas até cerca de 4 km e de acordo com a literatura implicam em um atraso e/ou supressão da precipitação e favorece o desenvolvimento convectivo. O movimento vertical nas nuvens em regiões altamente poluídas (CCN > 800 - SS=0,5%) é maior que nas nuvens de background (CCN<200 - SS=0,5%). Trabalhos futuros são sugeridos para avaliar melhor o efeito das emissões urbanas na transição entre as nuvens quentes e frias. As nuvens quentes são altamente sensíveis as emissões biogênicas e antropogênicas, de forma que as nuvens na região de impacto da pluma tendem as condições de background quando as emissões antropogênicas não são consideradas.

Conclui-se, portanto, que as emissões biogênicas e antropogênicas controlam a concentração de aerossol e o potencial desses aerossóis atuarem nos processos de nucleação de gotas de nuvem. As emissões biogênicas e antropogênicas são igualmente importantes nos processos de nuvens e devem ser avaliadas na modelagem de nuvens em regiões de floresta tropical sob a ação de poluição urbana. A mudança nos processos de nuvens moduladas pela interação das emissões antropogênicas e biogênicas indicam que um melhor resultado na

modelagem numérica depende de uma melhor representação dos aerossóis nos modelos. Geralmente esse tratamento é bastante simplificado. Estudos futuros devem examinar com maior detalhamento os feedbacks na precipitação, propriedades radiativas e na vida útil das nuvens. Além disso, o transporte vertical associado a NPF em níveis elevados da atmosfera também pode ser importante nessa avaliação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBOTT, T. H.; CRONIN, T. W. Aerosol invigoration of atmospheric convection through increases in humidity. **Science**, v. 371, n. 6524, p. 83 LP – 85, 2021.

Disponível em: <https://doi.org/10.1126/science.abc5181>

ABOU RAFEE, S. A. *et al.* Contributions of mobile, stationary and biogenic sources to air pollution in the Amazon rainforest: a numerical study with the WRF-Chem model. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 17, n. 12, p. 7977–7995, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.5194/acp-17-7977-2017>.

ADAS *et al.*, 2020 W. Aas, S. Eckhardt, M. Fiebig, S. Solberg, K.E. Yttri Monitoring of Long-Range Transported Air Pollutants in Norway. Annual Report 2019. NILU Rapport (2020)

AHMADOV, R.; MCKEEN, S. A.; ROBINSON, A. L.; BAHREINI, R.; MIDDLEBROOK, A. M.; DE GOUW, J. A.; MEAGHER, J.; HSIE, E.-Y.; EDGERTON, E.; SHAW, S.; TRAINER, M. A volatility basis set model for summertime secondary organic aerosols over the eastern United States in 2006. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 117, n. D6, 2012.

Disponível em: <https://doi.org/10.1029/2011JD016831>

ALBRECHT, B. A., 1989: Aerosols, cloud microphysics and fractional cloudiness. **Science**, 245, 1227–1230.

ALIZADEH-CHOOBARI, O.; GHARAYLOU, M. Aerosol impacts on radiative and microphysical properties of clouds and precipitation formation.

Atmospheric Research, v. 185, p. 53–64, 2017. Disponível em:

<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2016.10.021>

ALMEIDA, J.; SCHOBESBERGER, S.; KÜRTEEN, A.; ORTEGA, I. K.; KUPIAINEN-MÄÄTTÄ, O.; PRAPLAN, A. P.; ADAMOV, A.; AMORIM, A.; BIANCHI, F.; BREITENLECHNER, M. Molecular understanding of sulphuric acid–amine particle nucleation in the atmosphere. **Nature**, v. 502, n. 7471, p. 359–363, 2013.

ANBER, U. M.; GIANGRANDE, S. E.; DONNER, L. J.; JENSEN, M. P. Updraft Constraints on Entrainment: Insights from Amazonian Deep Convection.

Journal of the Atmospheric Sciences, v. 76, n. 8, p. 2429–2442, 2019.

Disponível em: <https://doi.org/10.1175/JAS-D-18-0234.1>

ANDRADE, M. de F.; YNOUE, R. Y.; FREITAS, E. D.; TODESCO, E.; VARA VELA, A.; IBARRA, S.; MARTINS, L. D.; MARTINS, J. A.; CARVALHO, V. S. B. Air quality forecasting system for Southeastern Brazil. **Frontiers in**

Environmental Science, v. 3, p. 9, 2015. Disponível em:

<https://doi.org/10.3389/fenvs.2015.00009>

ANDREAE, M. O. *et al.* Aerosol characteristics and particle production in the upper troposphere over the Amazon Basin. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 18, n. 2, p. 921–961, 2018. Disponível em:

<https://doi.org/10.5194/acp-18-921-2018>

ANDREAE, M. O.; ROSENFELD, D. Aerosol–cloud–precipitation interactions. Part 1. The nature and sources of cloud-active aerosols. **Earth-Science Reviews**, v. 89, n. 1, p. 13–41, 2008. Disponível em:

<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2008.03.001>

ANDREAE, M. O.; ROSENFELD, D.; ARTAXO, P.; COSTA, A. A.; FRANK, G. P.; LONGO, K. M.; SILVA-DIAS, M. A. F. Smoking Rain Clouds over the Amazon. **Science**, v. 303, n. 5662, p. 1337 LP – 1342, 2004. Disponível em:

<https://doi.org/10.1126/science.1092779>

ANDREAE, M. O., ACEVEDO, O. C., ARAÚJO, A., ARTAXO, P., BARBOSA, C. G. G., BARBOSA, H. M. J., BRITO, J., CARBONE, S., CHI, X., CINTRA, B. B. L., DA SILVA, N. F., DIAS, N. L., DIAS-JÚNIOR, C. Q., DITAS, F., DITZ, R., GODOI, A. F. L., GODOI, R. H. M., HEIMANN, M., HOFFMANN, T., KESSELMEIER, J., KÖNEMANN, T., KRÜGER, M. L., LAVRIC, J. V., MANZI, A. O., LOPES, A. P., MARTINS, D. L., MIKHAILOV, E. F., MORAN-ZULOAGA, D., NELSON, B. W., NÖLSCHER, A. C., SANTOS NOGUEIRA, D., PIEDADE, M. T. F., PÖHLKER, C., PÖSCHL, U., QUESADA, C. A., RIZZO, L. V., RO, C.-U., RUCKTESCHLER, N., SÁ, L. D. A., DE OLIVEIRA SÁ, M., SALES, C. B., DOS SANTOS, R. M. N., SATURNO, J., SCHÖNGART, J., SÖRGEL, M., DE

SOUZA, C. M., DE SOUZA, R. A. F., SU, H., TARGHETTA, N., TÓTA, J., TREBS, I., TRUMBORE, S., VAN EIJCK, A., WALTER, D., WANG, Z., WEBER, B., WILLIAMS, J., WINDERLICH, J., WITTMANN, F., WOLFF, S., AND YÁÑEZ-SERRANO, A. M.: The Amazon Tall Tower Observatory (ATTO): overview of pilot measurements on ecosystem ecology, meteorology, trace gases, and aerosols, **Atmospheric Chemistry and Physics**, 15, 10723–10776, <https://doi.org/10.5194/acp-15-10723-2015>, 2015

ANP. **INVENTÁRIO NACIONAL DE EMISSÕES ATMOSFÉRICAS POR VEÍCULOS AUTOMOTORES RODOVIÁRIOS 2013**. [S. l.]: Agência nacional de Petróleo, Departamento de Meio Ambiente Brasileiro, 2014.

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

ARCHER-NICHOLLS, S. Evaluated Developments in the WRF-Chem Model; Comparison with Observations and Evaluation of Impacts. 2014.

ASTITHA, M.; KALLOS, G. Gas-phase and aerosol chemistry interactions in South Europe and the Mediterranean region. **Environmental Fluid Mechanics**, v. 9, n. 1, p. 3–22, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10652-008-9110-7>

BANGERT, M.; KOTTMEIER, C.; VOGEL, B.; VOGEL, H. Regional scale effects of the aerosol cloud interaction simulated with an online coupled comprehensive chemistry model. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 11, n. 9, p. 4411–4423, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.5194/acp-11-4411-2011>

BELCHER, S. E.; JERRAM, N.; HUNT, J. C. R. Adjustment of a turbulent boundary layer to a canopy of roughness elements. **Journal of Fluid Mechanics**, v. 488, p. 369–398, 2003. Disponível em: <https://doi.org/DOI:10.1017/S0022112003005019>

BERNSTEIN, B. C. Regional and Local Influences on Freezing Drizzle, Freezing Rain, and Ice Pellet Events. **Weather and Forecasting**, v. 15, n. 5, p. 485–508, 2000. Disponível em: [https://doi.org/10.1175/1520-0434\(2000\)015<0485:RALIOF>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0434(2000)015<0485:RALIOF>2.0.CO;2)

BLANDO, J. D.; TURPIN, B. J. Secondary organic aerosol formation in cloud and fog droplets: a literature evaluation of plausibility. **Atmospheric Environment**, v. 34, n. 10, p. 1623–1632, 2000.

CARLTON, A. G.; WIEDINMYER, C.; KROLL, J. H. A review of Secondary Organic Aerosol (SOA) formation from isoprene. 2009.

CECCHINI, M. A. *et al.* Sensitivities of Amazonian clouds to aerosols and updraft speed. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 17, n. 16, p. 10037–10050, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.5194/acp-17-10037-2017>

CECCHINI, M. A., MACHADO, L. A. T., COMSTOCK, J. M., MEI, F., WANG, J., FAN, J., TOMLINSON, J. M., SCHMID, B., ALBRECHT, R., MARTIN, S. T., AND ARTAXO, P.: Impacts of the Manaus pollution plume on the microphysical properties of Amazonian warm-phase clouds in the wet season, **Atmospheric Chemistry and Physics**, 16, 7029–7041, <https://doi.org/10.5194/acp-16-7029-2016>, 2016.

CHAN, A. W. H.; KAUTZMAN, K. E.; CHHABRA, P. S.; SURRATT, J. D.; CHAN, M. N.; CROUNSE, J. D.; KÜRTEEN, A.; WENNBERG, P. O.; FLAGAN, R. C.; SEINFELD, J. H. Secondary organic aerosol formation from photooxidation of naphthalene and alkylnaphthalenes: implications for oxidation of intermediate volatility organic compounds (IVOCs). **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 9, n. 9, p. 3049–3060, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.5194/acp-9-3049-2009>

CHAPMAN, E. G.; GUSTAFSON JR., W. I.; EASTER, R. C.; BARNARD, J. C.; GHAN, S. J.; PEKOUR, M. S.; FAST, J. D. Coupling aerosol-cloud-radiative processes in the WRF-Chem model: Investigating the radiative impact of elevated point sources. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 9, n. 3, p. 945–964, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.5194/acp-9-945-2009>

CIRINO, G., BRITO, J., BARBOSA, H. M. J., RIZZO, L. V., TUNVED, P., DE SÁ, S. S., JIMENEZ, J. L., PALM, B. B., CARBONE, S., LAVRIC, J., SOUZA, R. A. F., WOLFF, S., WALTER, D., TOTA, J., OLIVEIRA, M. B. L., MARTIN, S. T., AND ARTAXO, P.: Observations of Manaus urban plume evolution and interaction with biogenic emissions in GoAmazon 2014/5, **Atmospheric Environment**, 191, 513–524, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.08.031>, 2018.

CLAEYS, M.; GRAHAM, B.; VAS, G.; WANG, W.; VERMEYLEN, R.; PASHYNSKA, V.; CAFMEYER, J.; GUYON, P.; ANDREAE, M. O.; ARTAXO, P.; MAENHAUT, W. Formation of Secondary Organic Aerosols Through Photooxidation of Isoprene. **Science**, v. 303, n. 5661, p. 1173–1176, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1126/science.1092805>

CLAEYS, M.; SZMIGIELSKI, R.; KOURTCHEV, I.; VAN DER VEKEN, P.; VERMEYLEN, R.; MAENHAUT, W.; JAQUI, M.; KLEINDIENST, T. E.; LEWANDOWSKI, M.; OFFENBERG, J. H.; EDNEY, E. O. Hydroxydicarboxylic Acids: Markers for Secondary Organic Aerosol from the Photooxidation of α -Pinene. **Environmental Science & Technology**, v. 41, n. 5, p. 1628–1634, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/es0620181>

CRIPPA, M.; SOLAZZO, E.; HUANG, G.; GUIZZARDI, D.; KOFFI, E.; MUNTEAN, M.; SCHIEBERLE, C.; FRIEDRICH, R.; JANSSENS-MAENHOUT, G. High resolution temporal profiles in the Emissions Database for Global Atmospheric Research. **Scientific Data**, v. 7, n. 1, p. 121, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41597-020-0462-2>

D'ANDREA, S. D.; HÄKKINEN, S. A. K.; WESTERVELT, D. M.; KUANG, C.; LEVIN, E. J. T.; LEITCH, W. R.; SPRACKLEN, D. V.; RIIPINEN, I.; PIERCE, J. R. Understanding and constraining global secondary organic aerosol amount and size-resolved condensational behavior. **Atmospheric Chemistry & Physics Discussions**, v. 13, n. 7, 2013.

DE ARELLANO, J. *et al.* Interactions Between the Amazonian Rainforest and Cumuli Clouds: A Large-Eddy Simulation, High-Resolution ECMWF, and Observational Intercomparison Study. **Journal of Advances in Modeling**

Earth Systems, v. 12, n. 7, p. e2019MS001828, 2020. Disponível em:

<https://doi.org/10.1029/2019MS001828>

DE MATTOS NETO, A. J. **Estado de direito agroambiental brasileiro**. [S. l.]:

Editora Saraiva, 2010.

DE MIRANDA, R. M.; DE FÁTIMA ANDRADE, M.; WOROBIEC, A.; GRIEKEN, R. Van. Characterisation of aerosol particles in the São Paulo Metropolitan

Area. **Atmospheric Environment**, v. 36, n. 2, p. 345–352, 2002. Disponível

em: [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00363-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00363-6)

DE SÁ, S. S. *et al.* Influence of urban pollution on the production of organic particulate matter from isoprene epoxydiols in central Amazonia. **Atmospheric**

Chemistry and Physics, v. 17, n. 11, p. 6611–6629, 2017. Disponível em:

<https://doi.org/10.5194/acp-17-6611-2017>

DECESARI, S. *et al.* Characterization of the organic composition of aerosols from Rondônia, Brazil, during the LBA-SMOCC 2002 experiment and its

representation through model compounds. **Atmospheric Chemistry and**

Physics, v. 6, n. 2, p. 375–402, 2006. Disponível em:

<https://doi.org/10.5194/acp-6-375-2006>

DEL GENIO, A. D.; KOVARI, W.; YAO, M.-S.; JONAS, J. Cumulus

Microphysics and Climate Sensitivity. **Journal of Climate**, v. 18, n. 13, p. 2376–2387, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1175/JCLI3413.1>

DEMOTT, P. J.; PRENNI, A. J.; LIU, X.; KREIDENWEIS, S. M.; PETTERS, M.

D.; TWOHY, C. H.; RICHARDSON, M. S.; EIDHAMMER, T.; ROGERS, D. C.

Predicting global atmospheric ice nuclei distributions and their impacts on

climate. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 107, n. 25, p.

11217–11222, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1073/PNAS.0910818107>.

Acesso em: 22 set. 2020.

DENATRAN. **No Title**. [s. l.], 2014.

DONAHUE, N. *et al.* Aging of biogenic secondary organic aerosol via gas-

phase OH radical reactions. **Proceedings of the National Academy of**

Sciences of the United States of America, v. 109, p. 13503–13508, 2012.

Disponível em: <https://doi.org/10.1073/pnas.1115186109>

DONAHUE, N. M.; ROBINSON, A. L.; STANIER, C. O.; PANDIS, S. N. Coupled Partitioning, Dilution, and Chemical Aging of Semivolatile Organics.

Environmental Science & Technology, v. 40, n. 8, p. 2635–2643, 2006.

Disponível em: <https://doi.org/10.1021/es052297c>

DONNER, L. J.; O'BRIEN, T. A.; RIEGER, D.; VOGEL, B.; COOKE, W. F. Are atmospheric updrafts a key to unlocking climate forcing and sensitivity?

Atmospheric Chemistry and Physics, v. 16, n. 20, p. 12983–12992, 2016.

Disponível em: <https://doi.org/10.5194/acp-16-12983-2016>

DUSEK, U.; COVERT, D. S.; WIEDENSOHLER, A.; NEUSÜSS, C.; WEISE, D.; CANTRELL, W. Cloud condensation nuclei spectra derived from size distributions and hygroscopic properties of the aerosol in coastal south-west Portugal during ACE-2. **Tellus B: Chemical and Physical Meteorology**, v. 55, n. 1, p. 35–53, 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.3402/tellusb.v55i1.16357>

ERVENS, B.; TURPIN, B. J.; WEBER, R. J. Secondary organic aerosol formation in cloud droplets and aqueous particles (aqSOA): a review of laboratory, field and model studies. **Atmospheric Chemistry & Physics Discussions**, v. 11, n. 8, 2011.

FAN, J. *et al.* Substantial convection and precipitation enhancements by ultrafine aerosol particles. **Science**, v. 359, 2018. Disponível em:

<https://doi.org/10.1126/science.aan8461>

FAN, J.; WANG, Y.; ROSENFELD, D.; LIU, X. Review of Aerosol–Cloud Interactions: Mechanisms, Significance, and Challenges. **Journal of the Atmospheric Sciences**, v. 73, n. 11, p. 4221–4252, 2016. Disponível em:

<https://doi.org/10.1175/JAS-D-16-0037.1>

FAST, J.; GUSTAFSON, W.; EASTER, R.; ZAVERI, R.; BARNARD, J.; CHAPMAN, E.; GRELL, G.; PECKHAM, S. Evolution of Ozone, particulates, and aerosol direct radiative forcing in the vicinity of Houston using a fully coupled meteorology-chemistry-aerosol model. **Journal of Geophysical**

Research-Atmospheres, v. 111, 2006. Disponível em:

<https://doi.org/10.1029/2005jd006721>

FREITAS, C.; BREMNER, S. A.; GOUVEIA, N.; PEREIRA, L. A. A.; SALDIVA, P. H. N. Interações e órbitas e sua relação com a poluição atmosférica em São Paulo, 1993 a 1997. **Revista de Saúde Pública**, v. 38, n. 6, p. 751–757, 2004.

FUZZI, S. *et al.* Overview of the inorganic and organic composition of size-segregated aerosol in Rondônia, Brazil, from the biomass-burning period to the onset of the wet season. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 112, n. D1, 2007. Disponível em:

<https://doi.org/https://doi.org/10.1029/2005JD006741>

GLICKER, H. S.; LAWLER, M. J.; ORTEGA, J.; DE SÁ, S. S.; MARTIN, S. T.; ARTAXO, P.; VEGA BUSTILLOS, O.; DE SOUZA, R.; TOTA, J.; CARLTON, A.; SMITH, J. N. Chemical composition of ultrafine aerosol particles in central Amazonia during the wet season. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 19, n. 20, p. 13053–13066, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.5194/acp-19-13053-2019>

GRAHAM, B. *et al.* Composition and diurnal variability of the natural Amazonian aerosol. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 108, n. D24, 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.1029/2003JD004049>

GRELL, G. A.; PECKHAM, S. E.; SCHMITZ, R.; MCKEEN, S. A.; FROST, G.; SKAMAROCK, W. C.; EDER, B. Fully coupled “online” chemistry within the WRF model. **Atmospheric Environment**, v. 39, n. 37, p. 6957–6975, 2005. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.04.027>

GUENTHER, A.; JIANG, X.; HEALD, C.; SAKULYANONTVITTAYA, T.; DUHL, T.; EMMONS, L.; WANG, X. 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**, v. 5, p. 1471–1492, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.5194/gmd-5-1471-2012>

GUNTHER, S.; KING, S.; ROSE, D.; CHEN, Q.; ROLDIN, P.; FARMER, D.; JIMENEZ, J.; ARTAXO, P.; ANDREAE, M.; MARTIN, S.; PÖSCHL, U. Cloud

condensation nuclei in pristine tropical rainforest air of Amazonia: Size-resolved measurements and modeling of atmospheric aerosol composition and CCN activity. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v.9, 7551-7575 (2009), v. 9, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.5194/acp-9-7551-2009>

GUO, S. *et al.* Remarkable nucleation and growth of ultrafine particles from vehicular exhaust. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 117, n. 7, p. 3427–3432, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1073/pnas.1916366117>

GUSTAFSON JR., W. I.; CHAPMAN, E. G.; GHAN, S. J.; EASTER, R. C.; FAST, J. D. Impact on modeled cloud characteristics due to simplified treatment of uniform cloud condensation nuclei during NEAQS 2004. **Geophysical Research Letters**, v. 34, n. 19, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1029/2007GL030021>

HALLQUIST, M.; WENGER, J. C.; BALTENSPERGER, U.; RUDICH, Y.; SIMPSON, D.; CLAEYS, M.; DOMMEN, J.; DONAHUE, N. M.; GEORGE, C.; GOLDSTEIN, A. H. The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues. **Atmospheric chemistry and physics**, v. 9, n. 14, p. 5155–5236, 2009.

HODZIC, A. *et al.* Characterization of organic aerosol across the global remote troposphere: a comparison of ATom measurements and global chemistry models. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 20, n. 8, p. 4607–4635, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.5194/acp-20-4607-2020>

HODZIC, A.; KASIBHATLA, P. S.; JO, D. S.; CAPPA, C. D.; JIMENEZ, J. L.; MADRONICH, S.; PARK, R. J. Rethinking the global secondary organic aerosol (SOA) budget: stronger production, faster removal, shorter lifetime. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 16, n. 12, p. 7917–7941, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.5194/acp-16-7917-2016>

HONG, S.-Y.; NOH, Y.; DUDHIA, J. A New Vertical Diffusion Package with an Explicit Treatment of Entrainment Processes. **Monthly Weather Review**, v. 134, n. 9, p. 2318–2341, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1175/MWR3199.1>

IACONO, M. J.; DELAMERE, J. S.; MLAWER, E. J.; SHEPHARD, M. W.; CLOUGH, S. A.; COLLINS, W. D. Radiative forcing by long-lived greenhouse gases: Calculations with the AER radiative transfer models. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 113, n. D13, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1029/2008JD009944>

JANG, M.; CZOSCHKE, N. M.; LEE, S.; KAMENS, R. M. Heterogeneous Atmospheric Aerosol Production by Acid-Catalyzed Particle-Phase Reactions. **Science**, v. 298, n. 5594, p. 814–817, 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1126/science.1075798>

JEREZ, S.; MONTAVEZ, J. P.; JIMENEZ-GUERRERO, P.; GOMEZ-NAVARRO, J. J.; LORENTE-PLAZAS, R.; ZORITA, E. A multi-physics ensemble of present-day climate regional simulations over the Iberian Peninsula. **Climate Dynamics**, v. 40, n. 11, p. 3023–3046, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00382-012-1539-1>

JIMENEZ, J. L. *et al.* Evolution of Organic Aerosols in the Atmosphere. **Science**, v. 326, n. 5959, p. 1525–1529, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1126/science.1180353>

J. PIERCE, P. ADAMS. Uncertainty in global CCN concentrations from uncertain aerosol nucleation and primary emission rates **Atmospheric Chemistry and Physics**, 9 (2009)

J. LIU, Z. Li Estimation of cloud condensation nuclei concentration from aerosol optical quantities: influential factors and uncertainties **Atmospheric Chemistry and Physics**, 14 (2014)

JIMÉNEZ, P. A.; DUDHIA, J.; GONZÁLEZ-ROUCO, J. F.; NAVARRO, J.; MONTÁVEZ, J. P.; GARCÍA-BUSTAMANTE, E. A Revised Scheme for the WRF Surface Layer Formulation. **Monthly Weather Review**, v. 140, n. 3, p. 898–918, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1175/MWR-D-11-00056.1>

JUNG, W.-S.; PANICKER, A. S.; LEE, D.-I.; PARK, S.-H. Estimates of Aerosol Indirect Effect from Terra MODIS over Republic of Korea. **Advances in**

Meteorology, v. 2013, p. 976813, 2013. Disponível em:

<https://doi.org/10.1155/2013/976813>

KAMPF, C. J.; WAXMAN, E. M.; SLOWIK, J. G.; DOMMEN, J.;
PFAFFENBERGER, L.; PRAPLAN, A. P.; PRÉVÔT, A. S. H.;
BALTENSBERGER, U.; HOFFMANN, T.; VOLKAMER, R. Effective Henry's
Law Partitioning and the Salting Constant of Glyoxal in Aerosols Containing
Sulfate. **Environmental Science & Technology**, v. 47, n. 9, p. 4236–4244,
2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/es400083d>

KANAWADE, V. P.; JOBSON, B. T.; GUENTHER, A. B.; ERUPE, M. E.;
PRESSLEY, S. N.; TRIPATHI, S. N.; LEE, S.-H. Isoprene suppression of new
particle formation in a mixed deciduous forest. **Atmospheric Chemistry and
Physics**, v. 11, n. 12, p. 6013–6027, 2011. Disponível em:
<https://doi.org/10.5194/acp-11-6013-2011>

KARL, T.; POTOSNAK, M.; GUENTHER, A.; CLARK, D.; WALKER, J.;
HERRICK, J. D.; GERON, C. Exchange processes of volatile organic
compounds above a tropical rain forest: Implications for modeling tropospheric
chemistry above dense vegetation. **Journal of Geophysical Research:
Atmospheres**, v. 109, n. D18, 2004. Disponível em:
<https://doi.org/https://doi.org/10.1029/2004JD004738>

KOREN, I.; KAUFMAN, Y. J.; ROSENFELD, D.; REMER, L. A.; RUDICH, Y.
Aerosol invigoration and restructuring of Atlantic convective clouds.
Geophysical Research Letters, v. 32, n. 14, 2005. Disponível em:
<https://doi.org/https://doi.org/10.1029/2005GL023187>

KROLL, J. H.; SEINFELD, J. H. Chemistry of secondary organic aerosol:
Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere.
Atmospheric Environment, v. 42, n. 16, p. 3593–3624, 2008.

LAOTHAWORNKITKUL, J.; TAYLOR, J. E.; PAUL, N. D.; HEWITT, C. N.
Biogenic volatile organic compounds in the Earth system. **New Phytologist**, v.
183, n. 1, p. 27–51, 2009. Disponível em:
<https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1469-8137.2009.02859.x>

LELIEVELD, J.; EVANS, J. S.; FNAIS, M.; GIANNADAKI, D.; POZZER, A. The contribution of outdoor air pollution sources to premature mortality on a global scale. **Nature**, v. 525, n. 7569, p. 367–371, 2015.

LEWANDOWSKA, A. U.; FALKOWSKA, L. M. Sea salt in aerosols over the southern Baltic. Part 1. The generation and transportation of marine particles**Parts of this paper were originally published in Polish: Lewandowska A., 2011, Chemizm aerozoli w rejonie Zatoki Gdańskiej, Wyd. UG, Gdańsk, 184p. **Oceanologia**, v. 55, n. 2, p. 279–298, 2013. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.5697/oc.55-2.279>

MARENGO, J. A.; SOARES, W. R.; SAULO, C.; NICOLINI, M. Climatology of the Low-Level Jet East of the Andes as Derived from the NCEP–NCAR Reanalyses: Characteristics and Temporal Variability. **Journal of Climate**, Boston MA, USA, v. 17, n. 12, p. 2261–2280, 2004. Disponível em: [https://doi.org/10.1175/1520-0442\(2004\)017<2261:COTLJE>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0442(2004)017<2261:COTLJE>2.0.CO;2)

MARTIN, S. T. *et al.* Sources and properties of Amazonian aerosol particles. **Reviews of Geophysics**, v. 48, n. 2, 2010 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1029/2008RG000280>

MARTIN, S. T. *et al.* The Green Ocean Amazon Experiment (GoAmazon2014/5) Observes Pollution Affecting Gases, Aerosols, Clouds, and Rainfall over the Rain Forest. **Bulletin of the American Meteorological Society**, v. 98, n. 5, p. 981–997, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1175/BAMS-D-15-00221.1>

MARTIN, S. T.; ANDREAE, M. O.; ALTHAUSEN, D.; ARTAXO, P.; BAARS, H.; BORRMANN, S. H.; CHEN, Q.; FARMER, D. K.; GUENTHER, A. B.; GUNTHER, S. S. An overview of the Amazonian aerosol characterization experiment 2008 (AMAZE-08). **Volume 10, Número 23, Pags. 11415-11438**, 2010 b.

MARTINSSON, B. G.; FRIBERG, J.; SANDVIK, O. S.; HERMANN, M.; VAN VELTHOVEN, P. F. J.; ZAHN, A. Formation and composition of the UTLS aerosol. **npj Climate and Atmospheric Science**, v. 2, n. 1, p. 40, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41612-019-0097-1>

MCNEILL, V. F. Aqueous organic chemistry in the atmosphere: Sources and chemical processing of organic aerosols. [S. l.]: ACS Publications, 2015.

MEDEIROS, A. *et al.* Power plant fuel switching and air quality in a tropical, forested environment. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 17, p. 8987–8998, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.5194/acp-17-8987-2017>

MORRISON, H.; THOMPSON, G.; TATARSKII, V. Impact of Cloud Microphysics on the Development of Trailing Stratiform Precipitation in a Simulated Squall Line: Comparison of One- and Two-Moment Schemes. **Monthly Weather Review**, v. 137, n. 3, p. 991–1007, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1175/2008MWR2556.1>

MOLION, L. C. B. Amazonia rainfall and its variability. Hydrology and water management in the humid tropics. International Hydrology Series. [S. l.]: Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1993.

MORRISON, H.; THOMPSON, G.; TATARSKII, V. Impact of Cloud Microphysics on the Development of Trailing Stratiform Precipitation in a Simulated Squall Line: Comparison of One- and Two-Moment Schemes. **Monthly Weather Review**, v. 137, n. 3, p. 991–1007, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1175/2008MWR2556.1>

MURPHY, B. N.; PANDIS, S. N. Simulating the Formation of Semivolatile Primary and Secondary Organic Aerosol in a Regional Chemical Transport Model. **Environmental Science & Technology**, v. 43, n. 13, p. 4722–4728, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/es803168a>

NAGORI, J.; JANSSEN, R. H. H.; FRY, J. L.; KROL, M.; JIMENEZ, J. L.; HU, W.; DE ARELLANO, J. Biogenic emissions and land-atmosphere interactions as drivers of the daytime evolution of secondary organic aerosol in the southeastern US. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 19, n. 2, p. 701–729, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.5194/acp-19-701-2019>

NASCIMENTO, J. P., BELA, M. M., MELLER, B. B., BANDUCCI, A. L., RIZZO, L. V., VARA-VELA, A. L., BARBOSA, H. M. J., GOMES, H., RAFEE, S. A. A., FRANCO, M. A., CARBONE, S., CIRINO, G. G., SOUZA, R. A. F., MCKEEN, S.

A., AND ARTAXO, P.: Aerosols from anthropogenic and biogenic sources and their interactions – modeling aerosol formation, optical properties, and impacts over the central Amazon basin, **Atmospheric Chemistry and Physics**, 21, 6755–6779, <https://doi.org/10.5194/acp-21-6755-2021>, 2021.

NASCIMENTO J. P., BARBOSA E. M. J., BANDUCCI, A. L., RIZZO, L V. VARA-VELA, A. L. MELLER, B. B. GOMES, H, CEZAR A., FRANCO, M. A. PONCZEK, M. WOLFF S, BELA, M. M. and ARTAXO, P.; Major Regional-Scale Production of O₃ and Secondary Organic Aerosol in Remote Amazon Regions from the Dynamics and Photochemistry of Urban and Forest Emissions. *Environ. Sci Technol* 2022, 56, 14, 9924–9935
Publication Date: July 8, 2022 <https://doi.org/10.1021/acs.est.2c01358>

OOYAMA, K. V. A Thermodynamic Foundation for Modeling the Moist Atmosphere. **Journal of the Atmospheric Sciences**, v. 47, n. 21, p. 2580–2593, 1989. Disponível em: [https://doi.org/10.1175/1520-0469\(1990\)047<2580:ATFFMT>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0469(1990)047<2580:ATFFMT>2.0.CO;2)

PETTERS, M. D.; KREIDENWEIS, S. M. A single parameter representation of hygroscopic growth and cloud condensation nucleus activity. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 7, n. 8, p. 1961–1971, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.5194/acp-7-1961-2007>

PÖHLKER, C.; WIEDEMANN, K. T.; SINHA, B.; SHIRAIWA, M.; GUNTHER, S. S.; SMITH, M.; SU, H.; ARTAXO, P.; CHEN, Q.; CHENG, Y. Biogenic potassium salt particles as seeds for secondary organic aerosol in the Amazon. **Science**, v. 337, n. 6098, p. 1075–1078, 2012.

PÖHLKER, M. L. *et al.* Long-term observations of cloud condensation nuclei in the Amazon rain forest -- Part 1: Aerosol size distribution, hygroscopicity, and new model parametrizations for CCN prediction. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 16, n. 24, p. 15709–15740, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.5194/acp-16-15709-2016>

PÖHLKER, M. L. *et al.* Long-term observations of cloud condensation nuclei over the Amazon rain forest -- Part 2: Variability and characteristics of biomass burning, long-range transport, and

pristine \hack{\break}rain forest aerosols. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 18, n. 14, p. 10289–10331, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.5194/acp-18-10289-2018>

POLONIK, P. *et al.* The challenge of simulating the sensitivity of the Amazonian cloud microstructure to cloud condensation nuclei number concentrations. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 20, n. 3, p. 1591–1605, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.5194/acp-20-1591-2020>

PÖSCHL, U.; MARTIN, S. T.; SINHA, B.; CHEN, Q.; GUNTHER, S. S.; HUFFMAN, J. A.; BORRMANN, S.; FARMER, D. K.; GARLAND, R. M.; HELAS, G. Rainforest aerosols as biogenic nuclei of clouds and precipitation in the Amazon. **Science**, v. 329, n. 5998, p. 1513–1516, 2010.

PUTAUD, J.-P. *et al.* A European aerosol phenomenology—2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. **Atmospheric Environment**, v. 38, n. 16, p. 2579–2595, 2004. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.01.041>

PINCUS, R., AND M. B. BAKER, 1994: Effect of precipitation on the albedo susceptibility of clouds in the marine boundary layer. **Nature**, 372, 250–252.

RAHUL A. ZAVERI *et al.*, Rapid growth of anthropogenic organic nanoparticles greatly alters cloud life cycle in the Amazon rainforest. **Science Advanced**. 8, eabj0329(2022). DOI:10.1126/sciadv.abj0329

ROBINSON, A. L.; DONAHUE, N. M.; SHRIVASTAVA, M. K.; WEITKAMP, E. A.; SAGE, A. M.; GRIESHOP, A. P.; LANE, T. E.; PIERCE, J. R.; PANDIS, S. N. Rethinking Organic Aerosols: Semivolatile Emissions and Photochemical Aging. **Science**, v. 315, n. 5816, p. 1259–1262, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1126/science.1133061>

ROSENFELD, D. *et al.* Global observations of aerosol-cloud-precipitation-climate interactions. **Reviews of Geophysics**, v. 52, n. 4, p. 750–808, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/2013RG000441>

ROSENFELD, D.; LOHMANN, U.; RAGA, G. B.; O; DOWD, C. D.; KULMALA, M.; FUZZI, S.; REISSELL, A.; ANDREAE, M. O. Flood or Drought: How Do

Aerosols Affect Precipitation? **Science**, v. 321, n. 5894, p. 1309 LP – 1313, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1126/science.1160606>

ROSENFELD, D., WILLIAMS, E., ANDREAE, M. O., FREUD, E., PÖSCHL, U., AND RENNÓ, N. O.: The scientific basis for a satellite mission to retrieve CCN concentrations and their impacts on convective clouds, **Atmospheric Measurement Techniques**, 5, 2039–2055, <https://doi.org/10.5194/amt-5-2039-2012>, 2012.

SEINFELD, J. H.; BRETHERTON, C.; CARSLAW, K. S.; COE, H.; DEMOTT, P. J.; DUNLEA, E. J.; FEINGOLD, G.; GHAN, S.; GUENTHER, A. B.; KAHN, R. Improving our fundamental understanding of the role of aerosol– cloud interactions in the climate system. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 113, n. 21, p. 5781–5790, 2016.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. **Atmospheric chemistry and physics**. [S. l.]: Wiley, 1998 a.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change. **acpa**, 1998 b.

SHILLING, J. E.; PEKOUR, M. S.; FORTNER, E. C.; ARTAXO, P.; DE SÁ, S.; HUBBE, J. M.; LONGO, K. M.; MACHADO, L. A. T.; MARTIN, S. T.; SPRINGSTON, S. R. Aircraft Observations of Aerosol in the Manaus Urban Plume and Surrounding Tropical Forest during GoAmazon 2014/15. **Atmos. Chem. Phys. Discuss.**, <https://doi.org/10.5194/acp-2018-193>, in review, 2018 a.

SHILLING, J. E.; PEKOUR, M. S.; FORTNER, E. C.; ARTAXO, P.; DE SÁ, S.; HUBBE, J. M.; LONGO, K. M.; MACHADO, L. A. T.; MARTIN, S. T.; SPRINGSTON, S. R. Aircraft observations of the chemical composition and aging of aerosol in the Manaus urban plume during GoAmazon 2014/5. **Atmospheric Chemistry and Physics (Online)**, v. 18, n. PNNL-SA-132487; BNL-211718-2019-JAAM, 2018 b.

SHRIVASTAVA, M. *et al.* Recent advances in understanding secondary organic aerosol: Implications for global climate forcing. **Reviews of Geophysics**, v. 55, n. 2, p. 509–559, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/2016RG000540>

SHRIVASTAVA, M. *et al.* Urban pollution greatly enhances formation of natural aerosols over the Amazon rainforest. **Nature Communications**, v. 10, n. 1, p. 1046, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41467-019-08909-4>

SILVA, G. G. C. da. Caracterização físico-química de aerossóis no experimento Goamazon2014/15: a interação entre emissões urbanas de Manaus com emissões naturais da floresta. 2015.

SINGH, A., RAJ, S.S., PANDA, U. *et al.* Rapid growth and high cloud-forming potential of anthropogenic sulfate aerosol in a thermal power plant plume during COVID lockdown in India. *npj Climatology Atmospheric Science* 6, 109 (2023). <https://doi.org/10.1038/s41612-023-00430-2>

SKAMAROCK, W. C.; KLEMP, J. B.; DUDHIA, J.; GILL, D. O.; BARKER, D. M.; DUDA, M. G.; HUANG, X.-Y.; WANG, W.; POWERS, J. G. G.: A description of the Advanced Research WRF version 3. *In*: 2008, **NCAR Tech. Note NCAR/TN-475+ STR.** : Citeseer, 2008.

STEVENS, B.; FEINGOLD, G. Untangling aerosol effects on clouds and precipitation in a buffered system. **Nature**, v. 461, n. 7264, p. 607–613, 2009.

STOCKWELL, W.; KIRCHNER, F.; KUHN, M.; SEEFELD, S. A New Mechanism for Regional Atmospheric Chemistry Modeling. **Journal of Geophysical Research-Atmospheres**, v. 102, p. 25847–25879, 1997. Disponível em: <https://doi.org/10.1029/97JD00849>

STOCKWELL, W. R. A homogeneous gas phase mechanism for use in a regional acid deposition model. **Atmospheric Environment (1967)**, v. 20, n. 8, p. 1615–1632, 1986. Disponível em: [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0004-6981\(86\)90251-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0004-6981(86)90251-9)

STULL, R. B. Mean boundary layer characteristics. **An Introduction to Boundary Layer Meteorology**. [S. l.]: Springer, 1988. p. 1–27.

SULLIVAN, R. C.; CRIPPA, P.; MATSUI, H.; LEUNG, L. R.; ZHAO, C.; THOTA, A.; PRYOR, S. C. New particle formation leads to cloud dimming. **npj Climate and Atmospheric Science**, v. 1, n. 1, p. 9, 2018. Disponível em:

<https://doi.org/10.1038/s41612-018-0019-7>

TEIXEIRA, P. R.; FREITAS, S. R.; CORREIA, F. W.; MANZI, A. O. Moveim v1.0: Development of a bottom up motor vehicular emission inventories for the urban area of Manaus in central amazon rainforest. **Geoscientific Model Development**, 2018, 1– 21 DOI: 10.5194/gmd-2018-81

TEWARI, M.; CHEN, F.; KUSAKA, H.; MIAO, S. Coupled WRF/Unified Noah/urban-canopy modeling system. **Ncar WRF Documentation, NCAR, Boulder**, v. 122, p. 1–22, 2007.

THOMPSON, G.; EIDHAMMER, T. A Study of Aerosol Impacts on Clouds and Precipitation Development in a Large Winter Cyclone. **Journal of the Atmospheric Sciences**, v. 71, n. 10, p. 3636–3658, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1175/JAS-D-13-0305.1>

TWOMEY, S. The Influence of Pollution on the Shortwave Albedo of Clouds. **Journal of the Atmospheric Sciences**, v. 34, n. 7, p. 1149–1152, 1977. Disponível em: [https://doi.org/10.1175/1520-0469\(1977\)034<1149:TIOPOP>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0469(1977)034<1149:TIOPOP>2.0.CO;2)

VARANDA RIZZO, L.; ROLDIN, P.; BRITO, J.; BACKMAN, J.; SWIETLICKI, E.; KREJCI, R.; TUNVED, P.; PETÄJÄ, T.; KULMALA, M.; ARTAXO, P. Multi-year statistical and modeling analysis of submicrometer aerosol number size distributions at a rain forest site in Amazonia. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 18, n. 14, p. 10255–10274, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.5194/acp-18-10255-2018>

VEHKAMÄKI, H. **Classical nucleation theory in multicomponent systems**. [S. l.]: Springer Science & Business Media, 2006.

WANG, H. *et al.* Estimation of Secondary Organic Aerosol Formation During a Photochemical Smog Episode in Shanghai, China. **Journal of Geophysical**

Research: Atmospheres, v. 125, n. 7, p. e2019JD032033, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1029/2019JD032033>

WANG, J. *et al.* Amazon boundary layer aerosol concentration sustained by vertical transport during rainfall. **Nature**, v. 539, n. 7629, p. 416–419, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/nature19819>

WHITBY, K. T.; HUSAR, R. B.; LIU, B. Y. H. The aerosol size distribution of Los Angeles smog. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 39, n. 1, p. 177–204, 1972. Disponível em: [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0021-9797\(72\)90153-1](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0021-9797(72)90153-1)

WIEDINMYER, C.; AKAGI, S. K.; YOKELSON, R. J.; EMMONS, L. K.; AL-SAAADI, J. A.; ORLANDO, J. J.; SOJA, A. J. The Fire INventory from NCAR (FINN): a high resolution global model to estimate the emissions from open burning. **Geoscientific Model Development**, v. 4, n. 3, p. 625–641, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.5194/gmd-4-625-2011>

WETHERALD, R. T., AND S. MANABE, 1988: Cloud Feedback Processes in a General Circulation Model. *J. Atmospheric Science*, 45, 1397–1416, [https://doi.org/10.1175/1520-0469\(1988\)045<1397:CFPIAG>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0469(1988)045<1397:CFPIAG>2.0.CO;2).

WILLIAMSON, C. J. *et al.* A large source of cloud condensation nuclei from new particle formation in the tropics. **Nature**, v. 574, n. 7778, p. 399–403, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1638-9>

YANG, Y.; ZHAO, C.; DONG, X.; FAN, G.; ZHOU, Y.; WANG, Y.; ZHAO, L.; LV, F.; YAN, F. Toward understanding the process-level impacts of aerosols on microphysical properties of shallow cumulus cloud using aircraft observations. **Atmospheric Research**, v. 221, p. 27–33, 2019. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2019.01.027>

YEOM, J. M.; YUM, S. S.; MEI, F.; SCHMID, B.; COMSTOCK, J.; MACHADO, L. A. T.; CECCHINI, M. A. Impact of secondary droplet activation on the contrasting cloud microphysical relationships during the wet and dry seasons in the Amazon. **Atmospheric Research**, v. 230, p. 104648, 2019. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2019.104648>

YU, J.; COCKER, D. R.; GRIFFIN, R. J.; FLAGAN, R. C.; SEINFELD, J. H. Gas-Phase Ozone Oxidation of Monoterpenes: Gaseous and Particulate Products. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v. 34, n. 2, p. 207–258, 1999. Disponível em: <https://doi.org/10.1023/A:1006254930583>

YÁÑEZ-SERRANO, A. M., BOURTSOUKIDIS, E., ALVES, E. G., BAUWENS, M., STAVRAKOU, T., LLUSIÀ, J., FILELLA, I., GUENTHER, A., WILLIAMS, J., ARTAXO, P., SINDELAROVA, K., DOUBALOVA, J., KESSELMEIER, J., AND PEÑUELAS, J.: Amazonian biogenic volatile organic compounds under global change, **Global Change Biological**, 26, 4722–4751, <https://doi.org/10.1111/gcb.15185>, 2020.

ZHANG, S. *et al.* On the characteristics of aerosol indirect effect based on dynamic regimes in global climate models. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 16, n. 5, p. 2765–2783, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.5194/acp-16-2765-2016>

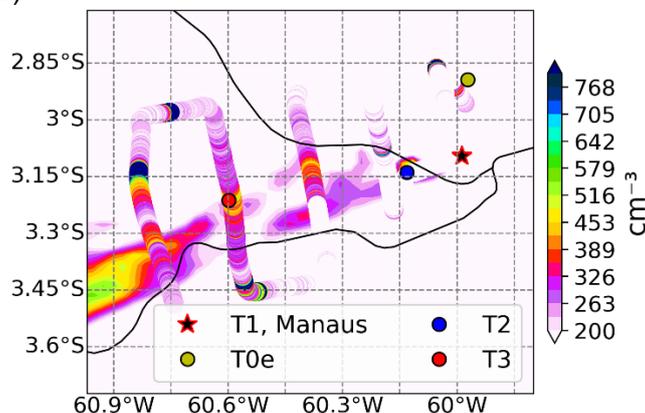
ZHAO, B. *et al.* High concentration of ultrafine particles in the Amazon free troposphere produced by organic new particle formation. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 117, n. 41, p. 25344–25351, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1073/pnas.2006716117>. Acesso em: 27 out. 2020.

ZHAO, M. An Investigation of the Connections among Convection, Clouds, and Climate Sensitivity in a Global Climate Model. **Journal of Climate**, v. 27, n. 5, p. 1845–1862, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1175/JCLI-D-13-00145.1>

ZHOU, J.; SWIETLICKI, E.; HANSSON, H. C.; ARTAXO, P. Submicrometer aerosol particle size distribution and hygroscopic growth measured in the Amazon rain forest during the wet season. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 107, n. D20, p. LBA 22-1-LBA 22-10, 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1029/2000JD000203>

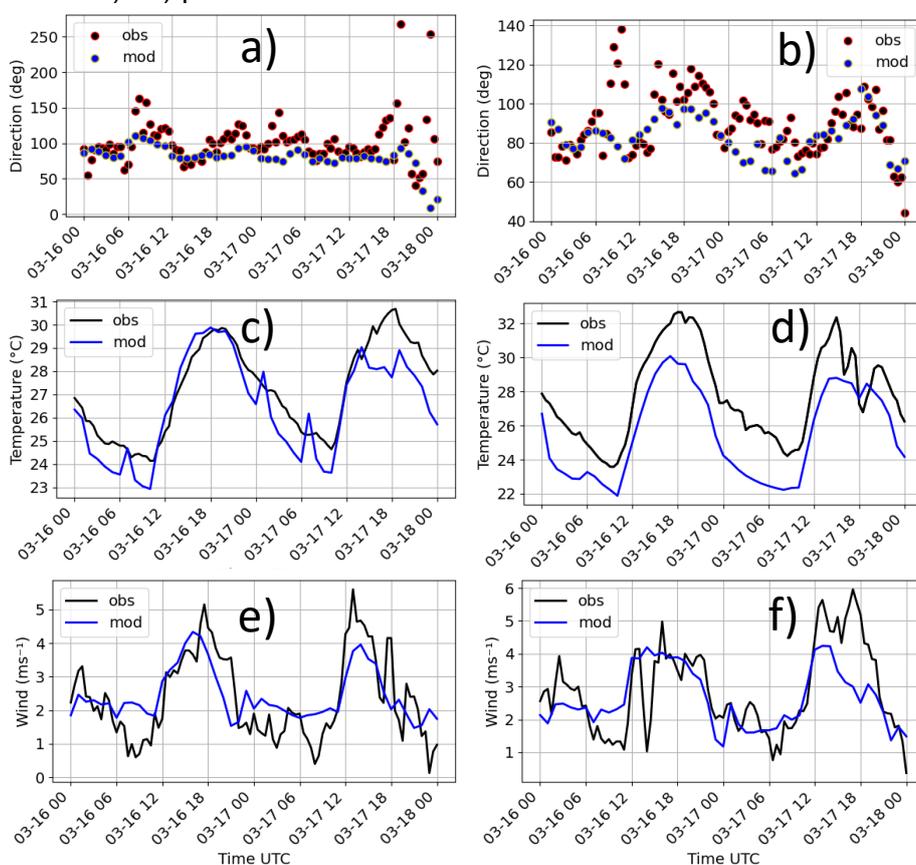
APÊNDICE A – COMPARAÇÃO MODELO OBSERVAÇÃO

Figura A.1 – Concentração de CCN modelada (mapa espacial) e observada (marcadores) para o dia 17 de março das 2014 às 17:00 UTC (15:00 HL).



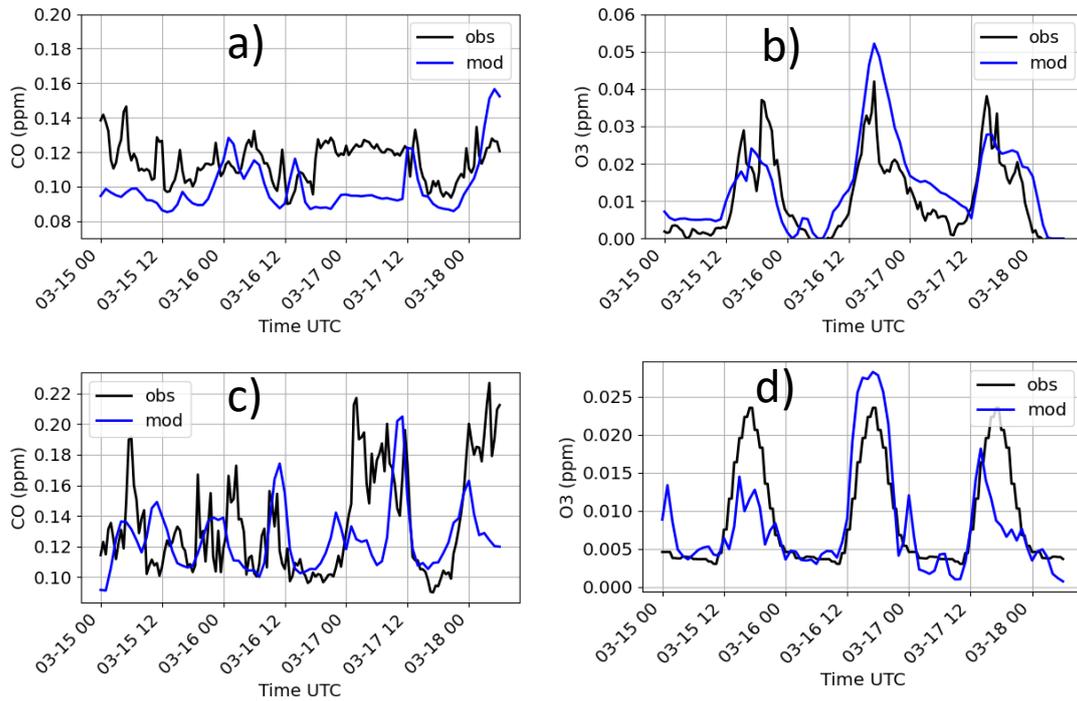
Fonte: Autor.

Figura A.2 – Comparação entre os dados observados e modelados. A coluna a esquerda é referente aos dados do local T2 e a esquerda para o local T1. Os gráficos a), b) são para direção do vento, c) e d) para temperatura e e) e f) para intensidade do vento.



Fonte: Autor.

Figura A.3 – Comparação entre os dados observados e modelados. Os gráficos a) e b) são referentes a concentração de CO e O3 respectivamente para o local e os gráficos c) e d) para CO e O3 no local.



Fonte: Autor.

Figura A.4 – Comparação entre as concentrações de CCN (a) e aerossol (b) ao longo da pluma para o dia 17 de março de 2014.

