



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

sid.inpe.br/mtc-m21b/2016/05.05.23.37-TDI

**AVALIAÇÃO DOS PROCESSOS FÍSICOS ASSOCIADOS
À CONTRIBUIÇÃO DAS QUEIMADAS À DEPOSIÇÃO
ATMOSFÉRICA DE NITROGÊNIO REATIVO NA
AMÉRICA DO SUL**

Madeleine Sánchez Gácita

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Meteorologia, orientada pela Dra. Karla Maria Longo de Freitas, aprovada em 20 de maio de 2016.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3LKUEGS>>

INPE
São José dos Campos
2016

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3208-6923/6921

Fax: (012) 3208-6919

E-mail: pubtc@inpe.br

COMISSÃO DO CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELECTUAL DO INPE (DE/DIR-544):

Presidente:

Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação (CPG)

Membros:

Dr. Plínio Carlos Alvalá - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (CST)

Dr. André de Castro Milone - Coordenação de Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA)

Dra. Carina de Barros Melo - Coordenação de Laboratórios Associados (CTE)

Dr. Evandro Marconi Rocco - Coordenação de Engenharia e Tecnologia Espacial (ETE)

Dr. Hermann Johann Heinrich Kux - Coordenação de Observação da Terra (OBT)

Dr. Marley Cavalcante de Lima Moscati - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

Silvia Castro Marcelino - Serviço de Informação e Documentação (SID)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon

Clayton Martins Pereira - Serviço de Informação e Documentação (SID)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Simone Angélica Del Ducca Barbedo - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SID)

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Marcelo de Castro Pazos - Serviço de Informação e Documentação (SID)

André Luis Dias Fernandes - Serviço de Informação e Documentação (SID)



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

sid.inpe.br/mtc-m21b/2016/05.05.23.37-TDI

**AVALIAÇÃO DOS PROCESSOS FÍSICOS ASSOCIADOS
À CONTRIBUIÇÃO DAS QUEIMADAS À DEPOSIÇÃO
ATMOSFÉRICA DE NITROGÊNIO REATIVO NA
AMÉRICA DO SUL**

Madeleine Sánchez Gácita

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Meteorologia, orientada pela Dra. Karla Maria Longo de Freitas, aprovada em 20 de maio de 2016.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3LKUEGS>>

INPE
São José dos Campos
2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Gácita, Madeleine Sánchez.

G115a Avaliação dos processos físicos associados à contribuição das queimadas à deposição atmosférica de nitrogênio reativo na América do Sul / Madeleine Sánchez Gácita. – São José dos Campos : INPE, 2016.

xxx + 170 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m21b/2016/05.05.23.37-TDI)

Tese (Doutorado em Meteorologia) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2016.

Orientadora : Dra. Karla Maria Longo de Freitas.

1. Nitrôgenio. 2. Modelagem. 3. Aerossóis. 4. CCN.
5. Queimadas. I.Título.

CDU 504.7:630*43(8)



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/).

Aluno (a): *Madeleine Sánchez Gácita*

Título: "AVALIAÇÃO DOS PROCESSOS FÍSICOS ASSOCIADOS À CONTRIBUIÇÃO DAS QUEIMADAS À DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA DE NITROGÊNIO REATIVO NA AMERICA DO SUL".

Aprovado (a) pela Banca Examinadora
em cumprimento ao requisito exigido para
obtenção do Título de *Doutor(a)* em
Meteorologia

Dra. Ariane Frassoni dos Santos de Mattos



Presidente / INPE / Cachoeira Paulista - SP

Dra. Karla Maria Longo de Freitas



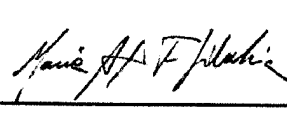
Orientador(a) / INPE / SJCampos - SP

Dr. Nilton Manuel Évora do Rosário



Convidado(a) / UNIFESP / Diadema - SP

Dra. Maria Assunção Faus da Silva Dias



Convidado(a) / IAG/USP / São Paulo - SP

Dr. Alexandre Lima Correia



Convidado(a) / IF/USP / São Paulo - SP

Este trabalho foi aprovado por:

maioria simples

unanimidade

São José dos Campos, 20 de Maio de 2016

*“Ainda que eu tenha o dom da profecia
e conheça todos os mistérios e toda a ciência,
ainda que eu tenha tão grande fé que transporte montanhas,
se não tiver amor, nada sou.”*

Coríntios 13, 2

A minha família, pelo apoio incondicional.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pelo presente da vida, por me dar saúde e força, e por colocar na minha vida tantas pessoas especiais que me fazem sentir privilegiada. Quero agradecer também à minha família em Cuba e Brasil, que têm me apoiado, muitas vezes à distancia e apesar dos contratemplos e das dificuldades, e frequentemente pensando mais em mim e no meu bem-estar do que neles mesmos. Agradeço em especial à minha mãe, Cecília Gácita, que tem acompanhado cada passo e acreditado em mim sempre; ao meu namorado Leandro Casagrande, que esteve ao meu lado desde o começo e foi minha força maior nos momentos de fraqueza; e à Dra. Zeni Casagrande, minha sogra, que foi como uma segunda mãe quando mais precisei.

Meus amigos, mesmo alguns deles estando espalhados pelo mundo, continuam perto no meu coração e me acompanharam em varios momentos desta caminhada: Leonor Turtós, Elieza Meneses, Laura Dawidowski, Mirla Leal, Siomel Savio Odriazola, Regla Somoza, Danny Manuel Martinez, Rachel Crespo, Megan Bela, Thalyta Soares, Cristina Schultz, Walid Seba, Rômulo Augusto, Felipe Marques, André Rodrigues, Rafael Mello, Daniela França, Judith Hoelzemann, Arian Ojeda e Fernando Santos.

Durante o doutorado, tive também a oportunidade e o privilégio de conhecer (ou conhecer melhor) amigos com os quais compartilhei muitos momentos: Irina Herdinger-Blatt, Fernanda Batista, Gonzalo Ferrada, Scot Archer Nichols, Douglas Lowe, Eva Sediva, Alberto Algarrá, Luca Capellin, Julliana Braunn, Maria Eugênia Welter e Ricardo Siqueira. Agradeço ao grupo GMAI e, em particular, à Valter Oliveira pelo suporte computacional na utilização do modelo BRAMS. Sou grata também aos cubanos do “comité” aqui em São José dos Campos e em Cachoeira Paulista, vocês são um pedazinho da minha terra aqui no Brasil.

Agradeço também aos membros da banca, pela disposição para a participação na mesma, e pela cuidadosa leitura e as valiosas sugestões para enriquecer a versão final do

presente documento. Muito especialmente, gostaria de agradecer à minha orientadora, a Dra. Karla Maria Longo, pela excelente guia na pesquisa ao longo do doutorado, dando apoio na solução dos problemas que foram surgindo, e conseguindo também me transmitir uma visão de conjunto do trabalho a ser realizado. Gostaria de agradecer também ao Dr. Saulo Freitas, que foi como um orientador não oficial e guia em diversos momentos ao longo do doutorado. Quero agradecer também ao Dr. Hugh Coe, da Universidade de Manchester, pela oportunidade de realizar um estágio de três meses na School of Earth, Atmospheric and Environmental Sciences, e pela orientação dele e do Dr. Willian Morgan e da Dra Sim Tang Yuk, do Centro de Ecologia e Hidrologia de Edimburgo, para a realização da minha pesquisa. Igualmente, agradeço ao Dr. Scot T. Martin, da Harvard School of Engineering and Applied Sciences, por me receber e orientar por oito meses no seu grupo para a realização do segundo estágio do meu doutorado e por acreditar no meu projeto de pesquisa.

Desejo também agradecer ao INPE e à posgraduação em Meteorologia pelo apoio e os recursos disponibilizados para poder realizar o meu trabalho de doutorado. Agradeço também à CAPES pelo apoio financeiro recebido durante os primeiros 18 meses do doutorado, assim como à FAPESP, pelo apoio financeiro recebido através dos projetos DR 2012/09934-3 e BEPE 2013/02101-9 durante um total de 42 meses, incluindo os recursos para a realização de dois estágios de pesquisa no exterior.

RESUMO

O presente trabalho visou estimar a contribuição das emissões de queimadas à deposição de espécies nitrogenadas na América do Sul, a fim de contribuir para a avaliação das possíveis alterações no ciclo biogeoquímico de nitrogênio nas regiões afetadas. Foi realizada uma compilação dos dados de nitrogênio reativo, incluindo a componente orgânica, disponíveis na literatura, assim como dados de concentração de nitrogênio reativo em aerossóis coletados durante a campanha do experimento SAMBBA (*The South American Biomass Burning Analysis*), analisados como parte do presente trabalho. Visando determinar o nível de detalhamento da inclusão das características dos aerossóis de queimadas na modelagem numérica do aporte dos mesmos à deposição de nitrogênio reativo, foi realizado um conjunto de testes de sensibilidade. Por fim, foram conduzidas duas simulações numéricas para um estudo de caso, com e sem emissões de queimadas, para determinar a deposição de nitrogênio no continente e o aporte das queimadas à mesma. Para tanto, foi utilizado o modelo de transporte químico atmosférico 3D BRAMS *Brazilian Regional Atmospheric Modelling System*, desenvolvido e mantido pelo INPE, capaz de simular as emissões, transporte, processos de remoção de gases traços e aerossóis e a reatividade química na atmosfera. Este modelo já inclui diversas melhorias para regiões tropicais e subtropicais na representação de processos de relevância, como a parametrização da convecção rasa e profunda e o levantamento da pluma para emissões de queimadas de biomassa, e o módulo de aerossóis MATRIX, *Multiconfiguration Aerosol TRacker of mIXing state*, que permite simular a evolução de diferentes populações de aerossóis e os processos de interação entre elas. De acordo com as observações, o nitrogênio reativo depositado na Amazônia não apresenta um caráter sazonal, já que as concentrações mais elevadas durante a estação seca são compensadas com menores volumes de precipitação. Entretanto, nas regiões Sul e Sudeste, a deposição foi muito mais elevada nos meses de inverno. Os testes de sensibilidade mostraram que, enquanto a remoção úmida abaixo da nuvem do aerossol de queimadas é um processo lento que pode ser desconsiderado, a remoção dentro da nuvem é um processo mais eficiente. Entretanto, é importante simular a população de aerossóis utilizando o fator de higroscopicidade específica muito baixo observado para os aerossóis da região, já que a utilização de higroscopicidade mais elevadas como as sugeridas para outras regiões/biomas pode resultar na superestimativa do CCN em até 50%. Mesmo sendo externamente misturada em termos de higroscopicidade, a população de queimadas pode ser simulada como uma mistura interna, resultando em um erro médio de apenas ~5%. As simulações conduzidas para um período de tempo parcialmente coincidente com o experimento SAMBBA, com e sem emissões provenientes das queimadas, indicaram uma estimativa das cargas de deposição consistente com as observações de deposição de nitrato e amônio, com exceção da região sul do Brasil, para a qual os valores simulados foram subestimados,

devido às condições tipicamente secas do período simulado. Os valores estimados para a deposição associada ao avanço de um sistema frontal, indicaram um aumento na deposição úmida que resultou no incremento em até duas vezes da carga total de deposição na região. Para o período analisado, as queimadas representaram um aporte de entre 30% e 60% à deposição de nitrogênio reativo numa área extensa do continente.

CONTRIBUTION OF BIOMASS BURNING TO THE ATMOSPHERIC DEPOSITION OF REACTIVE NITROGEN IN SOUTH AMERICA

ABSTRACT

This work aimed to estimate the contribution of biomass burning emissions to the deposition of nitrogen species in South America, to contribute to the assessment of the alterations in the biogeochemical cycles of the potential affected ecosystems. As a first step, a compilation of reactive nitrogen data was made, including inorganic and organic components, with studies available in the literature and an aerosol composition study conducted with aerosol samples collected during the SAMBBA experiment (The South American Biomass Burning Analysis). Then, a series of sensitivity tests were conducted to assess the level of sophistication required in the modelling of biomass burning aerosols, including the assessment of the relative importance of rainout and washout process. Finally, two sets of numerical simulations were conducted, with and without biomass burning emissions, to assess the deposition of reactive nitrogen, and the contribution of biomass burning to it. The modeling work was conducted with the 3D atmospheric transport model BRAMS (Brazilian Regional Atmospheric Modelling System). The BRAMS model is able to simulate the emissions, transport and removal processes of gases and aerosols and chemical reactivity in the atmosphere. Several improvements for a better representation of relevant processes in tropical and subtropical regions are already included in the model, such as the parameterization of shallow and deep convection and the plume rising for biomass burning. The model also includes the aerosol module MATRIX, Multiconfiguration Aerosol TRacker of mIXing state, allowing for the simulation of the temporal evolution of up to 16 aerosol populations, and their interactions. The available observations showed that reactive nitrogen concentrations were higher during the dry season, but its deposition showed no seasonal characteristics due to the lower rain volumes. In the South and Southeast of Brazil, however, the deposition was much higher during the dry season months. While washout or below-cloud scavenging proved to be a very slow process that can be neglected in a first approximation, rainout is likely the preferred removal pathway of biomass burning aerosols originated in Amazônia. The sensitivity testes conducted indicated that it is important to consider the very low hygroscopicity specific to these aerosols, since the use of moderate values as suggested for other biomass/regions could result in overestimations of up to 50% in the CCN concentration. On the other hand, even when the population is externally mixed, it can be simulated as an external mixture with an average error of ~5%. The simulations conduced allowed for an estimation of the nitrate and ammonium deposition loads that was consistent with observations, with

exception of the south of Brazil. In this region, the low precipitation accumulates resulted in a low wet deposition loads. However, the deposition loads associated with a cold front system showed as much as twice the average deposition load obtained for the period. Biomass burning contributed with over 30% of the total nitrogen population in a large extension of the continent.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Serviços de ecossistemas em função da carga de Nr ($\text{kg N ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$). Linhas descontínuas representam deposição atmosférica direta.....	3
Figura 1.2 Deposição total de Nr ($10^{-2} \text{ kg N ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$) estimada para o ano 2000.....	4
Figura 1.3 Nitrato nas modas fina e grossa ($\mu\text{g m}^{-3}$) obtido no estudo de Bauer <i>et al.</i> (2007). Os dados de medidas <i>in-situ</i> usados para comparação aparecem representados por círculos. Note-se a ausência de círculos acima de América do Sul.....	5
Figura 2.1 Reações químicas no ciclo de nitrogênio resultantes da ação microbial, por mediação de enzimas especializadas. Os números de oxidação do nitrogênio em cada espécie química aparecem indicados entre []......	10
Figura 2.2 Ciclo global de nitrogênio.....	11
Figura 2.3 Nitrogênio orgânico na atmosfera. As fontes de emissões primárias (cor azul) e as fontes de emissões de precursores (cor verde), assim como processos de formação secundária (cor vermelha), aparecem destacados.....	12
Figura 2.4 Processamento do nitrogênio reativo inorgânico na atmosfera. Valores estimados (Tg ano^{-1}) para os fluxos globais totais (cor preta) e antrópicos (cor vermelha) aparecem indicados. Não inclui o nitrogênio orgânico.....	13
Figura 2.5 Modelo de resistências para a modelagem da deposição seca.....	15
Figura 2.6 Modelo de resistências para a modelagem da deposição seca, expandido para incluir as vias de deposição seca na vegetação.....	16
Figura 2.7 Eficiência de coleta total e contribuição dos diferentes processos, em função do tamanho da partícula de aerossol, para gotículas de chuva de 1 mm de diâmetro e nuvens medianamente eletrificadas.....	20
Figura 2.8 Formulação de Köhler: contribuição dos termos de Kelvin e de Raoult.....	25
Figura 2.9 Relação entre a supersaturação crítica e o diâmetro seco da partícula, calculada segundo a formulação de Petters e Kreidenweis (2007). As linhas indicadas em cinza correspondem a valores de K_p constante; as bandas coloridas correspondem a aerossol continental (laranja) e marinho (azul); por fim, os pontos correspondem a dados observados ou recalculados para populações de aerossóis, conforme a legenda.....	28
Figura 2.10 Diagrama esquemático da fração de aerossóis ativada como CCN para uma dada distribuição de tamanho de aerossóis. (a) composição química uniforme, (b) composição química dependente do tamanho do aerossol.....	29
Figura 3.1 Analisador ANTEK8060 do Centro de Ecologia e Hidrologia de Edimburgo, Reino Unido.....	43
Figura 3.2 Determinação da concentração de amônio: (a) Cuvete e (b) amostras de extratos dos filtros após a reação com o reagente de Nessler.....	45
Figura 3.3 Processos sub-grade resolvidos no BRAMS 5.....	46
Figura 3.4 Esquema do modelo microfísico de aerossóis MATRIX.....	48
Figura 3.5 Domínio do estudo de caso.....	55
Figura 4.1 Concentração de nitrogênio total nas amostras sintéticas para calibração [$\mu\text{M N}$]: resultados para amostras sem filtrar e filtradas, assim como valores esperados de acordo à composição conhecida.....	58
Figura 4.2 Nitrogênio total [$\mu\text{M N}$] nos extratos dos filtros e brancos, determinado pelo analisador ANTEK. Os filtros aparecem classificados em amostras e brancos, de acordo à moda do aerossol coletado (fina ou grossa), e de acordo as condições de amostragem: ar limpo (L), sob influência de emissões biogênicos (Bio) e sob influência de emissões de queimadas (BB).....	59
Figura 4.3 Nitrogênio total [$\mu\text{M N}$] nos filtros, após subtrair os brancos. Os filtros aparecem classificados de acordo à moda do aerossol coletado (fina ou grossa), e de acordo as condições de amostragem: ar limpo (L), sob influência de emissões biogênicos (Bio) e sob influência de emissões de queimadas (BB).....	60
Figura 4.4 Concentração dos ânions analisados [mg L^{-1}] nos extratos dos filtros (à esquerda), e amostras de controle (à direita). Os filtros aparecem classificados em amostras e brancos, de acordo à moda do aerossol coletado (fina ou grossa), e de acordo as condições de amostragem: ar limpo	

(L), sob influência de emissões biogênicos (Bio) e sob influência de emissões de queimadas (BB).....	61
Figura 4.5 Concentração de nitrogênio como nitrato nas amostras de controle [$\mu\text{M N}$].....	62
Figura 4.6 Concentração de nitrogênio como nitrato nos extratos dos filtros coletados [$\mu\text{M N}$]. Os filtros aparecem classificados em amostras e brancos, de acordo à moda do aerossol coletado (fina ou grossa), e de acordo as condições de amostragem: ar limpo (L), sob influência de emissões biogênicos (Bio) e sob influência de emissões de queimadas (BB).	63
Figura 4.7 Concentração de nitrogênio dissolvido como nitrato nos extratos dos filtros coletados após subtrair os brancos [$\mu\text{M N}$]. Os filtros aparecem classificados de acordo à moda do aerossol coletado (fina ou grossa), e de acordo as condições de amostragem: ar limpo (L), sob influência de emissões biogênicos (Bio) e sob influência de emissões de queimadas (BB).	64
Figura 4.8 Concentração de nitrogênio dissolvido como amônio nos extratos dos filtros coletados [$\mu\text{M N}$]. Os filtros aparecem classificados em amostras e brancos, de acordo à moda do aerossol coletado (fina ou grossa), e de acordo as condições de amostragem: ar limpo (L), sob influência de emissões biogênicos (Bio) e sob influência de emissões de queimadas (BB).	65
Figura 4.9 Concentração de nitrogênio orgânico [$\mu\text{M N}$] dissolvido nos extratos dos filtros coletados, após subtrair os brancos. Os filtros aparecem classificados de acordo à moda do aerossol coletado (fina ou grossa), e de acordo as condições de amostragem: ar limpo (L), sob influência de emissões biogênicos (Bio) e sob influência de emissões de queimadas (BB).	66
Figura 4.10 Concentração de nitrogênio dissolvido nos extratos dos filtros coletados: total, como nitrato e como amônio [$\mu\text{M N}$]. Os filtros aparecem classificados em amostras e brancos, de acordo à moda do aerossol coletado (fina ou grossa), e de acordo as condições de amostragem: ar limpo (L), sob influência de emissões biogênicos (Bio) e sob influência de emissões de queimadas (BB).....	67
Figura 4.11 Concentrações atmosféricas de nitrato [$\mu\text{g m}^{-3}$ STP], como determinadas na análise dos aerossóis coletados em filtros e nos dados de AMS, para os aerossóis da moda fina. Os filtros aparecem classificados de acordo as condições de amostragem: ar limpo (L), sob influência de emissões biogênicos (Bio) e sob influência de emissões de queimadas (BB).	68
Figura 4.12 Dados de AMS para o voo B742, período de amostragem do segundo filtro (8 exposições) para amônio, nitrato e concentrações de compostos orgânicos [$\mu\text{g m}^{-3}$ STP].	69
Figura 4.13 Dados de AMS para o voo B750, período de amostragem do segundo filtro (8 exposições) para amônio, nitrato e concentrações de compostos orgânicos [$\mu\text{g m}^{-3}$ STP].	70
Figura 4.14 Concentrações atmosféricas de amônio [$\mu\text{g m}^{-3}$ STP], como determinadas na análise dos aerossóis coletados em filtros e nos dados de AMS para os aerossóis da moda fina. Os filtros aparecem classificados de acordo as condições de amostragem: ar limpo (L), sob influência de emissões biogênicos (Bio) e sob influência de emissões de queimadas (BB).	70
Figura 4.15 Concentrações atmosféricas de nitrogênio solúvel (WSN) [$\mu\text{g m}^{-3}$ STP], como determinadas na análise dos aerossóis coletados em filtros e nos dados de AMS para os aerossóis da moda fina. Os filtros aparecem classificados de acordo as condições de amostragem: ar limpo (L), sob influência de emissões biogênicos (Bio) e sob influência de emissões de queimadas (BB).	71
Figura 4.16 Concentrações atmosféricas de sulfato [$\mu\text{g m}^{-3}$ STP], como determinadas na análise dos aerossóis coletados em filtros e nos dados de AMS para os aerossóis da moda fina. Os filtros aparecem classificados de acordo as condições de amostragem: ar limpo (L), sob influência de emissões biogênicos (Bio) e sob influência de emissões de queimadas (BB).	72
Figura 4.17 Concentrações atmosféricas de nitrato [$\mu\text{g m}^{-3}$ STP], como determinadas na análise dos aerossóis coletados em filtros para os aerossóis da moda grossa. Os filtros aparecem classificados de acordo as condições de amostragem: ar limpo (L), sob influência de emissões biogênicos (Bio) e sob influência de emissões de queimadas (BB).	73
Figura 4.18 Concentrações atmosféricas de amônio [$\mu\text{g m}^{-3}$ STP], como determinadas na análise dos aerossóis coletados em filtros para os aerossóis da moda grossa. Os filtros aparecem classificados de acordo as condições de amostragem: ar limpo (L), sob influência de emissões biogênicos (Bio) e sob influência de emissões de queimadas (BB).	74
Figura 4.19 Concentrações atmosféricas de nitrogênio solúvel total (WSN) [$\mu\text{g N m}^{-3}$ STP] como determinadas na análise dos aerossóis coletados em filtros para os aerossóis da moda grossa. Os	

	filtros aparecem classificados de acordo as condições de amostragem: ar limpo (L), sob influência de emissões biogênicos (Bio) e sob influência de emissões de queimadas (BB).	74
Figura 4.20	Concentrações atmosféricas de sulfato [$\mu\text{g N m}^{-3}$ STP] como determinadas na análise dos aerossóis coletados em filtros para os aerossóis da moda grossa. Os filtros aparecem classificados de acordo as condições de amostragem: ar limpo (L), sob influência de emissões biogênicos (Bio) e sob influência de emissões de queimadas (BB).	75
Figura 4.21	Fração orgânica e inorgânica do nitrogênio em partículas de aerossol. As concentrações atmosféricas [ng N m^{-3}] e os percentagens estão indicados.....	78
Figura 4.22	Nitrogênio inorgânico em aerossóis PM10 [ng N m^{-3}] coletados na estação seca: amônia (esquerda) e nitrato (direita).	79
Figura 4.23:	Frações fina e grossa no nitrogênio inorgânico em aerossóis (%): amônio (acima) e nitrato (abaixo). De esquerda à direita: dados anuais (esquerda) e para as estações seca (centro) e úmida (direita).	80
Figura 4.24	Concentração de nitrogênio inorgânico em amostras de aerossol coletadas no interior da pluma para diferentes tipos de vegetação, e resultados para filtros coletados em voos durante o experimento SAMBBA [$\mu\text{g N m}^{-3}$]: moda grossa (acima) e fina (abaixo).	82
Figura 4.25	Concentração de nitrogênio inorgânico na precipitação [$\mu\text{M N}$]: amônio (esquerda) e nitrato (direita).	85
Figura 4.26	Deposição úmida e total de nitrogênio inorgânico [$\text{kg N ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$]: amônio (esquerda) e nitrato (direita).	85
Figura 4.27	Concentração de nitrogênio orgânico na precipitação [$\mu\text{M N}$] (esquerda) e deposição úmida e total [$\text{kg N ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$] (direita).	86
Figura 5.1	Resumo das observações do comportamento higroscópico dos aerossóis de queimada durante o experimento LBA- SMOCC, 2002: (a) o fator de crescimento higroscópico (como obtido a partir das observações do H-TDMA), e (b) fração total em número [%] de cada grupo higroscópico, para cada diâmetro seco.	89
Figura 5.2	Fator de higroscopicidade específica para cada diâmetro seco durante o experimento LBA_SMOCC. Estação seca e período de transição.	90
Figura 5.3	Cálculos explícitos e ajustes lineares do coeficiente de remoção para a população BOC em função da taxa de precipitação usando as distribuições de gotículas de chuva Marshal Palmer (vermelho) e de Wolf (azul).	92
Figura 5.4	Distribuição de massa de aerossol de queimada, inicial e depois de 5 e 10 horas, para uma taxa de precipitação de 10 mm h^{-1}	93
Figura 5.5	Supersaturação máxima para as simulações do estudo de caso “estação seca”, como função da velocidade de <i>updraft</i>	97
Figura 5.6	Aerossol ativado na moda Aitken, estudo de caso “estação seca”.	98
Figura 5.7	Aerossol ativado na moda de acumulação, estudo de caso “estação seca”.	98
Figura 5.8	Aerossol activado total, estudo de caso “estação seca”	99
Figura 5.9	Supersaturação máxima como função da velocidade de <i>updraft</i> , estudo de caso “período de transição”	99
Figura 5.10	Fração de aerossol ativada na moda de nucleação, estudo de caso “período de transição” ...	100
Figura 5.11	Fração de aerossol ativada na moda de acumulação, estudo de caso “período de transição”	101
Figura 5.12	Fração de aerossol ativada na moda de acumulação, estudo de caso “período de transição”	102
Figura 5.13	Fração de aerossol ativada, todas as modas, estudo de caso “período de transição”	102
Figura 6.1	Focos de queimadas detectados no Brasil em setembro de 2012 pelo satélite Aqua MT (de referência para o período).	107
Figura 6.2	Emissões de CO ($\text{kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) proveniente das queimadas, geradas pelo PREP-CHEM-SOURCE para os dias indicados.	108
Figura 6.3	Emissões de CO ($\text{kg}[\text{CO}] \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$), total (a) e proveniente das queimadas (b), geradas pelo PREP-CHEM-SOURCE para o dia 6 de setembro de 2012.	109
Figura 6.4	Emissões ($\text{kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) de NO_x (a), e NH_3 (b), provenientes das queimadas, geradas pelo PREP-CHEM-SOURCE para o dia 6 de setembro de 2012.	109
Figura 6.5	Emissões ($\text{kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) de BC (a), e OC (b) na população BOC, provenientes das queimadas, geradas pelo PREP-CHEM-SOURCE para o dia 6 de setembro de 2012.	110

Figura 6.6 Emissões ($\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$) de BC (a), e OC (b) nas populações BOC, BC1 e OCC, provenientes das queimadas e atividade antrópica, geradas pelo PREP-CHEM-SOURCE para o dia 6 de setembro de 2012.	111
Figura 6.7 Acumulados de precipitação diária média para o período das simulações (mm) (a) e acumulado em 12 horas na passagem de um sistema frontal.	112
Figura 6.8 (a) Água precipitável líquida (m) (escala em tons de cinza) e linhas de corrente (escala de cores variando entre 0 e 20 ms^{-1}) e (b) imagem do infravermelho (canal 4) do sensor GOES para o 10 de setembro de 2012.	113
Figura 6.9 Deposição de Nr para o período estudado ($\text{kg[N]} \text{ ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$) seca (a) e úmida (b). O campo de ventos em 850 hPa aparece indicado.	114
Figura 6.10 Deposição seca de NHx (a) e NOy (b) na fase gasosa para o período estudado ($\text{kg[N]} \text{ ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$). O campo de ventos em 850 hPa aparece indicado.	115
Figura 6.11 Deposição úmida de NHx (a) e NOy (b) na fase gasosa para o período estudado ($\text{kg[N]} \text{ ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$). O campo de ventos em 850 hPa aparece indicado.	116
Figura 6.12 Deposição de NO na fase gasosa para o período estudado ($\text{kg[N]} \text{ ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$), seca (a) e úmida (b). O campo de ventos em 850 hPa aparece indicado.	116
Figura 6.13 Concentração de carbono negro (a) e de carbono orgânico nos aerossóis de queimada para o período estudado ($\mu\text{g m}^{-3}$). O campo de ventos em 850 hPa aparece indicado.	117
Figura 6.14 Deposição seca (a) e úmida (b) de Nr para o período de 12 horas (passagem do sistema frontal) ($\text{kg[N]} \text{ ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$). O campo de ventos em 850 hPa aparece indicado.	118
Figura 6.15 Deposição seca de NHx (a) e NOy (b) na fase gasosa para o período de 12 horas (passagem do sistema frontal) ($\text{kg[N]} \text{ ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$). O campo de ventos em 850 hPa aparece indicado.	119
Figura 6.16 Deposição úmida de NHx (a) e NOy (b) na fase gasosa para o período de 12 horas (passagem do sistema frontal) ($\text{kg[N]} \text{ ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$). O campo de ventos em 850 hPa aparece indicado.	119
Figura 6.17 Deposição seca (a) e úmida (b) de NO na fase gasosa para o período de 12 horas (passagem do sistema frontal) ($\text{kg[N]} \text{ ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$). O campo de ventos em 850 hPa aparece indicado.	120
Figura 6.18 Contribuição absoluta ($\text{kg[N]} \text{ ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$) (a,b) e relativa (%) (c,d) das queimadas à deposição seca (a,c) e úmida (b,d) de Nr na fase gasosa para o período de 12 horas (passagem do sistema frontal).	121
Figura 6.19 Contribuição absoluta ($\text{kg[N]} \text{ ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$) (a,b) e relativa (%) (c,d) das queimadas à deposição seca (a) e úmida (b) de NOy na fase gasosa, para o período de 12 horas (passagem do sistema frontal) ($\text{kg[N]} \text{ ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$).	122
Figura 6.20 Contribuição absoluta ($\text{kg[N]} \text{ ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$) (a,b) e relativa (%) (c,d) das queimadas à deposição seca (a) e úmida (b) de NHx na fase gasosa, para o período de 12 horas (passagem do sistema frontal) ($\text{kg[N]} \text{ ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$).	123

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 Filtros coletados e dados de AMS durante os voos do SAMBBA.....	42
Tabela 3.2 WMO – GAW QA/SAC para as Américas – Valores alvo para o Estudo de intercomparação de laboratórios No. 48.	44
Tabela 3.3 Resumo das parametrizações físicas utilizadas na configuração do modelo BRAMS para as simulações do estudo de caso.	55
Tabela 4.1 Estudos incluídos: aerossóis <i>in-situ</i>	77
Tabela 4.2 Estudos incluídos na compilação: aerossóis coletados no interior de plumas de queimadas	81
Tabela 4.3 Estudos incluídos na compilação: precipitação e deposição	83
Tabela 5.4 Tabela <i>look-up</i> com os coeficientes da parametrização $S_M = aP^b$ para populações do MATRIX	91
Tabela 5.1 Parâmetros log-normais da população de aerossol de queimadas durante o experimento LBA-SMOCC (médias período diurno), utilizados nos estudos de caso do mesmo nome.	96
Tabela C.1 Parâmetros da distribuição de tamanho da população de aerossóis do estudo de caso “aerossol continental”	161

LISTA DE ABREVIATURAS

AMAZE	Amazonian Aerosol Characterization Experiment
BARCA	Balanço Atmosférico Regional do Carbono na Amazônia
BEPE	Bolsa Estágio de Pesquisa no Exterior
CCATT-BRAMS	Coupled Aerosol and Tracer Transport model to the Brazilian developments on the Regional Atmospheric Modelling System
FAPESP	Fundação de Amparo à Pesquisa do estado de São Paulo
GMAI	Grupo de Modelagem da Atmosfera e Interfaces
GOME	Global Ozone Monitoring Experiment
LBA	Large Scale Biosphere-Atmosphere Experiment
MATRIX	Multiconfiguration Aerosol TRacker of mIXing state
NERC	Natural Environment Research Council
SAMBBA	The South American Biomass Burning Analysis
SCAR-B	Smoke Clouds and Radiation experiment in Brazil
SMOCC	Smoke Aerosols, Clouds, Rainfall and Climate
TRMM	Tropical Rainfall Measuring Mission

LISTA DE ABREVIATURAS RELACIONADAS Á QUÍMICA

HNO_3	Ácido nítrico
NH_3	Amônia
NH_4^+	Amônio
BC	Carbono negro
OC	Carbono orgânico
$HPA - N$	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nitrogenados
OC	Carbono orgânico
VOC	Compostos orgânicos voláteis
NO_2	Dióxido de nitrogênio
PM	Material particulado
PM_{10}	Material particulado de diâmetro inferior a 10 μm
$PM_{2.5}$	Material particulado de diâmetro inferior a 2,5 μm
NO	Monóxido de nitrogênio
NO_3^-	Nitrato
NO_2^-	Nitrito
N	Nitrogênio
N_r	Nitrogênio reativo
NO	Nitrogênio orgânico
NOD	Nitrogênio orgânico dissolvido
NOS	Nitrogênio orgânico solúvel
NOT	Nitrogênio orgânico total
NT	Nitrogênio total
PAN	Peroxiacetil nitrato
SO_4^{2-}	Sulfato

LISTA DE SÍMBOLOS

A	termo de Kelvin
a_w	atividade da água na solução
B	termo de Raoult
c_{pa}	calor específico do ar seco a pressão constante
d	diâmetro do aerossol úmido (ou diâmetro da gotícula de chuva, após ativação)
D_{diff}	coeficiente de difusão Browniana da partícula
d_{dry}	diâmetro seco da partícula
$d_{dry,c}$	diâmetro de corte (tamanho seco) para partículas ativadas
D_v	difusividade do vapor de água no ar
D_v^*	difusividade do vapor de água no ar corrigida para incluir o efeito de não-continuidade do espaço
e	pressão de vapor de água à temperatura ambiente
e_s	pressão de vapor de água à temperatura da superfície da gotícula
e_{sat}	pressão de vapor de água de saturação
f_{hg}	fração em número do grupo higroscópico hg
G	coeficiente de crescimento da partícula
G_f	fator de crescimento da partícula
k_a	condutividade térmica do ar
k_a^*	condutividade térmica do ar corrigida para incluir o efeito de não-continuidade do espaço
k_b	constante de Boltzmann
L_e	calor específico de evaporação
M_{aer}	massa total de aerossol
M_a	massa molecular do ar
M_w	massa molecular da água
n_p	distribuição de tamanho das partículas de aerossol
n_{pM}	distribuição de massa das partículas de aerossol
N_d	distribuição de tamanho das gotículas de chuva
p	pressão atmosférica
R	constante universal dos gases
S	razão de saturação de vapor de água
s	supersaturação de vapor de água
s_{eq}	supersaturação de vapor de água em equilíbrio
t	tempo
T	temperatura
T_s	temperatura na superfície da gotícula
u_t	velocidade terminal da partícula
U_t	velocidade terminal da gotícula
W	velocidade de <i>updraft</i> da parcela de ar
w_v	razão de mistura do vapor de água
w_L	razão de mistura de água líquida
χ	fração em volume do grupo higroscópico

κ_p	parâmetro de higroscopicidade específica do aerossol
μ_a	viscosidade do ar
μ_w	viscosidade da água
ρ	densidade
$\sigma_{w/a}$	tensão superficial na borda água/ar da gotícula

Subíndices

$i = 1, \dots, n$ bins
 $hg = 1, \dots, hg_{groups}$ grupo higroscópico

a	ar
w	água
v	vapor de água
p	partícula de aerossol
R	gotícula de chuva

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
1.1.	Objetivos.....	7
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	9
2.1.	Nitrogênio reativo.....	9
2.1.1.	Ciclo de nitrogênio.....	9
2.1.2.	O nitrogênio reativo na atmosfera e na precipitação.....	11
2.2.	Deposição atmosférica de gases e partículas.....	14
2.2.1.	Remoção seca.....	14
2.2.2.	Remoção úmida abaixo da nuvem	16
2.2.2.1.	Remoção de gases abaixo da nuvem	17
2.2.2.2.	Remoção de partículas abaixo da nuvem	18
2.2.2.3.	Parametrizações da remoção de gases e aerossóis abaixo da nuvem	20
2.2.3.	Remoção dentro da nuvem.....	22
2.2.3.1.	Teoria de Köhler.....	23
2.2.3.2.	Representação das propriedades higroscópicas dos aerossóis	25
2.2.3.3.	Atuação de partículas de aerossóis como CCN na atmosfera	28
2.2.3.4.	Atuação de partículas de aerossóis como IN na atmosfera	32
2.2.3.5.	Parametrização da ativação de aerossóis como CCN.....	33
2.3.	Modelos regionais de transporte químico.....	36
3	METODOLOGIA.....	39
3.1.	Determinação experimental do aporte dos aerossóis atmosféricos ao nitrogênio reativo	39
3.2.	Modelo numérico BRAMS.....	45
3.2.1.	PREP-CHEM-SRC	47
3.2.2.	Módulo de aerossóis MATRIX.....	48
3.2.3.	Parametrização da remoção de partículas abaixo da nuvem de partículas.....	50
3.2.4.	Parametrização da ativação de aerossóis como CCN	51

3.3. Modelo de parcela de nuvens	52
3.4. Estudo de caso	54
4 NITROGÊNIO REATIVO NA AMÉRICA DO SUL: BANCO DE DADOS OBSERVACIONAIS	57
4.1. Aporte dos aerossóis de queimadas ao nitrogênio reativo: resultados do SAMBBA	57
4.1.1. Análise dos resultados da coleta de filtros	57
4.1.1.1. Nitrogênio total dissolvido	57
4.1.1.2. Determinação de ânions em solução utilizando cromatografia de íons	60
4.1.1.3. Determinação do amônio em solução	64
4.1.1.4. Nitrogênio orgânico dissolvido	65
4.1.2. Concentrações atmosféricas a partir da análise dos filtros.....	67
4.2. Compilação de dados da literatura.....	75
4.2.1. Aporte do material particulado ao Nr no continente.....	77
4.2.2. Deposição seca, úmida e líquida de nitrogênio.....	82
5 REMOÇÃO ÚMIDA E ATIVIDADE DOS AERROSSÓIS COMO CCN	87
5.1. Propriedades físicas e atividade como CCN em condições de equilíbrio dos aerossóis de queimada na Amazônia	87
5.2. Remoção abaixo da nuvem dos aerossóis de queimadas na Amazônia	91
5.3. Atividade CCN e remoção <i>in-cloud</i> do aerossol de queimadas na Amazônia: importância da higroscopicidade e a razão de mistura do aerossol.....	93
5.4. Avaliação do desempenho da parametrização ARG para simular o aerossol de queimadas	95
5.5. Recomendações para as simulações regionais incluindo aerossol de queimadas	103
6 CONTRIBUIÇÃO DAS QUEIMADAS À DEPOSIÇÃO DE NITROGÊNIO NA AMÉRICA DO SUL	105
6.1. Condições atmosféricas durante o período de estudo.....	105
6.2. Emissões de gases traços e aerossóis.....	106
6.3. Deposição atmosférica de nitrogênio reativo	111
6.4. Aporte das queimadas à deposição atmosférica de nitrogênio reativo.....	120
7 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	125
APÊNDICE A Cálculo da eficiência de coleta na remoção úmida abaixo da nuvem	155
APÊNDICE B Definições adicionais no cálculo da ativação de aerossóis como CCN	159

APÊNDICE C	Teste das implementações do modelo de parcela de nuvens e a parametrização ARG	161
ANEXO A	Impacto do estado de mistura e a higroscopicidade na atividade como CCN dos aerossóis de queimadas na Amazônia.....	169

1 INTRODUÇÃO

A disponibilidade de nitrogênio reativo (N_r) tem uma grande influência na diversidade, dinâmica e composição de espécies em ecossistemas terrestres e aquáticos (MATSON et al., 2002; BOBBINK; HICKS, 2009; BOBBINK et al., 2010; CLARK et al., 2013). Em ecossistemas terrestres em que o N_r é um nutriente limitante, o incremento do mesmo tem um efeito fertilizador positivo. Entretanto, mesmo em ecossistemas em que o aumento do nitrogênio pode ser visto como benéfico inicialmente, efeitos prejudiciais aparecem a partir de um valor limite (COMPTON et al., 2011), como ilustrado para alguns ecossistemas na Figura 1.1. Quando em excesso, o N_r tem efeito eutrofizador, beneficiando algumas espécies mais do que outras, sendo assim uma das causas fundamentais para mudanças na composição de espécies (MAGILL et al., 1997; BOBBINK; HICKS, 2009; SMITH; SCHINDLER, 2009). Até mesmo em alguns casos em que o N_r não é limitante, como por exemplo nas florestas tropicais, o aumento dos níveis de N_r pode estar associado não a um aumento da produção biológica, mas sim à acidificação do solo e ao aumento da lixiviação de nutrientes, inclusive do próprio N_r , que pode assim atingir sistemas aquíferos (BOWMAN et al., 2008; HEDIN et al., 2009; MATSON et al., 1999). O aumento dos níveis de N_r em rios e lagos de água doce (através de deposição, lixiviação, descarga de resíduos, entre outros) pode ocasionar não apenas a eutrofização dos sistemas aquáticos, mas também a acidificação destes (CAMARGO; ALONSO, A., 2006). Impactos à saúde humana associados à ingestão de água com elevados níveis de N_r , à eutrofização de aquíferos causando a morte de peixes e o incremento de algas tóxicas à saúde, e a modificações na dinâmica de vetores transmissores de doenças, entre outros, têm sido reportados na literatura (WOLFE; PATZ, 2002; TOWNSEND et al., 2003; ROBERTS et al., 2010).

O nitrogênio reativo tem também impacto nas mudanças climáticas. O óxido nitroso (N_2O) é um gás de efeito estufa (GHG, do inglês *greenhouse gases*) com um potencial de aquecimento global 310 vezes mais elevado do que o dióxido de carbono e contribui em ~8% ao total de GHG antrópicos (IPCC, 2013a), e ainda representa um importante sumidouro do ozônio estratosférico. Os óxidos de nitrogênios (NO_x) são precursores do ozônio troposférico, que também age como GHG. Existe também um acoplamento entre os ciclos biogeoquímicos do nitrogênio e do carbono (GRUBER; GALLOWAY, 2008; ZAEHLE, 2013). O incremento da disponibilidade de N_r pode aumentar a captação de dióxido de carbono (CO_2) pela vegetação em até 10% (ERISMAN et al., 2011). O incremento da disponibilidade de N_r pode

também reduzir a emissão de metano em áreas alagadas onde o N_r é limitante, através da estimulação da ação de microorganismos que agem oxidando o metano (ERISMAN, 2015). Ainda, o aumento nos níveis de N_r leva à formação de aumento na formação de material particulado, principalmente nas formas sulfato de amônia e nitrato de amônia (FOWLER et al., 2015). Alguns destes efeitos contribuem ao aumento das temperaturas, enquanto outros têm um efeito de esfriamento. A magnitude dos impactos ainda é estimada com um alto nível de incerteza (FOWLER et al., 2015). Contudo, em curto e médio prazo é previsto um efeito líquido de esfriamento do sistema climático, contribuindo para uma atenuação do aumento global da temperatura, (BUTTERBACH-BAHL et al., 2011; ERISMAN et al., 2011). Já no longo prazo, a emissão do N_2O domina e o efeito passa a ser de aquecimento (VRIES, DE et al., 2014).

Os efeitos do nitrogênio reativo na biosfera acontecem em cascata e são acumulativos, ou seja, o mesmo átomo de nitrogênio pode impactar na atmosfera, hidrosfera e biosfera, na medida em que o N_r se movimenta entre os diferentes compartimentos ao longo do seu caminho biogeoquímico (GALLOWAY et al., 2003). O ciclo biogeoquímico do nitrogênio em si vem sofrendo importantes modificações antrópicas desde o período pré-industrial devido ao uso de fertilizantes, cultivo extensivo de leguminosas fixadoras de nitrogênio, queima de combustíveis fósseis e de vegetação, entre outros fatores (GALLOWAY et al., 2004; FOWLER et al., 2013). A produção líquida de nitrogênio reativo (N_r) aumentou globalmente em pelo menos duas vezes, em relação ao período pré-industrial (GALLOWAY et al., 2004). Além disso, as fontes e sumidouros de N_r se desacoplaram com a mudança nos padrões de distribuição geográfica (GALLOWAY, 1998; GALLOWAY et al., 2003, 2004, 2008; VITOUSEK et al., 1997).

A diminuição dos níveis de N_r de origem antrópica é um problema de difícil solução, que cada vez mais é tratado com uma abordagem multidisciplinar, regional e transfronteiriça, recomendando-se ainda políticas reguladoras ambientais integradas (SLIGGERS, 2004; TUINSTRA et al., 2006; TUINSTRA, 2007, 2008; COMPTON et al., 2011). Neste contexto, a deposição atmosférica representa uma fração comparativamente pequena da entrada de nitrogênio que recebe um ecossistema, mas com uma importância significativa no transporte regional e continental do nitrogênio reativo (SCHLESINGER, 2009). Apesar disso, a avaliação da mesma não é suficientemente acurada na maioria das regiões do globo, o que atualmente repercute no não fechamento do balanço de nitrogênio em diversos ecossistemas,

que perdem nitrogênio uma vez as espécies nitrogenadas são emitidas à atmosfera, podendo ser transportadas à outras regiões/ecossistemas antes de serem depositadas novamente à superfície (CORNELL, 2011).

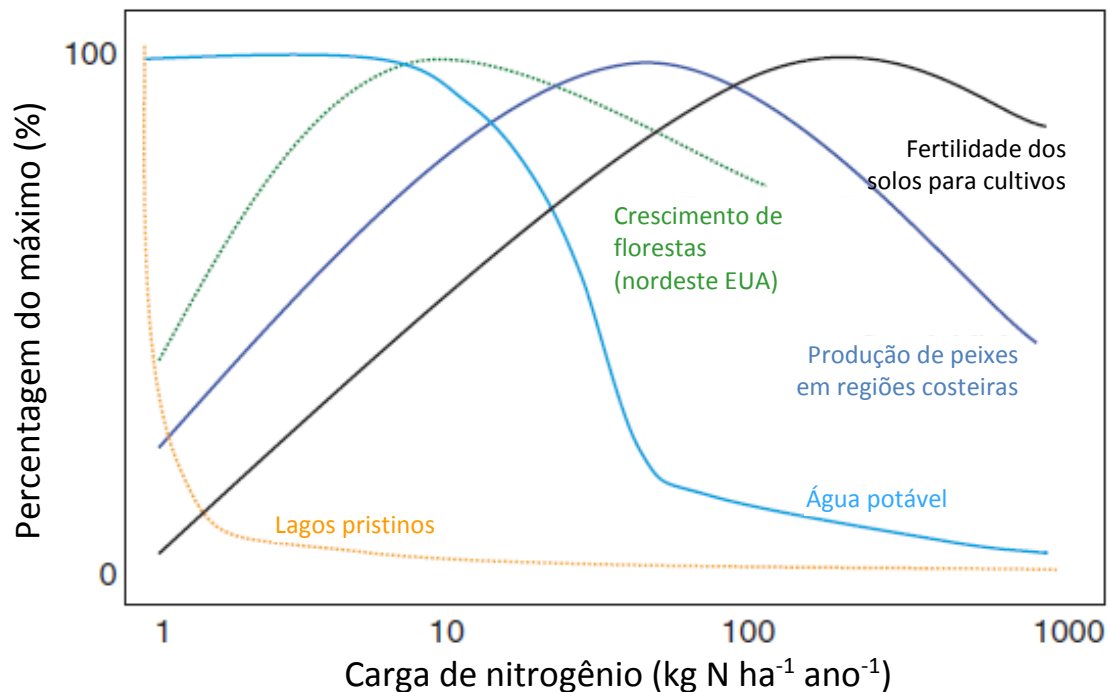


Figura 1.1 Serviços de ecossistemas em função da carga de N_r ($\text{kg N ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$). Linhas descontínuas representam deposição atmosférica direta.

Fonte: Adaptado de COMPTON *et al.* (2011).

A caracterização acurada da deposição de N_r no continente usando ferramentas de modelagem numérica constitui um desafio. Da distribuição global da deposição anual de N_r estimada por Dentener *et al.* (2006) para o ano 2000 usando um conjunto (*ensemble*) de 23 modelos atmosféricos de transporte químico globais (Figura 1.2) pode-se concluir que a deposição de N_r para a América do Sul pode ser significativa, especialmente nas regiões sul e sudeste do Brasil. Entretanto, os autores salientam a baixa correlação espacial entre os resultados do modelo e os dados observacionais para América do Sul, atribuível não somente às incertezas dos modelos usados, mas também às incertezas relativas das emissões usadas como dados de entrada nos modelos, assim como também às incertezas das observações utilizadas no estudo. Por exemplo, apenas 7 dos 23 modelos incluem a química de amônia e a formação de aerossol de nitrato; ainda, a resolução espacial sobre a América do Sul é de 2° ou 3° em 9 modelos e acima de 5° para os restantes 14 modelos.

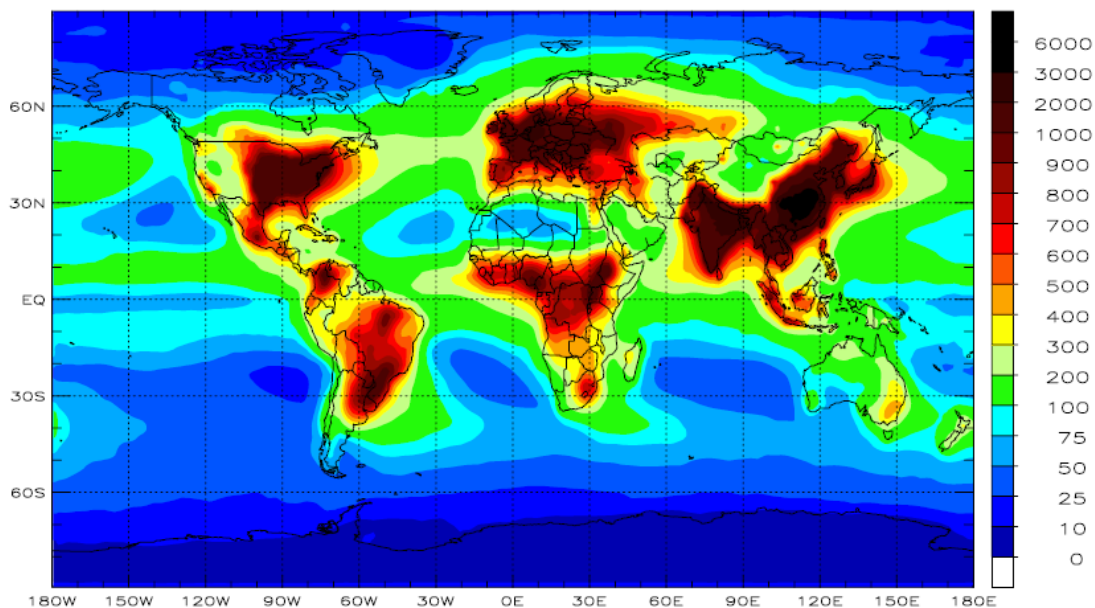


Figura 1.2 Deposição total de N_r (10^{-2} kg N ha^{-1} ano $^{-1}$) estimada para o ano 2000.

Fonte: (DENTENER *et al.*, 2006).

O estudo realizado por Bauer *et al.* (2007) subestima o aerossol de nitrato (considerado como nitrato de amônia mais nitrato condensado nas partículas existentes) acima da camada limite, mas compara razoavelmente com as observações de superfície, provavelmente, não somente porque as concentrações de nitrato e amônia são estimadas escalando a distribuição de sulfato, mas também devido a não consideração explícita da condensação do ácido nítrico. Os autores compararam os resultados do modelo com os dados *in-situ* obtidos da rede europeia EMEP, a rede norte-americana IMPROVE e dados acima dos oceanos disponibilizados aos autores por D. Savoie e J. Próspero (BAUER *et al.*, 2007). Os resultados do modelo para o nitrato total são apresentados na Figura 1.3, sobrepostos pelo conjunto de dados *in-situ* disponíveis. Os autores não consideraram nenhuma fonte de dados para a América do Sul.

Alguns estudos observacionais realizados no Brasil, fundamentalmente nas regiões sul, sudeste e norte (Amazônia), reportaram medidas de deposição de nitrogênio. Todavia, a cobertura de dados observacionais para N_r na atmosfera no continente é ainda significativamente menor do que em regiões mais desenvolvidas do globo e não há um monitoramento contínuo do mesmo. Forti *et al.* (2001) estimaram valores de deposição de nitrato (NO_3^-) para o Brasil com base numa compilação de valores de concentração para estas espécies (7 estudos) e na distribuição da média anual de precipitação; Allen *et al.* (2011) reportaram medidas de concentração e deposição seca e úmida de espécies inorgânicas incluídas na categoria de nitrogênio reativo, realizadas em 6 localidades do estado de São

Paulo de abril de 2008 a março de 2009; Coelho *et al.* (2011) determinaram a deposição úmida dos íons nitrato (NO_3^-) e amônio (NH_4^+) (daqui em diante, chamados simplesmente de *nitrato* e *amônio*) em Riberão Preto, SP, de janeiro de 2003 a julho de 2007; a revisão feita por Fornaro e Gutz (2006) de 8 estudos para a região metropolitana de São Paulo inclui valores de deposição úmida de nitrato e amônio reportados para esta localidade ao longo de duas décadas; Casartelli *et al.* (2008) determinaram valores de deposição úmida e seca de nitrato e amônio em localidades de Rio Grande e Porto Alegre (RS) para o ano 2002; Pelicho *et al.* (2006) determinaram a deposição úmida e total (*bulk*¹) de nitrato e amônio em Londrina, Paraná, de 1998 a 2002; Trebs *et al.* (2006) determinaram a deposição seca e úmida de nitrato e amônio numa região de pastagem de Rondônia, de setembro a novembro de 2002, como parte do experimento LBA-SMOCC (*Large Scale Biosphere-Atmosphere Experiment - Smoke Aerosols, Clouds, Rainfall and Climate*).

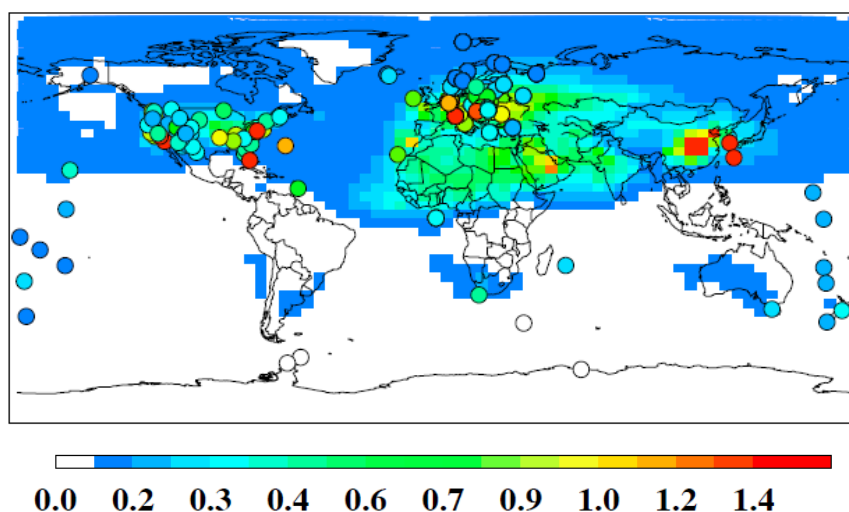


Figura 1.3 Nitrato nas modas fina e grossa ($\mu\text{g m}^{-3}$) obtido no estudo de Bauer *et al.* (2007). Os dados de medidas *in-situ* usados para comparação aparecem representados por círculos. Note-se a ausência de círculos acima de América do Sul.

Fonte: Bauer et al. 2007)

No estudo observacional conduzido por Mace *et al.* nos meses de setembro-outubro e março-maio de 1999, o nitrogênio orgânico solúvel (*NOS*) representou uma porcentagem elevada do nitrogênio em amostras de partículas de aerossol de diâmetro aerodinâmico inferior a $10 \mu\text{m}$ (*PM*₁₀) total, com 45% (concentração média de $3,5 \text{ nmol N m}^{-3}$) e 43% (concentração média de $61,0 \text{ nmol N m}^{-3}$) nas estações seca e úmida, respectivamente (MACE et al., 2003). Apesar da alta porcentagem do *NOS* em ambos os períodos, a concentração de nitrogênio total no

¹ Coletores de chuva permanentemente expostos medem não apenas deposição úmida, mas também uma fração de deposição seca, principalmente de aerossóis.

aerossol determinada por Mace *et al.* (MACE *et al.*, 2003) foi ~30 vezes maior na estação seca do que a determinada na estação úmida, enquanto que a concentração de carbono negro (do inglês *black-carbon*) resultou em ~16 vezes maior, como influência das queimadas que acontecem nessa época do ano. Isto sugere que as queimadas, as quais emitem quantidades significativas de nitrogênio reativo inorgânico, também podem ser uma fonte importante do nitrogênio reativo orgânico solúvel (MACE *et al.*, 2003).

As queimadas constituem uma fonte importante de aerossóis e gases traços (Granier *et al.*, 2011; Lamarque *et al.*, 2010; van der Werf *et al.*, 2010) que afetam não apenas as regiões que registram atividades de queimada, mas podem ser transportados longas distâncias até serem removidos da atmosfera (ANDREAE, 1991; ANDREAE *et al.*, 2001; FROMM; SERVIRANCKX, 2003; FREITAS *et al.*, 2005). Por consequência, uma fração considerável do N_r inorgânico e orgânico liberado na atmosfera durante a queima de biomassa pode ser depositado longe da área de ocorrência das queimadas devido à eficiência do transporte das plumas de fumaça, podendo modificar significativamente a disponibilidade e distribuição geográfica de N_r (CHEN *et al.*, 2010; SUNDARAMBAL *et al.*, 2010).

Na América do Sul, durante a estação seca, as queimadas geram gases e aerossóis que afetam frequentemente as regiões sul e sudeste do Brasil, o Paraguai, a Bolívia, o Uruguai, e o Norte da Argentina (RAMANATHAN, 2001; FREITAS *et al.*, 2005; LONGO *et al.*, 2010; WU *et al.*, 2011; ROSÁRIO *et al.*, 2013; CAMPONOGARA *et al.*, 2014). Consequentemente, supõe-se que a deposição de N_r nestas regiões influenciadas pelas plumas de queimadas seja significativa. Esta fração da deposição total de nitrogênio reativo representa um acréscimo de nitrogênio reativo de origem não local aos ecossistemas afetados e que, na escala continental, pode contribuir para a redistribuição do nitrogênio e o desacoplamento do seu ciclo.

Apesar da escassez de estudos observacionais que abordem a relação entre o nitrogênio reativo e as queimadas, têm sido conduzidas algumas campanhas de medições intensivas na Amazônia que incluíram estudos das propriedades físicas e químicas de gases traços e aerossóis gerados pela atividade de queimadas e que, em conjunto com dados existentes nas regiões afetadas, podem fornecer informações relevantes para a elucidação do impacto das queimadas na concentração e deposição de nitrogênio reativo na escala continental. Por exemplo, SCAR-B (*Smoke Clouds and Radiation experiment in Brazil*) em 1995, SMOCC (*Smoke Aerosols, Clouds, Rainfall and Climate*) em 2002, AMAZE-08 (*Amazonian Aerosol Characterization Experiment*) em 2008 e BARCA (*Regional Atmospheric Carbon Balance in*

the Amazon) em 2008 e 2009. Mais recentemente, em setembro de 2012, realizou-se o experimento SAMBBA (*The South American Biomass Burning Analysis*), que incluiu uma campanha de medições aéreas de aerossóis e gases traço nesta região.

O presente trabalho parte da compilação de estudos observacionais existentes na região que incluíram determinações de nitrogênio reativo, e segue complementando o quadro com uma abordagem de modelagem numérica das emissões, transporte e remoção dos aerossóis e gases traços gerados por queimadas, visando elucidar a relevância da contribuição das queimadas para a deposição a concentração e deposição de nitrogênio reativo.

1.1. Objetivos

Esta tese tem como objetivo focal a estimativa da contribuição das emissões de queimadas à deposição de espécies nitrogenadas na América do Sul, afim de contribuir para uma melhor avaliação das possíveis alterações no ciclo biogeoquímico de nitrogênio nas regiões afetadas.

Os objetivos específicos incluem:

- realizar a compilação de um banco de dados *in-situ* de balanço de nitrogênio e deposição seca e úmida reportados na literatura para América do Sul, incluindo a fração orgânica;
- incluir no banco de dados do item anterior, os dados coletados durante a campanha do SAMBBA relacionados ao presente projeto, em particular, os dados de composição química (incluindo *NO* e *NOS*), distribuição de tamanho e concentração de aerossóis de queimada;
- contribuir para o desenvolvimento de um modelo de transporte químico para a América do Sul, através da realização de testes de sensibilidade, implementação de melhorias na representação de processos, e avaliação dos módulos de deposição seca e úmida, especialmente de espécies nitrogenadas;
- realizar as simulações numéricas necessárias para mapear e estimar a deposição seca e úmida de espécies nitrogenadas e comparar com os dados experimentais existentes, visando uma avaliação de possíveis mudanças no ciclo do nitrogênio na escala regional;

- contribuir para o um maior entendimento da componente orgânica do N_r , através do estudo das relações entre a fração orgânica de N_r não explicada pelo modelo e os resultados do modelo para as populações de aerossóis durante o período da campanha do SAMBBA.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Nitrogênio reativo

O nitrogênio na forma molecular, ou dinitrogênio (N_2), é o gás mais abundante na atmosfera e está presente na mesma em uma fração de ~78% em volume. Contudo, o nitrogênio nesta forma é muito estável devido à tripla ligação entre os átomos de nitrogênio que constituem o N_2 . Sendo essencial para a vida no planeta, o N precisa estar disponível em formas mais reativas para ser biologicamente ativo. O nitrogênio reativo, N_r , é definido como N com ligação com carbono (C), oxigênio (O) ou hidrogênio (H), formando espécies inorgânicas ou orgânicas.

2.1.1. Ciclo de nitrogênio

Devido à estabilidade da molécula de N_2 , a transformação a formas mais reativas de nitrogênio, também chamada de *fixação*, requer uma elevada quantidade de energia. Este processo pode acontecer de maneira natural fundamentalmente através de dois mecanismos. O primeiro e mais importante destes é a denominada a fixação biológica de nitrogênio (FBN), realizada por alguns microrganismos que podem ser encontrados no solo (um exemplo são as bactérias do gênero *Rhizobium*, que frequentemente podem ser encontradas em simbiose nas raízes de plantas leguminosas), ou em corpos de água, e os mesmos possuem enzimas especializadas para tanto.

Mediante o processo de FBN, o N_2 é transformado em amônia (NH_3) (Figura 2.1). Outras reações importantes no ciclo do nitrogênio também acontecem sob ação enzimática, onde as enzimas são produzidas também por microrganismos. O NH_3 , pela sua vez, pode ser oxidado aos íons nitrito (NO_2^-) e nitrato (NO_3^-) através do processo de *nitrificação*. Já a *denitrificação* é o processo de redução do nitrito a óxidos de nitrogênio ($NO_x = NO + NO_2$), passando pelo óxido nitroso (N_2O), que é muito menos reativo e possui um tempo de vida médio na atmosfera de ~131 anos (IPCC, 2013b), e terminando por fim em N_2 . A amônia também pode ser transformada em compostos orgânicos (*assimilação*), e vice-versa (*amonificação*, como parte do processo de decomposição da matéria orgânica). Por fim, a amônia e o nitrito podem reagir em condições anaeróbicas e na presença de bactérias específicas, formando N_2 e água. Esta reação é conhecida como oxidação anaeróbia da amônia, ou *ANAMMOX* (do inglês, *ANAerobic AMMonium OXidation*). Mais detalhes sobre a ação microbial nas reações descritas podem ser encontrados em Thomson *et al.* (2012).

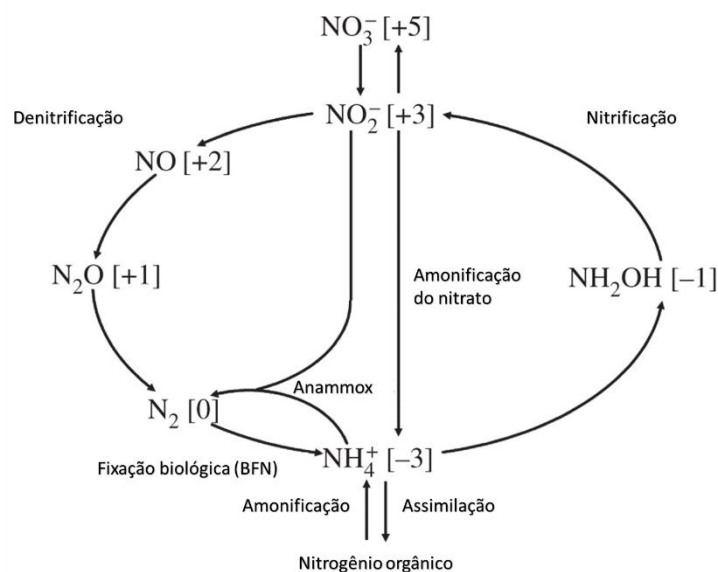


Figura 2.1 Reações químicas no ciclo de nitrogênio resultantes da ação microbiana, por mediação de enzimas especializadas. Os números de oxidação do nitrogênio em cada espécie química aparecem indicados entre [].

Fonte: Adaptado de Thomson et al. (2012).

Estes e outros processos envolvidos no ciclo de nitrogênio aparecem esquematizados na Figura 2.2. Além da FBN, a fixação natural do nitrogênio também acontece através da ionização do N_2 pela ação de descargas elétricas, ou ainda de radiação cósmica, transformando-o em óxidos de nitrogênio. Antes da revolução industrial, a FBN e a fixação por ionização, somados à agricultura pré-industrial, eram responsáveis pela formação de nitrogênio reativo, sendo que 92% do N_r era originado da FBN (GALLOWAY, J. N. et al., 2008). A revolução industrial e a agricultura moderna impactaram notavelmente o ciclo natural do nitrogênio. A produção industrial de fertilizantes nitrogenados inicia-se com um processo antrópico de fixação de nitrogênio: a síntese de amônia partindo de N_2 seguindo a reação conhecida como de Haber-Bosh (CHAGAS, 2007; GALLOWAY, J. N. et al., 2008). A queima de combustíveis fósseis e de biomassa resulta em emissão à atmosfera de N_r , originado a partir de compostos orgânicos que foram formados inicialmente no processo de assimilação. Estas espécies reativas de nitrogênio podem ser transportadas e transformadas até ser removidas pelos mecanismos de deposição seca e úmida. O cultivo extensivo de plantas leguminosas contribui para um aumento significativo da fixação biológica, também devido à ação antrópica.

O nitrogênio fixado, seja de origem natural ou antrópica, pode ser assimilado por plantas e outros organismos e, eventualmente, acumulado como matéria orgânica no solo. O nitrogênio não assimilado pode ser lixiviado até alcançar corpos de água e, eventualmente, os oceanos;

ou ainda ser denitrificado de volta à atmosfera (GALLOWAY et al., 2004). Ainda, uma fração do nitrogênio reativo presente no solo (seja pela aplicação de fertilizantes, pelo cultivo de leguminosas, ou pela FBN natural) pode ser volatilizada como N_r à atmosfera (BUTTERBACH-BAHL et al., 2013; PILEGAARD, 2013).

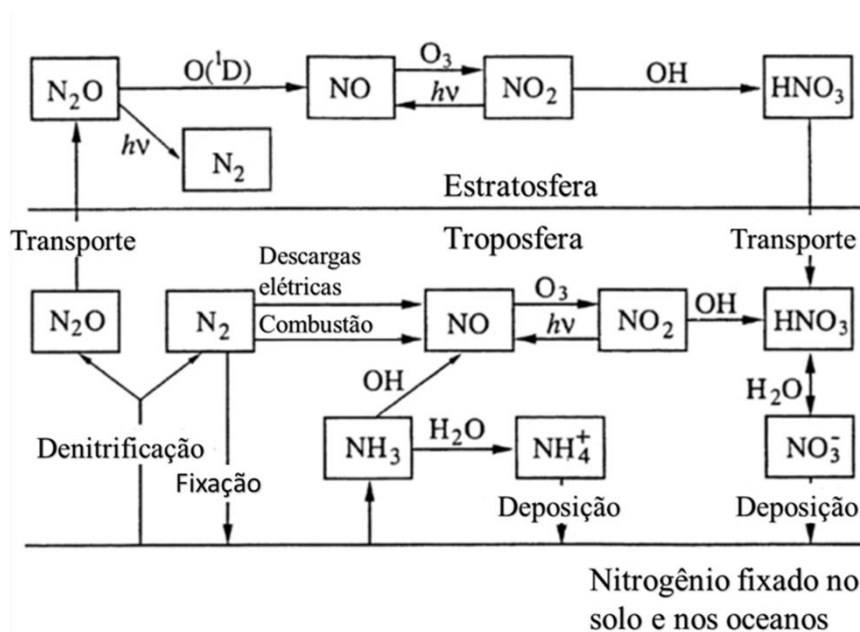


Figura 2.2 Ciclo global de nitrogênio.

Fonte: Adaptado de Seinfeld e Pandis (2006)

2.1.2. O nitrogênio reativo na atmosfera e na precipitação

Na atmosfera, é possível encontrar espécies químicas inorgânicas e orgânicas de nitrogênio reativo nas fases gasosa, particulado, ou em solução aquosa. Desconsiderando o N_2O , o tempo de vida médio do N_r na atmosfera é tipicamente de até algumas semanas (FOWLER et al., 2013). Uma vez emitido, o N_r é transportado, participa em transformações químicas e fotoquímicas, e finalmente é removido através dos processos de deposição seca ou úmida. Além das espécies químicas já discutidas (NH_3 , NO_x e N_2O), também fazem parte do N_r o pentóxido de dinitrogênio, o ácido nítrico (HNO_3), o ácido nitroso ($HONO$), e o nitrato (NO_3^-) que faz parte do sulfato de amônia ($(NH_4)_2SO_4$) e do nitrato de amônia (NH_4NO_3), estes últimos tipicamente encontrados na forma de aerossóis. Nas espécies orgânicas de N_r se incluem a ureia, as aminas, os nitritos e nitratos orgânicos (como o nitrato de peroxi-acetila, PAN, do inglês *peroxy acetyl nitrate*), os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (*polycyclic aromatic hydrocarbonates*, PAH) nitrogenados (PAH-N), entre outros. A soma das concentrações das formas oxidadas (exceto o N_2O) é denotada como NO_y , enquanto o conjunto das formas reduzidas (NH_3 , NH_4^+ , ureia, aminas, etc.) é denotado NH_x .

O nitrogênio inorgânico tipicamente domina o N_r . Entretanto, estudos recentes têm reportado que o nitrogênio orgânico (ON)² representa, em média, 1/3 do N_r , podendo ser superior em algumas regiões (NEFF et al., 2002; CAPE et al., 2011; JICKELLS et al., 2013). Fontes de emissões de emissões primárias, fontes de emissões de precursores e os processos que levam à formação secundária de ON na atmosfera aparecem representados na Figura 2.3.

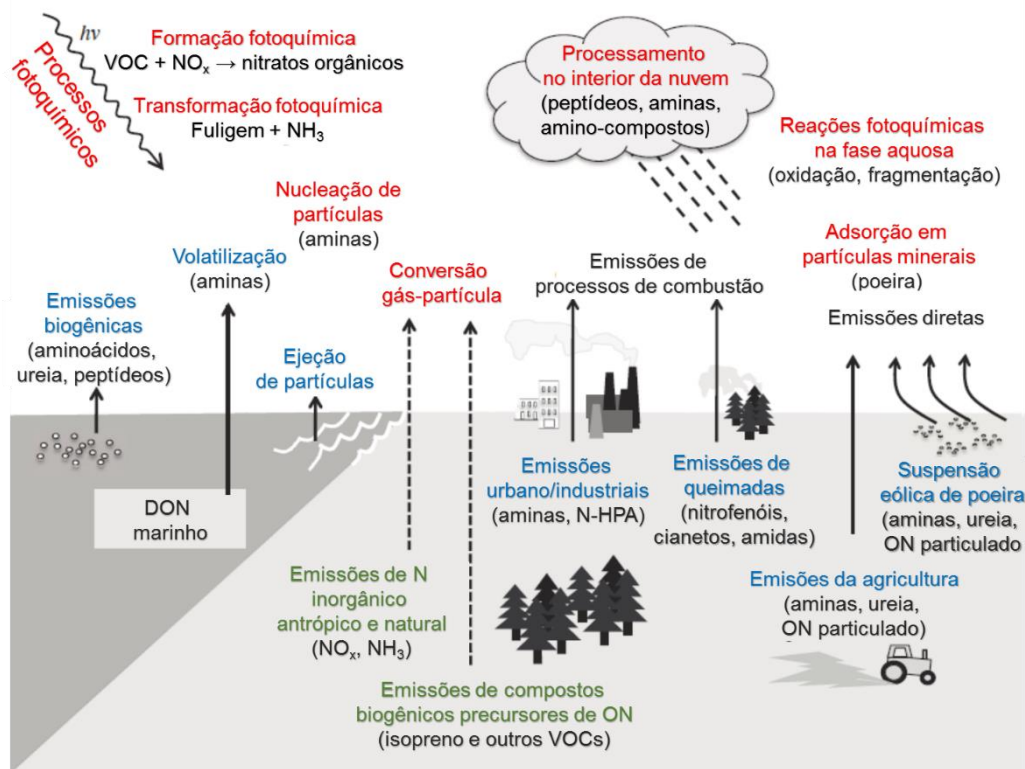


Figura 2.3 Nitrogênio orgânico na atmosfera. As fontes de emissões primárias (cor azul) e as fontes de emissões de precursores (cor verde), assim como processos de formação secundária (cor vermelha), aparecem destacados.

Fonte: Adaptado de Cape *et al.* (2011) e Jickells *et al.* (2013).

O processamento do nitrogênio reativo na atmosfera, assim como os fluxos de N_r totais e antrópicos mais importantes, são ilustrados na Figura 2.4 (valores estimados para o ano 2010, sem considerar o aporte do ON). Pode se apreciar que as emissões de N_r provenientes do solo representam a fonte mais importante de N_r inorgânico na atmosfera. Estas emissões são, na sua maior parte, em forma de NH_3 . Já o N_r proveniente da queima de combustíveis fósseis e de biomassa é emitido principalmente na forma de NO_x . A queima de combustíveis fósseis emite à atmosfera entre 3 e 6 vezes mais N_r do que as queimadas (CLARK et al., 2013; FOWLER et al., 2013). Entretanto, as emissões de queimadas tipicamente são transportadas distâncias longas até a sua remoção (ANDREAEE, 1991; ANDREAEE et al., 2001; FROMM;

² A sigla ON , do inglês *organic nitrogen*, foi escolhida para diferenciar o nitrogênio orgânico do monóxido de nitrogênio, NO .

SERVANCKX, 2003; FREITAS et al., 2005), potencialmente contribuindo para a redistribuição geográfica do N_r (CHEN et al., 2010; SUNDARAMBAL et al., 2010).

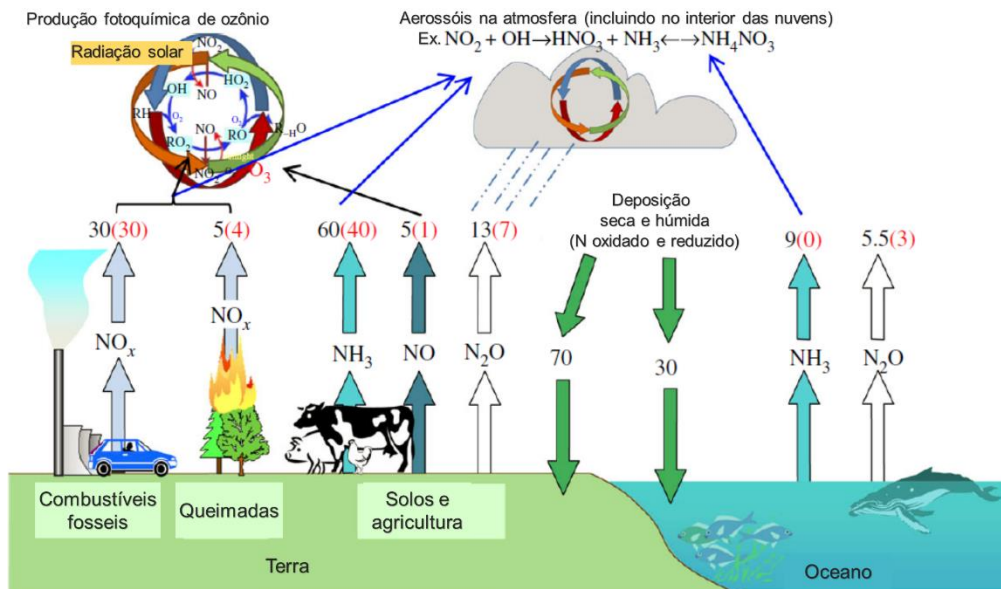


Figura 2.4 Processamento do nitrogênio reativo inorgânico na atmosfera. Valores estimados (Tg ano^{-1}) para os fluxos globais totais (cor preta) e antrópicos (cor vermelha) aparecem indicados. Não inclui o nitrogênio orgânico.

Fonte: Adaptado de Fowler *et al.* (2013).

A deposição de N_r é considerada uma ameaça fundamental à conservação da diversidade biológica de ecossistemas (CLARK et al., 2013). Globalmente, o aporte da deposição atmosférica N_r aos ecossistemas terrestres e aquáticos é de $\sim 100 \text{ Tg N ano}^{-1}$, valor até ~ 3 vezes mais baixo do que a contribuição global da fixação de nitrogênio (FBN e fixação industrial), mas ainda bastante significativo (FOWLER et al., 2015). Esta contribuição é altamente variável geograficamente, sofrendo ainda uma elevada variabilidade sazonal em algumas regiões (FOWLER et al., 2015).

Na quantificação do N_r é relevante a determinação da fração do nitrogênio reativo solúvel em água, ao qual se associa uma maior disponibilidade biológica. O nitrogênio dissolvido na precipitação é denotado como nitrogênio dissolvido total (TDN, *total dissolved nitrogen*), e suas frações são denotadas, respectivamente, nitrogênio inorgânico dissolvido (DIN, *dissolved inorganic nitrogen*) e nitrogênio orgânico dissolvido (DON, *dissolved organic nitrogen*). O DIN encontra-se tipicamente nas formas nitrato ou amônia; o nitrito (NO_2^-) pode ser detectado ocasionalmente, porém o nitrito oxida rapidamente à nitrato em condições atmosféricas típicas (CORNELL et al., 2003). Já o DON pode incluir uma grande variedade de espécies e tipicamente é determinado como a diferença entre o TDN e o DIN.

Pela sua vez, o nitrogênio solúvel em água (*WSN*, do inglês *water soluble nitrogen*) refere-se às espécies de N_r na atmosfera que podem potencialmente serem dissolvidas em água. Pela sua vez, o *WSN* se subdivide nas fações inorgânica (*WSIN*, *water soluble inorganic nitrogen*) e orgânica (*WSON*, *water soluble organic nitrogen*). Para a determinação do *WSN*, *WSIN* e *WSON* de uma amostra de aerossol, por exemplo, a mesma é dissolvida primeiramente em água. Após isto, a análise é semelhante à realizada para a determinação do TDN, o DIN e o DON.

2.2. Deposição atmosférica de gases e partículas

A deposição atmosférica é o processo natural pelo qual gases e partículas de aerossóis são removidos da atmosfera e depositados na superfície terrestre. A deposição úmida acontece quando hidrometeoros atmosféricos (gotículas de nuvem e névoa, chuva, neve entre outros) removem gases e partículas da atmosfera (processo de remoção úmida) e precipitam posteriormente na superfície da terra.

O processo de deposição úmida acontece em três etapas: primeiramente, o gás ou partícula deve se encontrar na presença de água condensada, posteriormente deve ser removido pelos hidrometeoros e, finalmente, depositado na superfície terrestre (SEINFELD; PANDIS, 2006).

A ênfase da presente revisão são os processos mais relevantes para a deposição úmida na América do Sul, especificamente, a remoção de gases e partículas de aerossóis por gotículas de água dentro da nuvem (*rainout*) e gotas de chuva abaixo da nuvem (*washout*). Os processos de remoção abaixo da nuvem por gotículas de névoa, flocos de neve e granizo não são abordados de forma explícita na presente revisão, porém os conceitos gerais sobre remoção úmida também são aplicáveis nestes casos.

2.2.1. Remoção seca

A deposição seca é o processo pelo qual gases e material particulado são transportados da atmosfera até superfícies diversas, na ausência de precipitação (SEINFELD; PANDIS, 2006). O fluxo vertical de deposição seca, F , é modelado como:

$$F = -V_d * C \quad (2.1)$$

Onde C é a concentração da espécie a ser depositada e a constante de proporcionalidade V_d é denotada velocidade de deposição. As propriedades físicas e químicas do gás ou partícula a

ser depositado e da própria superfície onde a deposição acontece, assim como o nível de turbulência na atmosfera, afetam a taxa de deposição seca.

O processo de deposição é tipicamente representado como consistente em três etapas principais: (1) o transporte aerodinâmico desde a camada limite até a camada fina de ar estacionária adjacente à superfície, também denominada camada quase-laminar; (2) o transporte através da camada quase-laminar até a superfície; e (3) a captação ou absorção na superfície. O transporte desde a camada limite até a camada quase-laminar é devido à difusão turbulenta e, no caso do material particulado em suspensão, ao processo de sedimentação gravitacional. Já o transporte na camada quase-laminar acontece por difusão molecular (gases e aerossóis) ou sedimentação (apenas aerossóis). A captação de gases na superfície pode ser reversível ou irreversível, enquanto as partículas são aderidas à mesma. Neste processo são importantes a presença de umidade na superfície, assim como a sua viscosidade, assim como as propriedades do gás a ser depositado.

Cada uma destas etapas contribui à velocidade de deposição seca. É comum estabelecer uma analogia entre estas etapas no processo de deposição seca e um conjunto de resistências elétricas em série, como ilustrado na Figura 2.5. Assim, o valor total de V_d é calculado como:

$$V_d^{-1} = r_t = r_a + r_b + r_c \quad (2.2)$$

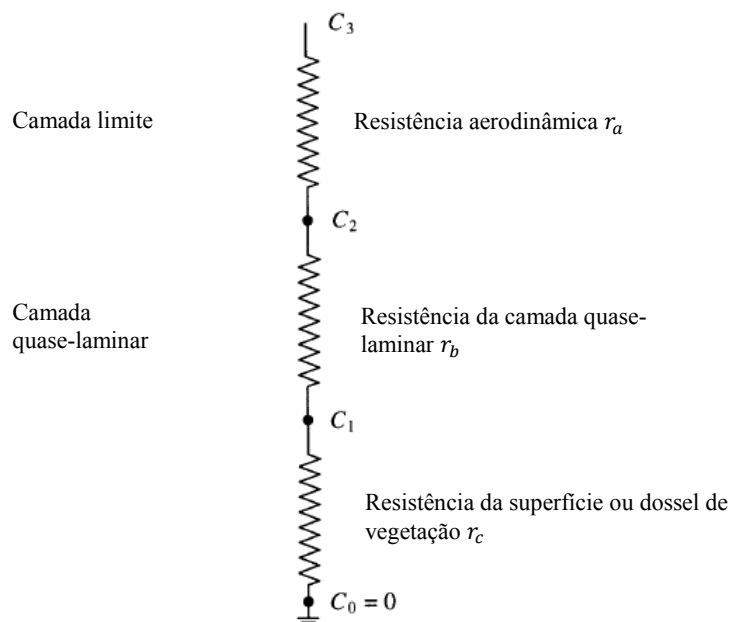


Figura 2.5 Modelo de resistências para a modelagem da deposição seca.

Fonte: Adaptado de Seinfeld e Pandis (2006).

Para aerossóis, a velocidade de sedimentação é somada à velocidade de deposição calculada pela equação 2.2. A resistência aerodinâmica (r_a) e a quase-laminar (r_b) dependem da velocidade do vento, a altura da vegetação e a estabilidade da atmosfera (WESELY, 1989; SEINFELD; PANDIS, 2006). Para a estimativa da resistência superficial (r_c), o processo de captação pela superfície é subdividido de acordo com a superfície onde acontece a deposição seca (Figura 2.6). No cálculo de r_c para o caso da deposição de gases, são importantes também a razão entre a difusividade da espécie no ar e aquela do vapor de água, a reatividade da espécie (coeficiente de reatividade: $f_0 = 1$ para espécies muito reativas; $f_0 = 0,1$ para espécies pouco reativas; e $f_0 = 0$ para espécies não reativas) e a solubilidade da espécie (coeficiente efetivo de Henry H^* , e parâmetros que descrevem a dependência do mesmo com a temperatura e o pH).

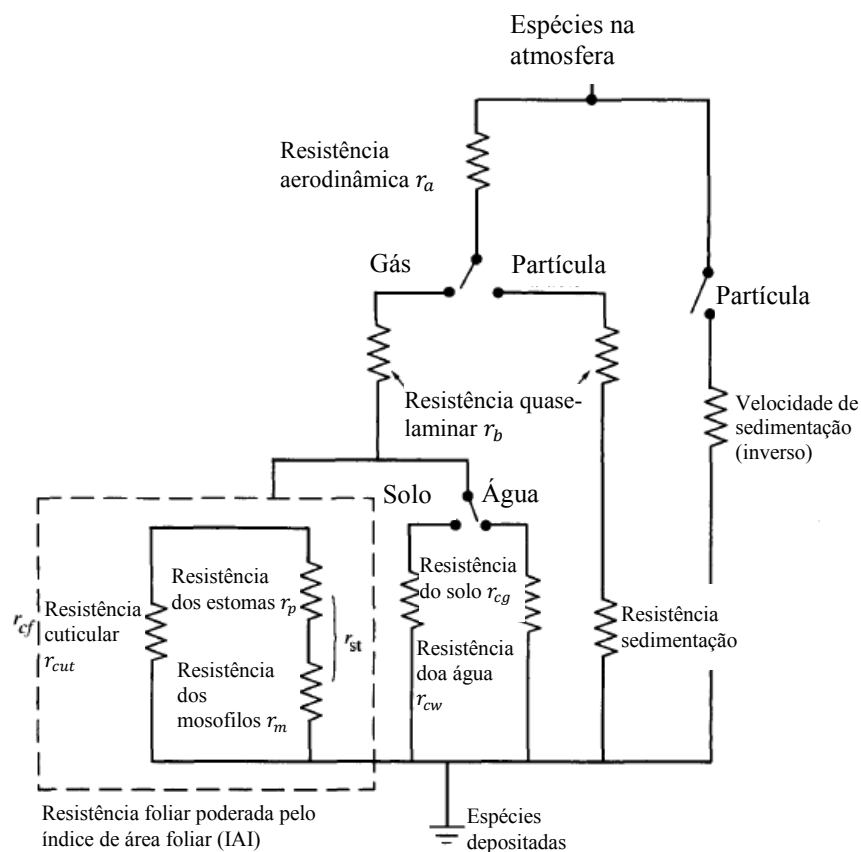


Figura 2.6 Modelo de resistências para a modelagem da deposição seca, expandido para incluir as vias de deposição seca na vegetação.

Fonte: Adaptado de Seinfeld e Pandis (2006).

2.2.2. Remoção úmida abaixo da nuvem

A remoção úmida abaixo da nuvem tipicamente é descrita usando uma relação de primeira ordem (SEINFELD; PANDIS, 2006):

$$W = - \frac{dC}{dt} = \Lambda_{SCAV} C \quad (2.3)$$

Onde W é a taxa de remoção na equação de continuidade de massa, C a concentração do gás traço ou do aerossol, t o tempo e Λ_{SCAV} o coeficiente de remoção.

A massa total depositada na superfície, por unidade de tempo, é calculada integrando o termo de remoção na coluna e entre as camadas de interesse. Assim, para a remoção abaixo da nuvem, a integração é feita desde a base da nuvem (h) até a superfície (sfc):

$$m_{sfc} = \int_{sfc}^h W dz \quad (2.4)$$

2.2.2.1. Remoção de gases abaixo da nuvem

Considerando uma atmosfera inicialmente uniforme ($C = C_g(z, 0) = const$), após a integração da equação 2.3 temos que a evolução da concentração segue:

$$C_g(z, t) = C_g(z, 0) \text{Exp} \left(-\Lambda_g(z)(t - z/U_t) \right) \quad (2.5)$$

Onde U_t é a velocidade terminal das gotículas de chuva. Para gases pouco solúveis, o coeficiente de remoção pode ser calculado como (SEINFELD; PANDIS, 2006):

$$\Lambda_g(z) = \frac{6 \cdot 10^{-6} P_0 K_c}{3.6 U_t D_R} \text{Exp} \left(-\frac{6 K_c z}{U_t D_R H^* R T} \right) \quad (2.6)$$

Na equação 2.4, P_0 representa a taxa de precipitação; D_R é o diâmetro da gotícula de chuva; H^* é a constante efectiva de Henri, relacionada à solubilidade do gás traço e modificada pela temperatura e o pH da gotícula; R é a constante dos gases ideais; T a temperatura ambiente; e, por fim, K_c é a taxa de transferência de massa. K_c Pode ser calculada a partir da difusividade do gás D_{dif} , do diâmetro da gotícula e do número de Sherwood através de $K_c = (D_{dif}/D_R) Sh$. Pela sua vez, o número de Sherwood pode ser calculado a partir da relação $Sh = 2 + 0,6 Re^{1/2} Sc^{1/3}$ (SEINFELD; PANDIS, 2006), onde Re e Sc referem-se aos números de Reynolds (das gotículas de chuva) e de Schmidt (da espécie na fase gasosa), respectivamente. O primeiro depende da velocidade terminal e do diâmetro das gotículas de chuva, enquanto o segundo depende da difusividade do gás traço no ar (APÊNDICE A).

As equações 2.5 e 2.6 se reduzem no caso de gases muito solúveis, que são dissolvidos irreversivelmente, quando o valor do coeficiente da lei de Henry H é muito alto e o termo exponencial alcança um valor próximo da unidade. Gases como o HNO_3 , com coeficientes da lei de Henry maiores do que $10.000 \text{ M atm}^{-1}$ são considerados muito solúveis (SEINFELD; PANDIS, 2006), enquanto gases como o SO_2 são reversivelmente solúveis.

2.2.2.2. Remoção de partículas abaixo da nuvem

De maneira semelhante ao que acontece com a remoção de gases traços, a remoção de aerossóis também segue um decaimento linear de primeira ordem abaixo da nuvem. Assim, a evolução temporal de uma população de aerossóis de distribuição de massa n_M segue:

$$\frac{dn_M(d_p)}{dt} = -\Lambda(d_p) n_M(d_p) \quad (2.7)$$

Onde $\Lambda(d_p)$, o coeficiente de remoção abaixo da nuvem, representa a variação da massa de partículas de aerossol com diâmetro d_p devida à coleta das mesmas por gotículas de chuva. $\Lambda(d_p)$ é calculado como:

$$\Lambda(d_p) = \int_0^{\infty} \frac{\pi}{4} (D_R + d_p)^2 [U_t(D_R) - u_t(d_p)] E(D_R, d_p) N_R(D_R) dD_R \quad (2.8)$$

Na equação 2.6, $U_t(D_R)$ e $u_t(d_p)$ representam a velocidade terminal da gotícula de chuva e da partícula de aerossol, respectivamente; $N_R(D_R)$ é a distribuição de tamanho das gotículas de chuva; e $E(D_R, d_p)$ denota a eficiência de coleta, definida como a fração de partículas com diâmetro d_p coletada dentro do volume de colisão efetivo entre a partícula e uma gotícula de chuva de diâmetro D_R . Assim, uma eficiência de coleta igual à unidade indica que, caso a partícula de aerossol se encontre dentro do volume de colisão efetivo gotícula-partícula, a mesma será coletada. Valores da eficiência de coleta ligeiramente superiores podem ser obtidos quando a partícula de aerossol pode ser coletada próxima ao volume de colisão efetivo devido, por exemplo, à ação das forças eletrostáticas.

A eficiência de coleta é comumente calculada utilizando um modelo semiempírico que inclui contribuições dos processos que afetam a interação entre a partícula de aerossol e a gotícula de chuva. Os processos dominantes são a difusão Browniana, a intercepção e a impactação inercial (SLINN, 1977). No entanto, termos adicionais têm sido propostos para refletir o

efeito das forças de termo- e difusoforese e as forças eletrostáticas (DAVENPORT; PETERS, 1978). O cálculo da eficiência de coleta é detalhado no APÊNDICE A.

A contribuição relativa destes termos, calculada em função do tamanho da partícula aparece representada na Figura 2.7 para gotículas de chuva de 1 mm e nuvens medianamente eletrificadas ($\alpha=4$, detalhes no APÊNDICE A). Pode se verificar que, para partículas grossas os processos de intercepção, impactação inercial e, em menor grau, a ação de forças eletrostáticas, contribuem para um rápido aumento da eficiência de coleta. Para partículas de aerossol muito pequenas, como as da moda de nucleação, a contribuição da difusão Browniana domina sobre os outros processos, seguida pela ação das forças termoforésicas. Assim, com a diminuição do tamanho das partículas, a eficiência de coleta tende novamente a aumentar, porém sem ainda menores do que os alcançados para partículas da moda grossa. Entretanto, para partículas de aerossol com tamanhos entre $0,1 \mu\text{m}$ e $\sim 1,0 \mu\text{m}$ os processos de eficiência de coleta são menos eficientes do que para partículas grossas ou mais finas. A existência deste mínimo na eficiência de coleta, denominado “gap de Greenfield”, indica que o processo de remoção abaixo da nuvem é muito lento para partículas nesta faixa de tamanhos. Considerando apenas a contribuição da difusão Browniana, a intercepção e a impactação inercial, a eficiência de coleta para partículas na faixa de tamanhos do gap de Greenfield é da ordem de 10^{-4} . Já com a inclusão dos termos relacionados a forças forésicas e eletrostáticas, a eficiência de coleta para a mesma faixa de tamanhos das partículas aumenta até uma ordem de grandeza, mas ainda é até três ordens de grandeza menor do que para partículas de aerossol da moda grossa.

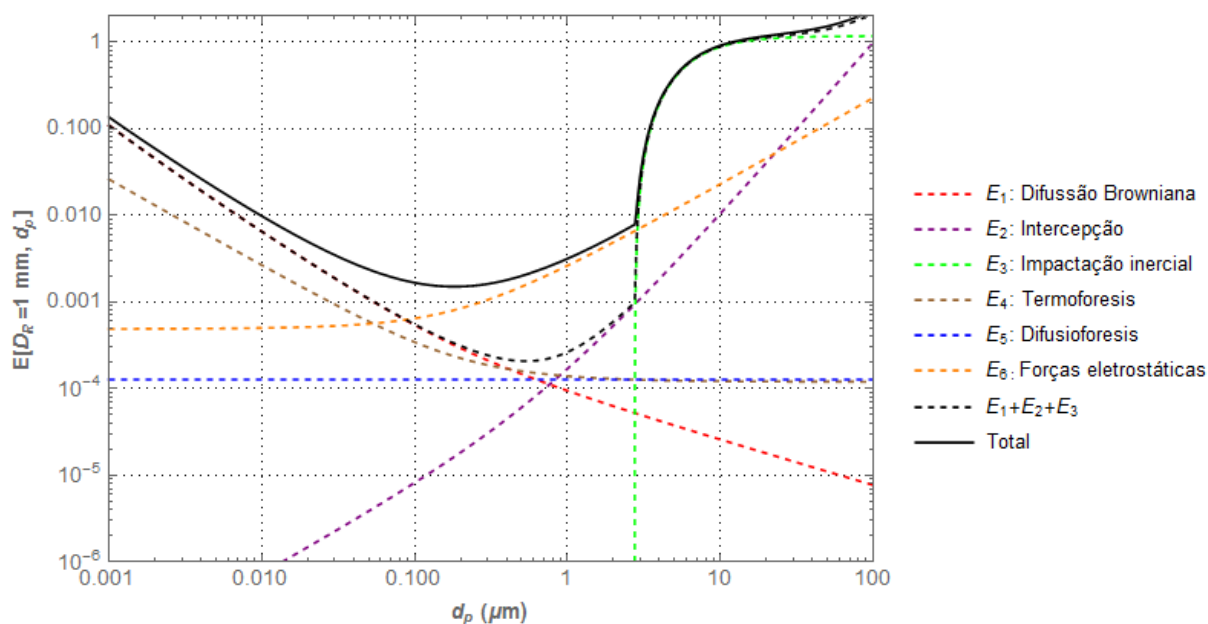


Figura 2.7 Eficiência de coleta total e contribuição dos diferentes processos, em função do tamanho da partícula de aerossol, para gotículas de chuva de 1 mm de diâmetro e nuvens medianamente eletrificadas.

2.2.2.3. Parametrizações da remoção de gases e aerossóis abaixo da nuvem

Como foi discutido nas seções 2.2.2.1 e 2.2.2.2, a equação 2.3 é relativamente simples e pode inclusive ser resolvida analiticamente se a atmosfera for considerada inicialmente como uniforme e o coeficiente de remoção independente do tempo. Porém, modelos regionais e globais de circulação atmosférica, frequentemente, não resolvem explicitamente os processos convectivos que acontecem na escala sub-grade e os processos de remoção também precisam ser parametrizados.

Várias abordagens simples têm sido aplicadas à remoção abaixo da nuvem tanto de gases traços quanto de partículas. Entre estas, a utilização de tabelas de referência (do inglês, *lookup tables*), como, por exemplo, a tabela proposta por Levine e Schwartz (1982) para simular a remoção do ácido nítrico; e o uso de relações empíricas para o coeficiente de remoção como função direta apenas da taxa de precipitação (ver, por exemplo, Asman, 1995; Calderón *et al.*, 2008; Mizak *et al.*, 2005).

Para gases traço, estas abordagens têm sido utilizadas principalmente no caso de gases muito solúveis. Entre os trabalhos mais recentes neste sentido, merece especial destaque a parametrização do coeficiente de remoção do ácido nítrico proposto por Calderón *et al.* (2008), calculada para um evento de tempestade convectiva considerando três possíveis

distribuições de tamanho de gotículas, e que também propõe parametrizações para a contribuição ao material particulado do NO_3^- (CALDERÓN et al., 2008). Duhanyan e Roustan (2011) revisaram um conjunto de parametrizações, obtidas de forma semiempírica para chuva convectiva ou estratiforme.

No entanto, com o desenvolvimento de computadores mais eficientes, abordagens mais complexas e precisas podem ser utilizadas. Uma segunda abordagem consiste na parametrização das variáveis necessárias na equação 2.3, porém não resolvidas pelo modelo regional ou global na escala considerada. No caso dos gases traços, estas variáveis são o diâmetro e a velocidade terminal das gotículas de chuva. Para a velocidade terminal das gotículas, as expressões são relações empíricas ou semiempíricas como função do diâmetro característico ou médio das gotículas de chuva. Tipicamente, considera-se que pode ser aplicado um único diâmetro característico para as gotículas de chuva, calculado como função da taxa de precipitação. Parametrizações mais detalhadas podem ainda considerar uma função de distribuição de tamanho das gotículas de chuva do tipo gamma ou exponencial, no lugar de um único diâmetro. Neste último tipo de estudos, a distribuição exponencial de Marshall e Palmer (1948) tem sido uma das mais utilizadas.

Duhanyan e Roustan (2011) encontraram que, enquanto o uso de diferentes parametrizações para a velocidade terminal não afeta significativamente o coeficiente de remoção estimado. Já a escolha de uma distribuição de tamanho de gotículas de chuva pode modificar em até cinco vezes o coeficiente de remoção abaixo da nuvem, tanto para gases quanto para aerossóis (WANG et al., 2010; DUHANYAN; ROUSTAN, 2011a).

Para a remoção de gases muito solúveis e diante da incerteza resultante da escolha de uma distribuição de tamanho de gotículas de chuva, o uso alternativo de um tamanho de gotícula de chuva característico resultou em resultados comparáveis (DUHANYAN; ROUSTAN, 2011b). Esta abordagem descrita acima é mais utilizada atualmente na modelagem da remoção de gases, seguindo recomendações adicionais derivadas de comparações dos efeitos de diferentes parametrizações no coeficiente de remoção para gases (SPORTISSE; BOIS, 2002; DUHANYAN; ROUSTAN, 2011b). A consideração de uma atmosfera homogênea, assim como negligenciar a evaporação de gotículas de chuva, podem resultar em uma superestimação da deposição de espécies solúveis (ELPERIN et al., 2008, 2009, 2010, 2011). Igualmente, a desconsideração das mudanças do pH da gotícula de chuva com o aumento da concentração de soluto ou o efeito da química aquosa, contribuem para o aumento da

incerteza destas estimativas (SPORTISSE, 2003; ELPERIN et al., 2008). No entanto, a disponibilidade de dados e a complexidade que é introduzida na equação 2.3 em decorrência da consideração destes fatores ainda impossibilitam a inclusão dos mesmos na modelagem deste processo.

No caso da remoção de material particulado abaixo da nuvem, a variabilidade do coeficiente de remoção com o diâmetro da partícula de aerossol introduz um aumento significativo na complexidade do problema a ser resolvido. Como no caso de gases traços, parametrizações empíricas e semiempíricas simplificadas têm sido propostas em função da taxa e tipo de precipitação e da população de aerossóis (WANG et al., 2010). Porém a aplicabilidade de parametrizações empíricas à modelagem regional e global é muito limitada em razão da alta variabilidade das formas funcionais e da dependência com a distribuição de tamanho estimada para as partículas de aerossóis. Parametrizações semiempíricas da remoção abaixo da nuvem em função da taxa de precipitação também têm sido propostas a partir de resultados obtidos seguindo uma abordagem teórica com base na consideração da eficiência de coleta (ver equação 2.6 e o APÊNDICE A). Nestes casos, o coeficiente de remoção a ser utilizado para uma faixa de tamanhos de partículas é ajustado à uma função da taxa de precipitação, tipicamente do tipo potencial $\Lambda = aP^b$ (WANG et al., 2010). No entanto, Feng (2007) mostrou que a utilização de uma única parametrização para toda a população de aerossóis leva à uma subestimação da remoção de aerossóis abaixo da nuvem e melhores resultados poderiam ser alcançados utilizando diferentes parâmetros a e b para partículas muito finas, finas e pertencentes à moda grossa.

A equação 2.5 também pode ser resolvida, após algumas simplificações, se a convecção for resolvida explicitamente (ver, por exemplo, Berthet *et al.*, (2010)). No entanto a solução da equação 2.5 dentro de modelos tridimensionais ainda é muito cara computacionalmente.

2.2.3. Remoção dentro da nuvem

As partículas de aerossol podem ser removidas dentro da nuvem através de dois processos: a remoção de partículas que ativam como núcleos de condensação de nuvens (CCN, do inglês *cloud condensation nuclei*), e a de aerossóis intersticiais dentro da nuvem, os quais podem ser capturados por gotículas devido a efeitos mecânicos semelhantes àqueles que intervêm na remoção abaixo da nuvem. Enquanto o primeiro processo é muito eficiente para a maioria dos aerossóis, o segundo processo é comparativamente lento e a sua contribuição muito

pequena (SEINFELD; PANDIS, 2006). Desta forma, a remoção de aerossol intersticial é, geralmente, desconsiderada na modelagem destes processos.

A ativação de aerossóis como CCN, além de constituir um mecanismo de remoção dos aerossóis da atmosfera quando seguida de precipitação, pode, por consequência, modificar os diferentes ciclos biogeoquímicos. A atividade CCN dos aerossóis tem ainda uma enorme importância no ciclo hidrológico. Em função da quantidade de partículas ativadas como CCN, a precipitação pode ser suprimida ou a convecção revigorada, neste último caso, resultando em tormentas mais intensas (DAGAN *et al.*, 2015; JIANG *et al.*, 2010, 2008; KHAIN *et al.*, 2005; RAMANATHAN, 2001; ROSENFELD *et al.*, 2006, 2008, entre outros).

Diferentemente da remoção abaixo da nuvem, a remoção dentro da nuvem por ativação das partículas de aerossol como CCN depende da composição química da população de aerossóis, em particular da higroscopicidade. A teoria de ativação de partículas de aerossol está fundamentada na teoria de Köhler que rege o crescimento por condensação de partículas de aerossol em equilíbrio com o ambiente, brevemente revisada na seção abaixo. Parâmetros para expressar a higroscopicidade do aerossol, assim como considerações sobre a modelagem de populações com diferentes estados de mistura, são revisados a seguir. Posteriormente, é abordada a ativação como CCN de partículas fora das condições de equilíbrio e, por fim, a abordagem seguida nas parametrizações da ativação de partículas como CCN.

2.2.3.1. Teoria de Köhler

Uma partícula encontra-se em equilíbrio quando o tamanho da mesma não varia para o conteúdo de umidade do ambiente. A razão de saturação do ambiente S para a qual a partícula encontra-se em equilíbrio é denominada S_{eq} . Pela sua vez, $S = e/e_{sat}$, onde e representa a pressão de vapor e e_{sat} a pressão de vapor de saturação. A teoria de Köhler estabelece que existe uma relação entre S_{eq} e o tamanho da partícula úmida, d , dada por (KÖHLER, 1936; PRUPPACHER, H. R.; KLETT, 1997; SEINFELD; PANDIS, 2006):

$$S_{eq} = a_w \text{Exp}\left(\frac{A}{d}\right) \quad (2.9)$$

onde a_w , a atividade da água na solução, representa a extensão da lei de Raoult para uma

solução real; $A = \frac{4M_w \sigma_w}{RT \rho_w}$ é denominado termo de Kelvin ou termo de curvatura; M_w e ρ_w

representam a massa molar e a densidade da água, respectivamente; $\sigma_{w/s}$ denota a tensão superficial da solução, assumida ser igual à da água; e, por fim, R é a constante universal dos gases e T a temperatura. A equação 2.9 é válida tanto para uma atmosfera subsaturada quanto para uma atmosfera sobressaturada, sempre e quando a umidade ambiente for elevada o suficiente para que os componentes da partícula alcancem o estado de deliquescência.

Para uma partícula de aerossol composta por material completamente solúvel e um núcleo insolúvel de diâmetro d_{dry} , e lembrando que $\ln(S_{eq}) = \ln(s_{eq} + 1) \approx s_{eq}$ quando $s_{eq} \rightarrow 0$, a equação 2.9 pode ser aproximada pela expressão (PRUPPACHER, H. R.; KLETT, 1997):

$$s_{eq} \approx \frac{A}{d} - \frac{B d_{dry}^3}{d^3} \quad (2.10)$$

Onde s_{eq} denota a supersaturação de equilíbrio. Nesta forma da equação de Köhler, B representa o termo de Raoult o termo de soluto, que pode ser estimado como $B = \frac{\nu M_w \rho_s}{M_s \rho_w}$, onde ν é o número de íons nos quais o material do qual a partícula de aerossol está composta, ou soluto, é dissociado; e M_s , ρ_s representam a massa molar e a densidade do soluto, respectivamente.

A contribuição de ambos os termos de Kelvin e Raoult à supersaturação de equilíbrio conforme o diâmetro úmido da partícula aumenta aparece representada na Figura 2.8. O termo de Kelvin tende a infinito quando o tamanho da partícula tende a zero. Assim, para partículas pequenas o termo de Raoult contribui para a diminuição do valor da supersaturação de equilíbrio da partícula. No entanto, na medida em que o tamanho da partícula aumenta, o termo de Kelvin diminui, enquanto a contribuição do termo de Raoult aumenta. A contribuição destes dois termos resulta numa curva de supersaturação de equilíbrio que alcança um valor máximo s_c quando a partícula possui diâmetro crítico, d_c , e tende a um valor próximo de zero para partículas grandes. Considerando a forma simplificada dada pela equação 2.10, pode-se demonstrar que $s_c = \left(\frac{4A^3}{27B d_{dry}^3} \right)^{1/2}$ e que este valor é alcançado para $d_c = (3B d_{dry}^3 / A)^{1/2}$.

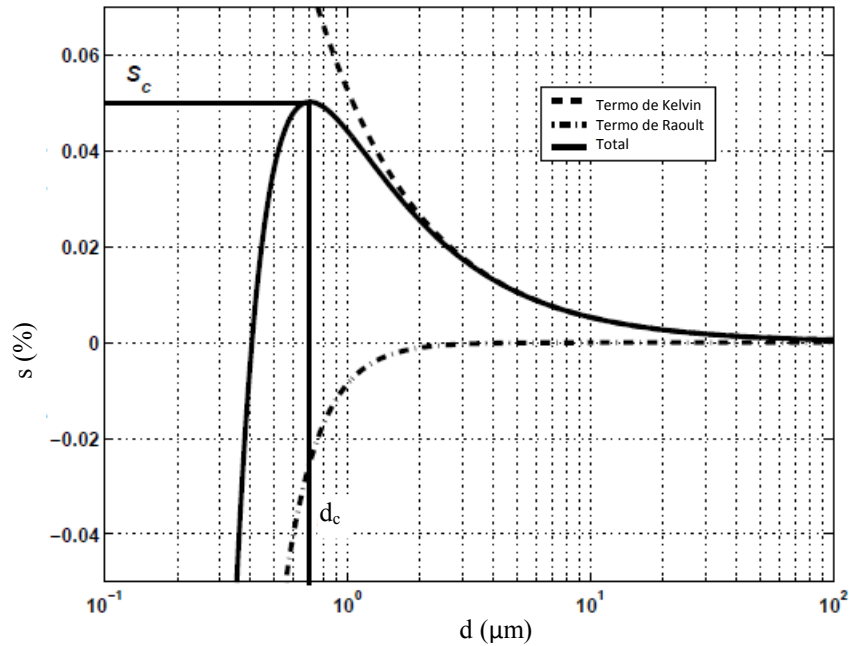


Figura 2.8 Formulação de Köhler: contribuição dos termos de Kelvin e de Raoult

Fonte: Adaptado de (MCFIGGANS et al., 2006).

Quando o tamanho da partícula excede o valor de d_c , o tamanho da partícula vai aumentar sem restrições devido à condensação de vapor de água na superfície da mesma e passa a formar parte da população de gotículas da nuvem em formação. Diz-se então que a partícula foi ativada como CCN. Em condições de equilíbrio, a partícula alcança o tamanho d_c quando a razão de saturação do ambiente for igual à S_{eq} . Entretanto, se a partícula não estiver em equilíbrio com o ambiente, o crescimento da mesma não responderá instantaneamente a mudanças na razão de saturação.

2.2.3.2. Representação das propriedades higroscópicas dos aerossóis

Em condições de umidade ambiente abaixo da saturação, o crescimento higroscópico das partículas de aerossol por condensação de vapor de água na superfície das mesmas é usualmente caracterizado através do fator de crescimento higroscópico G_f , definido como $G_f = d / d_{dry}$, onde d é o diâmetro do aerossol à uma umidade relativa determinada, elevada o suficiente para que todos os componentes do aerossol tenham passado o estado de deliquescência. G_f é usualmente determinado através de um equipamento denominado H-

TDMA (do inglês *Hygroscopic Tandem Differential Mobility Analyzer*) que, adicionalmente, permite obter informações relativas ao estado de mistura da população de aerossóis.

Além do parâmetro G_f para condições de subsaturação, vários parâmetros têm sido propostos para descrever o crescimento por condensação de partículas de aerossóis nos regimes de subsaturação e sobressaturação de umidade (RISSLER et al., 2010). Entre estes, o parâmetro de higroscopicidade efetiva κ_p , proposto por Petters e Kreidenweis (2007), representa o impacto do soluto na atividade da água na solução a_w (PETTERS; KREIDENWEIS, 2007). Este parâmetro é definido através da relação $1/a_w = 1 + \kappa_p V_s / V_w$ onde V_s é o volume da partícula de aerossol seca e V_w o volume da água na partícula úmida. Assim, a equação 2.9 pode ser expressa como (PETTERS; KREIDENWEIS, 2007):

$$S_{eq} = s_{eq} + 1 = \frac{d^3 - d_{dry}^3}{d^3 - d_{dry}^3 (1 - \kappa_p)} \exp\left(\frac{4M_w \sigma_w}{RT \rho_w d}\right) \quad (2.11)$$

Pode-se demonstrar que κ_p está relacionada à G_f através da relação:

$$\kappa_p = (G_f^3 - 1)(a_w^{-1} - 1) \quad (2.12)$$

Onde a atividade da água é calculada como

$$a_w = \frac{RH / 100}{\text{Exp}\left(\frac{4M_w \sigma_w}{RT \rho_w G_f d_{dry}}\right)} \quad (2.13)$$

Após o trabalho de Peter e Kreidenweis (2007), o parâmetro de higroscopicidade efetiva κ_p tem sido amplamente usado e o seu valor tem sido estimado para vários compostos e populações de aerossóis (PETTERS; KREIDENWEIS, 2007; LATHM et al., 2011; ALMEIDA et al., 2014). Ainda, para $\kappa_p > 0,2$ e $S_c < 1\%$ o parâmetro κ_p é praticamente idêntico ao termo de Raoult B na equação 2.10 (PETTERS; KREIDENWEIS, 2007).

A relação dada pela equação 2.11 está representada graficamente na Figura 2.9 utilizando escalas logarítmicas em ambos os eixos. Pode se verificar que, entre partículas com o mesmo diâmetro seco, aquelas mais higroscópicas, isto é, com maior valor de κ_p , possuem um menor valor de supersaturação crítica. Para $\kappa_p > 0,2$, a derivada da curva é $\sim -3/2$, conforme

esperado (ver supersaturação crítica s_c na seção anterior), enquanto para valores menores do parâmetro as linhas afastam-se do comportamento linear e a derivada alcança o valor assintótico $-3/2$ para partículas com diâmetro seco maior. Ainda, aparece representada a curva para água pura (apenas o termo de Kelvin), com derivada igual à -1 .

Outros parâmetros também descrevem crescimento por absorção de vapor de água pelo material particulado. Entre eles podem ser mencionados a fração de volume solúvel ε e o parâmetro κ_R (RISSLER et al., 2004; VESTIN et al., 2007). Ambos partem de uma representação da partícula de aerossol úmida como composta por um núcleo insolúvel e uma fração solúvel, assumida como composta por um sal de referência. Assim, Rissler et al.

(2004) definiram a fração solúvel da partícula através da relação $\varepsilon = \frac{G_f^3 - 1}{G_{f\ salt}^3 - 1}$. O parâmetro

κ_R surgiu como alternativa ao uso de ε , representando o número de moles de íons solúveis por unidade de partícula de aerossol seca, e está relacionado à ε através da relação

$\kappa_R = \varepsilon \frac{V \rho_s}{M_s}$. Ambos parâmetros podem ser convertidos ao parâmetro κ_p seguindo as relações

(GUNTHER et al., 2009):

$$\kappa_p \approx \kappa_{p\ salt} \varepsilon \approx \kappa_{p\ salt} \kappa_R \frac{M_{salt}}{V_{salt} \rho_{salt}} \quad (2.14)$$

Onde o subsíndico *salt* indica o sal de referência utilizada na estimativa de ε ou κ_R ; e κ_p , M , ρ e v denotam, respectivamente, o parâmetro de higroscopicidade, a massa molar, a densidade e o fator de dissociação [do sal].

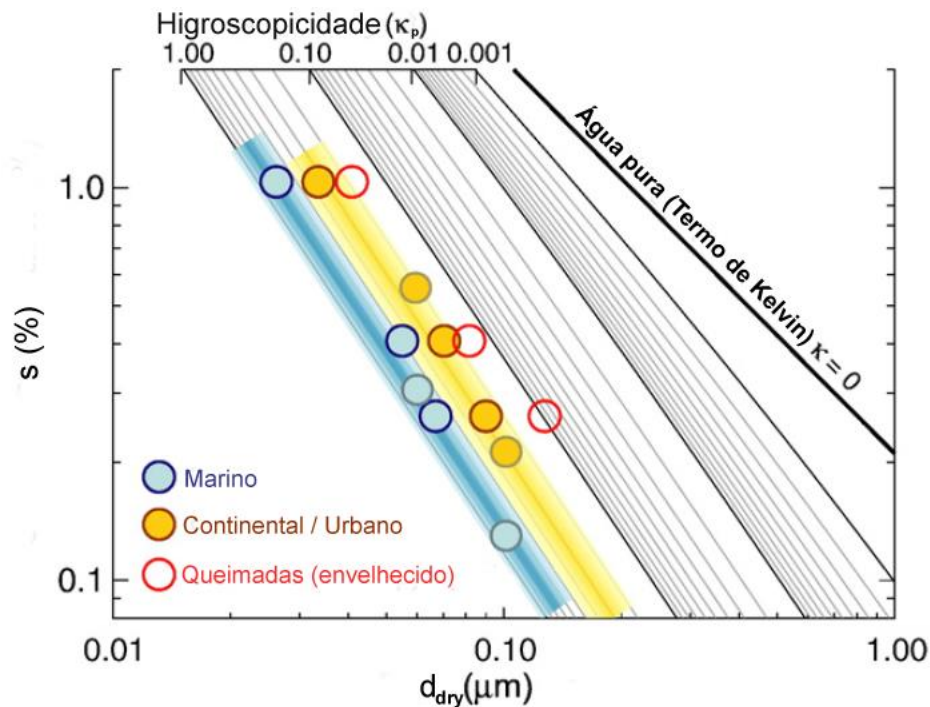


Figura 2.9 Relação entre a supersaturação crítica e o diâmetro seco da partícula, calculada segundo a formulação de Petters e Kreidenweis (2007). As linhas indicadas em cinza correspondem a valores de κ_p constante; as bandas coloridas correspondem a aerossol continental (laranja) e marinho (azul); por fim, os pontos correspondem a dados observados ou recalculados para populações de aerossóis, conforme a legenda.

Fonte: Adaptado de (ANDREAE; ROSENFELD, 2008).

2.2.3.3. Atuação de partículas de aerossóis como CCN na atmosfera

Dado um valor de supersaturação, se todas as partículas estão em equilíbrio com o ambiente e tem a mesma composição química, aquelas as partículas de diâmetro maior do que a menor partícula ativada também serão ativadas (Figura 2.10 a). Entretanto, como a ativação como CCN depende tanto do tamanho quanto da composição da partícula, quando esta última é variável, a ativação responde a um padrão mais complexo e partículas menores, porém mais higroscópicas, podem ser ativadas como CCN; enquanto que outras maiores e menos higroscópicas permanecem como aerossol intersticial dentro da nuvem (Figura 2.10 b). Este e outros conceitos da teoria de Köhler para equilíbrio se aplicam de forma geral à ativação de aerossóis como CCN na formação de nuvens. Entretanto, é importante perceber que a ativação das partículas de aerossol como CCN no interior das nuvens envolve uma competição pelo vapor de água disponível e, por tanto, o processo é também influenciado

pela dinâmica da nuvem e pelos processos cinéticos que intervêm no crescimento por condensação do aerossol.

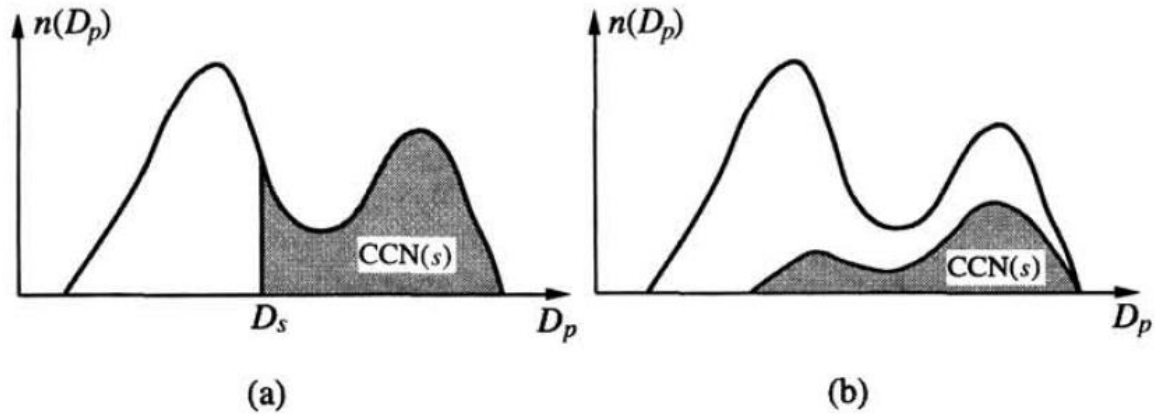


Figura 2.10 Diagrama esquemático da fração de aerossóis ativada como CCN para uma dada distribuição de tamanho de aerossóis. (a) composição química uniforme, (b) composição química dependente do tamanho do aerossol.

Fonte: Seinfeld e Pandis (2006).

Assim, a quantidade de vapor de água e a velocidade da parcela em ascensão (também chamada de velocidade de *updraft*), a concentração de número de partículas de aerossol e as diferenças em tamanho e composição das partículas de aerossol, entre outros, afetam a concentração de número de CCN ativado (MCFIGGANS et al., 2006; FARMER et al., 2015). Desta forma, a ativação dos aerossóis como o número de aerossóis ativado como CCN dentro de uma nuvem depende da supersaturação máxima alcançada mas tem um efeito de retroalimentação sobre a mesma. Esta retroalimentação pode ser vista também do ponto de vista matemático através da relação entre o crescimento das partículas, o conteúdo de água líquido e a supersaturação do ambiente, como descrito a seguir.

O crescimento por condensação de uma partícula de aerossol segue (SEINFELD; PANDIS, 2006):

$$\frac{dd}{dt} = \frac{4G}{d}(s - s_{eq}) \quad (2.15)$$

Onde o coeficiente de crescimento G , definido no APÊNDICE B, depende do tamanho do aerossol úmido. Desta forma, o crescimento por condensação das partículas de aerossol na nuvem é regido pela diferença entre a supersaturação do ambiente e a supersaturação de equilíbrio do aerossol. Quando esta diferença é positiva a partícula de aerossol experimenta uma forçante positiva ao crescimento por condensação.

Por sua vez, o aumento do tamanho úmido das partículas representa um aumento no conteúdo de água líquida na nuvem w_L . Assim, para uma distribuição de número de aerossóis representada idealmente através de um conjunto de *bins* ou intervalos de tamanhos, dentro dos quais assumem-se que as partículas têm um tamanho único, w_L pode ser calculado como:

$$\frac{dw_L}{dt} = \frac{\pi}{2} \frac{\rho_w}{\rho_a} \sum_{i=1}^n N_i d_i^2 \frac{dd_i}{dt} \quad (2.16)$$

Onde n representa o número de *bins* da distribuição de tamanhos da população de aerossóis, i denota o bin em questão e N_i , d_i denotam o número e o tamanho das partículas no bin i . Entretanto, a tendência da supersaturação de vapor de água do ambiente aumenta com a velocidade de *updraft* W , mas diminui com a formação de água líquida:

$$\frac{ds}{dt} = \alpha(T)W - \gamma(p,T) \frac{dw_L}{dt} \quad (2.17)$$

Desta forma, a supersaturação aumenta a uma taxa praticamente constante devido ao resfriamento da parcela em ascensão. Entretanto, uma vez que o crescimento das partículas de aerossol ativadas como CCN é praticamente irrestrito, o conseguinte aumento de água líquida leva à diminuição do conteúdo de vapor de água devido à condensação do mesmo na superfície de partículas de aerossol ativadas e a supersaturação começa a diminuir.

Na seção 2.5.1 discutiu-se que as partículas de aerossol podem ser consideradas ativadas como CCN quando alcançam tamanhos iguais ou maiores do que o diâmetro crítico, determinado como o diâmetro para o qual é alcançada a supersaturação crítica em condições de equilíbrio. Na presente seção e no futuro, partículas que satisfazem a definição acima serão chamadas de “estritamente ativadas”. Ainda, tanto o diâmetro crítico quanto a supersaturação crítica dependem do tamanho do aerossol “seco” e da higroscopicidade do

mesmo. Por outro lado, partículas da moda grossa, que possuem valores grandes de diâmetro crítico, frequentemente tem também uma supersaturação de equilíbrio pequena. Estas partículas experimentam limitações inerciais ao crescimento, e mesmo experimentando uma forçante positiva ao crescimento durante toda a evolução inicial da nuvem, podem não alcançar a ativação. No entanto, estas partículas podem modificar sensivelmente a quantidade de vapor de água e o conteúdo de água líquida na nuvem. Assim, Nenes et al. (2001) discutiram que, para efeitos práticos, estas partículas podem também ser consideradas como ativadas, mesmo sem ser ativadas no sentido estrito.

Se a supersaturação do ambiente diminuir até valores inferiores à supersaturação de equilíbrio de partículas ativadas, as mesmas começarão a perder água por evaporação, podendo inclusive desativar se encolherem até um tamanho menor do que o seu diâmetro crítico. Este mecanismo de “desativação” é também resultado de processos cinéticos e foi descrito em detalhes por Nenes et al. (2001). Ainda, a premissa de que as partículas de aerossol se encontram em equilíbrio com o ambiente no interior da nuvem até que a máxima supersaturação ambiente é alcançada nem sempre se aplica. As partículas pequenas crescem um tanto lentamente, e aquelas partículas pequenas com baixa higroscopicidade, ainda mais. Assim, se a supersaturação de equilíbrio destas partículas que experimentam um crescimento lento é menor do que a supersaturação ambiente máxima, de maneira que as mesmas experimentam uma forçante positiva ao crescimento. Entretanto, o período de tempo em que esta forçante é positiva pode ser insuficiente para que a partícula alcance o seu tamanho crítico e ative como CCN, devido às limitações cinéticas que a partícula experimenta para responder instantaneamente às mudanças na supersaturação. Este mecanismo, chamado de “evaporação”, também foi descrito no trabalho de Nenes et al. (2001). Enquanto as partículas inercialmente limitadas para crescer e ativar continuam a crescer durante a formação da nuvem, as partículas de aerossol sujeitas a estas duas limitações cinéticas eventualmente se tornam aerossóis intersticiais.

No estudo das propriedades microfísicas dos aerossóis, é interessante conhecer a fração CCN/CN, onde CN (do inglês, *condensation nuclei*) denota as partículas que podem ativar a uma supersaturação de 400%, o que basicamente inclui todas as partículas disponíveis (SEINFELD; PANDIS, 2006). No entanto, as partículas de diâmetro menor do que 30 nm dificilmente ativam nas supersaturações tipicamente encontradas na atmosfera ($< 2\%$), e na

estimativa da fração CCN/CN é frequente considerar como possível CN apenas as partículas de diâmetro maior do que 30 nm (ver, por exemplo, GUNTHER *et al.*, 2009).

A ativação como CCN é significativamente afetada pela velocidade de *updraft* e pelo número de partículas que pode potencialmente ativar como CCN dada uma supersaturação suficientemente elevada, ou seja, o CN. Considerando os resultados de um modelo de parcela de ar adiabático para uma velocidade de *updraft* constante, Reutter *et al.* (2009) encontraram três regimes nos quais a ativação de aerossóis se comporta de forma diferente, identificados de acordo com a razão entre a velocidade de *updraft* e o número de partículas. Estes são: um regime limitado pelo *updraft* no qual a ativação é praticamente independente da concentração de aerossóis; um segundo regime limitado pela quantidade de aerossol, no qual a ativação é aproximadamente proporcional à concentração em número de aerossóis; e, por fim, um regime intermediário, sensível tanto ao *updraft* quanto ao aerossol (REUTTER *et al.*, 2009).

Além da velocidade de *updraft* e o CN, a concentração de CCN também é modificada sensivelmente pelos parâmetros da distribuição de tamanho do aerossol, i.e. o diâmetro geométrico médio e o desvio padrão (MCFIGGANS *et al.*, 2006; WARD *et al.*, 2010). Em comparação, a sensibilidade à composição química do aerossol, especificamente à higroscopicidade, assim como à razão de mistura, têm sido tipicamente consideradas como secundárias (FEINGOLD, 2003; DUSEK *et al.*, 2006; REUTTER *et al.*, 2009). No entanto, estudos recentes indicam que a composição química pode ser relevante para um conjunto não desprezível de situações (WARD *et al.*, 2010; ERVENS *et al.*, 2010; WEX *et al.*, 2010; PADRÓ *et al.*, 2012; TOPPING; MCFIGGANS, 2012).

2.2.3.4. Atuação de partículas de aerossóis como IN na atmosfera

A formação de gelo no interior de nuvens pode acontecer via congelamento homogêneo a temperaturas muito baixas, ou heterogêneo, que acontece a temperaturas comparativamente mais elevadas e na presença de partículas de aerossol que atuam como núcleos de gelo, ou *ice nuclei* (IN) (PRUPPACHER, H.; KLETT, 1997). As partículas que atuam como IN podem impactar o número de partículas na fase gelo no interior da nuvem. Este efeito é maior na zona mista da nuvem, onde o balanço entre as fases água e gelo é sensível à presença de IN (KOROLEV; FIELD, 2008).

A atuação de partículas como IN acontece através de quatro formas básicas, ou modos (PRUPPACHER, H.; KLETT, 1997). O primeiro destes modos, denotado “modo de

deposição”, acontece quando o vapor de água é absorvido na superfície da partícula a temperaturas abaixo de 0 °C, passando diretamente da fase vapor até a fase gelo. O segundo modo, ou “modo de congelamento por condensação”, acontece quando a saturação de vapor de água é alcançada e superada a temperaturas abaixo do ponto de congelamento, e como resultado a partícula que atua como CCN forma uma gotícula que posteriormente congela durante a fase de condensação. No terceiro modo, chamado de “modo de imersão”, a partícula é imersa no interior de uma gota a temperaturas acima do ponto de congelamento, e uma posterior diminuição da temperatura abaixo de 0 °C ocasiona o congelamento. Por fim, no quarto modo, ou “modo de contato”, a partícula inicia a fase de gelo quando em contato com uma gotícula de água super-resfriada.

Entre as características principais que facilitam a atuação de partículas de aerossol como IN destacam-se a baixa solubilidade, o tamanho (partículas com tamanhos inferiores a 0,1 μm são ineficientes como IN), a presença de ligações de hidrogênio, uma estrutura cristalográfica semelhante à do gelo em pelo menos uma face, e a presença de sítios de ativação na superfície nos quais a ativação é iniciada (PRUPPACHER, H.; KLETT, 1997).

De forma semelhante a como acontece com a formação de gotículas de água a partir dos CCN, a formação de gelo na nuvem a partir de partículas que podem atuar como IN depende não apenas das características do IN mas também das condições ambientais. Duas hipóteses têm sido discutidas na academia para a explicação deste processo. A primeira destas sugere que a nucleação como gelo é um processo probabilístico e dependente do tempo, de maneira que apenas uma fração de IN pode nuclear como gelo num dado intervalo de tempo. Esta hipótese é chamada de “hipótese estocástica”. A segunda hipótese, chamada de “hipótese singular”, considera que o processo de nucleação é controlado pela densidade de impurezas ou sítios ativos na superfície do IN para uma dada temperatura ambiente. Esta segunda hipótese implica que o processo de formação de gelo é independente no tempo, em contraste com a primeira hipótese, e também que partículas com propriedades médias semelhantes podem atuar como IN de maneira diferente em dependência das características da sua superfície (TAO et al., 2012).

2.2.3.5. Parametrização da ativação de aerossóis como CCN

A concentração de CCN tem sido frequentemente parametrizada em função da supersaturação ambiente segundo uma lei de potência, log-normal ou algébrica, entre outras (KHVOROSTYANOV; CURRY, 2009). Menção especial deve ser dada à lei de potência

$CCN(s) = C s^k$ (TWOMEY, 1959), onde C e k são parâmetros empíricos e C representa o $CCN(s = 1\%)$. Esta é talvez a parametrização de CCN mais extensamente utilizada e C e k tem sido determinados empiricamente para diferentes regiões (PRUPPACHER, H.; KLETT, 1997; SEINFELD; PANDIS, 2006).

A desvantagem fundamental das parametrizações da concentração de CCN como função da s é que os parâmetros são derivados de dados empíricos e não estão diretamente relacionados às propriedades microfísicas dos aerossóis cuja atividade como CCN foi avaliada. Ainda, para supersaturações muito altas, a lei de potência resulta em soluções irrealistas com $CCN > CN$ (KHVOROSTYANOV; CURRY, 2009). Neste sentido, a relação $AOT_{500} = a CCN_{0.4}^b$ proposta por Andreae (2009), apresenta uma vantagem. Esta relação pode ser utilizada para estimar o CCN a $s = 0.4\%$ como função do AOT_{500} , que pela sua vez pode ser determinado a partir dos dados disponibilizados pela rede AERONET (HOLBEN et al., 2001; ECK et al., 2003), ou mesmo modelado. No trabalho de Andreae (2009) as propriedades ópticas e microfísicas do aerossol mostraram estar relacionadas e, neste sentido, a relação proposta pelo autor guarda uma relação mais direta com as propriedades das partículas de aerossol.

Ainda, as dependências complexas das propriedades microfísicas dos aerossóis com as características físicas e químicas do aerossol, assim como com a dinâmica da nuvem, não são descritas adequadamente nestas abordagens mais simplificadas.

No intuito de ter uma caracterização mais realista da ativação como CCN, parametrizações com baseamento físico têm sido propostas nos últimos anos. Estas parametrizações tipicamente consideram como ponto de partida a teoria de Köhler, e consideram que as partículas de aerossol podem ser consideradas em equilíbrio com o ambiente até que a máxima supersaturação é alcançada. A supersaturação crítica de cada partícula pode ser calculada como função dos termos de Kelvin e de Raoult (ver seção 2.2.3.1), e partículas com supersaturação crítica abaixo da máxima supersaturação alcançada serão consideradas como ativadas. Por consequência, o problema da determinação da fração CCN/CN é reduzido à estimativa da máxima supersaturação alcançada, s_{max} . Para estimar s_{max} , o procedimento inicial seguido pelas diferentes parametrizações é muito semelhante. Como as partículas com diâmetros maiores do que o valor crítico correspondente à supersaturação ambiente serão também ativadas, é possível expressar a equação de tendência do conteúdo de água líquido (Eq. 2.14) como uma integral sobre a supersaturação crítica no lugar do diâmetro úmido da partícula (GHAN et al., 2011). A equação resultante pode ser combinada com a de tendência

do conteúdo de água líquido, equação 2.15, no momento em que a máxima supersaturação é alcançada. Como segundo passo, a equação 2.13, a qual determina o crescimento da partícula úmida, é integrada desde o momento t_{act} em que a partícula é ativada até o momento t_{max} em que a máxima supersaturação é alcançada. Considerando que na máxima supersaturação $\frac{ds}{dt} = 0$, definindo $\gamma^* = \frac{4\pi\rho_w\gamma(p,T)}{\rho_a}$ e combinando ambas as equações, temos (GHAN et al., 2011):

$$\alpha(T)W = \gamma^* G s_{max} \int_0^{s_{max}} \left(r^2(t_{act}) + 2G \int_{t_{act}}^{t_{max}} s dt \right)^{1/2} \frac{dCN}{ds_c} ds_c \quad (2.18)$$

Se, na equação 2.16, são consideradas separadamente as partículas com s_c próxima a s_{max} , para as quais $r^2(t_{act}) \gg 2G \int_{t_{act}}^{t_{max}} s dt$, e aquelas com $s_c \ll s_{max}$, para as quais $r^2(t_{act}) \ll 2G \int_{t_{act}}^{t_{max}} s dt$, é obtida a expressão:

$$\alpha(T)W = \gamma^* G s_{max} \int_0^{s_{max}} \left(2G \int_{t_{act}}^{t_{max}} s dt \right)^{1/2} \frac{dCN}{ds_c} ds_c + \int_{s_{part}}^{s_{max}} r(t_{act}) \frac{dCN}{ds_c} ds_c \quad (2.19)$$

Onde s_{part} denota uma supersaturação limiar que distingue partículas que crescem substancialmente entre t_{act} e t_{max} , e aquelas que crescem pouco.

Assumindo $s_{part} = s_{max}$, o segundo termo é eliminado. Assumindo que o espectro de CCN satisfaz uma lei potencial da supersaturação e aproximando $\int_{t_{act}}^{t_{max}} s dt \approx \frac{s_{max}^2 - s_c^2}{\alpha(T)W}$, é possível resolver a equação 2.17 como função de W e os parâmetros C e k . Esta foi a abordagem seguida por Twomey (1959) e que tem sido estendida posteriormente para outras formas funcionais do espectro CCN.

Na família de parametrizações iniciada a partir dos trabalhos de Abdul-Razzak e Ghan (1998) (no futuro, ARG), ambos os termos da equação 2.17 são integrados desde 0 até s_{max} e os termos de curvatura e soluto são negligenciados após a ativação, i.e. $s_{eq} \approx 0$ (ABDUL-RAZZAK; GHAN, 1998, 2002; ABDUL-RAZZAK, H.; GHAN, 2000). Desta forma, em ARG98 os autores conseguem aproximar s_m/s_{max} (s_m denota a supersaturação crítica correspondente ao diâmetro geométrico médio da distribuição de tamanho de aerossóis,

assumida como do tipo log-normal) como função de termos adimensionais determinados numericamente para um amplo conjunto de parâmetros. ARG, a semelhança do trabalho de Twomey (1959), não considera o efeito das limitações cinéticas na ativação como CCN.

Já na família de parametrizações construídas a partir da abordagem de Nenes e Seinfeld (2003), é introduzido o conceito de divisão da população de aerossóis (do inglês, *population splitting*), e s_{part} é considerado como de valor não trivial (NENES; SEINFELD, 2003; FOUNTOUKIS; NENES, 2005; BARAHONA; NENES, 2007). Estas parametrizações conseguem resolver as limitações cinéticas e, inclusive, considerar o efeito da influência da cinética das espécies gasosas na difusividade do vapor de água. Entretanto, o processo de solução é iterativo e o custo computacional é superior ao da parametrização ARG num fator entre 20 e 100 vezes (GHAN et al., 2011)

2.3. Modelos regionais de transporte químico

O acoplamento de modelos meteorológicos e modelos químicos, compartilhando um único sistema de coordenadas horizontais e verticais e uma mesma dinâmica nas escalas de grade e sub-grade permite que o transporte de gases traços e aerossóis seja consistente com o modelo atmosférico, ao tempo que permite a retroalimentação do modelo atmosférico com os resultados dos processos relacionados à composição química da atmosfera. Este tipo de acoplamento é conhecido como acoplamento completo (ou do inglês, *on-line*), versus o acoplamento parcial (ou do inglês, *off-line*) onde não é possível levar em conta efeitos de retroalimentação dos efeitos da poluição no modelo meteorológico.

O WRF-chem (GRELL et al., 2005) é uma versão do WRF (*Weather Research and Forecasting*) (SKAMAROCK et al.; 2007, 2008), que permite a simulação *on-line* da emissão, transporte, transformações químicas e deposição de gases traço e aerossóis. Trata-se de um modelo no atual estado-da-arte e que é amplamente usado em vários locais do planeta (ver, por exemplo, ARCHER-NICHOLLS et al., 2015; SAIDE et al., 2012; TIE et al., 2007)). Chapman et al. (2008) aproveitaram a abordagem *on-line* do modelo WRF-chem para avaliar a influência local e regional de fontes pontuais de aerossóis, levando em conta os efeitos diretos e indiretos dos aerossóis, em particular, a retroalimentação do modelo atmosférico com os efeitos indiretos dos aerossóis nas nuvens e na radiação incidente. Estes resultados demonstram a importância desta abordagem para realizar uma descrição mais realista da atmosfera.

O CFORS (*Chemical weather FORecast System*) é um modelo operacional de previsão de tempo químico (UNO, I., 2003), acoplado *on-line* com o modelo Regional de Mesoescala RAMS (PIELKE et al., 1992; COTTON et al., 2003). Uno et al. mostraram que o modelo consegue reproduzir adequadamente as distribuições espaciais e outros detalhes relevantes das observações obtidas durante o experimento ACE-Asia (*Asian Pacific Regional Aerosol Characterization Experiment*) (UNO, I., 2003; UNO, ITSUSHI, 2003). Atualmente o sistema RIAM-CFORS (*Research Institute for Applied Mechanics*, Universidade de Kyushu e Universidade de Iowa – *Chemical Weather FORecast System*) roda operacionalmente no *National Institute for Environmental Studies* no Japão, <http://www-cfors.nies.go.jp/~cfors/index.html>, fazendo previsão de CO, poeira, entre outros aerossóis, usando uma grade que cobre toda a Ásia.

O modelo BRAMS (*Brazilian developments on the Regional Atmospheric Modeling System, RAMS*), version 5.0 (FREITAS et al., 2016), é baseado no modelo de previsão numérica do tempo RAMS, incluindo, assim, as capacidades e formulações físicas disponíveis no mesmo, permitindo a realização de simulações e previsões da circulação atmosférica em escalas que variam desde a escala planetária até turbilhões grandes na camada limite planetária (COTTON et al., 2003). Assim, o BRAMS pode ser utilizado com múltiplos propósitos que variam desde o estudo da dinâmica de sistemas convectivos e ciclones tropicais até estudos regionais de mudanças climáticas (COTTON et al., 2003; GRELL; FREITAS, 2014; FREITAS et al., 2016).

Entretanto, ao longo do desenvolvimento do BRAMS foram incluídas novas funcionalidades e adaptações, como por exemplo: uma melhor representação dos processos de convecção nos trópicos e sub-trópicos, assim como uma melhor representação da umidade do solo nestas regiões (FREITAS et al., 2005, 2009; GEVAERD; FREITAS, 2006); um módulo *online* para a modelagem da composição química da atmosfera que inclui o transporte, processos de transformação química e fotoquímica, e remoção da atmosfera de gases traços e aerossóis, (LONGO et al., 2013); e um modelo de superfície no estado-da-arte para a simulação do ciclo hidrológico e os ciclos biogeoquímicos do carbono e outros (MOREIRA et al., 2013). Desta forma, as funcionalidades originais do RAMS foram aumentadas no BRAMS na direção de um modelo ambiental integrado (FREITAS et al., 2016) com capacidades semelhantes às de modelos químicos integrados como o WRF-Chem (GRELL et al., 2005) e o COSMO-ART (VOGEL et al., 2009; BANGERT et al., 2011). As adaptações do BRAMS para um melhor

desempenho em regiões tropicais e subtropicais, assim como as capacidades deste modelo para a simulação dos processos que sofrem gases traços e aerossóis na atmosfera, fazem com que este modelo seja ideal para o presente trabalho de tese.

3 METODOLOGIA

3.1. Determinação experimental do aporte dos aerossóis atmosféricos ao nitrogênio reativo

O nitrogênio solúvel em água (WSN) contido numa amostra de aerossol é a soma das frações inorgânica (WSIN) e orgânica (WSON) (seção 2.1.2):

$$WSN = WSIN + WSON \quad (3.1)$$

Assim, conhecendo as concentrações de nitrogênio solúvel total e inorgânico, o nitrogênio solúvel orgânico é estimado como a diferença entre estes.

Por outro lado, se um volume de ar determinado $V_{air(TSP)}$ é passado através de um filtro utilizando uma bomba de ar, as partículas de aerossol de tamanho aerodinâmico maior do que os poros do filtro ficarão retidas. Consideremos que a fração solúvel destas partículas é extraída posteriormente do filtro via dissolução num volume conhecido de solvente $V_{extração}$. A concentração atmosférica de um dado composto solúvel em água presente nas partículas de aerossol poderá então ser calculada a partir da concentração no extrato líquido ou solução aquosa $C_{extracto}$

$$C_{ar} = \frac{C_{extracto} * V_{extração}}{V_{ar}} \quad (3.2)$$

A equação 3.2 permite assim a determinação da concentração atmosférica de compostos solúveis em água que são parte da composição dos aerossóis, entre estes, compostos nitrogenados. É importante perceber que um volume de ar é indeterminado se a pressão e temperatura não são indicadas.

O volume amostrado se estima a partir do fluxo de ar medido e o tempo de exposição do filtro. Para permitir a aditividade de volumes de exposições sucessivas do mesmo filtro, o volume amostrado deve ser convertido ao volume equivalente em condições de referência.

Entretanto, a manipulação, as condições ambientais e mesmo a composição do próprio filtro podem ser fonte de incertezas nesta determinação. As mesmas são consideradas mediante o uso de filtros de controle ou brancos, sujeitos às mesmas condições que os filtros utilizados na amostragem, mas sem passar ar através dos mesmos.

Durante vários voos do experimento SAMBBA, entre os meses de setembro e outubro de 2012, foram coletadas várias amostras de aerossol utilizando filtros de membrana. Os filtros utilizados, de 5 cm de diâmetro, foram do tipo com micro-poros, constituídos por PTFE (politetrafluoroetileno). Ao colocar em série três filtros de diferente tamanho de poros, o primeiro dos quais é descartado, foram coletados aerossóis das modas grossa (diâmetro aerodinâmico entre 1 μm e 10 μm) e fina (diâmetro aerodinâmico menor do que 1 μm)³. As amostras foram coletadas no interior de plumas (expondo os filtros mais de uma vez) para coletar aerossol de queimadas, ou por períodos mais longos para coletar aerossóis biogênicos ou da névoa seca regional, dependendo da carga de aerossóis na atmosfera e do objetivo científico de cada voo.

Antes da realização da análise química, os filtros utilizados para coletar aerossóis foram classificados como correspondentes a aerossóis de queimadas, névoa seca ou biogênicos, levando-se em consideração para tanto outras medidas obtidas no voo, tais como a concentração de monóxido de carbono e a concentração de gotículas de água, assim como dados do nefelômetro e do espectrômetro de massa de aerossóis (AMS – *Aerosol Mass Spectrometer*) (FAAM, 2012).

O fluxo de ar através do filtro na configuração utilizada é variável e foi medido caso a caso. Em média, o fluxo durante a amostragem foi de $51,6 \pm 34,4 \text{ L min}^{-1}$, onde o erro indicado corresponde ao desvio padrão. Entretanto, o medidor de fluxo apresentou problemas durante o experimento para algumas amostragens, nas quais o fluxo medido foi muito baixo, resultando em volumes amostrados inferiores a 10 m^3 . Estas amostras foram descartadas por se tratar de valores irreais.

Como referência, os volumes foram convertidos ao volume equivalente em condições padrão de temperatura e pressão $T = 273,15 \text{ K}$ e $p = 1000 \text{ hPa}$ (STP, do inglês *standard temperature and pressure*), utilizando para tanto os dados de temperatura e pressão médias durante a amostragem, medidos por equipamentos a bordo da aeronave.

Após cada voo, os filtros foram etiquetados de acordo com a ordem de amostragem, partículas amostradas (moda fina ou grossa) e um número correspondente ao suporte do filtro. Desta forma, o filtro etiquetado B745_2_47 (grossa) refere-se ao segundo filtro exposto

³ O limiar de 1 μm utilizado para diferenciar as modas grossa e fina é diferente do limiar tradicional de 2,5 μm , associado ao risco para a saúde humana. A presente classificação apresenta a vantagem de comparabilidade dos resultados com dados coletados mediante o AMS, que amostra apenas partículas menores do que de 1 μm .

no voo B745, colocado no suporte de número 47, e com um tamanho de poro que permite a coleta de partículas com diâmetros aerodinâmicos entre 1 μm e 10 μm , utilizado para coletar partículas da moda grossa. Esta classificação também foi adotada neste trabalho.

Após a coleta, os filtros foram refrigerados até serem analisados. Neste caso, cada filtro foi dividido em duas metades, uma das quais foi preservada para análise posterior, enquanto a outra metade foi utilizada para as determinações do nitrogênio total, inorgânico e orgânico dos aerossóis amostrados. Desta forma, o volume de ar na equação 3.2 foi dividido por dois na estimativa das concentrações atmosféricas

Para a extração foi utilizado um volume de 3 ml de água duplamente deionizada, o mínimo necessário para cobrir o filtro e conduzir as análises e, ao mesmo tempo, prevenir a sobre diluição. Como o PTFE é um material hidrofóbico, a dissolução dos compostos solúveis dos aerossóis amostrados foi facilitada mediante a imersão dos viales contendo os filtros e o volume de extração num banho sônico por 30 minutos. Os filtros foram extraídos no Centro de Ecologia e Hidrologia (CEH) de Edimburgo, Reino Unido, onde também foi realizada a determinação do nitrogênio total. A extração e a determinação foram realizadas sempre no mesmo dia.

Para a análise de nitrogênio total foi necessário filtrar as amostras utilizando filtros de seringa de 0,1 μm , com o intuito de remover as partículas que poderiam danificar o equipamento. Os testes realizados utilizando soluções de concentrações conhecidas para estimar a possível interferência resultante deste procedimento mostraram que a interferência mínima consumindo a menor quantidade possível de amostra poderia ser obtida realizando dois enxágues do filtro com água duplamente deionizada e uma terceira vez com um pequeno volume da própria solução antes de filtrar.

Para a determinação do nitrogênio total foi consumido aproximadamente 60 μL de cada solução. O restante foi congelado e encaminhado para posterior análise na Universidade de Manchester, Reino Unido.

Tabela 3.1 Filtros coletados e dados de AMS durante os voos do SAMBBA.

Voo	B735	B736	B737	B738	B739	B740	B741	B742	B743	B744	B745	B746	B747	B748	B749	B750
Amostra	3 CM	3 CM	-	-	1 CM	-	-	1 CM, 2FM, 1 L	-	2 CM, 2FM	2 CM, 2FM	-	-	2 CM, 2FM	3 CM, 3FM	2 CM, 2 FM
Branco	1CM	1CM	-	-	1 CM	-	-	1 CM, 1FM	-	1 CM, 1FM	1 CM, 1FM	-	-	1 CM, 1FM	1 CM, 1 FM	1 CM, 1FM
Tipo de dado	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
AMS	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■

Legenda

Sem dados	■
Qualidade reduzida	■
Cobertura parcial	■
Cobertura total	■

CM: Amostra da moda grossa
 FM: Amostra da moda fina
 L: Amostra perdida

Intercepção de plumas	■
Condições relativamente limpas (~ 8 km)	■
Aerossol biogênico	■

O nitrogênio total foi determinado utilizando o analisador ANTEK8060 (GONZÁLEZ BENÍTEZ et al., 2009) (Figura 3.1). Neste equipamento, pequenos volumes das amostras líquidas são injetados numa câmara onde as amostras são submetidas a uma temperatura elevada e sofrem oxidação catalítica, resultando na combustão completa de todas as espécies nitrogenadas a óxido nítrico (NO), posteriormente detectado por quimiluminescência. As análises foram conduzidas em modo de injeção de fluxo, e para cada amostra é realizada uma análise tripla, com amostragem de 20 μL veiculados em água deionizada, para um fluxo de 250 $\mu\text{L min}^{-1}$. O limite de detecção típico desta técnica é de 1 $\mu\text{M N}$ (GONZÁLEZ BENÍTEZ et al., 2009).



Figura 3.1 Analisador ANTEK8060 do Centro de Ecologia e Hidrologia de Edimburgo, Reino Unido.

A calibração do analisador foi realizada todos os dias antes da realização das análises das amostras, utilizando soluções padrão de sulfato de amônia e nitrato de sódio e amostras sintéticas de composição conhecida (Tabela 3.2). Ainda, uma destas soluções de composição conhecida foi incluída a cada dez amostras para determinar eventuais mudanças nas condições de trabalho do equipamento que comprometessem a calibração. Um limiar de 3% para a diferença em relação à concentração de referência foi estabelecido como indicador da necessidade de uma segunda calibração.

Ainda, ampolas como as utilizadas para armazenar os extratos de aerossóis contendo algumas destas soluções de composição conhecida foram armazenadas e enviadas à Manchester nas mesmas condições que os extratos, para avaliar uma possível degradação ou contaminação devido à conservação e transporte das amostras.

Posteriormente, na Universidade de Manchester, as amostras e os padrões encaminhados desde o CEH foram descongelados nas mesmas condições e analisados para ânions e amônia.

Tabela 3.2 WMO – GAW QA/SAC para as Américas – Valores alvo para o Estudo de intercomparação de laboratórios No. 48.

	Unidade	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
pH	Unidades de pH	4,94	4,96	4,93
Condutividade	µS/cm	12,1	6,3	10,1
Sulfato como SO₄²⁻	mg/L	1,462	0,530	1,265
Nitrato como NO₃⁻	mg/L	0,637	0,558	0,730
Amônia como NH₄⁺	mg/L	0,250	0,106	0,285
Flúor	mg/L	0,005	0,005	0,025
Cloro	mg/L	0,802	0,070	0,300
Sódio	mg/L	0,483	0,038	0,149
Potássio	mg/L	0,112	0,019	0,086
Cálcio	mg/L	0,170	0,050	0,154
Magnésio	mg/L	0,078	0,015	0,054

A determinação da concentração de ânions inorgânicos e ácidos orgânicos (lactato, acetato, propionato, formato, iso-butirato, cloruro, nitrito, nitrato, sulfato, oxalato e fosfato) foi realizada utilizando a técnica de cromatografia de íons (IC, *ion chromatography*), utilizando um analisador Dionex ICS500 (<http://www.seaes.manchester.ac.uk/our-research/facilities/geochemistry/equipmentandfacilities/ionchromatography/>). IC é uma variante de cromatografia líquida que utiliza as diferenças na interação de íons com as fases fixa (resinas de intercâmbio de íons compactadas numa coluna) e móvel (solvente, bombeado através da coluna) para separar os íons antes de que os mesmos sejam ejetados da coluna a taxas diferentes, de maneira que os mesmos possam ser detectados separadamente. O tempo de cada íon é diferente e permite a identificação do mesmo. Padrões de calibração são utilizados para a obtenção de curvas de calibração que permitem uma determinação qualitativa. O limite de detecção da maioria dos ânions é de 0,01 mg L⁻¹, representando uma incerteza de 0,16 µM N como nitrito e de 0,22 µM N como nitrato.

Para a detecção do amônio foi preferido o uso da reação de Nessler já que a baixa massa molar do amônio poderia resultar em uma incerteza inaceitável para os níveis de concentração esperados. O reagente de Nessler é uma solução alcalina de tetramercurato de potássio (K₂HgI₄), que forma um composto de coloração característica na presença do amônio. Na solução alcalina, qualquer fração de amônia presente também estará dissociada como amônio e será igualmente detectada. A concentração de amônio em solução será proporcional a absorvância da amostra após a reação, detectada utilizando um espectrofotômetro.

Para a determinação foram utilizadas cuvetes plásticas de 1 mL (Figura 3.2). A absorbância foi determinada antes da adição de 0,2 mL do reagente de Nessler. Após a adição, a amostra é bem misturada e a absorbância é medida novamente num passo de tempo entre 5 e 10 minutos desde a adição do reagente e comparada com a curva de calibração para determinação quantitativa. A absorbância mínima detectável determina o limite de detecção, de 0,007 mg L⁻¹ para a concentração de amônio, equivalente a 0,37 µM N.

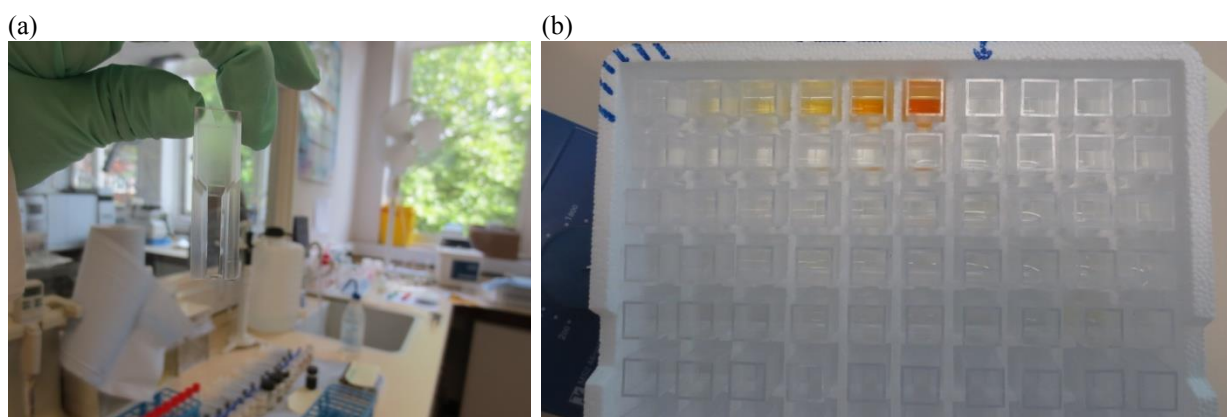


Figura 3.2 Determinação da concentração de amônio: (a) Cuvete e (b) amostras de extratos dos filtros após a reação com o reagente de Nessler.

Para a determinação final das concentrações na atmosfera é necessário subtrair a concentração dos filtros brancos daquela das amostras. Quando esta diferença é negativa, as concentrações são consideradas abaixo do limite de detecção da técnica. Posteriormente é utilizada a equação 3.1 para a estimativa do nitrogênio orgânico.

As concentrações de nitrogênio total, orgânico e inorgânico (nitrito, nitrato e amônio) foram posteriormente convertidas a concentrações na atmosfera (apenas aerossol) utilizando a equação 3.2.

Em todos os cálculos realizados as incertezas foram programadas seguindo a teoria de erros e considerando que as variáveis são independentes.

3.2. Modelo numérico BRAMS

O modelo BRAMS (*Brazilian developments on the Regional Atmospheric Modeling System, RAMS*), versão 5.0 (FREITAS et al., 2009, 2016; MOREIRA et al., 2013; LONGO et al., 2013) é um modelo ambiental integrado cuja componente atmosférica é baseada no modelo de previsão numérica do tempo RAMS, incluindo assim as capacidades e formulações físicas disponíveis no mesmo (COTTON et al., 2003), junto a modificações incluídas para uma

melhor representação de processos importantes nas regiões tropicais e subtropicais. A componente ambiental é acoplada *on-line* com a componente atmosférica e permite a simulação dos processos que sofrem os gases traços e aerossóis na atmosfera desde a sua emissão e transporte até a sua transformação ou remoção da atmosfera (LONGO et al., 2013).

O BRAMS resolve o conjunto completo de equações não hidrostáticas para uma atmosfera compressível (TRIPOLI; COTTON, 1982; FREITAS et al., 2016). O transporte de traçadores é resolvido utilizando a equação expandida para a função de Exner proposta por Medvigy et al. (2005), que adiciona termos de advecção, compressão e aquecimento ao termo de fluxo de calor (dominante), permitindo uma solução onde a massa é conservada. O modelo inclui parametrizações físicas no atual estado-da-arte do conhecimento na área em relação a trocas superfície-atmosfera, turbulência, convecção, radiação e microfísica. O esquema de grades do modelo permite múltiplos aninhamentos *one-way*, permitindo assim o aumento gradual da resolução espacial. Um esquema de assimilação de dados permite a alimentação do modelo com análises ou previsões meteorológicas e químicas de modelos de circulação atmosférica globais para a definição do estado inicial e das condições de contorno a serem aplicadas durante a simulação.

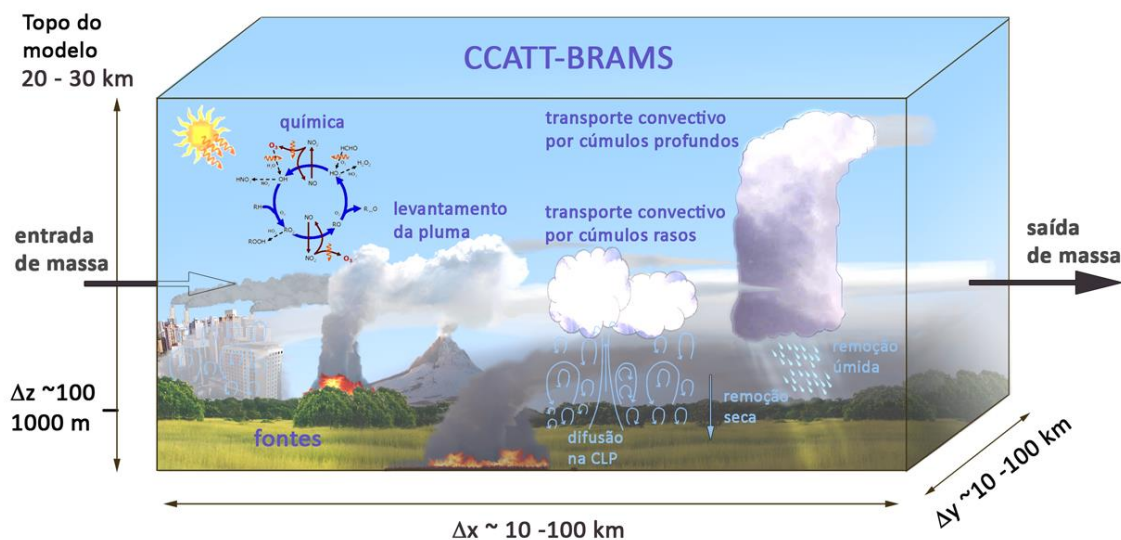


Figura 3.3 Processos sub-grade resolvidos no BRAMS 5.

O modelo permite a avaliação das transformações químicas na fase gasosa usando várias opções, incluindo mecanismos químicos (LONGO et al., 2012). Entre estes, o RELACS (*Regional Lumped Atmospheric Chemical Scheme*) (CRASSIER et al., 2000; SÁNCHEZ GÁCITA, 2011) permite uma adequada simulação das transformações químicas com um custo computacional baixo quando comparado a outros mecanismos como o RACM

(*Regional Atmospheric Chemical Mechanism*) (STOCKWELL et al., 1997). O modelo inclui um modelo de elevação da pluma para estimar a altura da injeção das emissões provenientes da queima de biomassa (FREITAS; LONGO, 2007; FREITAS et al., 2010). A deposição seca é resolvida para gases e partículas usando a abordagem de resistências proposta por Wesely (1989) e Senfield e Pandis (2006).

A deposição úmida de gases associada à convecção profunda é parametrizada levando em consideração a solubilidade da espécie química considerada. Já a componente da deposição húmida de gases devido à convecção explícita segue a abordagem de Barth *et al.* (2001). O tratamento dos aerossóis no modelo foi recentemente melhorado através da implementação do módulo de aerossóis MATRIX, descrito a seguir.

3.2.1. PREP-CHEM-SRC

As emissões são introduzidas no modelo com ajuda do pré-processador de emissões PREP-CHEM-SRC (FREITAS et al., 2011). Esta ferramenta permite a preparação de emissões de gases traços e aerossóis visando o uso em modelos de previsão do tempo químico. O uso de esta ferramenta está sendo estendido, e atualmente é usada também por outros modelos, como o WRF-Chem (GRELL, 2005). São consideradas as emissões urbano-industriais, biogênicas, devidas ao uso de biocombustíveis, de queimada e de origem vulcânica, incluindo diferentes inventários globais. Inventários locais têm sido incluídos também, em particular para as emissões urbanas (ALONSO et al., 2010).

As emissões de fumaça são estimadas a partir de produtos de satélite seguindo duas metodologias. A primeira destas, o modelo 3BEM (LONGO et al., 2010), com base na localização de focos de queimadas detectados por sensoriamento remoto como, estima as emissões de cada espécie, como o produto da área queimada, a densidade de biomassa disponível, um fator que representa o grau de completude da combustão (dependente, entre outros, do grau de umidade presente na biomassa) e o fator de emissão da espécie. São utilizados produtos de vários sensores para minimizar observações faltantes, mas filtros previnem a contagem dupla de focos de queimada. A quantidade de biomassa queimada pode ser melhorada mediante a assimilação de dados de potência radiativa do fogo (FRP, *fire radiative power*) (PEREIRA et al., 2009, 2011, 2016). Adicionalmente, o PREP-CHEM-SRC inclui dados compilados em base de dados globais de queimadas, como a GFED (*Global Fire Emissions Database*), à grade do domínio.

3.2.2. Módulo de aerossóis MATRIX

A versão 5 do BRAMS inclui o módulo para microfísica de aerossóis MATRIX (BAUER et al., 2008), que permite uma maior flexibilidade nas simulações com aerossóis em diferentes escalas espaciais e temporais.

O MATRIX permite a modelagem dos processos de formação de novas partículas, coagulação, crescimento por condensação, e o processamento dentro da nuvem (para sulfato e nitrato). Podem ser simuladas até 16 populações de aerossóis: sulfato (núcleos de *Aitken* e moda de acumulação), sal marinho, poeira, carbono orgânico, carbono negro e misturas destas, nas modas de acumulação e grossa. As espécies de aerossóis em cada população estão distribuídas nas modas de nucleação, acumulação e grossa e misturadas interna e externamente (Figura 3.4). Entre as espécies modeladas se encontram: carbono orgânico, carbono negro (*black-carbon*), poeira mineral e sal marinho, sulfatos, nitratos e amônia. A população de aerossóis usada para descrever os aerossóis de queimadas é uma mistura de carbono orgânico (OC) e carbono negro (BC), sulfato, nitrato e amônia.

A solubilidade e higroscopicidade de cada população de aerossóis são explicitamente calculadas a partir dos componentes solúveis e insolúveis que a constituem. O particionamento termodinâmico entre as fases gás-aerossol é realizado com o modelo ISORROPIA (NENES et al, 1998; 1999; FOUNTOUKIS e NENES, 2007), acoplado ao MATRIX.

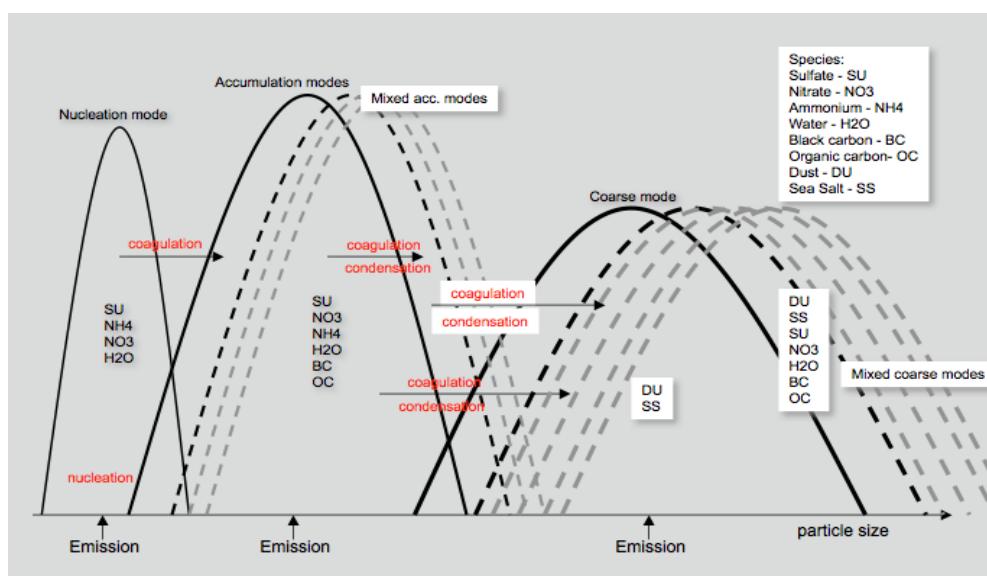


Figura 3.4 Esquema do modelo microfísico de aerossóis MATRIX.

Fonte: Susan Bauer

No MATRIX é usado o método de quadratura de momentos (MQM) (MCGRAW, 1997; MCGRAW; WRIGHT, 2003; MCGRAW et al., 2008) para resolver a dinâmica das populações de aerossóis. O fundamento do MQM consiste em resolver as integrais que aparecem nas equações de microfísica dos aerossóis (coagulação, crescimento, transferência a outra população entre outras) a partir da sua substituição por somas usando a seguinte aproximação (quadratura de Gauss), válida para $k \geq 1$ (MCGRAW, 1997):

$$k \int r^{k-1} \phi(r) f(r) dr \cong k \sum_{i=1}^n r_i^{k-1} \phi(r_i) w_i \quad (3.3)$$

Onde r_i e w_i podem ser especificados em termos dos momentos de baixa ordem da função de distribuição desconhecida $f(r)$. Para uma quadratura de n pontos, estes momentos (desde a ordem $k = 0$ até a ordem $k = 2n - 1$) são definidos como (MCGRAW, 1997):

$$\mu_k \equiv \int r^k f(r) dr = \sum_{i=1}^n r_i^k w_i \quad (3.4)$$

No MATRIX, são usados um ponto de quadratura e dois momentos: o número e a massa de partículas nas populações. A partir da definição de momentos, percebe-se que estes parâmetros correspondem aos momentos de ordem $k = 0$ e $k = 3$. Assim, a evolução temporal da população i , constituída por aerossóis das espécies q , é determinada pela evolução do conjunto formado pelas concentrações de massa ($M_{i,q}$) e a concentração de número (N_i) com independência da forma matemática da distribuição da população.

A evolução no tempo da concentração de número pode ser descrita segundo (BAUER et al., 2008):

$$\frac{dN_i}{dt} = P_i - L_i = c - aN^2 - bN \quad (3.5)$$

$$L_i = \frac{1}{2} K_{ii}^{(0)} N_i^2 + \left(\sum_{j \neq i}^n d_{ij} K_{ij}^{(0)} N_j \right) N_i \equiv a_i N_i^2 + b_i N_i \quad (3.6)$$

$$P_i = J_i + E_i^{num} + R_i = J_i + E_i^{num} + \sum_{k \neq 1}^n \sum_{l > k, l \neq i}^n d_{ikl} K_{kl}^{(0)} N_k N_l \equiv c_i \quad (3.7)$$

Aqui, P_i e L_i são os termos de produção e perda de partículas da população i , J_i é a taxa de formação secundária de partículas, E_i^{num} é a taxa de emissão e R_i a taxa de incorporação de

partículas à população i devido à coagulação entre partículas de outras populações. O número de populações é denotado n . O termo de perda, L_i , inclui contribuições dos processos de autoagregação resultando numa partícula que não pertence mais à população i , e do termo de coagulação entre partículas das populações i e j que resulta em partículas que não se incluem na população i . Assim, $K_{ij}^{(0)}$ é o coeficiente de coagulação médio entre partículas das populações i e j . O coeficiente $d_{ij} = 1$ se a coagulação de partículas pertencentes às populações i e j resulta em uma partícula que não se inclui na população i , e $d_{ij} = 0$ em todos os restantes casos. Da mesma forma, $d_{ikl} = 1$ se a coagulação de partículas das populações k e l resulta em uma partícula na população i , e $d_{ikl} = 0$ em todos os restantes casos. Os coeficientes a_i , b_i e c_i são definidos por conveniência.

A evolução da concentração de massa segue (BAUER et al., 2008):

$$\frac{dM_{i,q}}{dt} = P_{i,q} - L_{i,q} \quad (3.6)$$

$$P_{i,q} = P_{i,q}^{emis} + P_{i,q}^{npf} + P_{i,q}^{coag} + P_{i,q}^{growth} + P_{i,q}^{cloud} \quad (3.7)$$

$$L_{i,q} = L_{i,q}^{coag} + L_{i,q}^{gas-ptcle} \quad (3.8)$$

Onde o termo de produção inclui contribuições da emissão (*emis*), formação de novas partículas (*npf*, *new particle formation*), coagulação (*coag*), crescimento (*growth*) e oxidação dentro da nuvem (*cloud*) (para sulfatos). O termo de perda inclui a contribuição do processo de coagulação e a transferência de partículas à fase gasosa (*gas-ptcle*). Uma descrição mais detalhada destes termos pode ser revisada em Bauer *et al.* (2008).

A inclusão destes modelos no CCATT-BRAMS permite a modelagem mais realista de vários processos relacionados com aerossóis como, por exemplo, a ação de aerossóis como núcleos de condensação e a deposição úmida de aerossóis solúveis.

3.2.3. Parametrização da remoção de partículas abaixo da nuvem de partículas

Para a parametrização da remoção abaixo da nuvem foi escolhida a abordagem seguida por Feng et. al. (2007). A evolução temporal da massa total de aerossóis pode ser obtida integrando a equação 2.5 (FENG, 2007):

$$\frac{dM}{dt} = - \int_0^{\infty} \frac{\pi}{6} d_p^3 \rho_p \Lambda(d_p) n_M(d_p) d d_p = - S_M M \quad (3.9)$$

Como $M = \int_0^{\infty} (\pi/6) d_p^3 \rho_p n_M(d_p) d d_p$, S_M pode ser calculado como:

$$S_M = - \frac{\int_0^{\infty} \frac{\pi}{6} d_p^3 \Lambda(d_p) n_M(d_p) d d_p}{\int_0^{\infty} \frac{\pi}{6} d_p^3 n_M(d_p) d d_p} \quad (3.10)$$

Assumindo que S_M é independente do tempo (o que é uma aproximação, já que $n_M(d_p)$ varia com o efeito da remoção úmida), $M = M_0 \text{Exp}(-S_M t)$, onde M_0 é a massa inicial de aerossol.

A partir dos resultados do cálculo explícito da remoção abaixo da nuvem, diferentes valores de S_M podem ser ajustados seguindo uma lei de potência $S_M = a P^b$, onde P denota a taxa de precipitação, permitindo assim uma estimativa do valor de S_M para uma taxa de precipitação dada e o posterior cálculo da taxa de remoção (FENG, 2007).

3.2.4. Parametrização da ativação de aerossóis como CCN

A parametrização da ativação de aerossóis como CCN no BRAMS, quando o modelo de aerossóis MATRIX é utilizado, segue o esquema de Abdul-Razzak e Ghan (1998, 2000) (ARG). Este esquema, na sua forma para múltiplas distribuições de aerossóis log-normais, assume que as partículas estão em equilíbrio com o ambiente, e que os termos de curvatura e soluto no crescimento da partícula após a ativação podem ser negligenciados, conseguindo assim resolver a equação 2.17 (ver Seção 2.2.3 para mais detalhes) e estimar a supersaturação máxima como (ABDUL-RAZZAK, H; GHAN, 2000)

$$s_{\max} = \left\{ \sum_{j=1}^I \frac{1}{s_{m_j}^2} \left[f_j \left(\frac{\zeta}{\eta_j} \right)^{3/2} + g_j \left(\frac{s_{m_j}^2}{\eta_j + 3\zeta} \right)^{3/4} \right] \right\}^{-1/2} \quad (3.11)$$

Onde f_j e g_j são funções do desvio padrão da população de aerossóis,

$$f_j \equiv 0.5 \exp(2.5 \ln^2 \sigma_j) \quad (3.12)$$

$$g_j \equiv 1 + 0.25 \ln \sigma_j \quad (3.13)$$

E os parâmetros adimensionais η_j e ζ são calculados como

$$\zeta \equiv \frac{2A}{3} \left(\frac{\alpha W}{G} \right)^{1/2} \quad (3.14)$$

$$\eta_j \equiv \frac{\rho}{2\pi\rho_w\gamma N_j} \left(\frac{\alpha W}{G} \right)^{3/2} \quad (3.15)$$

E, por fim, s_{m_j} é a supersaturação crítica de uma partícula de aerossol de radio r_{m_j} (diâmetro geométrico médio da moda):

$$s_{m_j} = \frac{2}{\sqrt{B}} \left(\frac{A}{3 a_{m_j}} \right)^{3/2} \quad (3.16)$$

A e B são os termos de Kelvin e Raoult, respectivamente, definidos na Seção 2.2.3. Para $\kappa_p > 0,2$ e $s_c < 1\%$, $B = \kappa_p$.

O diâmetro da menor partícula ativada na moda j pode ser estimado a partir da máxima supersaturação e a supersaturação crítica da moda, dada pela equação 3.18, como:

$$a_{c_j} = a_{m_j} \left(\frac{s_{m_j}}{s_{max}} \right)^{2/3} \quad (3.17)$$

Por fim, o número total de aerossóis ativados pode ser calculado como

$$N_{act} = \sum_{j=1}^I \frac{N_j}{2} [1 - erf(u_j)] \quad (3.18)$$

Onde o parâmetro u_j vem dado pela expressão

$$u_j = \frac{\ln(a_{c_j}/a_{m_j})}{\sqrt{2} \ln \sigma_j} = \frac{2 \ln(s_{m_j}/s_{max})}{3 \sqrt{2} \ln \sigma_j} \quad (3.19)$$

3.3. Modelo de parcela de nuvens

Com o intuito de estimar a incerteza da parametrização ARG para simular a ativação de aerossóis de queimada, resultados *off-line* da parametrização são comparados aos obtidos nas mesmas condições utilizando um modelo de parcela de nuvens desenvolvido como parte do presente trabalho de tese.

O modelo utilizado é baseado no modelo de uma parcela de ar ascendente em condições adiabáticas e sem entranhamento que simula o crescimento e ativação das partículas na etapa inicial de formação da nuvem, descrito por Pruppacher e Klett (1997). Entretanto, as

tendências do diâmetro da partícula, a razão de mistura de água líquida e da supersaturação seguem as expressões sugeridas por Seinfeld e Pandis (2006) – equações 2.13, 2.14 e 2.15, respectivamente - e a supersaturação de equilíbrio é calculada pela equação 2.9.

Na implementação do modelo, a distribuição de tamanho (seco) de aerossóis para cada grupo higroscópico hg é discretizada em 1000 *bins*, distribuídos de maneira que a razão do volume das partículas entre *bins* consecutivos é fixa. Partindo do pressuposto de que partículas no mesmo *bin* e grupo higroscópico crescem até o mesmo tamanho nas mesmas condições, e desconsiderando os processos de coagulação e coalescência, o número de partículas em cada *bin* será constante. Esta abordagem é conhecida como estrutura de tamanho *full-moving* (JACOBSON, 2005).

A supersaturação de equilíbrio, dada pela equação 2.9, pode ser reescrita como

$$s_{eq} = \frac{d_{i,hg}^3 - d_{dry_{i,hg}}^3}{d_{i,hg}^3 - d_{dry_{i,hg}}^3 (1 - \kappa_{p,hg})} \exp\left(\frac{4\sigma_w/a M_w}{RT\rho_w d_{i,hg}}\right) - 1 \quad (3.20)$$

Onde $d_{i,hg}$ e $d_{dry_{i,hg}}$ são os diâmetros úmido e seco das partículas no *bin* i e grupo hg , e $\kappa_{p,hg}$ é o parâmetro de higroscopicidade das mesmas. Esta equação é também utilizada para calcular o tamanho úmido da partícula na umidade ambiente considerada ao início das simulações, quando se assume que as partículas estão em equilíbrio.

Devido às leis de conservação da massa e do calor, a razão de mistura do vapor de água e a temperatura ambiente podem ser estimadas como

$$\frac{dw_v}{dt} = -\frac{dw_L}{dt} \quad (3.21)$$

$$\frac{dT_a}{dt} = -\frac{g}{c_{pa}} W - \frac{L_e}{c_{pa}} \frac{dw_v}{dt} \quad (3.22)$$

Finalmente, a pressão atmosférica é calculada assumindo equilíbrio hidrostático:

$$\frac{dp_a}{dt} = -\frac{g p_a M_a W}{RT} \quad (3.23)$$

O modelo de nuvens descrito foi implementado na sua totalidade em Mathematica® 10.0 (WOLFRAM RESEARCH, 2014). As equações 2.13, 2.14, 2.14 e 3.22 à 3.25 formam um

sistema fechado de equações diferenciais ordinárias (ODE, do inglês *ordinary differential equations*) no qual as derivadas dependem não apenas das variáveis do sistema mas também das derivadas destas. O sistema é resolvido utilizando o método IDA do pacote SUNDIAL (*SUite of Nonlinear and Differential/ALgebraic equation Solvers*) (HINDMARSH; TAYLOR, 1999; HINDMARSH, 2000), como implementado na função NDSOLVE do Mathematica® 10.0.

O modelo de parcela aqui descrito e a parametrização ARG foram aplicados a dois estudos de caso já publicados, com o intuito de verificar a implementação realizada. Estes resultados são descritos no APÊNDICE C. Os resultados obtidos foram consistentes com o previsto pela teoria de Köhler e muito próximos aos reportados por Ghan *et al.* (2011), apesar das pequenas diferenças entre o modelo de nuvens considerado neste trabalho e o utilizado no mencionado estudo, especificamente no referente ao sistema de *bins* utilizado. Enquanto no estudo de Ghan *et al.* (2011) os autores utilizaram bins com igual concentração de aerossóis em cada um deles, este estudo foram utilizados bins espaçados de acordo com uma taxa fixa em volume (JACOBSON, 2005), e um número maior de bins. Também, Ghan *et al.* (2011) consideraram partículas ativadas estritamente, enquanto que neste estudo são consideradas ativadas todas as partículas maiores do que aquelas ativadas estritamente, seguindo Nenes *et al.* (2001). Entretanto, as diferenças derivadas destas modificações foram imperceptíveis nos resultados.

3.4. Estudo de caso

O domínio escolhido para o estudo de caso abrange a América do Sul com resolução horizontal de 40 km, centrado em 20,0° S e 60,0° W, com números de pontos de grade em x e y de 170 e 180, respectivamente (Figura 3.5). As simulações compreendem ao período do 4 ao 16 de setembro de 2012, coincidindo parcialmente com o período de coleta de dados do experimento SAMBBA. É usado um período de estabilização do modelo a partir das condições iniciais (ou do inglês, *spin-up*) de 15 dias. Foram realizados dois conjuntos de simulações: com e sem emissões de gases traços e aerossóis provenientes da atividade de queimadas.

O modelo BRAMS foi configurado com o módulo de aerossóis MATRIX (seção 3.2.1) e o mecanismo químico RELACS (CRASSIER *et al.*, 2000), incluindo amônia. A Tabela 4.3 resume outras opções utilizadas na configuração do modelo. Uma descrição mais completa destas opções pode ser encontrada em Freitas *et al.* (2016).

Tabela 3.3 Resumo das parametrizações físicas utilizadas na configuração do modelo BRAMS para as simulações do estudo de caso.

Processo físico	Opção BRAMS	Descrição
Advecção	ADVMNT=0	Advecção <i>forward</i> de 2da ordem (não monotónica)
Radiação	ISWRTYP=6; ILWRTYP=6	<i>Community Aerosol and Radiation Model for Atmosphere (CARMA)</i>
Convecção profunda	NNQPARM=6; CLOSURE_TYPE= 'PB'	Grell-Freitas version 2015 (sensível a escala da grade e a quantidade de aerossóis), com fechamento de tipo Betchold.
Convecção rasa	NNSHCU=3	Grell-Freitas
Difusão	IDIFFK=1	A difusão horizontal segue a formulação de Smagorinsky; a difusão vertical é parametrizada segundo o esquema de Mellor e Yamada.
Microfísica	MCPHYS_TYPE=3	Thompson de duplo momentum, sensível a quantidade de aerossóis.
Complexidade do tratamento da umidade	LEVEL=3	Parametrização <i>bulk</i> da microfísica para simular a formação e precipitação de água na nuvem, garoa, chuva, gelo intocada, neve, agregados, graupel e granizo.

As condições iniciais e de contorno meteorológicas em ambos os conjuntos de simulações são processadas a partir de dados de reanálise do Centro Europeo para Previsão do Tempo em Médio Prazo (ECMWF, do inglês *European Centre for Medium-Range Weather Forecasts*) (DEE et al., 2011), ERA-INTERIM, com resolução horizontal T225 (~80 km), e as condições de contorno químicas a partir da saída com resolução global do modelo MOCAGE (TEYSSÈDRE et al., 2007), para uma grade gaussiana de resolução horizontal T42 (~310 km).

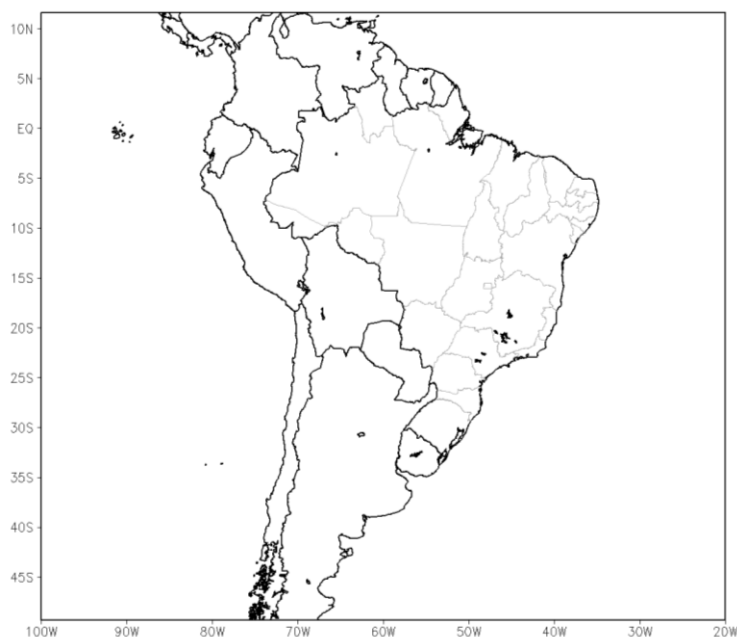


Figura 3.5 Domínio do estudo de caso.

4 NITROGÊNIO REATIVO NA AMÉRICA DO SUL: BANCO DE DADOS OBSERVACIONAIS

Este capítulo se divide em duas partes. Na primeira parte do capítulo se descrevem as análises químicas para determinação das frações inorgânica e orgânica do nitrogênio reativo solúvel de aerossóis de queimadas coletados durante o experimento SAMBBA, e que foram conduzidas no Reino Unido (Manchester e Edimburgo) no contexto do estágio BEPE realizado durante o doutorado. Na segunda parte descreve-se a compilação de dados de nitrogênio reativo realizada para o continente, incluindo dados de concentração e deposição de nitrogênio reativo da literatura e os obtidos das análises dos aerossóis coletados durante o SAMBBA.

4.1. Aporte dos aerossóis de queimadas ao nitrogênio reativo: resultados do SAMBBA

4.1.1. Análise dos resultados da coleta de filtros

Nesta seção são apresentados os resultados da análise química dos extratos líquidos obtidos a partir dos filtros com amostras de aerossol coletadas durante o experimento SAMBBA. A metodologia para a análise descrita na seção 3.1. Entretanto, na análise é importante considerar também a influência dos volumes amostrados. Desta forma, a discussão dos resultados é realizada para as correspondentes concentrações atmosféricas, na seção 4.1.2.

4.1.1.1. Nitrogênio total dissolvido

As concentrações obtidas para as amostras sintéticas de concentração conhecida (Tabela 3.2), filtradas e sem filtrar, são apresentadas na Figura 4.1. As barras de erros são resultado da propagação do erro da técnica mais o erro estatístico (desvio padrão dos resultados obtidos para as três injeções). Pode se apreciar que as concentrações das soluções filtradas apresentaram erros de até 5,25 %, indicando um aumento da incerteza derivado do processo de filtragem. Entretanto, a incerteza absoluta foi ainda abaixo de 2 μM e os resultados concordam bem com os valores esperados, calculados a partir da concentração conhecida

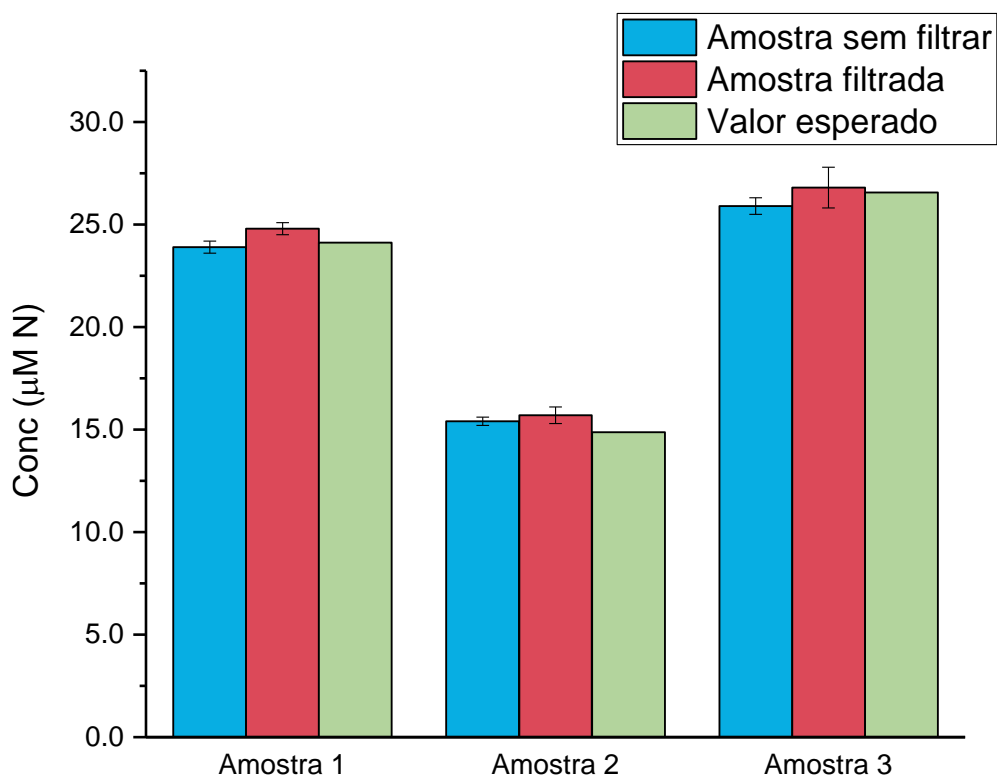


Figura 4.1 Concentração de nitrogênio total nas amostras sintéticas para calibração [$\mu\text{M N}$]: resultados para amostras sem filtrar e filtradas, assim como valores esperados de acordo à composição conhecida.

As concentrações para os extratos obtidos a partir dos filtros utilizados para coleta de aerossol – amostrados e brancos – são apresentadas na Figura 4.2. Pode se observar que as concentrações obtidas para os filtros brancos ou de controle foram entre 3,4 e 8,44 μM (em média, 6,0 μM) com um desvio padrão de 2,0 μM . Assim, em média a concentração dos filtros amostrados e de controle foi da mesma ordem de grandeza.

O desvio padrão relativo (RSD, *relative standard deviation*) dos valores de molalidade nas amostras sintéticas foi abaixo de 0,9 % do valor médio para todas as amostras. Entretanto, para os extratos de aerossóis que apresentaram concentrações menores, o RSD foi, tipicamente, abaixo de 3,0 %, e alcançando um máximo de até 6,25 % para amostras de concentração muito baixa (abaixo de 10 $\mu\text{M N}$).

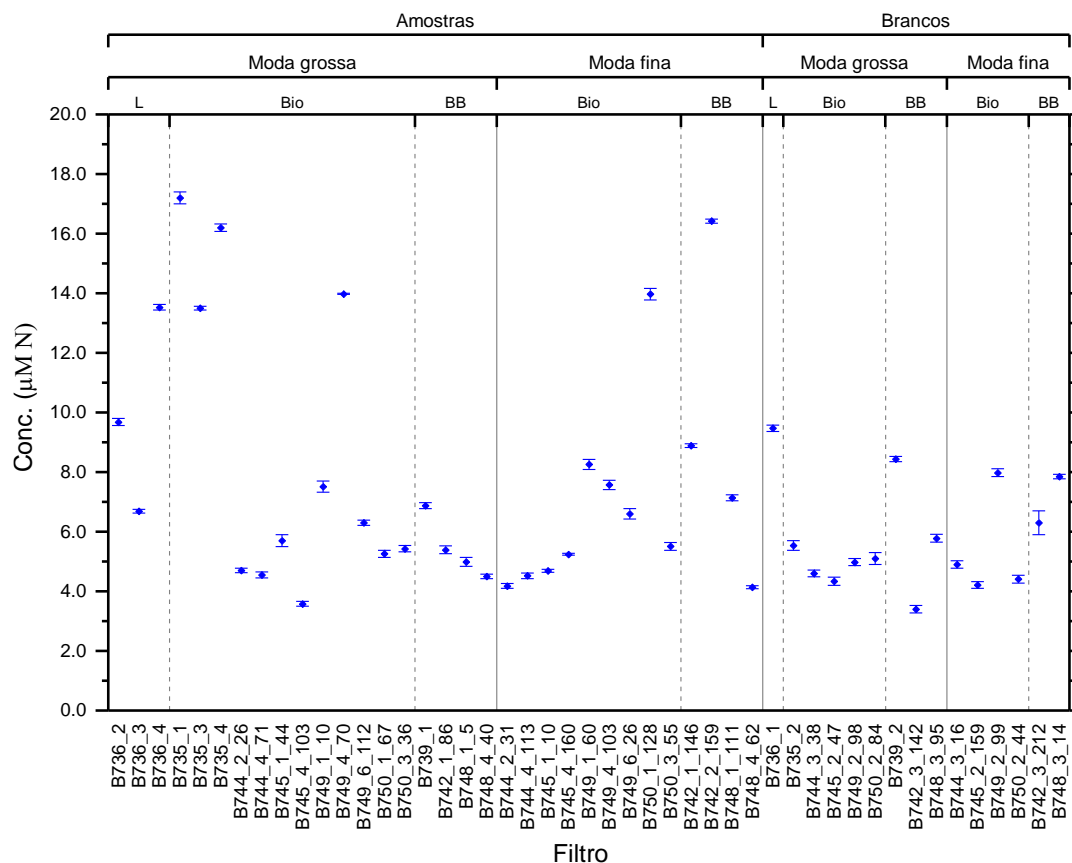


Figura 4.2 Nitrogênio total [$\mu\text{M N}$] nos extratos dos filtros e brancos, determinado pelo analisador ANTEK. Os filtros aparecem classificados em amostras e brancos, de acordo à moda do aerossol coletado (fina ou grossa), e de acordo as condições de amostragem: ar limpo (L), sob influência de emissões biogênicos (Bio) e sob influência de emissões de queimadas (BB).

A concentração total de nitrogênio obtida após subtrair a concentração do filtro branco correspondente (do mesmo voo) é apresentada na Figura 4.3. Para 12 amostras, a concentração foi abaixo do limite de detecção da técnica e não aparece apresentada na figura. A incerteza da concentração final foi obtida propagando as incertezas para a amostra e o branco correspondente.

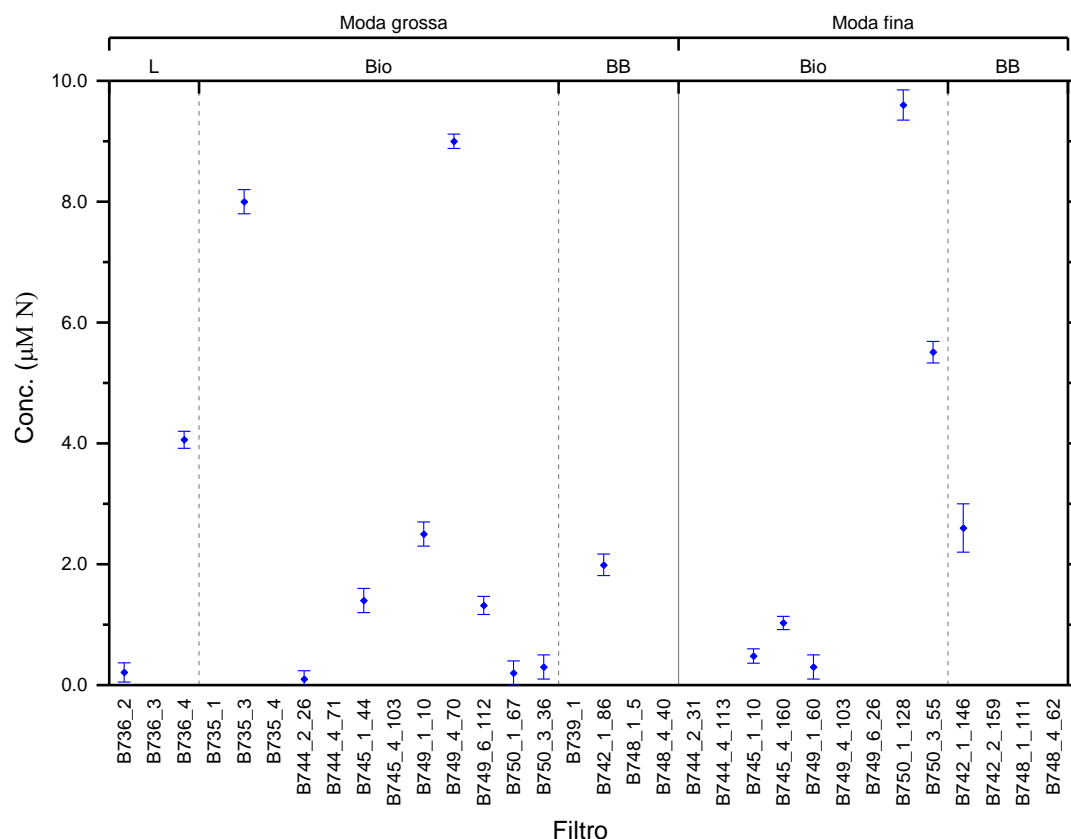


Figura 4.3 Nitrogênio total [$\mu\text{M N}$] nos filtros, após substrair os brancos. Os filtros aparecem classificados de acordo à moda do aerossol coletado (fina ou grossa), e de acordo as condições de amostragem: ar limpo (L), sob influência de emissões biogênicos (Bio) e sob influência de emissões de queimadas (BB).

4.1.1.2. Determinação de ânions em solução utilizando cromatografia de íons

As concentrações dos ânions analisados para as amostras de aerossol e as sintéticas são apresentadas na Figura 4.4. Foi utilizada uma escala diferente já que, de maneira semelhante aos resultados para nitrogênio total, as concentrações das amostras de aerossol foram muito menores do que as obtidas para as amostras sintéticas. Como referência, foi colocada a análise de uma amostra de água corrente nas amostras de controle, termo que aqui denota as amostras sintéticas processadas nas determinações de nitrogênio total, e exclui as amostras utilizadas para calibração do analisador IC. Os valores das concentrações de propinato e nitrito estiveram abaixo do limite de detecção para todos os extratos de filtros com aerossóis e brancos e inclusive para as amostras de controle.

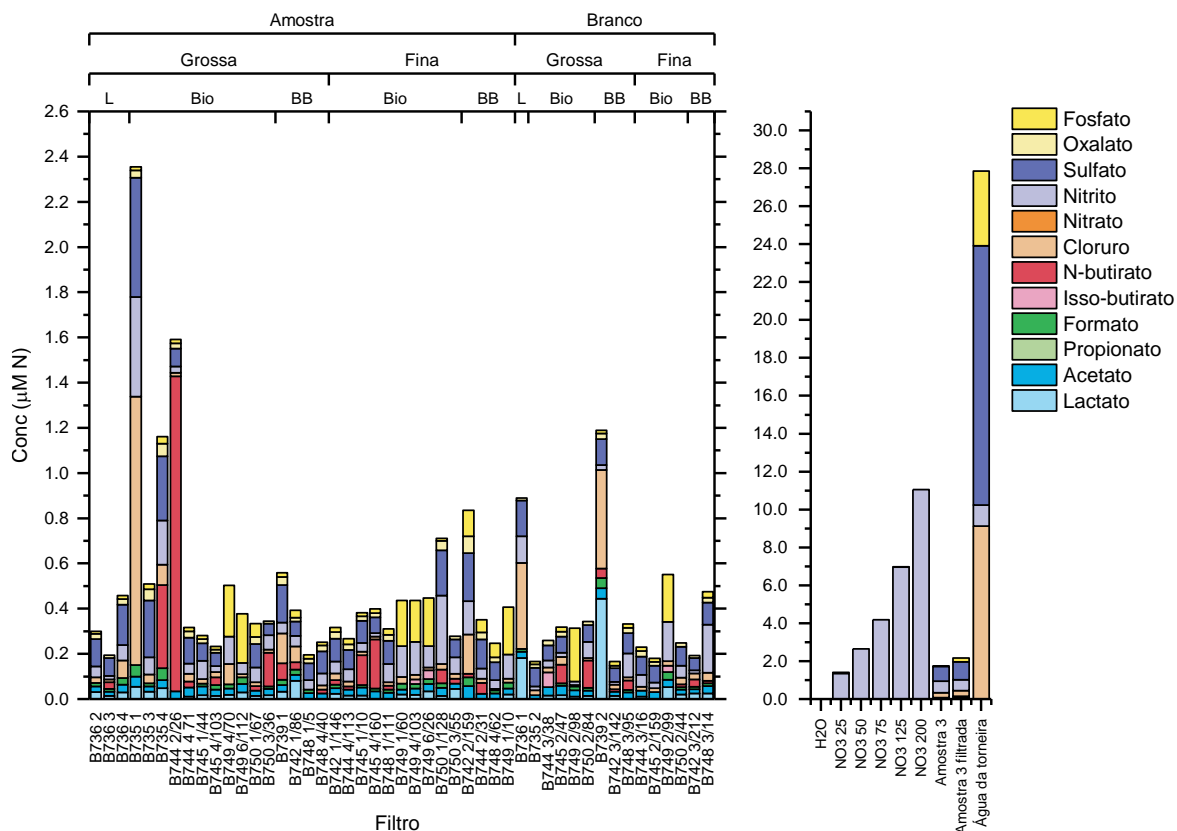


Figura 4.4 Concentração dos ânions analisados [mg L^{-1}] nos extratos dos filtros (à esquerda), e amostras de controle (à direita). Os filtros aparecem classificados em amostras e brancos, de acordo à moda do aerossol coletado (fina ou grossa), e de acordo as condições de amostragem: ar limpo (L), sob influência de emissões biogênicas (Bio) e sob influência de emissões de queimadas (BB).

A incerteza da determinação foi de aproximadamente $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ para todos os ânions com exceção do sulfato, que apresentou uma perda de acurácia com uma incerteza de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$. Entretanto, as concentrações de nitrogênio na forma de nitrato obtidas com o IC para as amostras de controle encaminhadas desde Edimburgo foram, em média, 13,71 % abaixo do valor esperado (Figura 4.5). Este viés não esteve presente nas determinações de nitrogênio total e não pode ser explicado pela incerteza da técnica ($0,01 \text{ mg L}^{-1}$, ou $0,16 \text{ µM}$) e foi atribuída à uma possível degradação da amostra como resultado do transporte ou a conservação, mesmo com os cuidados observados. Para consistência, todos os valores de nitrato foram corrigidos por este viés.

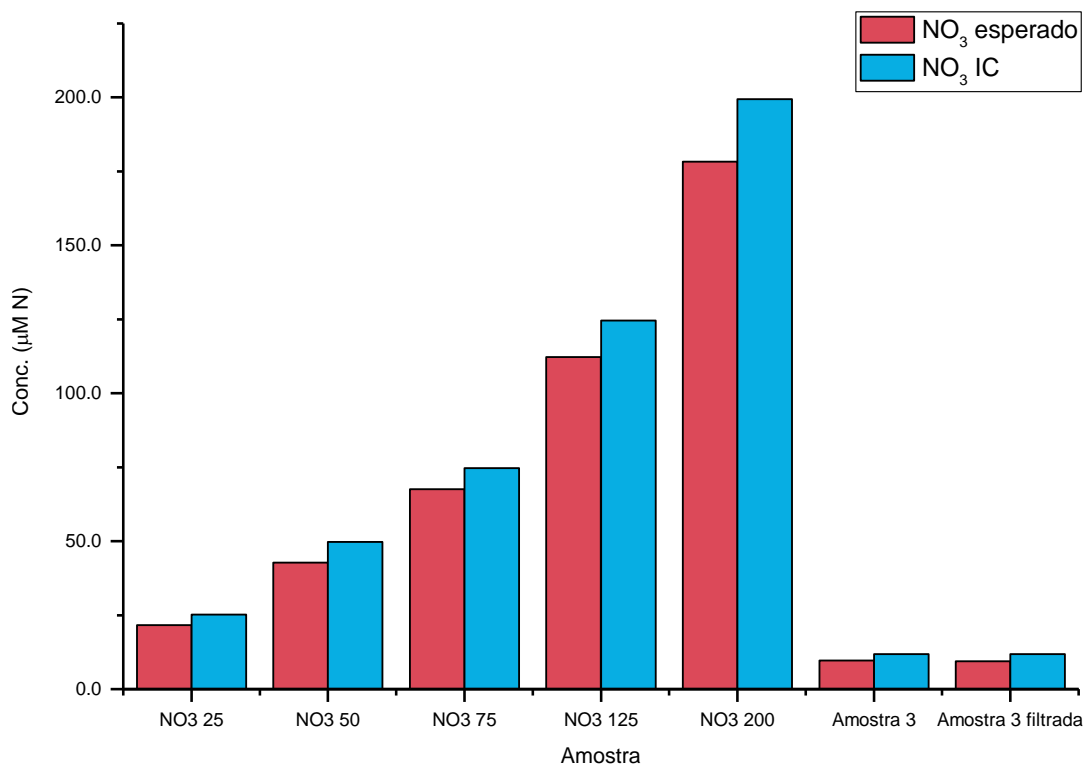


Figura 4.5 Concentração de nitrogênio como nitrato nas amostras de controle [$\mu\text{M N}$].

As concentrações de nitrogênio como nitrato obtidas na análise IC, após a correção do viés, são apresentadas na Figura 4.6. Nestes resultados novamente os brancos apresentaram concentrações tipicamente na mesma ordem de grandeza do que os filtros amostrados. Após subtrair as concentrações dos brancos, os valores obtidos para nitrogênio na forma de nitrato foram todos abaixo de $1 \mu\text{M}$ e, em vários casos, abaixo do limite de detecção (Figura 4.7).

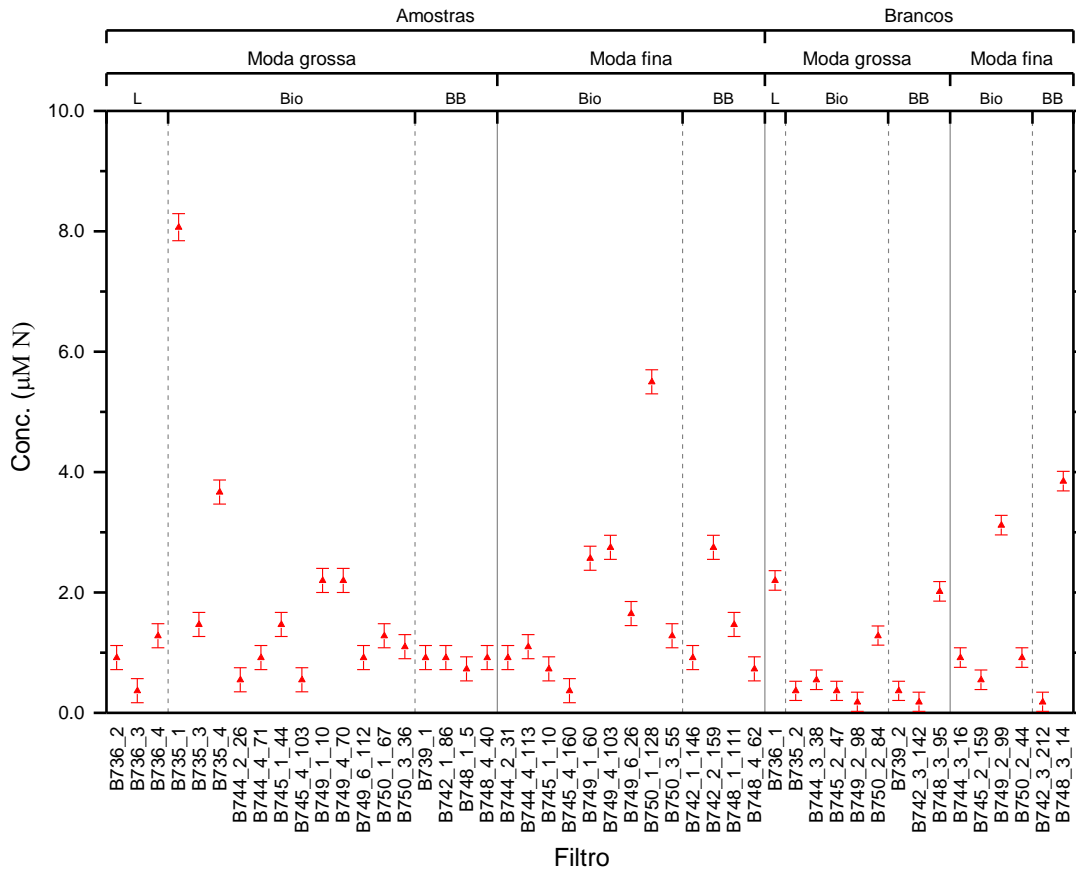


Figura 4.6 Concentração de nitrogênio como nitrato nos extratos dos filtros coletados [µM N]. Os filtros aparecem classificados em amostras e branco, de acordo à moda do aerossol coletado (fina ou grossa), e de acordo as condições de amostragem: ar limpo (L), sob influência de emissões biogênicos (Bio) e sob influência de emissões de queimadas (BB).

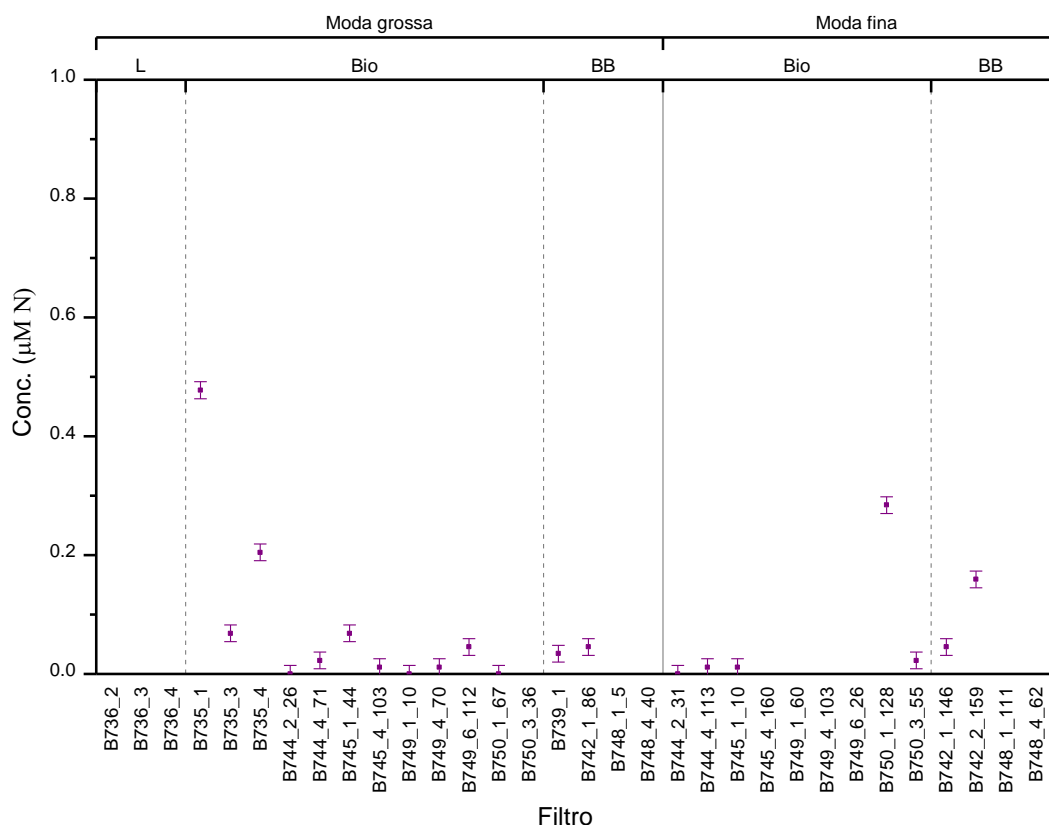


Figura 4.7 Concentração de nitrogênio dissolvido como nitrato nos extratos dos filtros coletados após subtrair os brancos [$\mu\text{M N}$]. Os filtros aparecem classificados de acordo à moda do aerossol coletado (fina ou grossa), e de acordo as condições de amostragem: ar limpo (L), sob influência de emissões biogênicos (Bio) e sob influência de emissões de queimadas (BB).

4.1.1.3. Determinação do amônio em solução

Infelizmente, não foi incluída nenhuma amostra de controle sintética com composição de amônio nas amostras encaminhadas à Manchester e, mesmo que as soluções padrão de concentração conhecida incluídas foram conservadas no CEH, as condições de conservação foram diferentes daquelas das amostras. Entretanto, para a amostra 3, os valores determinados foram $0,298 \text{ mg L}^{-1}$ para a solução sem filtrar, e $0,290 \text{ mg L}^{-1}$ para a solução filtrada. Considerando as incertezas, ambos os valores são próximos ao esperado (0.285 mg L^{-1}), sugerindo que não seria necessária nenhuma correção de viés para o amônio.

Os valores de amônio para as amostras de controle foram nulos, como esperado, para todas as soluções padrão de nitrato. No entanto, apenas 9 amostras apresentaram concentrações não nulas (Figura 4.8).

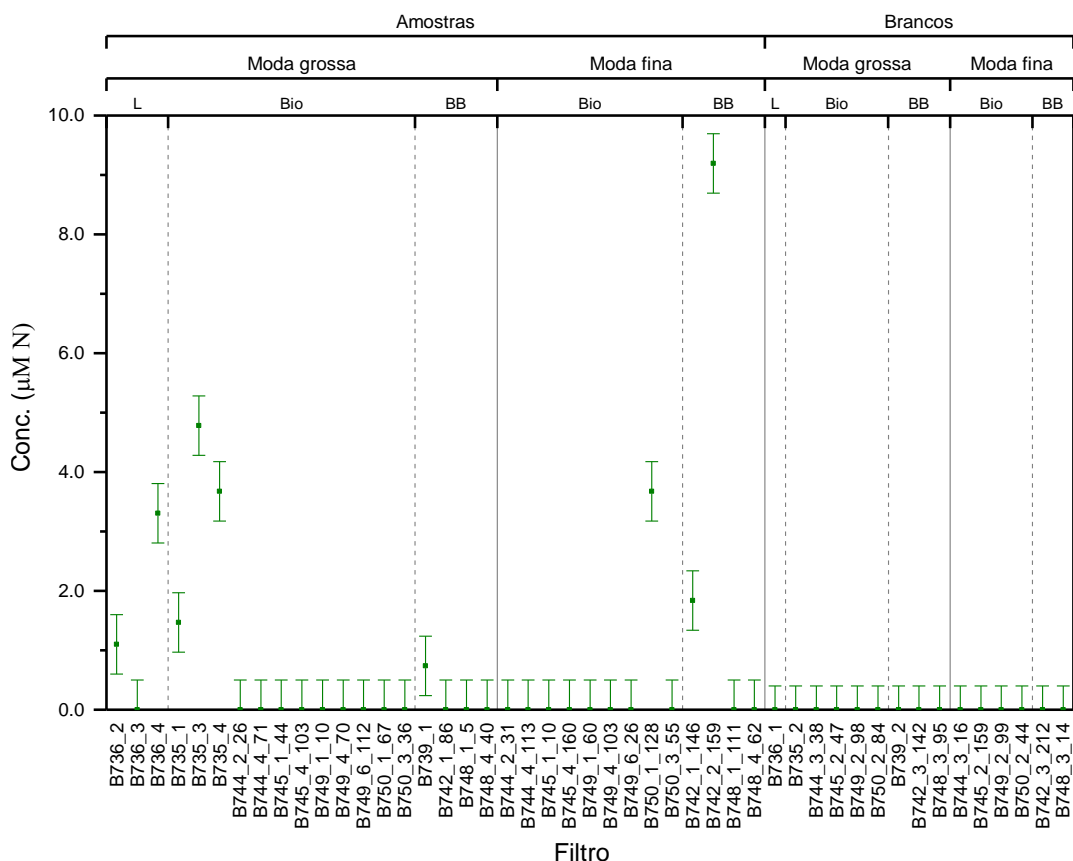


Figura 4.8 Concentração de nitrogênio dissolvido como amônio nos extratos dos filtros coletados [µM N]. Os filtros aparecem classificados em amostras e branco, de acordo à moda do aerossol coletado (fina ou grossa), e de acordo as condições de amostragem: ar limpo (L), sob influência de emissões biogênicos (Bio) e sob influência de emissões de queimadas (BB).

4.1.1.4. Nitrogênio orgânico dissolvido

O nitrogênio orgânico solúvel pode ser obtido a partir da diferença entre o nitrogênio solúvel total e o inorgânico (seção 3.1). Como esperado a partir dos resultados já discutidos, as concentrações de várias amostras estiveram abaixo do limite de detecção (**Error! Reference source not found.**).

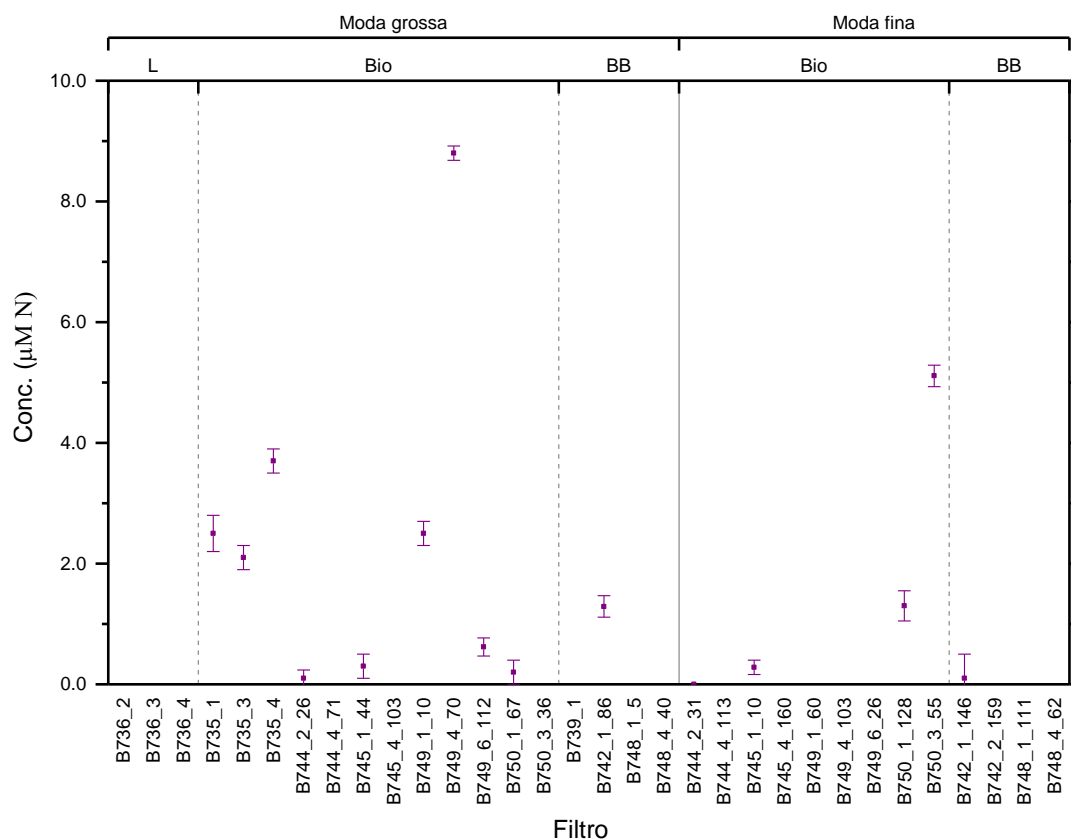


Figura 4.9 Concentração de nitrogênio orgânico [$\mu\text{M N}$] dissolvido nos extratos dos filtros coletados, após subtrair os brancos. Os filtros aparecem classificados de acordo à moda do aerossol coletado (fina ou grossa), e de acordo as condições de amostragem: ar limpo (L), sob influência de emissões biogênicos (Bio) e sob influência de emissões de queimadas (BB).

Analisando as concentrações para nitrogênio total, nitrato, amônio e nitrogênio orgânico estimadas para cada extrato, percebe-se que os resultados das diferentes técnicas prévio à subtração dos brancos são consistentes: o nitrogênio total é sempre maior do que a componente inorgânica e a concentração de nitrogênio orgânico é sempre positiva (Figura 4.10).

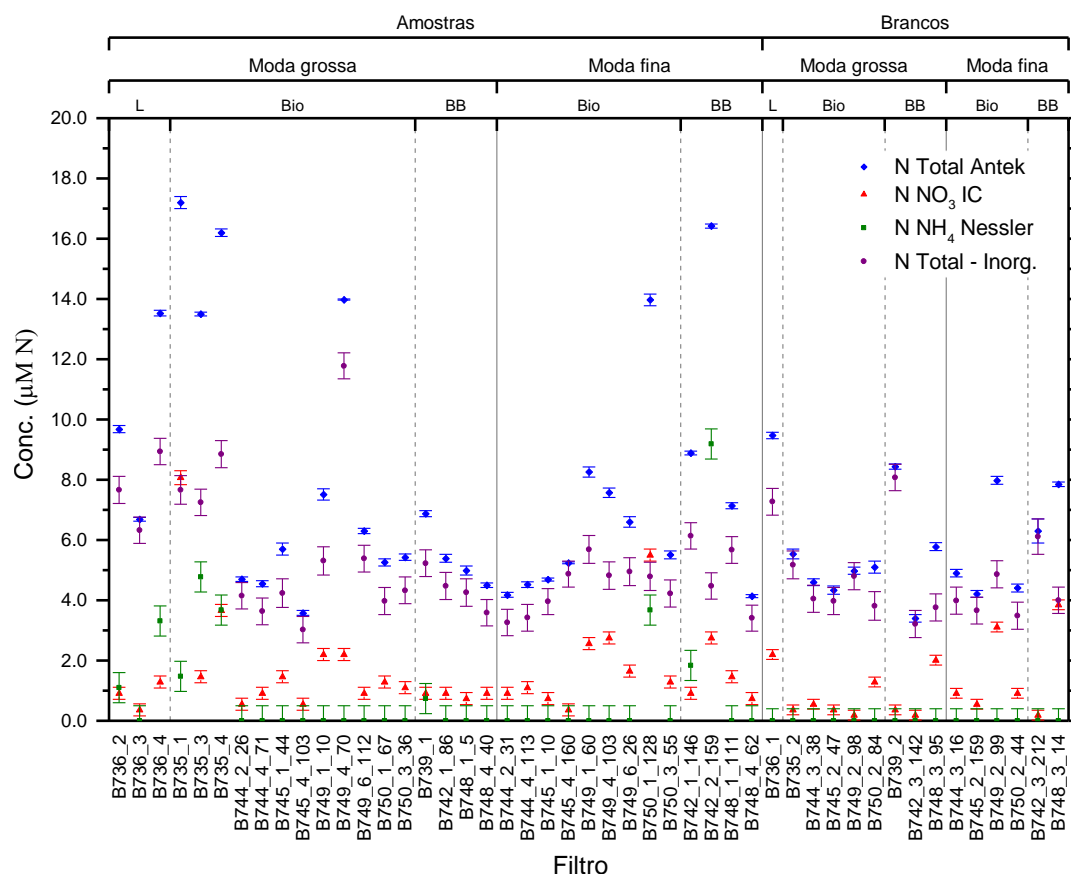


Figura 4.10 Concentração de nitrogênio dissolvido nos extratos dos filtros coletados: total, como nitrato e como amônio [$\mu\text{M N}$]. Os filtros aparecem classificados em amostras e brancos, de acordo à moda do aerossol coletado (fina ou grossa), e de acordo as condições de amostragem: ar limpo (L), sob influência de emissões biogênicos (Bio) e sob influência de emissões de queimadas (BB).

4.1.2. Concentrações atmosféricas a partir da análise dos filtros

As concentrações atmosféricas foram calculadas a partir da análise dos extratos das amostras de aerossóis seguindo a metodologia descrita na seção 3.1, utilizando os dados de fluxo de ar e tempo de exposição do filtro para calcular o volume bombeado através do filtro, corrigido para condições TPS.

Para a moda fina, os resultados foram comparados com as concentrações obtidas com o AMS e ponderadas pelo tempo para os períodos de exposição dos filtros (SAMBBA [Coe H.], 2012). Entretanto, ambas técnicas são muito diferentes e esta comparação deve ser feita com ressalvas. O AMS registra a massa de fragmentos de moléculas; assim, é possível, por

exemplo, reportar um fragmento de origem orgânica como nitrato. As incertezas propagadas dos valores médios obtidos do AMS são da ordem de 10^{-3} e não podem ser distinguidas nas figuras. Ainda, para o terceiro período de amostragem do voo B750 não teve dados de AMS.

As concentrações de nitrato obtidas da análise dos filtros e as obtidas a partir do AMS foram ambas no geral, baixas (Figura 4.11). Entretanto, para o voo B742 (amostragem de aerossóis de queimadas), as concentrações estimadas a partir dos filtros e do AMS seguiram uma tendência similar com concentrações ligeiramente maiores. Já nos dados detalhados de AMS evidenciam-se picos mais intensos nas concentrações coincidentes com intercepções de plumas. Por exemplo, para o conjunto de exposições do segundo filtro amostrado durante o voo B742 as concentrações de nitrato apresentaram 3 picos de concentrações acima de $10 \mu\text{g m}^{-3}$ a STP (Figura 4.12), mas que são diluídos na média do período de amostragem.

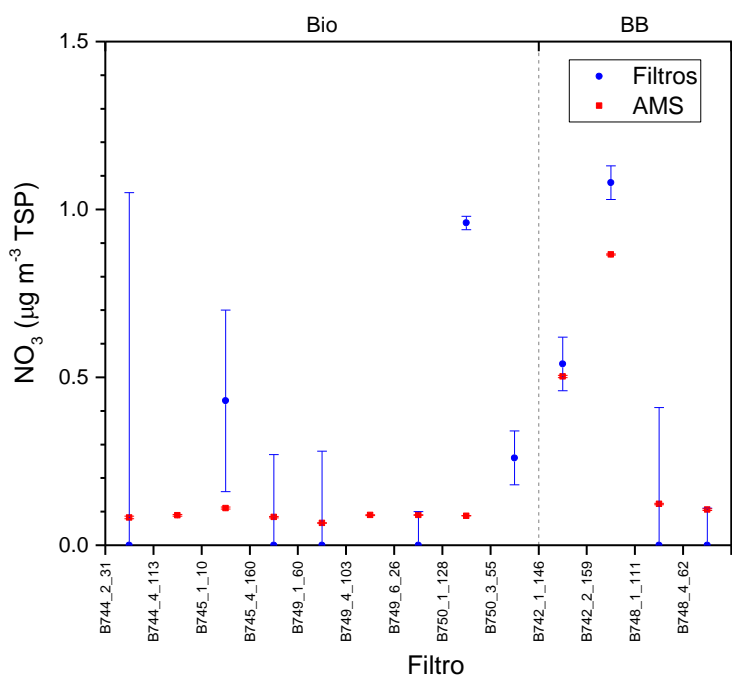


Figura 4.11 Concentrações atmosféricas de nitrato [$\mu\text{g m}^{-3}$ STP], como determinadas na análise dos aerossóis coletados em filtros e nos dados de AMS, para os aerossóis da moda fina. Os filtros aparecem classificados de acordo as condições de amostragem: ar limpo (L), sob influência de emissões biogênicos (Bio) e sob influência de emissões de queimadas (BB).

Para outros tempos de exposição as concentrações foram comparáveis entre ambas as técnicas, com concentrações estimadas pela análise dos filtros aproximadamente $0,1 \mu\text{g m}^{-3}$ menores. Uma exceção foram concentrações para o primeiro conjunto de filtros amostrados durante o voo B750 (aerossol biogênico pristino) foram surpreendentemente elevadas e

comparáveis àquelas do voo B742. A elevada concentração obtida não é evidenciada nos dados do AMS (Figura 4.13), e nem do nefelômetro ou as concentrações de CO (resultados não apresentados), e a possibilidade de contaminação da amostra não pode ser descartada.

Para o amônio, as concentrações para o vôo B742 foram consistentes com as obtidas para o nitrato. Para todas as outras amostras, as concentrações foram nulas ou abaixo do nível de detecção excepto para a primeira amostra do vôo B750 (Figura 4.14). Novamente, os dados do AMS, do nefelômetro e nem do CO indicam que estas elevadas concentrações sejam reais .

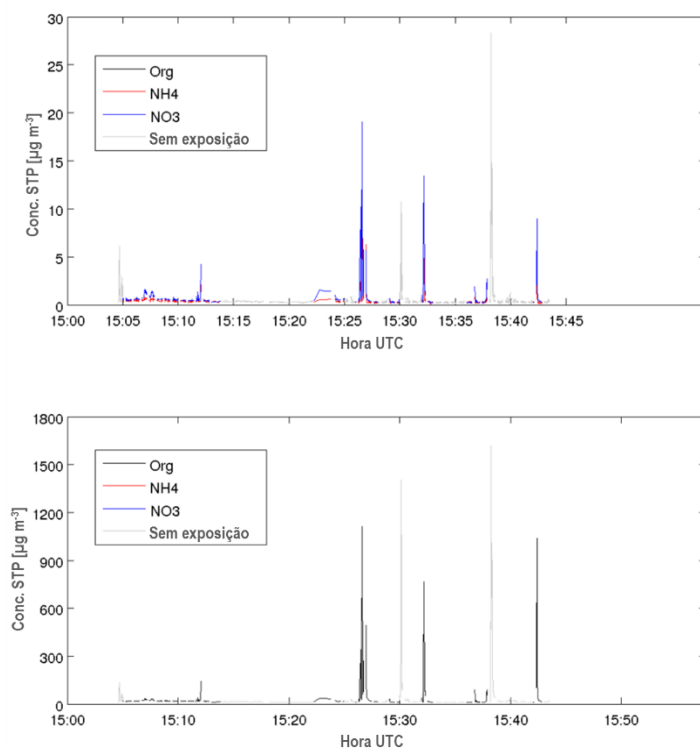


Figura 4.12 Dados de AMS para o voo B742, período de amostragem do segundo filtro (8 exposições) para amônio, nitrato e concentrações de compostos orgânicos [$\mu\text{g m}^{-3}$ STP].

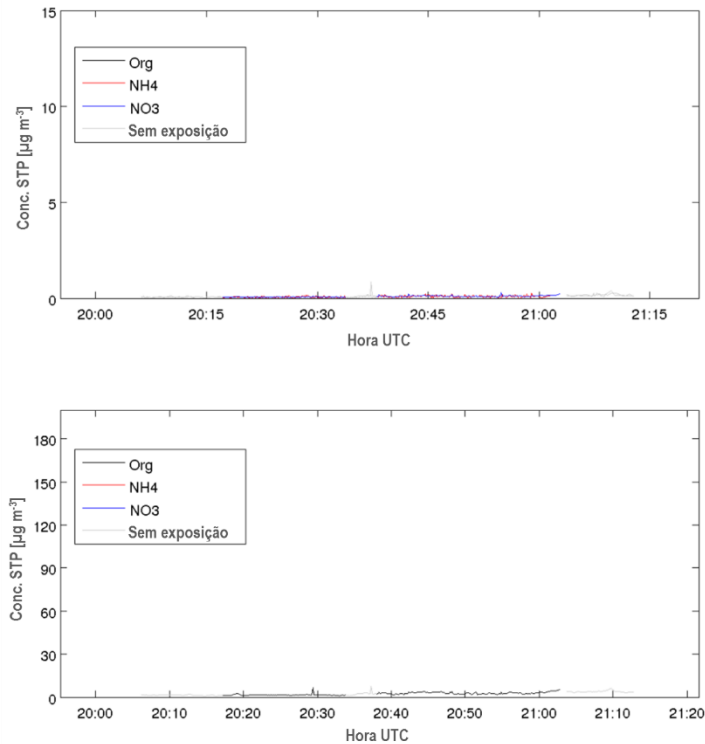


Figura 4.13 Dados de AMS para o voo B750, período de amostragem do segundo filtro (8 exposições) para amônio, nitrato e concentrações de compostos orgânicos [$\mu\text{g m}^{-3}$ STP].

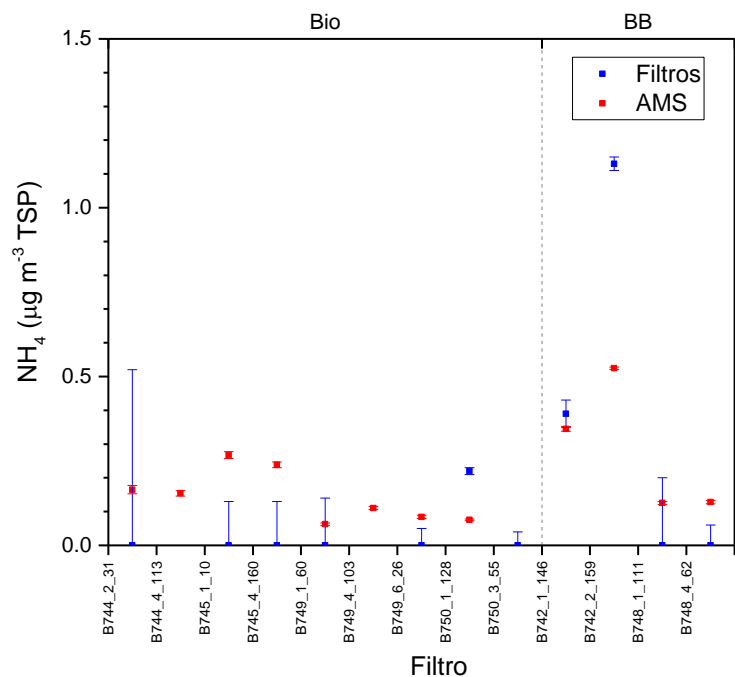


Figura 4.14 Concentrações atmosféricas de amônio [$\mu\text{g m}^{-3}$ STP], como determinadas na análise dos aerossóis coletados em filtros e nos dados de AMS para os aerossóis da moda fina. Os filtros aparecem classificados de acordo as condições de amostragem: ar limpo (L), sob influência de emissões biogênicos (Bio) e sob influência de emissões de queimadas (BB).

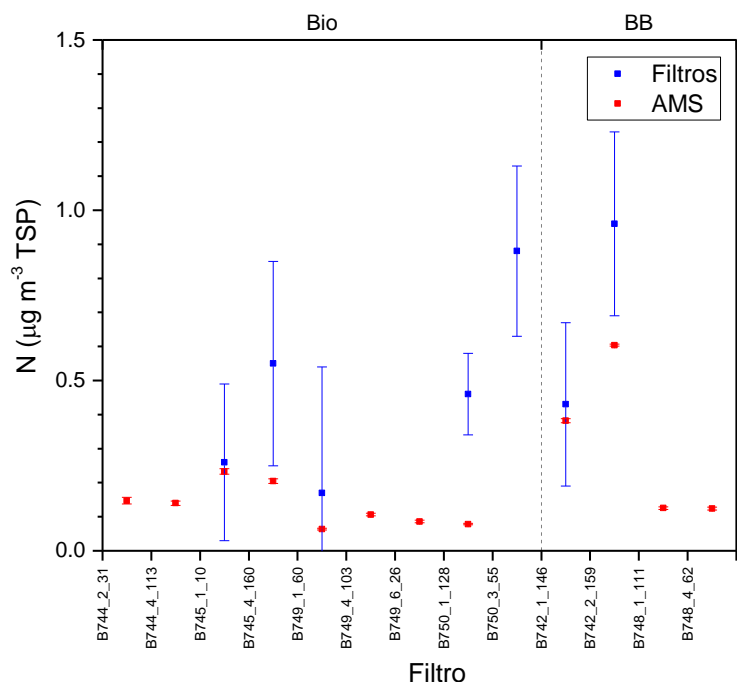


Figura 4.15 Concentrações atmosféricas de nitrogênio solúvel (WSN) [$\mu\text{g m}^{-3}$ STP], como determinadas na análise dos aerossóis coletados em filtros e nos dados de AMS para os aerossóis da moda fina. Os filtros aparecem classificados de acordo as condições de amostragem: ar limpo (L), sob influência de emissões biogênicos (Bio) e sob influência de emissões de queimadas (BB).

As concentrações de sulfato obtidas na análise dos filtros foram consistentes com as obtidas no AMS, com a exceção da amostra do segundo filtro do voo B744 (Figura 4.16). Para esta amostra o fluxo foi baixo ($23,5 \text{ L min}^{-1}$) mas acima do limiar de corte de $10,0 \text{ L min}^{-1}$ estabelecido para a desconsideração da amostra (seção 3.1). O volume total amostrado foi também foi muito baixo (47 L, para um rango característico de 100L-2000L em outra amostras) e o incremento na incerteza total estimada para este ponto experimental, como pode ser observado na Figura 4.16.

O AMS amostra apenas partículas com diâmetro aerodinâmico menor do que $1 \mu\text{m}$, de maneira que não tem dados para comparar os resultados de concentrações para a moda grossa. As concentrações de nitrato para a moda grossa foram ligeiramente superiores do que as obtidas para a moda fina, em particular para os voos B735 e B745, onde foram amostrados aerossóis biogênicos (Figura 4.17), mesmo que para o voo B735 as concentrações obtidas parecem maiores do que os dados de outros instrumentos indicam: um filtro exposto durante 14 minutos sobre a floresta.

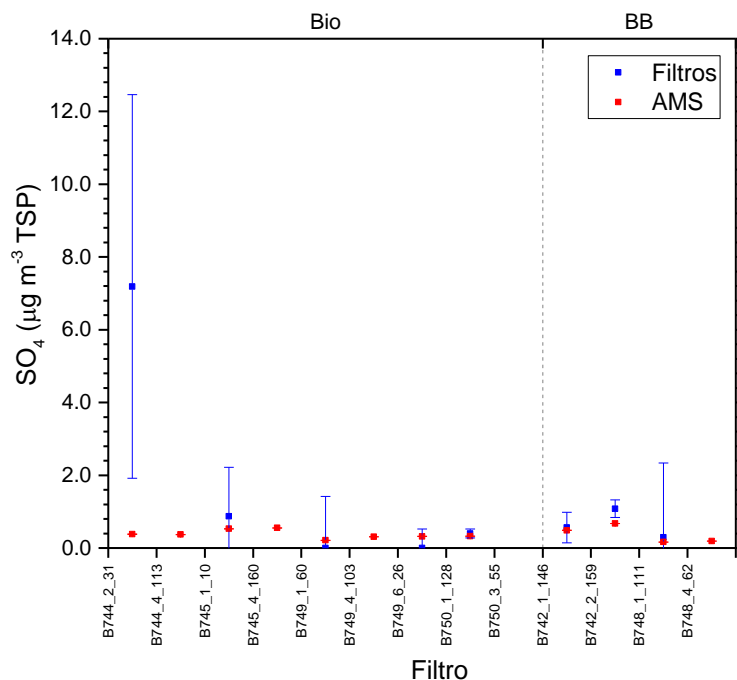


Figura 4.16 Concentrações atmosféricas de sulfato [$\mu\text{g m}^{-3}$ STP], como determinadas na análise dos aerossóis coletados em filtros e nos dados de AMS para os aerossóis da moda fina. Os filtros aparecem classificados de acordo as condições de amostragem: ar limpo (L), sob influência de emissões biogênicos (Bio) e sob influência de emissões de queimadas (BB).

Como o equipamento de AMS amostra apenas partículas ultrafinas de diâmetro inferior a 1 μm , os resultados para as amostras de filtros na moda grossa não puderam ser comparados. As concentrações de nitrato para a moda grossa foram ligeiramente superiores (Figura 4.17), em particular para os voos B735 e B745. No entanto, o valor para o voo B735 parece superior ao que outras medidas de avião sugerem: os filtros foram expostos durante 14 minutos sobre a floresta, porém os dados de nefelômetro e os valores de monóxido de carbono foram baixos durante o período de exposição, como esperado para condições pristinas. Também é aparente que a concentração de nitrato para o primeiro filtro do voo B750 é quase zero neste caso, em contraste com o elevado valor obtido para a moda fina na mesma amostragem, sugerindo mais uma vez uma possível contaminação desta amostra específica. Ainda, pode ser verificado que as concentrações de nitrato na moda grossa não foram particularmente elevadas.

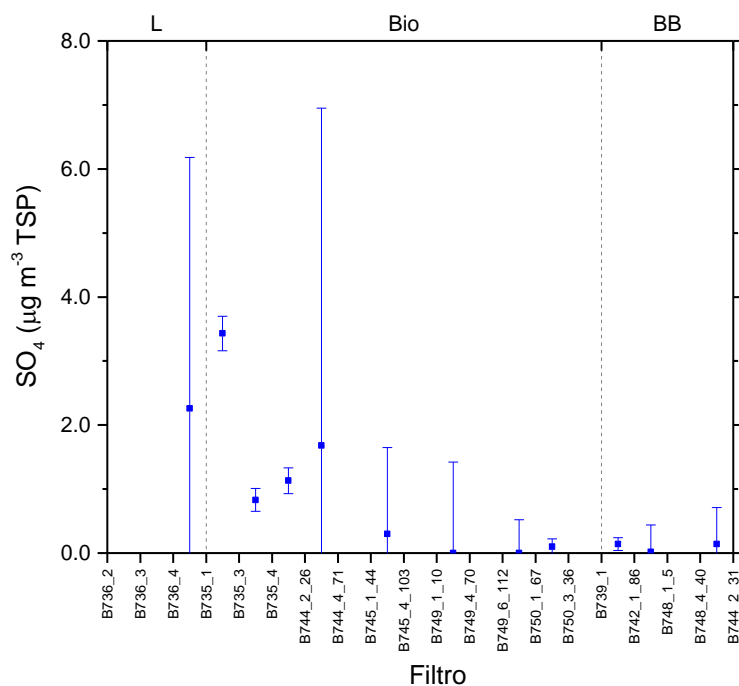


Figura 4.17 Concentrações atmosféricas de nitrato [$\mu\text{g m}^{-3}$ STP], como determinadas na análise dos aerossóis coletados em filtros para os aerossóis da moda grossa. Os filtros aparecem classificados de acordo as condições de amostragem: ar limpo (L), sob influência de emissões biogênicos (Bio) e sob influência de emissões de queimadas (BB).

As concentrações de amônio foram também muito baixas, com exceção dos valores obtidos para a quarta amostragem realizada no voo B736 (Figura 4.18). Contudo, este valor mais elevado é possivelmente o resultado da contaminação da amostra, já que medidas do nefelômetro e o analisador de gases foram baixas durante a amostragem deste filtro. Como no caso do nitrato, as concentrações de extratos de aerossóis da moda grossa foram baixas para amônio.

Assim, as concentrações totais de nitrogênio foram baixas, com exceção novamente da amostra correspondente à amostra B736_4 (Figura 4.19). As concentrações das outras amostras foram maiores do que as obtidas durante os voos onde foram amostrados aerossóis biogênicos e não foram particularmente elevadas mesmo para a amostra de aerossol de queimadas coletada durante o voo B742.

As concentrações de sulfato para a moda grossa também foram baixas (Figura 4.20), com exceção da primeira amostra do voo B735 e a quarta do voo B736, ambas possivelmente contaminadas, e a segunda amostra do voo B744, para a qual o volume de amostragem foi muito baixo.

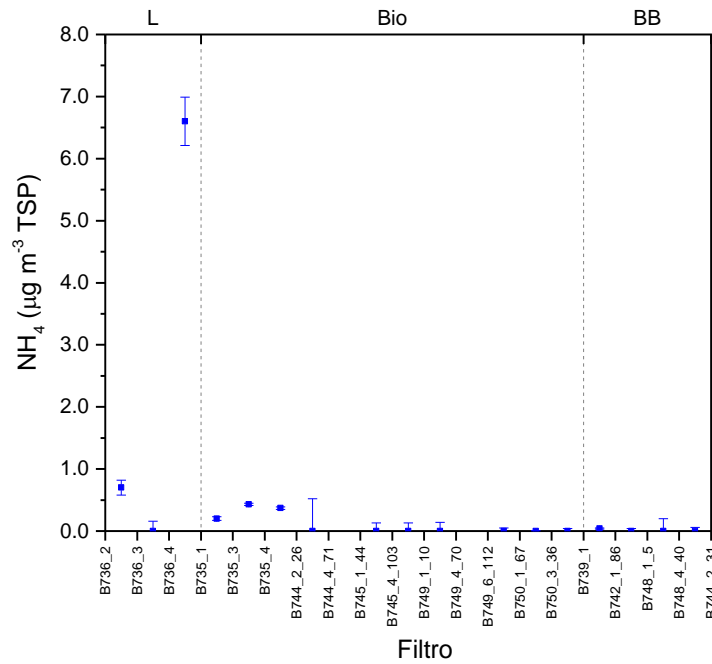


Figura 4.18 Concentrações atmosféricas de amônio [$\mu\text{g m}^{-3}$ STP], como determinadas na análise dos aerossóis coletados em filtros para os aerossóis da moda grossa. Os filtros aparecem classificados de acordo as condições de amostragem: ar limpo (L), sob influência de emissões biogênicos (Bio) e sob influência de emissões de queimadas (BB).

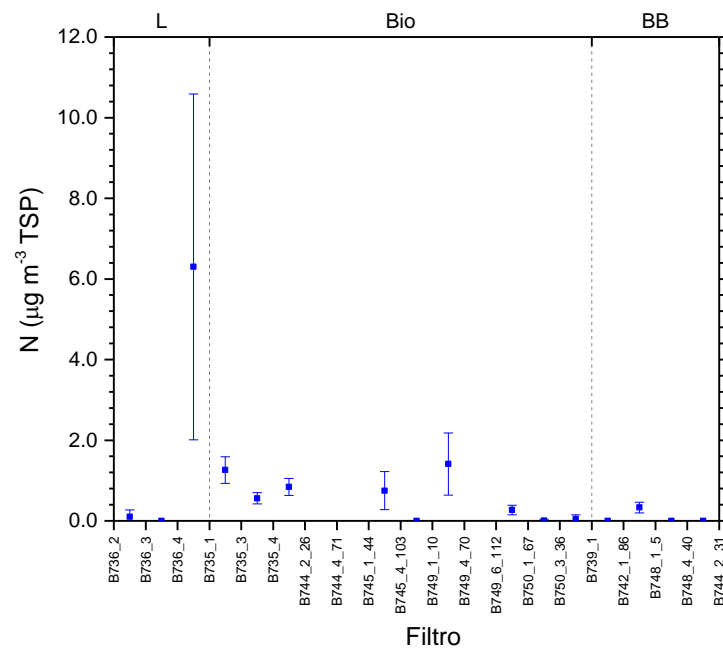


Figura 4.19 Concentrações atmosféricas de nitrogênio solúvel total (WSN) [$\mu\text{g N m}^{-3}$ STP] como determinadas na análise dos aerossóis coletados em filtros para os aerossóis da moda grossa. Os filtros aparecem classificados de acordo as condições de amostragem: ar limpo (L), sob influência de emissões biogênicos (Bio) e sob influência de emissões de queimadas (BB).

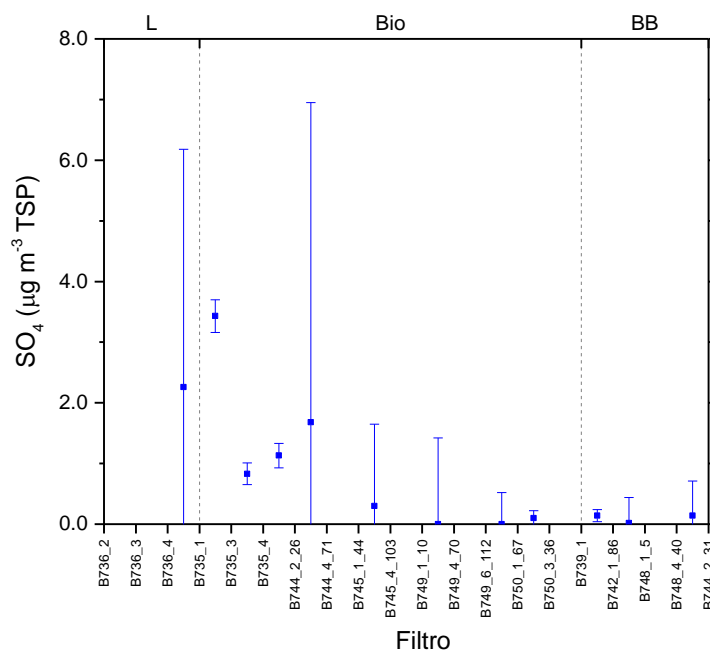


Figura 4.20 Concentrações atmosféricas de sulfato [$\mu\text{g N m}^{-3}$ STP] como determinadas na análise dos aerossóis coletados em filtros para os aerossóis da moda grossa. Os filtros aparecem classificados de acordo as condições de amostragem: ar limpo (L), sob influência de emissões biogênicos (Bio) e sob influência de emissões de queimadas (BB).

Desta forma, na análise realizada dos aerossóis coletados durante o experimento SAMBBA (nitrogênio total, ânions inorgânicos e orgânicos principais e amônio) foram encontradas concentrações de nitrogênio dissolvido frequentemente inferiores à $1 \mu\text{M}$, e ainda abaixo do limite de detecção em alguns casos.

Entretanto, os problemas apresentados pelo medidor de fluxo durante a amostragem, assim como a carga comparativamente baixa (para a estação) de aerossóis na atmosfera, podem explicar os resultados obtidos.

As concentrações atmosféricas de nitrogênio solúvel em aerossóis determinadas nesta análise foram razoavelmente consistentes com os dados de espectrometria de aerossóis (AMS), considerando as diferenças entre ambas as técnicas e os problemas na amostragem.

4.2. Compilação de dados da literatura

Os dados de concentração e deposição de nitrogênio reativo na América do Sul são ainda muito esparsos, dadas às dimensões do continente e a diversidade de fontes e precursores de espécies que contribuem ao balanço de nitrogênio reativo no continente. Ainda, estudos de períodos longos que satisfazem os requerimentos de qualidade requeridos

para a sua inclusão em compilações de dados globais são praticamente inexistentes (NEFF et al., 2002; CORNELL, 2011; VET et al., 2014).

A comparação de resultados obtidos através de diferentes técnicas, ou ainda correspondentes a períodos diferentes, deve ser realizada com cuidado. Entretanto, existe uma grande necessidade de compilar a informação existente de maneira compreensiva (a) como ponto de partida para melhorar o entendimento da componente atmosférica do nitrogênio reativo na escala continental, (b) perceber o que se conhece e aonde é preciso concentrar mais esforços, e por último (c) prover dados para comparação com estudos de modelação, quando possível.

Na presente compilação foram incluídos apenas trabalhos que reportaram, ao menos, nitrato e amônio e, no caso da deposição úmida, trabalhos que reportaram concentrações ponderadas pelo volume de água de chuva coletado. O primeiro critério permite determinar pelo menos a contribuição das espécies mais importantes do nitrogênio reativo inorgânico. Entretanto, o segundo diminui a influência que o volume de chuva pode provocar nas concentrações de íons. É conhecido que volumes baixos de chuva tipicamente resultam em elevadas concentrações de íons, enquanto a carga total de deposição pode ser semelhante àquela de uma tormenta com baixas concentrações. Adicionalmente, dados anteriores à 1990 foram desconsiderados para tentar manter uma comparabilidade entre estudos, levando em consideração o avanço dos métodos analíticos.

Todos os dados foram convertidos, quando necessário, às seguintes unidades: [$\mu\text{g N m}^{-3}$] ou [ng N m^{-3}] para as concentrações (de acordo com a ordem de grandeza), [$\mu\text{M N}$] para as concentrações líquidas e [$\text{kg N ha}^{-1} \text{yr}^{-1}$] para a deposição seca, úmida e neta (*bulk*). Para estudos não representativos de um ano, foi considerada a unidade [$\text{N ha}^{-1} \text{day}^{-1}$] = (1/365) [$\text{kg N ha}^{-1} \text{yr}^{-1}$]. Quando possível a partir dos dados reportados, os fluxos de deposição úmida/neta foram estimados também.

Os dados foram compilados em mapas, apresentados a seguir, e um documento de Microsoft Excel [®], que inclui detalhes adicionais: os dados originais e convertidos, os métodos utilizados pelos autores e, quando aplicável, advertências a comparabilidade de alguns dados, entre outros.

4.2.1. Aporte do material particulado ao Nr no continente

Informações sobre o aporte dos aerossóis ao nitrogênio reativo para América do Sul é particularmente esparsa e concentrada nos estados de São Paulo e Rondônia, no Brasil, e no sudeste da Venezuela (Tabela 4.1).

A fração orgânica representou entre 73% e 77% do nitrogênio total no aerossol coletado no Parque Nacional Canaima no sudeste da Venezuela (Figura 4.21). Nesta região não foram observadas diferenças sazonais (PACHECO et al., 2005). Entretanto no aerossol coletado em Rondônia foi observada uma sazonalidade, com concentrações até duas ordens de grandeza maiores na estação seca (MACE et al., 2003) (Figura 4.21). A fração orgânica representou 57% do total na estação seca (valor calculado a partir das concentrações reportadas) e 45 % na estação úmida. Estas frações são menores do que as reportadas para Venezuela por Pacheco et al. (2005) mas ainda assim muito significativas. Por outro lado, as concentrações observadas na Venezuela foram menores do que as obtidas em Rondônia na estação seca, mas entre 3 e 5 vezes maiores do que as obtidas na estação úmida na mesma localidade.

Tabela 4.1 Estudos incluídos: aerossóis *in-situ*

Referência	Localização	Período
(MACE et al., 2003)	Brasil, Rondônia	03-05/1999; 09-10/1999
(ALLEN et al., 2004)	Brasil, São Paulo	04/1999-02/2001
(VASCONCELLOS et al., 2007)	Brasil, São Paulo	07/2003
(KUNDU et al., 2010)	Brasil, Rondônia	09/2002
(ALLEN et al., 2011)	Brasil, São Paulo	04/2008-03/2009
(PACHECO et al., 2005)	Venezuela, Parque Nacional Canaima (sudeste)	1997-2003 (varia de acordo com o site)
(YNOUE; ANDRADE, 2004)	Brasil, São Paulo	08/1999
(FUZZI, S. et al., 2007)	Brasil, Rondônia	09/2002-11/2002

Os resultados destes dois estudos parecem suportar fortemente a hipótese da importância do nitrogênio orgânico dos aerossóis tanto de origem biogênica quanto de queimadas. Entretanto mais estudos e períodos de observação maiores são ainda necessários.

As concentrações de amônio para aerossóis coletados no estado de São Paulo foram, em média, maiores do que as obtidas para aerossóis no estado de Rondônia e para Venezuela. Durante a estação seca, foi determinada uma concentração de 1047,7 ng N m⁻³ na região metropolitana de São Paulo (RMSP), com valores menores, porém ainda elevados (140-621 ng N m⁻³) em localidades com influência de indústrias e queima de cana de açúcar que geram emissões de material particulado (VASCONCELLOS et al., 2007) (Figura 4.22). As

concentrações de amônio em outras localidades do estado de São Paulo com dados disponíveis foram mais baixas do que as obtidas para a RMSP e também para Piracicaba. Entretanto, as concentrações de nitrato medidas em Piracicaba (2479 ng N m^{-3}) durante duas semanas na estação seca, em julho de 2003, foram mais de duas vezes maiores do que as obtidas para a RMSP no mesmo período e do que as determinadas para a RMSP em agosto de 1999 (YNOUE; ANDRADE, 2004; VASCONCELLOS et al., 2007).

Em relação à evolução temporal das concentrações, existem ainda poucos dados. Em Araraquara, as concentrações medidas em 2008-2009 (210 ng N m^{-3}) foram uma ordem de grandeza maiores do que as obtidas na mesma localidade em 1999-2001 (28 ng N m^{-3}), enquanto as concentrações de nitrato para a mesma localidade e períodos foram $\sim 1,5$ superiores (120 ng N m^{-3} e 80 ng N m^{-3} , respectivamente) (ALLEN et al., 2004, 2011). Para a RMSP, concentrações determinadas em 1999 foram ~ 3 vezes menores do que concentrações determinadas em 2003 (YNOUE; ANDRADE, 2004; VASCONCELLOS et al., 2007). No entanto, estas determinações correspondem a períodos curtos e as diferenças podem ser atribuídas às condições meteorológicas, entre outros fatores.

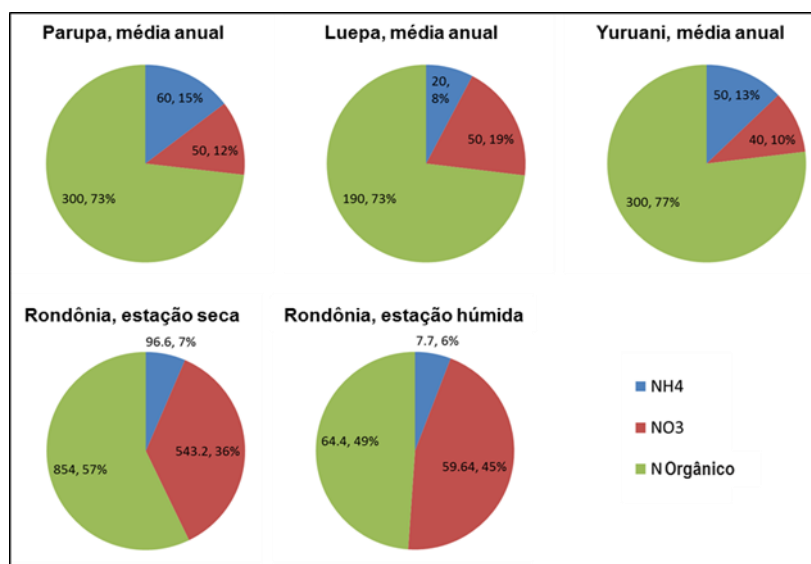


Figura 4.21 Fração orgânica e inorgânica do nitrogênio em partículas de aerossol. As concentrações atmosféricas [ng N m^{-3}] e os percentagens estão indicados.

Fontes: MACE et al., 2003; PACHECO et al., 2005

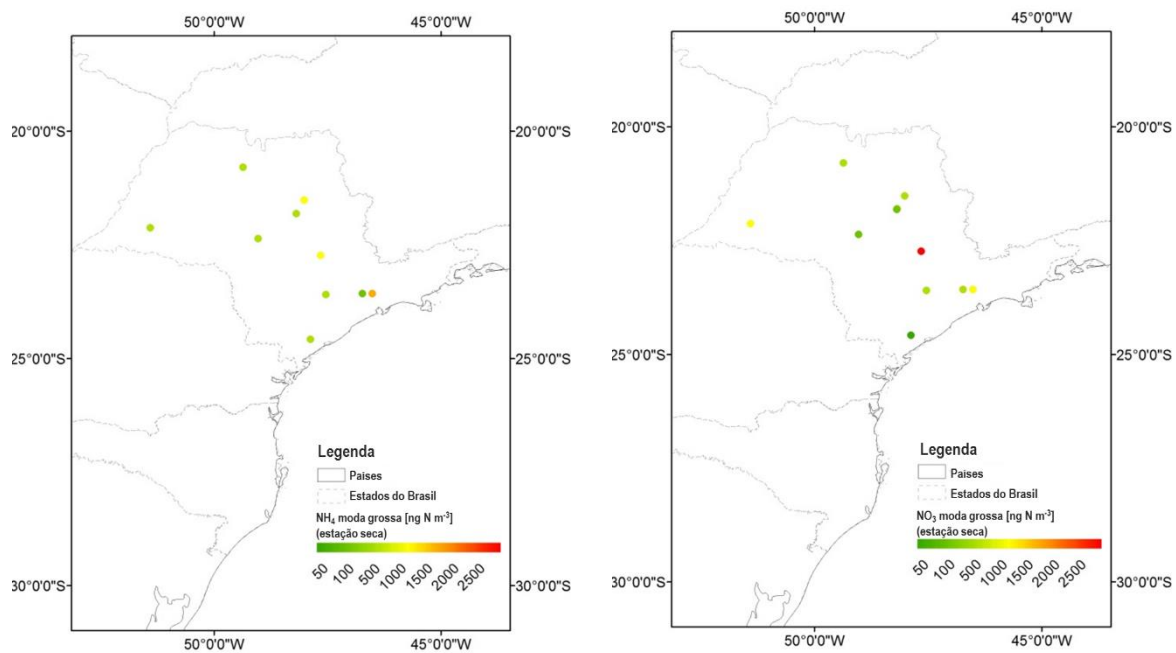


Figura 4.22 Nitrogênio inorgânico em aerossóis PM10 [ng N m^{-3}] coletados na estação seca: amônia (esquerda) e nitrato (direita).

Fontes: YNOUE; ANDRADE, 2004; ALLEN et al., 2004, 2011; VASCONCELLOS et al., 2007

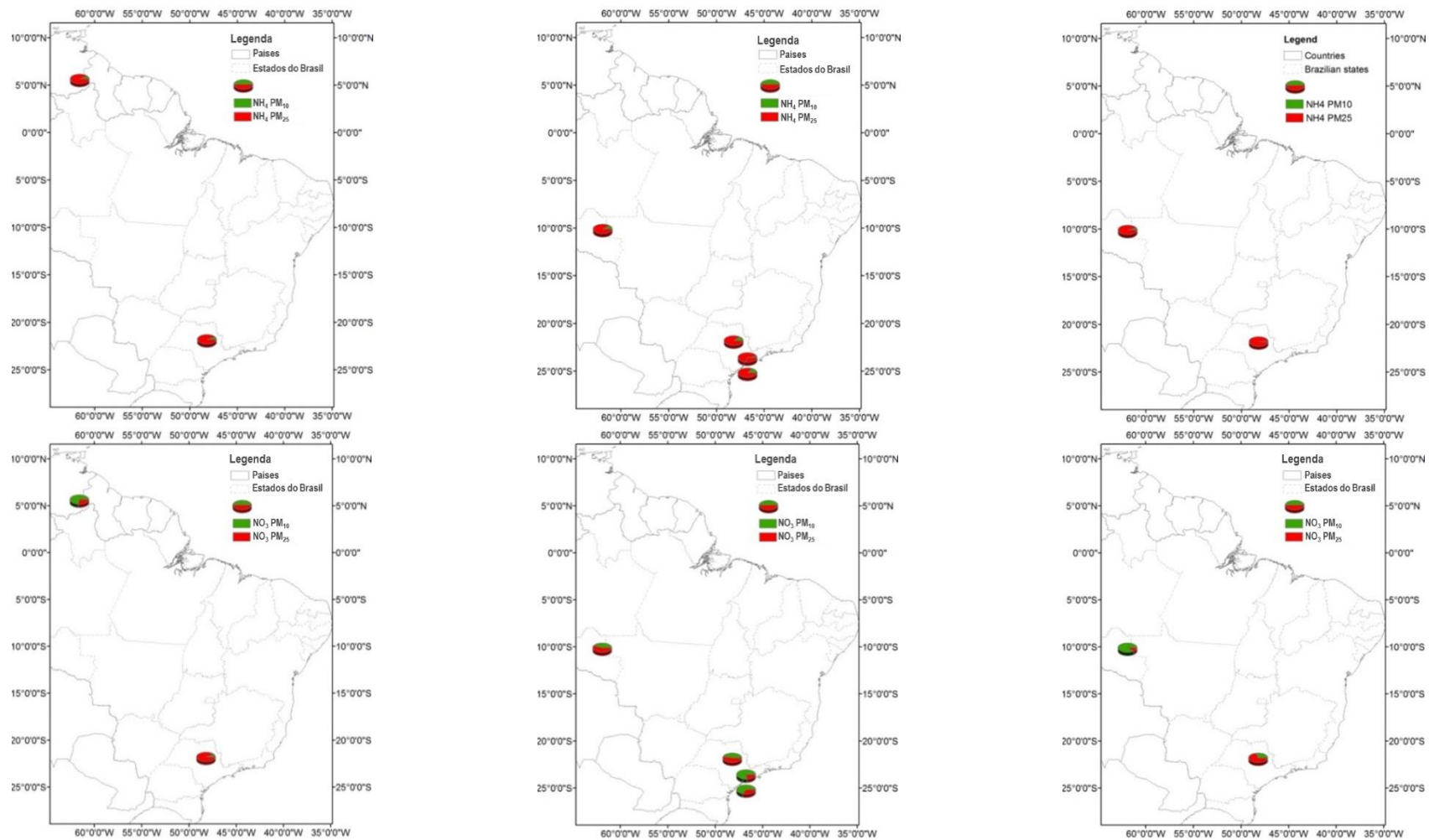


Figura 4.23: Frações fina e grossa no nitrogênio inorgânico em aerossóis (%): amônio (acima) e nitrato (abaixo). De esquerda à direita: dados anuais (esquerda) e para as estações seca (centro) e úmida (direita).

Fontes: Ver Tabela 4.1.

O aporte de nitrogênio das modas grossa e fina é relatado em poucos estudos, mas os dados compilados indicam que, enquanto o amônio é mais abundante na moda fina, o nitrato está presente em ambas as modas. Em dois estudos foram amostrados aerossóis diretamente em plumas de fumaça de queimadas em superfície (Tabela 4.2). A comparação entre os dados resultantes da análise da concentração de nitrogênio em aerossóis coletados em filtros durante o experimento SAMBBA, estes dados coletados em plumas e os dados *in-situ* previamente discutidos sugere que os dados do SAMBBA são mais consistentes com os dados *in-situ* do que com os dados coletados no interior de plumas. Entretanto, deve ser levado em consideração que nas medidas conduzidas em superfície no interior de plumas é possível amostrar de forma contínua no interior da pluma, enquanto nas medidas de avião as plumas são interceptadas por curtos períodos de tempo tantas vezes quanto possível, entretanto sempre há um gradiente nas concentrações em cada intercepção.

Tabela 4.2 Estudos incluídos na compilação: aerossóis coletados no interior de plumas de queimadas

Referência	Localização	Tipo de biomassa
(ALLEN; MIGUEL, 1995)	Brasil, Rondônia	<i>Campo limpo (cerrado)</i>
		<i>Campo sujo (cerrado)</i>
		<i>Cerrado aberto</i>
		Pastagem
		Floresta primária
		Floresta secundária
(ALLEN et al., 2004)	Brasil, São Paulo	Cana de açúcar (chamas / brasas)
Análise dos filtros coletados durante o experimento SAMBBA (o presente trabalho)	Brasil, Amazônia	Indeterminado, mais provavelmente pastagem / floresta secundária

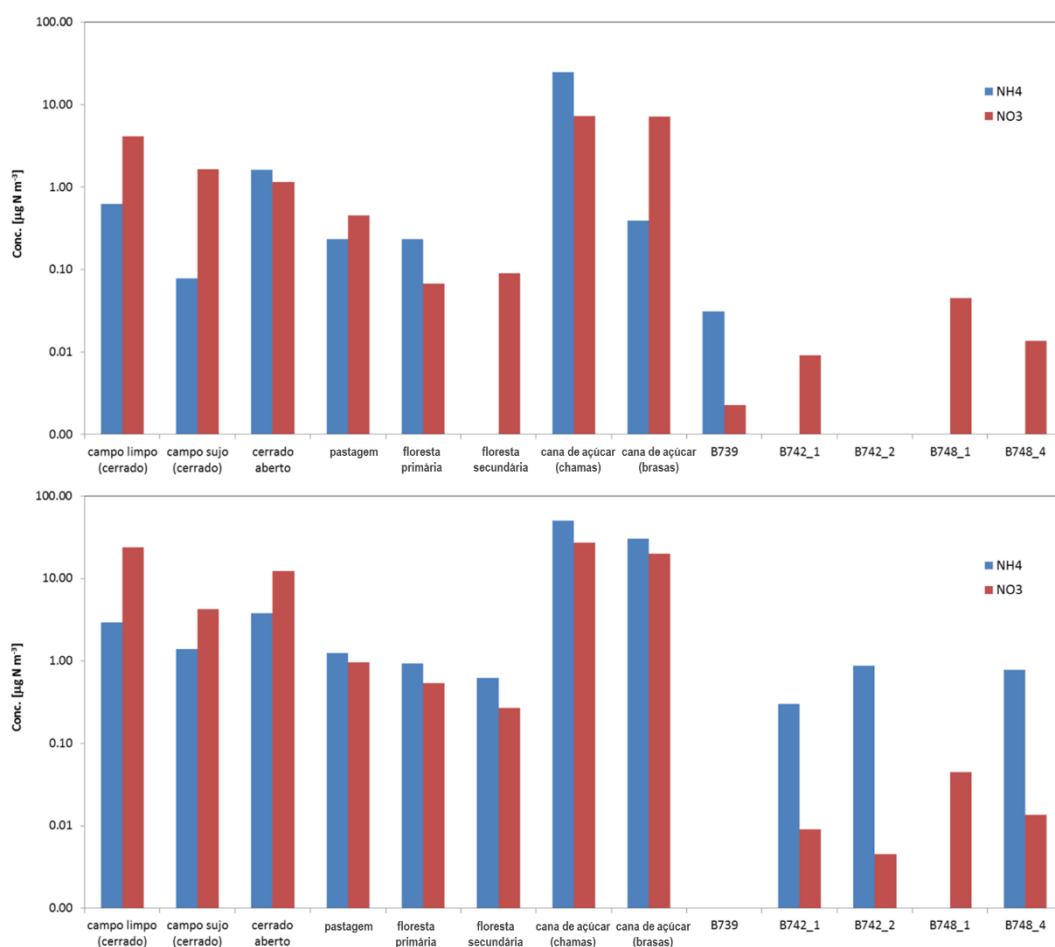


Figura 4.24 Concentração de nitrogênio inorgânico em amostras de aerossol coletadas no interior da pluma para diferentes tipos de vegetação, e resultados para filtros coletados em voos durante o experimento SAMBBA [$\mu\text{g N m}^{-3}$]: moda grossa (acima) e fina (abaixo).

Fontes: ALLEN; MIGUEL, 1995; ALLEN et al., 2004; o presente trabalho.

4.2.2. Deposição seca, úmida e líquida de nitrogênio

Na presente compilação, foram incluídos apenas estudos de deposição seca, úmida ou líquida de nitrogênio, ou ainda de estudos da composição química da chuva ponderados por volume amostrado e volume de precipitação (permitindo assim uma estimativa da deposição úmida), que reportaram medidas de ambos os íons nitrato e amônio. Ao todo, foram incluídos 36 estudos (Tabela 4.3).

Tabela 4.3 Estudos incluídos na compilação: precipitação e deposição

Referência	Localização	Período
(FORTI et al., 1990)	Brasil, RMSP	10/1983-10-1985
(ANDREAE et al., 1990)	Brasil, Amazônia central	04/1987-05/1987
(LESACK; MELACK, 1991)	Brasil, Amazônia central	09/1983 - 02/1985
(SANHUEZA et al., 1992)	Venezuela, savana	1985-1989
(MORALES et al., 1995)	Venezuela, lago Maracaibo	11/1988-11/1989
(GALLOWAY et al., 1996)	Chile, Parque Nacional Torres del Paine	03/1984-12/1993
(WILLIAMS; FISHER, 1997)	Brasil, Amazônia central	07/1989-05/1990
(FILOSO et al., 1999)	Brasil, Amazônia central	03/1991-12/1991
(WEATHERS et al., 2000)	Chile, Parque Nacional Chiloé	02/1997 - 12/1998
(FORTI et al., 2000)	Brasil, Amapá	07/1993 a 06/1997
(MELLO, DE, 2001)	Brasil, Rio de Janeiro	09/1988-08/1989
(LARA et al., 2001)	Brasil, São Paulo	08/1997 - 07/1998
(FLUES et al., 2002)	Brasil, Paraná	06/1999-06/2000
(FORNARO; GUTZ, 2003)	Brasil, RMPS	03/2000-09/2000
(ROCHA et al., 2003)	Brasil, RMSP	05/1997-03/1998
(ZUNCKEL et al., 2003)	Uruguai	1999-2000
(LILIENFEIN; WILCKE, 2004)	Brasil, Minas Gerais	08/1997 -04/1999
(LEAL et al., 2004)	Brasil, RMSP	07/2002 a 02/2003
(MELLO, DE; ALMEIDA, DE, 2004)	Brasil, Rio de Janeiro	01/1999 - 01/2001
(MIGLIAVACCA, 2004)	Brasil, Rio Grande do Sul	01/2001-12/2001
(FORTI et al., 2005)	Brasil, São Paulo	1999-2002
(MIGLIAVACCA et al., 2005)	Brasil, Rio Grande do Sul	01/2002-12/2002
(GODOY et al., 2005)	Chile, Região Central	06/2003-11/2004
(OYARZÚN et al., 2005)	Chile, Região Central	05/2003-04/2004
(PELICO et al., 2006)	Brasil, Paraná	04/1998-11/2002
(SOUZA; MELLO, 2006)	Brasil, Rio de Janeiro	03/2002 - 09/2002
(MARKEWITZ et al., 2006)	Brasil, Brasília DF	05/1998 - 04/2000
(GERMER, 2006)	Brasil, Rondônia	22/08/2004 - 03/04/2005
(SANTOS, DOS et al., 2007)	Brasil, SMSP	07/2002 a 06/2004
(TEIXEIRA et al., 2008)	Brasil, Rio Grande do Sul	01/2004-11/2004
(CASARTELLI et al., 2008)	Brasil, Rio Grande do Sul	01/2002 - 01/2003
(BOY et al., 2008)	Equador	05/1998 - 04/2003
(SÁNCHEZ et al., 2009)	Venezuela, Maracaibo	1989-2001
(COELHO et al., 2011)	Brasil, São Paulo	2005-2006
(GUIMARÃES ARAUJO, 2011)	Brasil, Bahia	09/2009 - 01/2010
(PAULIQUEVIS et al., 2012)	Brasil, Amazônia	04/1998-12/2001

A composição química da precipitação nos estudos que fizeram este tipo de medidas foi determinada utilizando diferentes técnicas, como a cromatografia líquida de íons (IC) e métodos colorimétricos. A deposição úmida reportada foi determinada de maneira indireta como a composição química da água de chuva (ponderada pelo volume

coletado), multiplicada pelo volume de precipitação medido ou estimado. Alguns estudos que não reportaram medidas de deposição, mas disponibilizaram medidas de composição ponderada pelo volume de água de chuva coletada e a taxa de precipitação, a deposição úmida foi estimada seguindo a metodologia descrita acima, e incluída.

Já a deposição seca foi estimada como o produto entre a concentração atmosférica da espécie química e uma velocidade de decaimento assumida; ou calculada a partir da diferença entre as concentrações na precipitação e a chuva interceptada pela vegetação (*throughfall*) do íon considerado como traçador; ou ainda estimada de maneira simplificada como idêntica à deposição úmida determinada. Os trabalhos incluídos que reportaram dados de deposição seca são: LILIENFEIN; WILCKE, 2004; OYARZÚN et al., 2005; ROCHA et al., 2005; SOUZA; MELLO, 2006; TREBS et al., 2006; CASARTELLI et al., 2008; ALLEN et al., 2011.

Entre todos os estudos considerados neste trabalho, e para as regiões com dados disponíveis, as concentrações de nitrato na precipitação foram tipicamente superiores na região Sudeste do Brasil e no Noroeste da Venezuela (Figura 4.26). Apenas cinco desses estudos incluíram concentrações de nitrogênio orgânico na precipitação, ou estimativas da sua deposição (Figura 4.27).

Também entre os estudos considerados, os valores de deposição de nitrogênio foram superiores no Sul e Sudeste do Brasil. Como referência, os modelos globais estimam a deposição de nitrogênio nesta região entre 6 e 20 kg N ha⁻¹ ano⁻¹ (DENTENER et al., 2006; VET et al., 2014).

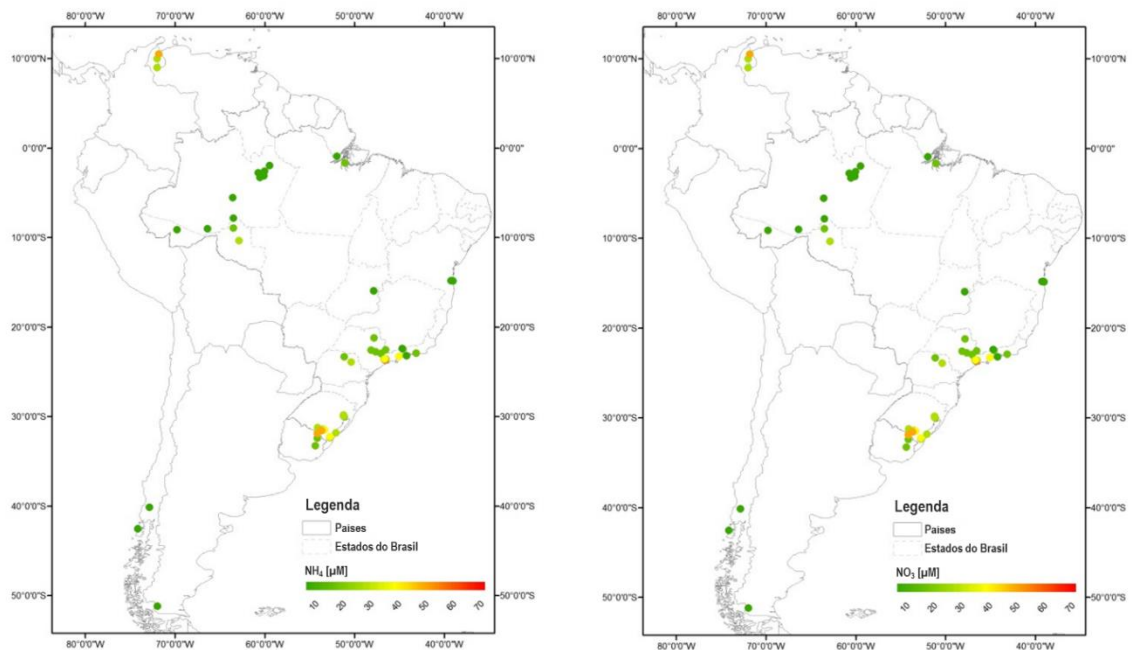


Figura 4.25 Concentração de nitrogênio inorgânico na precipitação [$\mu\text{M N}$]: amônio (esquerda) e nitrato (direita).

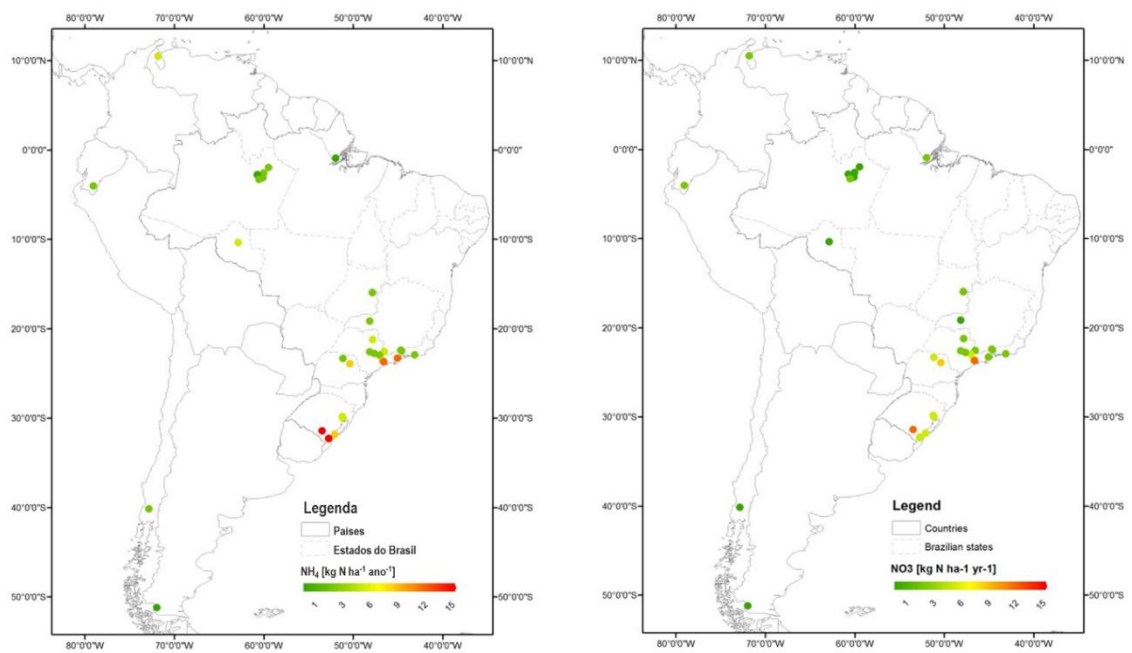


Figura 4.26 Deposição úmida e total de nitrogênio inorgânico [$\text{kg N ha}^{-1} \text{yr}^{-1}$]: amônio (esquerda) e nitrato (direita).

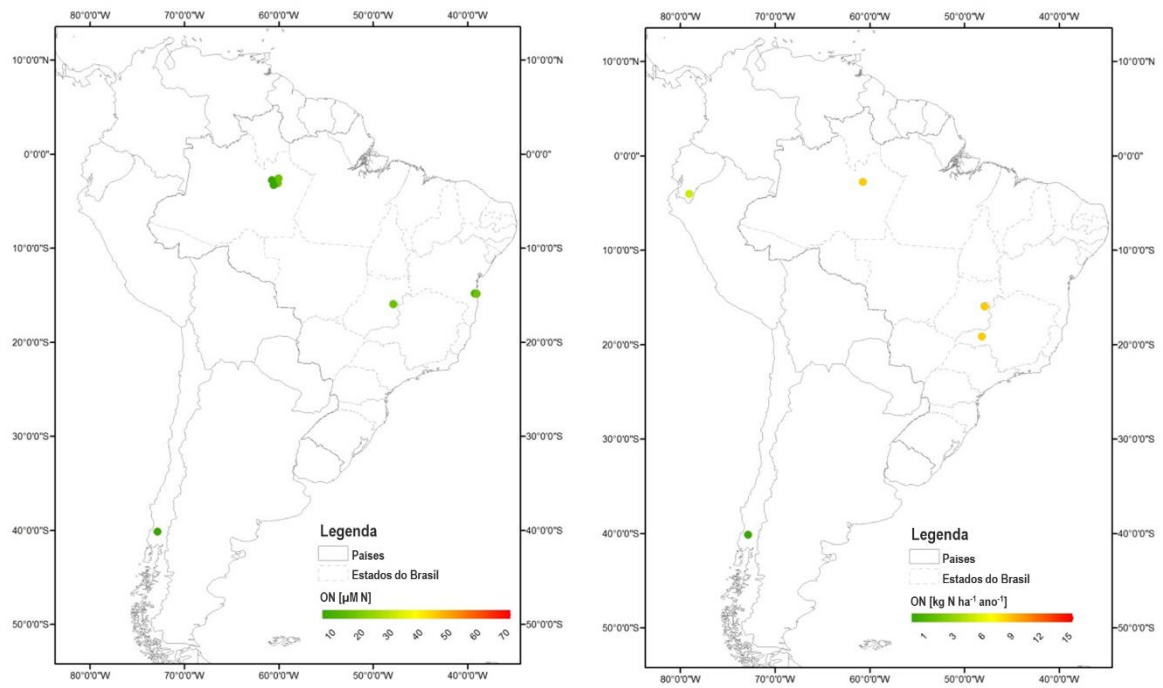


Figura 4.27 Concentração de nitrogênio orgânico na precipitação [$\mu\text{M N}$] (esquerda) e deposição úmida e total [$\text{kg N ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$] (direita).

5 REMOÇÃO ÚMIDA E ATIVIDADE DOS AEROSSÓIS COMO CCN

5.1. Propriedades físicas e atividade como CCN em condições de equilíbrio dos aerossóis de queimada na Amazônia

O aerossol originado nas queimadas que acontecem na Amazônia e na região Central do Brasil representa uma importante fração do aerossol total na América do Sul durante a estação seca. Assim, o mesmo tem um papel importante na microfísica de nuvens e na modificação de ciclos biogeoquímicos na escala continental, entre estes o ciclo de nitrogênio. Dada a baixa taxa de remoção abaixo da nuvem do aerossol de queimadas (ver seção 3.2.2), espera-se que a remoção dentro da nuvem seja o mecanismo predominante de remoção destas partículas da atmosfera.

A distribuição de tamanho das partículas de queimadas, a sua higroscopicidade e o estado de mistura da população de aerossóis de queimada são todas propriedades relevantes são relevantes à simulação das propriedades microfísicas e da deposição desta população de aerossóis. Uma revisão de dados observacionais *in-situ* foi incluída no artigo “Impact of mixing state and hygroscopicity on CCN activity of biomass burning aerosol in Amazonia” (SÁNCHEZ GÁCITA et al., 2016) (Apêndice D).

A mencionada revisão abrange dados disponíveis na literatura e expressos de maneira que possam ser utilizados na modelagem, e foca em medidas *in-situ* coletadas no contexto de três experimentos: o LBA/CLAIRE (*Large-Scale Biosphere Atmosphere Experiment in Amazônia / Cooperative LBA Airborne Regional Experiment*) em 2001 (RISSLER et al., 2004), o LBA/SMOCC (*Smoke Aerosols, Clouds, Rainfall and Climate*) em 2002 (ANDREAE et al., 2004) e o SAMBBA (*South American Biomass Burning Analysis*) em 2012 (BRITO et al., 2014), referentes a períodos que variaram entre dias até quase um mês cada. Nesta seção são resumidas as conclusões mais relevantes.

As medidas disponíveis de distribuição de tamanho da população de aerossóis provenientes das queimadas na Amazônia sugerem que a variabilidade regional da distribuição de tamanhos desta população é relativamente pequena, predominando os

aerossóis na moda de acumulação (REID et al., 1998; ANDREAE et al., 2004; RISSLER et al., 2004, 2006; ARTAXO et al., 2013; BRITO et al., 2014). O diâmetro geométrico médio da distribuição de tamanho, quando expressa como uma log-normal, encontra-se tipicamente entre 90 nm e 200 nm, sendo menor para aerossóis recentemente emitidos (REID et al., 1998; ARTAXO et al., 2013); já os valores para o desvio padrão da distribuição de tamanho variam tipicamente entre 1.5 e 1.8 (REID et al., 1998). Estes valores são semelhantes aos encontrados para aerossóis de queimadas em outras regiões e biomas (REID et al., 2005).

Nas observações *in-situ* conduzidas nos experimentos CLAIRE, SMOCC e SAMBBA descritos acima, a distribuição e tamanho de aerossóis foi expressa como a soma de três modas log-normais. A distribuição de tamanho dos aerossóis observados durante os períodos do experimento CLAIRE e do período de transição da estação seca à estação úmida do experimento SMOCC foi semelhante, porém o desvio padrão obtido para a moda de acumulação foi maior no segundo caso. Os diâmetros geométricos médios foram menores do que os ajustados à população de aerossóis observada durante os períodos da estação seca do SMOCC e do experimento SAMBBA. As maiores diferenças entre as observações foram em relação à quantidade de partículas em cada moda, sendo que, durante o período da estação seca no experimento, foram obtidas as maiores concentrações de número de partículas, divididas entre as modas de Aitken e de acumulação. Durante o CLAIRE e o período de transição entre estações do SMOCC, predominaram os aerossóis na moda de acumulação. Já no experimento SAMBBA, dominaram as partículas na moda Aitken.

Nos experimentos CLAIRE e SMOCC foi determinado o fator de crescimento higroscópico mediante H-TDMA, e o comportamento higroscópico foi descrito através dos parâmetros κ_R e ε (RISSLER et al., 2004, 2006; VESTIN et al., 2007) (Figura 5.1).

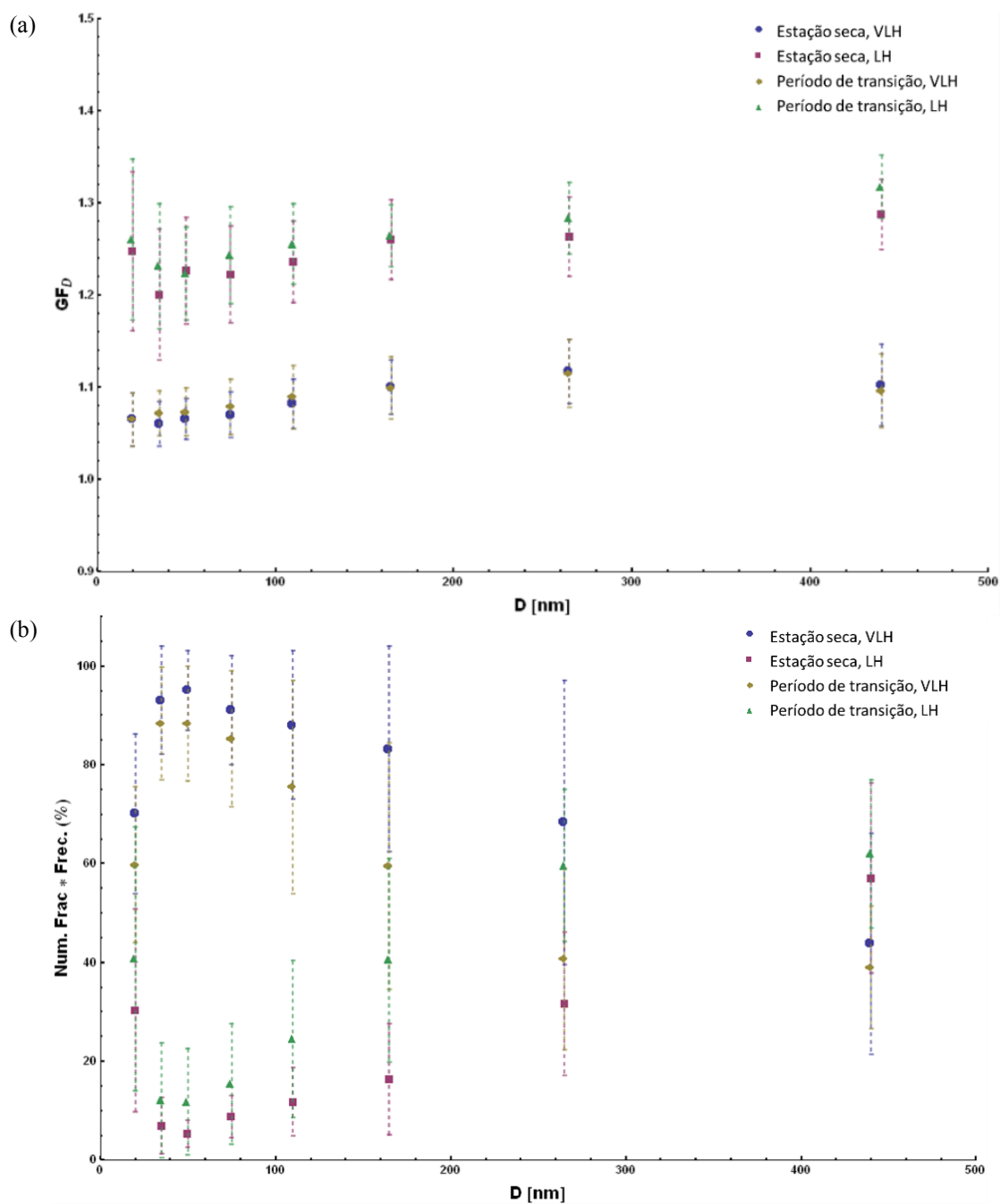


Figura 5.1 Resumo das observações do comportamento higroscópico dos aerossóis de queimada durante o experimento LBA- SMOCC, 2002: (a) o fator de crescimento higroscópico (como obtido a partir das observações do H-TDMA), e (b) fração total em número [%] de cada grupo higroscópico, para cada diâmetro seco.

Fonte: Os gráficos correspondem aos dados da Tabela 3 (Média diária) em Rissler et al. (2006)

O valor do parâmetro de higroscopicidade específico κ_p foi calculado a partir dos parâmetros κ_R e ε , de acordo com a metodologia descrita na seção 2.2.3.2. De acordo com os estudos de Rissler *et al.* (2004) e (2006), e Vestin *et al.* (2007), os aerossóis de queimadas na Amazônia estão misturados externamente em termos de higroscopicidade. Os valores médios de κ_p da população (assumindo mistura interna) encontraram-se numa faixa de valores muito baixos (VLH, do inglês *very low hygroscopicity*, $\kappa_p < 0,1$), resultantes da mistura entre um grupo de higroscopicidade também na faixa VLH e um grupo de higroscopicidade baixa LH (do inglês *low hygroscopicity*, $0,1 \leq \kappa_p < 0,2$). Em contraste com o observado para outras populações de aerossóis, a relação entre o tamanho das partículas e a sua higroscopicidade parece ser fraca para os aerossóis de queimada na Amazônia, mas valores menores de higroscopicidade foram característicos de cargas de aerossóis mais elevadas (SÁNCHEZ GÁCITA *et al.*, 2016).

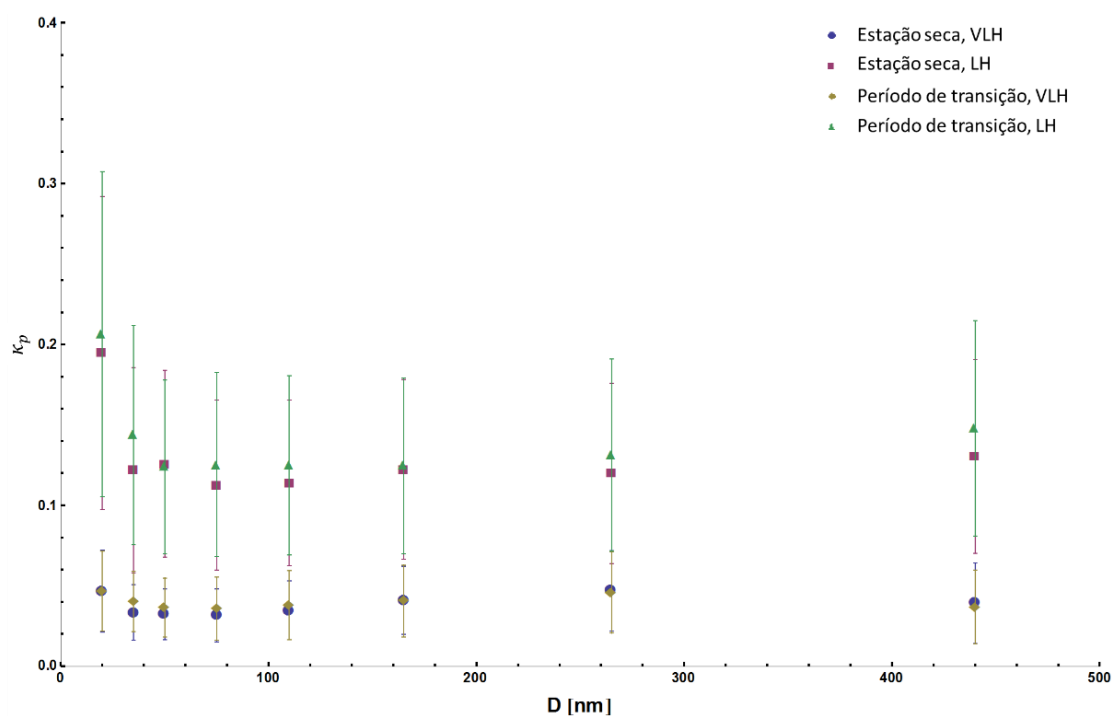


Figura 5.2 Fator de higroscopicidade específica para cada diâmetro seco durante o experimento LBA_SMOCC. Estação seca e período de transição.

Os valores calculados para o parâmetro de higroscopicidade do aerossol de queimadas na Amazônia são muito baixos, mas ainda estão dentro da faixa de valores obtidos em outras regiões e para outros biomas. Por exemplo, medidas de higroscopicidade obtidas para aerossóis resultantes de queimadas prescritas indicaram que κ_p pode alcançar valores de até 0,6 (valores de higroscopicidade $\kappa_p > 0,4$ são considerados elevados, ou na faixa HH, do inglês *high hygroscopicity*). Entretanto, a queima de espécies florestais e fogos de tipo brasa produziram as partículas menos higroscópicas (PETTERS et al., 2009; CARRICO et al., 2010; DUSEK et al., 2011; ENGELHART et al., 2012). A higroscopicidade média dos aerossóis de queimadas num episódio de queimadas perto de Guangzhou, China, foi $\kappa_p = 0,21$, valor considerado intermediário (ROSE et al., 2010). Já na Tailândia, foram reportados valores entre 0,05 e 0,1, mais próximos aos obtidos para Amazônia (HSIAO et al., 2016).

5.2. Remoção abaixo da nuvem dos aerossóis de queimadas na Amazônia

Usando as definições das populações de aerossol do MATRIX (BAUER et al., 2008), e seguindo a metodologia descrita na seção 3.2.2, foi criada uma tabela de referência (*look-up table*) para o cálculo da remoção abaixo da nuvem no modelo CCATT-BRAMS (Tabela 5.4), seguindo a metodologia proposta por Feng *et al.* (2007) (Seção 2.2.2.2). O ajuste obtido foi muito bom, como evidenciado no elevado valor de R^2 obtido.

Tabela 5.4 Tabela *look-up* com os coeficientes da parametrização $S_M = aP^b$ para populações do MATRIX

População	D_g (μm)	σ_g	a ($10^{-3} h^{-1}$)	b	R^2
AKK	0,013	1,6	5,63	0,64	0,999
ACC	0,068	1,8	1,53	0,65	0,999
DD1	0,580	1,8	204,82	0,20	0,998
DD2	5,400	1,8	1892,00	0,75	0,999
SSC	0,370	1,8	58,85	0,59	0,998
OCC	3,930	2,0	1937,20	0,75	
BC1	0,030	1,8	2,08	0,64	0,999
BOC	0,037	1,8	1,86	0,65	0,999

O ajuste dos parâmetros da parametrização aos resultados do modelo explícito pode ser observado na Figura 5.3 para a população BOC (carbono negro + carbono orgânico), que inclui o aerossol de queimadas, para as distribuições de tamanho de gotículas de chuva Marshal Palmer (MARSHALL; PALMER, 1948) e de Wolf (WOLFE; PATZ, 2002).

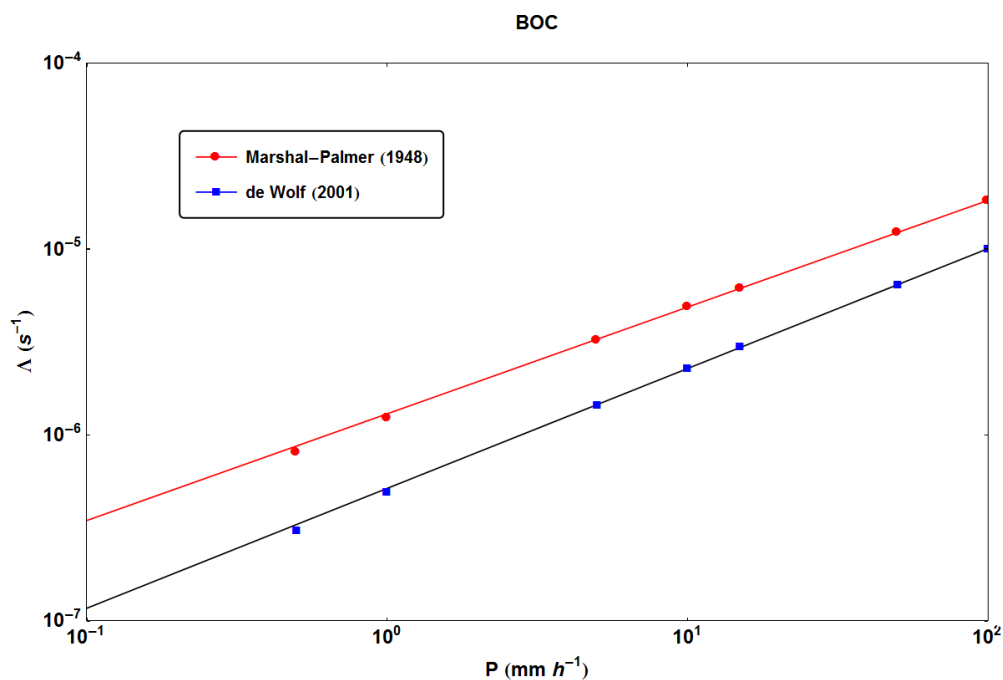


Figura 5.3 Cálculos explícitos e ajustes lineares do coeficiente de remoção para a população BOC em função da taxa de precipitação usando as distribuições de gotículas de chuva Marshal Palmer (vermelho) e de Wolf (azul).

Os resultados para o cálculo explícito da remoção do aerossol de queimada estão ilustrados na Figura 5.4 para uma taxa de precipitação de 10 mm h⁻¹ usando 200 bins para a população de aerossóis. Para referência, o eixo direito refere-se ao coeficiente de remoção calculado para esta taxa de precipitação. Observa-se que o coeficiente de remoção possui um mínimo aproximadamente na mesma região que a eficiência de coleta (Figura 2.7).

A distribuição de massa (eixo esquerdo) após 5 horas apenas se distingue da original e somente 3% da massa de aerossol foi removida da atmosfera até este momento, para a

taxa de precipitação considerada. Após 10 horas, a massa removida representa 6% da massa original.

Desta forma, devido ao tamanho característico dos aerossóis de queimada, a remoção abaixo da nuvem do mesmo é um processo muito lento para este tipo de aerossóis e pode ser desconsiderado em primeira aproximação.

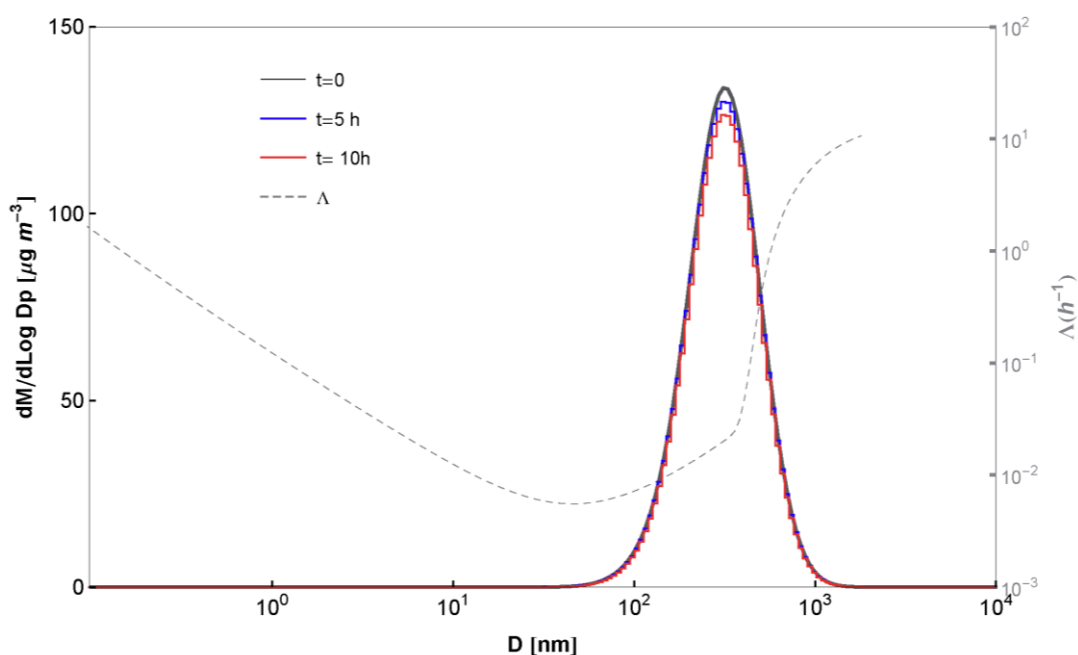


Figura 5.4 Distribuição de massa de aerossol de queimada, inicial e depois de 5 e 10 horas, para uma taxa de precipitação de 10 mm h⁻¹.

5.3. Atividade CCN e remoção *in-cloud* do aerossol de queimadas na Amazônia: importância da higroscopicidade e a razão de mistura do aerossol

Como consequência do tamanho típico dos aerossóis gerados pela atividade de queimadas, o processo de remoção úmida abaixo da nuvem é muito lento e, provavelmente, relevante apenas para precipitações muito intensas (seção 5.2). Já a ativação de partículas de aerossol, e a eventual remoção úmida dentro da nuvem pelo mecanismo de nucleação, uma vez que os aerossóis ativados como CCN são removidos

pela precipitação, são influenciados, não apenas pelo tamanho das partículas de aerossol, mas também pela sua composição química, que determina a sua higroscopicidade, assim como pelo estado de mistura da população.

Na seção 5.1 foi mostrado que, de acordo com os dados disponíveis na literatura, os aerossóis gerados pela atividade de queimada na Amazônia são tipicamente misturados externamente em termos de higroscopicidade, com a presença de dois grupos higroscópicos de muito baixa higroscopicidade e baixa higroscopicidade, respectivamente. Os dados de higroscopicidade disponíveis sugerem que os valores de higroscopicidade destes grupos não são muito variáveis. Entretanto, eles podem estar presentes em frações maiores ou menores, modificando a higroscopicidade efetiva da população. Na modelagem numérica, entretanto, tipicamente é assumido que os aerossóis de uma população são misturados internamente, e valores maiores para κ_p são considerados, ou ainda, é considerado que o valor característico para aerossol continental $\kappa_p = 0,3$ é aplicável (ver, por exemplo, ANDREAE; ROSENFELD, 2008). Além disso, vários estudos não consideram aerossóis com higroscopicidade baixa ou muito baixa $\kappa_p < 0,2$ (WARD; COTTON, 2011; THOMPSON; EIDHAMMER, 2014).

No artigo “Impact of mixing state and hygroscopicity on CCN activity of biomass burning aerosol in Amazonia” (SÁNCHEZ GÁCITA et al., 2016), foram consideradas três distribuições de tamanho semelhantes àquelas encontradas para o aerossol de queimada na Amazônia, e foram conduzidos uma série de testes de sensibilidade utilizando o modelo de parcela de nuvens descrito na seção 3.3 para avaliar o impacto da higroscopicidade e o estado de mistura na ativação como CCN dos aerossóis desta população. Nesta seção, são comentadas brevemente as principais conclusões do estudo, mas o artigo foi reproduzido na íntegra no APÊNDICE D deste documento.

Para os valores típicos de higroscopicidade nos grupos de aerossóis externamente misturados, a premissa de mistura interna leva a uma superestimativa da população de CCN de, em média, 5%, o que é considerado um valor pequeno, uma vez considerada a magnitude das outras incertezas na modelagem destes processos. Já a premissa de mistura

interna na presença de populações moderadamente ou muito higroscópicas pode resultar em erros mais significativos, entre 15% e 20%. Já o uso de valores de higroscopicidade moderados para os aerossóis da Amazônia, como os recomendados para outras regiões, pode resultar em erros de até 50% na população de CCN em dependência da distribuição de tamanho das partículas de aerossol. Por fim, os efeitos das limitações cinéticas, considerados importantes quando as concentrações são elevadas, mostraram-se importantes apenas para higroscopicidade moderadas e altas, indicando que o uso de uma parametrização que não considere estes efeitos é adequado para simular esta população de aerossóis.

5.4. Avaliação do desempenho da parametrização ARG para simular o aerossol de queimadas

Nesta seção, são comparados os resultados da ativação de aerossóis de queimadas calculados de acordo com o modelo de parcela de nuvens descrito na seção 3.3, e a parametrização de Abdul-Razzak e Ghan (ARG) (ABDUL-RAZZAK, H.; GHAN, 2000), descrita na seção 3.2.3.

Uma limitação dos resultados apresentados nesta seção é que o modelo de parcela de nuvens utilizado considera velocidades de *updraft* prescritas, o que resulta em condições físicas irrealistas quando o vapor de água é limitado, como pode ser o caso na estação seca na Amazônia. Também, como descrito na seção 3.3, os processos de coagulação e coalescência não são considerados no modelo de parcela. Entretanto, as simulações descritas a seguir foram concebidas como testes de sensibilidade para verificar a aplicabilidade da parametrização ARG ao estudo dos aerossóis de baixa higroscopicidade gerados pela atividade de queimadas na Amazônia. Desta forma, uma reprodução dos processos da microfísica que já estão incluídos no modelo BRAMS não foi considerada necessária.

Para os parâmetros da distribuição de tamanho da população de aerossóis de queimadas, foram considerados os ajustes à uma distribuição 3-lognormal propostos por Rissler et al.

(2006), correspondentes à uma distribuição média diurna para os períodos do experimento SMOCC na estação seca (estudo de caso “estação seca”) e no período de transição entre a estação seca e a úmida (estudo de caso “período de transição”) (Tabela 5.1). Para o parâmetro de higroscopicidade específica, foi considerado o valor $\kappa_p = 0,055$ para o estudo de caso “estação seca”, e $\kappa_p = 0,072$ para o estudo de caso “período de transição”. Estes valores são calculados assumindo uma mistura interna entre os grupos higroscópicos presentes em cada período.

As condições iniciais do ambiente nas simulações conduzidas foram: $RH= 90\%$, $T=279$ K e $p=1000$ hPa, onde RH , T , e p denotam, respectivamente, a umidade relativa, a temperatura e a pressão atmosférica.

A máxima supersaturação para o estudo de caso da estação seca é apresentada na Figura 5.5, como função da velocidade de *updraft*. Observa-se que os valores de supersaturação máxima alcançados são muito baixos, inferiores à 0.5 % para quase todo o intervalo considerado de valores de W . A parametrização ARG subestima o valor de s_{max} em $\sim 0,04\%$ para valores baixos de W . Com a intensificação do *updraft*, aumenta a subestimação do valor de s_{max} até alcançar um máximo de 0,15%.

Tabela 5.1 Parâmetros log-normais da população de aerossol de queimadas durante o experimento LBA-SMOCC (médias período diurno), utilizados nos estudos de caso do mesmo nome.

Fonte: Mircea *et al.* Tabela 1. (2005)

Moda	Estação seca			Período de transição		
	D_{gm} (nm)	σ	N (cm^{-3})	D_{gm} (nm)	σ	N (cm^{-3})
Ultrafina	-	-	-	11,1	944	944
Aitken	107	1,82	5748	89,8	1,60	3591
Acumulação	199	1,45	2455	210,3	1,47	714

A fração da população e aerossóis que ativa como CCN (CCN/CN), também para o estudo de caso “estação seca”, também é subestimada pela parametrização ARG. Em correspondência com os baixos valores de supersaturação máxima alcançada e o valor muito baixo de higroscopicidade, a fração de aerossóis na moda Aitken ativados como CCN é muito baixa (Figura 5.6), aumentando gradualmente com W até alcançar o valor

de 0,62% para o *updraft* mais intenso, segundo o modelo de parcela (0,52% segundo a parametrização ARG). O viés da parametrização ARG em relação ao modelo de parcela é praticamente constante para *updrafts* moderados e intensos (~9 %).

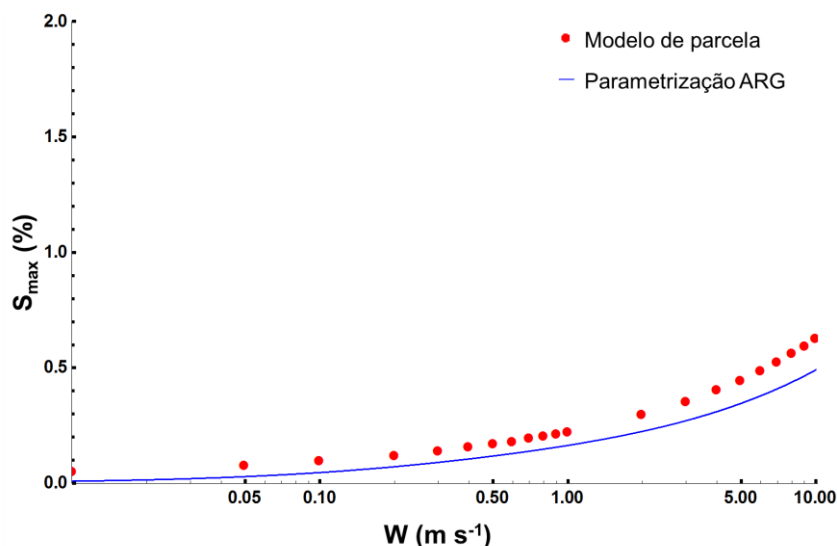


Figura 5.5 Supersaturação máxima para as simulações do estudo de caso “estação seca”, como função da velocidade de *updraft*.

Para aerossóis na moda de acumulação, a fração CCN/CN aumenta rapidamente com a intensificação do *updraft* até alcançar um valor próximo à 100% de ativação para $W = 10 \text{ m s}^{-1}$ (Figura 5.7). As diferenças máximas entre o modelo de parcela e a parametrização são observadas para *updrafts* moderados, com diferenças relativas superiores à 50% (representando ~12% da concentração de número total na moda).

Como resultado, o viés da parametrização ARG na estimativa da fração ativada da população de aerossóis é praticamente constante, com exceção das velocidades de *updraft* mais baixas (Figura 5.8).

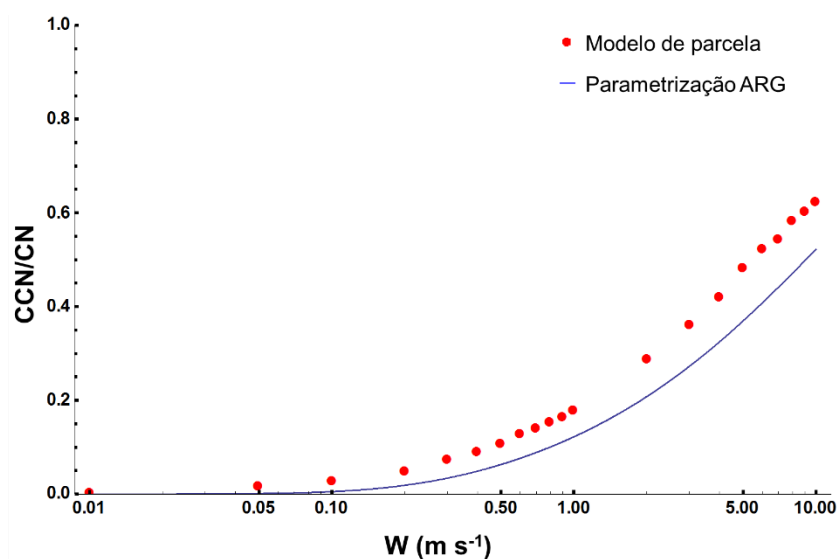


Figura 5.6 Aerossol ativado na moda Aitken, estudo de caso “estação seca”.

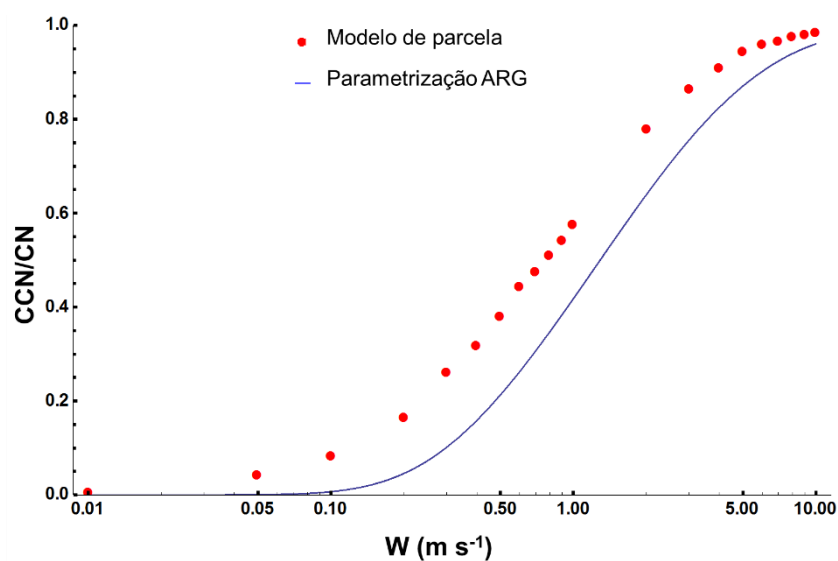


Figura 5.7 Aerossol ativado na moda de acumulação, estudo de caso “estação seca”.

Já para o estudo de caso “período de transição” os valores de supersaturação máxima alcançados são ligeiramente superiores, em correspondência com a menor de concentração de aerossóis neste caso (Figura 5.9). A parametrização ARG subestima sistematicamente em $\sim 0.1\%$ o valor estimado de s_{max} estimado pelo modelo de parcela.

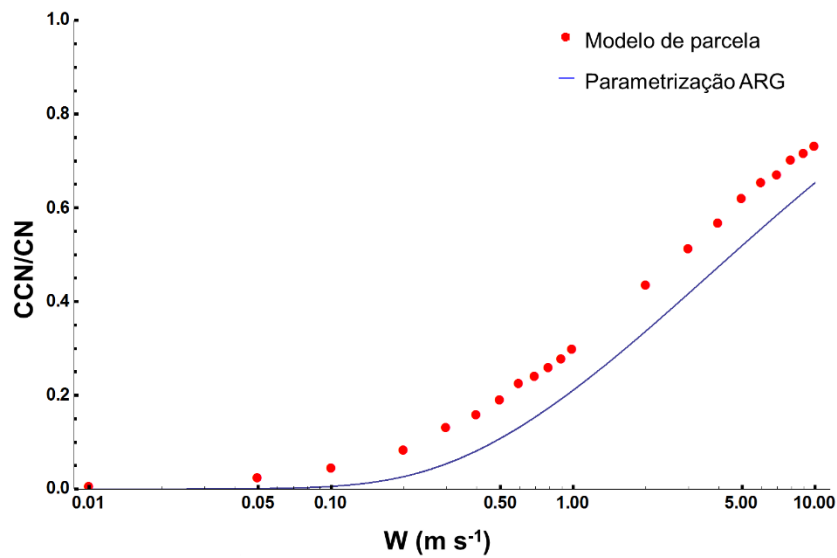


Figura 5.8 Aerossol ativado total, estudo de caso “estação seca”.

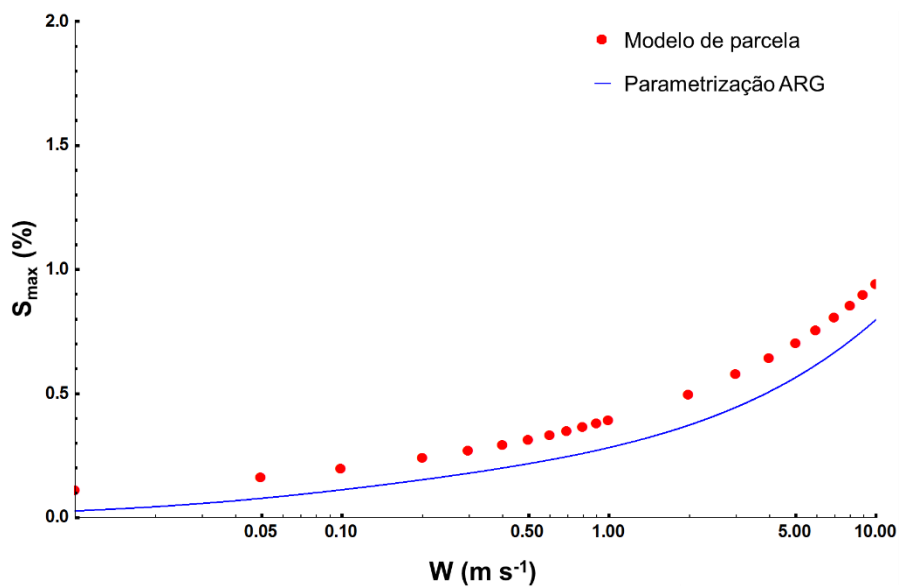


Figura 5.9 Supersaturação máxima como função da velocidade de *updraft*, estudo de caso “período de transição”.

A diferença relativa entre modelo explícito e parametrização para os *updrafts* mais intensos é muito próxima para ambos os casos (~77%). Nos casos “base” e “aerossol continental”, esta diferença é de ~70 % e ~77 %, respectivamente. Estes resultados para populações diversas sugerem que o viés da parametrização (em termos relativos) é

semelhante para *updrafts* intensos e que o impacto da higroscopicidade e as diferenças em tamanho e concentração é mais importante, em termos relativos, para *updrafts* fracos e moderados.

A ativação dos aerossóis na moda ultrafina é muito baixa, mesmo para os *updrafts* mais intensos (Figura 5.10). Isto ocorre porque estas partículas dificilmente atingem o seu tamanho crítico para os baixos valores das supersaturações máximas atingidas. Para os aerossóis na moda Aitken, a fração ativada é muito semelhante à obtida para o estudo de caso “estação seca”, porém o seu valor aumenta em uma taxa superior com a intensificação do *updraft* (Figura 5.10). As diferenças entre o modelo explícito e a parametrização também são maiores neste caso, ~12%.

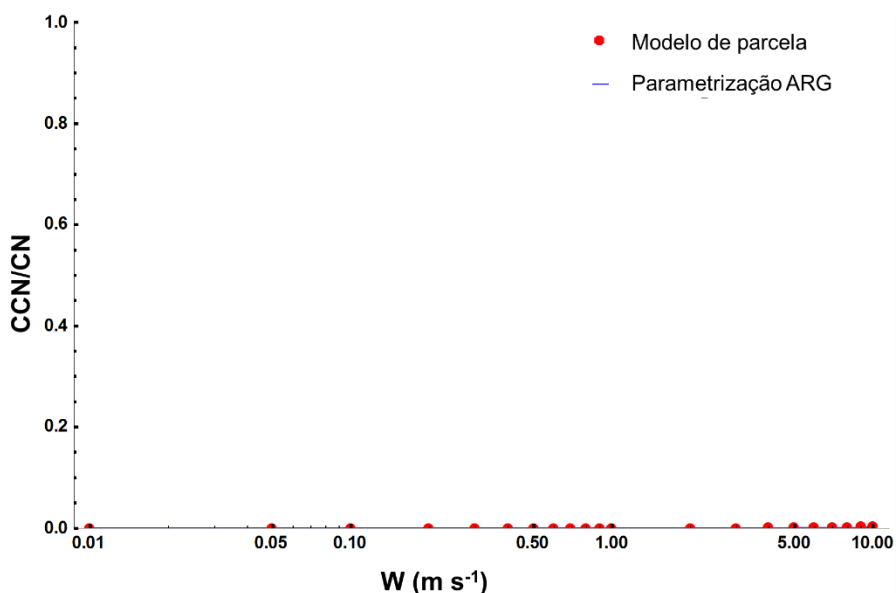


Figura 5.10 Fração de aerossol ativada na moda de nucleação, estudo de caso “período de transição”

Para a fração ativada das partículas na moda de acumulação, as diferenças são ainda maiores, ~20% para *updrafts* moderados e intensos (Figura 5.11). Também, tanto o modelo explícito como a parametrização estimam uma ativação próxima ao 100% para as partículas desta moda e *updrafts* intensos.

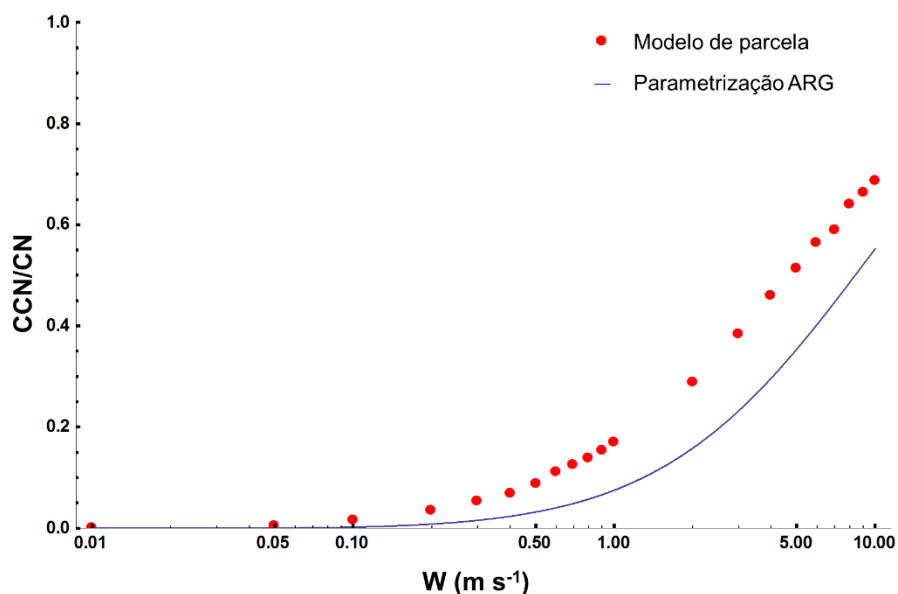


Figura 5.11 Fração de aerossol ativada na moda de acumulação, estudo de caso “período de transição”

Mesmo que as diferenças entre modelo explícito e parametrização na estimativa da ativação dos aerossóis nas modas Aitken (Figura 5.12) e de acumulação (Figura 5.13) foram superiores neste caso às obtidas para o estudo de caso “estação seca”. A ativação da população como um todo é subestimada em um fator aproximadamente constante de ~10%, a semelhança do viés obtido o estudo de caso “estação seca”, resultando numa subestimação da fração ativada aproximadamente para esta população. Esta diferença é superior à encontrada nos resultados para os casos “base” e “aerossol continental”, descritos no APÊNDICE C deste documento.

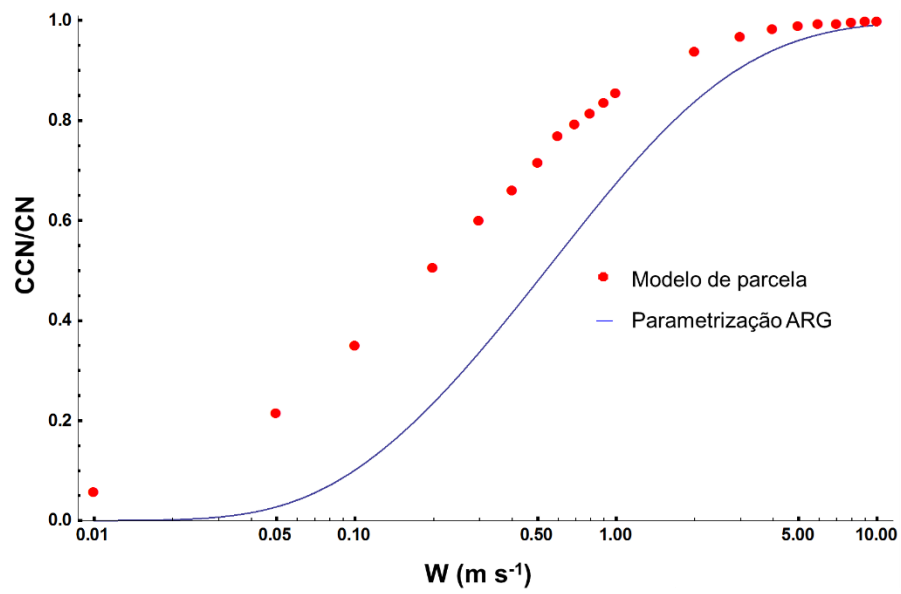


Figura 5.12 Fração de aerossol ativada na moda de acumulação, estudo de caso “período de transição”

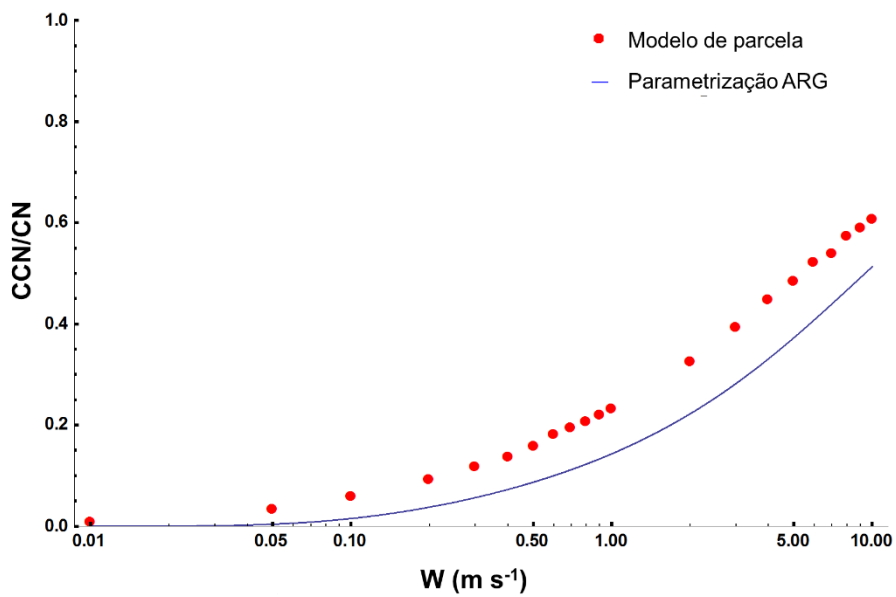


Figura 5.13 Fração de aerossol ativada, todas as modas, estudo de caso “período de transição”

5.5. Recomendações para as simulações regionais incluindo aerossol de queimadas

A remoção abaixo da nuvem dos aerossóis de queimada é um processo lento e pode ser desconsiderado numa primeira aproximação. Já a remoção dentro da nuvem é mais eficiente e, provavelmente, é o mecanismo de remoção dominante desta população de aerossóis na atmosfera.

Os dados disponíveis sugerem que, tipicamente, a população de aerossóis de queimada na Amazônia está constituída por dois grupos higroscópicos de muito baixo e baixo valor de κ_p , respectivamente. Os testes de sensibilidade realizados mostraram que, para os valores de higroscopicidade considerados, é adequado simular a população como uma mistura interna dos dois grupos com um valor de higroscopicidade $\kappa_{p\,eff}$ efetivo para a população, já que o erro introduzido é em média de 5% e sempre inferior a 10% da população, para todos os testes realizados. Já para misturas externas entre grupos de higroscopicidade mais diferentes, particularmente incluindo aerossóis muito pouco higroscópicos, o erro pode ser significativo. A consideração de valores de higroscopicidade mais elevados, como os sugeridos para outras regiões ou para aerossol continental pode resultar em um erro de até ~50%, dependendo da distribuição de tamanho da população. Desta forma, recomenda-se o uso de um valor de $\kappa_{p\,eff}$ adequado, estimado neste trabalho como $\sim 0,07$.

O efeito das limitações cinéticas, não considerado pela parametrização ARG, mostrou-se muito pequeno em relação ao observado para valores maiores da higroscopicidade das partículas em condições poluídas como as tipicamente encontradas em América do Sul em regiões afetadas por emissões de queimadas durante a estação seca. Na comparação entre a parametrização ARG e o modelo de parcela, a parametrização subestimou a supersaturação máxima e a fração de aerossóis ativada como CCN. Contudo, o viés na subestimação da população como um todo mostrou-se consistente e quase constante, com um valor de ~10% para os dois estudos de caso considerados. Desta forma, em primeira

aproximação, pode ser considerado que a fração de aerossóis de queimadas ativados calculada no BRAMS pela parametrização ARG está subestimada em 10%.

6 CONTRIBUIÇÃO DAS QUEIMADAS À DEPOSIÇÃO DE NITROGÊNIO NA AMÉRICA DO SUL

Neste capítulo são descritos os resultados da modelagem numérica para concentrações e deposição atmosférica de espécies nitrogenadas, com ênfase no impacto das emissões de queimadas, utilizando o modelo BRAMS. Inicialmente, é feita uma breve análise meteorológica do período, destacando-se os principais sistemas atmosféricos responsáveis pela geração de precipitação em distintas regiões do Brasil, incluindo aquelas onde são originados um grande número de focos de queimadas no período analisado. A seguir, são apresentadas as emissões para o mesmo período de estudo, enfatizando as emissões de queimadas. Por fim, as simulações numéricas das concentrações e as cargas de deposição atmosférica de nitrogênio reativo no continente durante o período do SAMBBA são discutidas e comparadas com dados observacionais apresentados na seção 4.2, assim como dados de sensoriamento remoto.

6.1. Condições atmosféricas durante o período de estudo

No mês de setembro de 2012, as anomalias de TSM diminuíram em extensão espacial e magnitude relativas aos meses anteriores, enquanto o padrão em relação ao El Niño Oscilação Sul esteve em sua fase neutra. Já as anomalias da pressão reduzida ao nível médio da superfície do mar indicaram uma intensificação da alta subtropical do Pacífico Sul (ASPS) e a alta subtropical do Atlântico Sul (ASAS), sendo que a ASAS apresentou-se deslocada para leste da sua posição climatológica (CPTEC/INPE, 2012).

Durante o mês de setembro de 2012, as temperaturas mostraram-se elevadas em relação à climatologia para este mês em quase todo o Brasil (CPTEC/INPE, 2012). Além disso, a atividade convectiva sobre a América do Sul esteve abaixo da média climatológica durante a primeira quinzena do mês de setembro, enquanto na segunda quinzena do mês os níveis de precipitação foram característicos do período de transição, com anomalias positivas da precipitação no centro-oeste da Amazônia (SÁNCHEZ GÁCITA et al.,

2016). Contudo, os acumulados mensais foram superiores à média climatológica em várias localidades das regiões sul, sudeste e central do Brasil (CPTEC/INPE, 2012).

Na alta troposfera, destaca-se um enfraquecimento da corrente de jato subtropical sobre o continente, enquanto a anomalia do campo de vento em 850 hPa indica uma leve intensificação do jato em baixos níveis (CPTEC/INPE, 2012).

Os padrões de circulação e os campos de precipitação simulados pelo BRAMS para o período de estudo são apresentados posteriormente.

6.2. Emissões de gases traços e aerossóis

As condições secas da primeira quinzena do mês de setembro contribuíram para a ocorrência de um grande número de queimadas, concentrados nos estados de Acre, Tocantins, Maranhão, Bahia e Piau (INPE, 2015) (Figura 6.1). Em relação à média climatológica de 14 anos, o número de focos foi menor durante este período em diversas regiões dos estados de Mato Grosso, Rondônia, Pará e Mato Grosso do Sul. Entretanto, em regiões do Tocantins, Maranhão, Piauí e no oeste da Bahia, o número de focos foi maior do que a média climatológica mencionada (CPTEC/INPE, 2012).

A evolução temporal das emissões no mês de setembro é ilustrada na Figura 6.1, que apresenta as emissões criadas pelo PREP_CHEM_SRC para o monóxido de carbono (CO) gerado pela atividade de queimadas para o período compreendido entre os dias 31 de agosto e 3 de outubro de 2012, com intervalo de 3 dias. Para todos os dias incluídos, observam-se elevadas emissões de CO nos estados de Mato grosso, Tocantins e Piauí. Nos estados de Acre e Rondônia, assim como no norte da Bolívia e no Paraguai, as emissões são tipicamente mais elevadas no início do mês de setembro. Também é possível apreciar a diminuição da intensidade e extensão espacial das emissões com o avanço do período de transição à estação úmida.

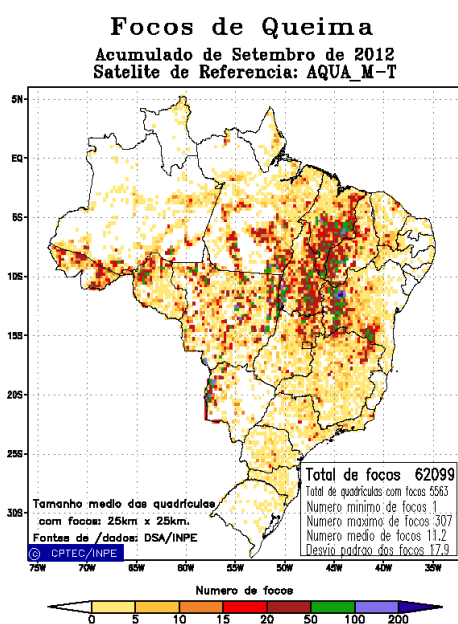


Figura 6.1 Focos de queimadas detectados no Brasil em setembro de 2012 pelo satélite Aqua MT (de referência para o período).

Fonte: (INPE, 2015)

No geral, as emissões para o mês de setembro foram moderadas, em comparação às emissões de queimadas estimadas para o mês de agosto, (não apresentadas, porém utilizadas no período de estabilização do modelo). Contudo, as queimadas ainda representam uma fração significativa das emissões totais no continente neste período.

Na Figura 6.3 podem se observar as emissões de CO para o dia 6 de setembro, considerando fontes antrópicas, biogênicas e de queimadas, e as emissões estimadas apenas considerando fontes de queimadas. Observa-se que as emissões de queimadas, na resolução espacial do domínio considerado, são comparáveis, em magnitude, às geradas pela atividade antrópica em São Paulo. As emissões de óxidos de nitrogênio (NO_x) e amônia (NH_3) geradas pela atividade de queimadas para o mesmo dia são apresentadas na Figura 6.4. Outras espécies nitrogenadas na fase gasosa são formadas de forma secundária através de transformações químicas.

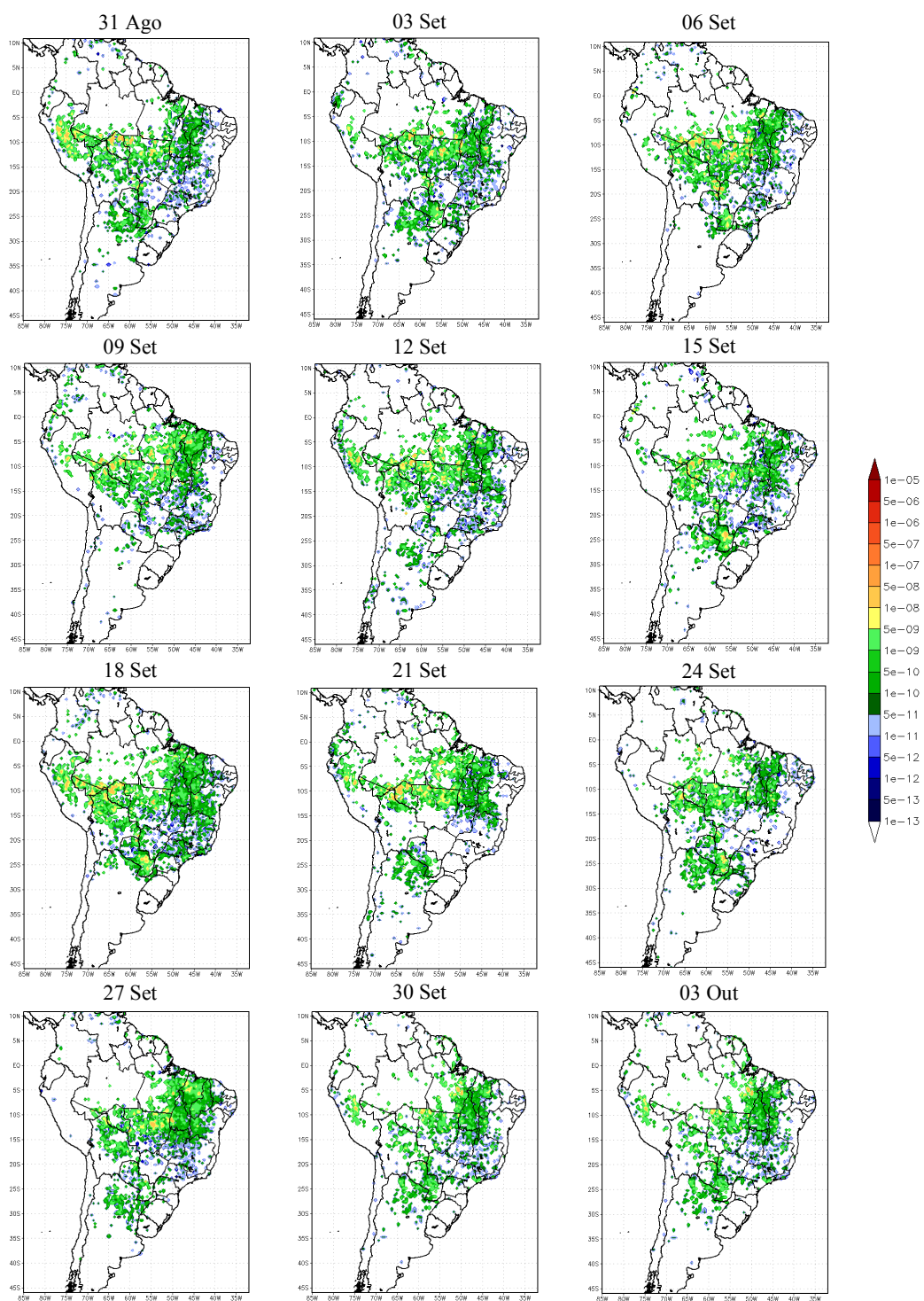


Figura 6.2 Emissões de CO ($\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$) proveniente das queimadas, geradas pelo PREP-CHEM-SOURCE para os dias indicados.

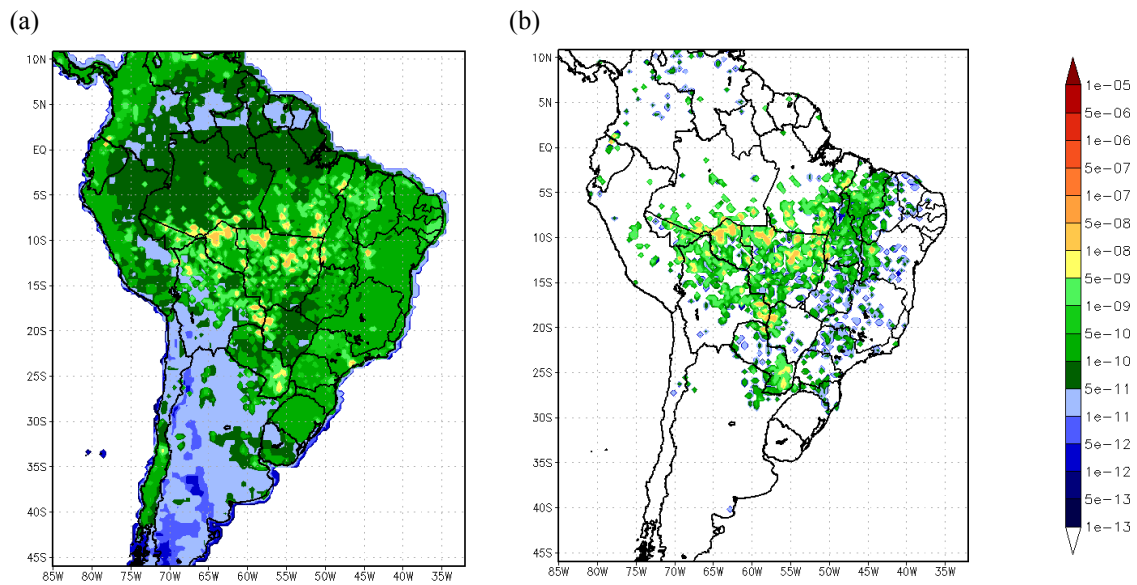


Figura 6.3 Emissões de CO ($\text{kg}[\text{CO}] \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$), total (a) e proveniente das queimadas (b), geradas pelo PREP-CHEM-SOURCE para o dia 6 de setembro de 2012.

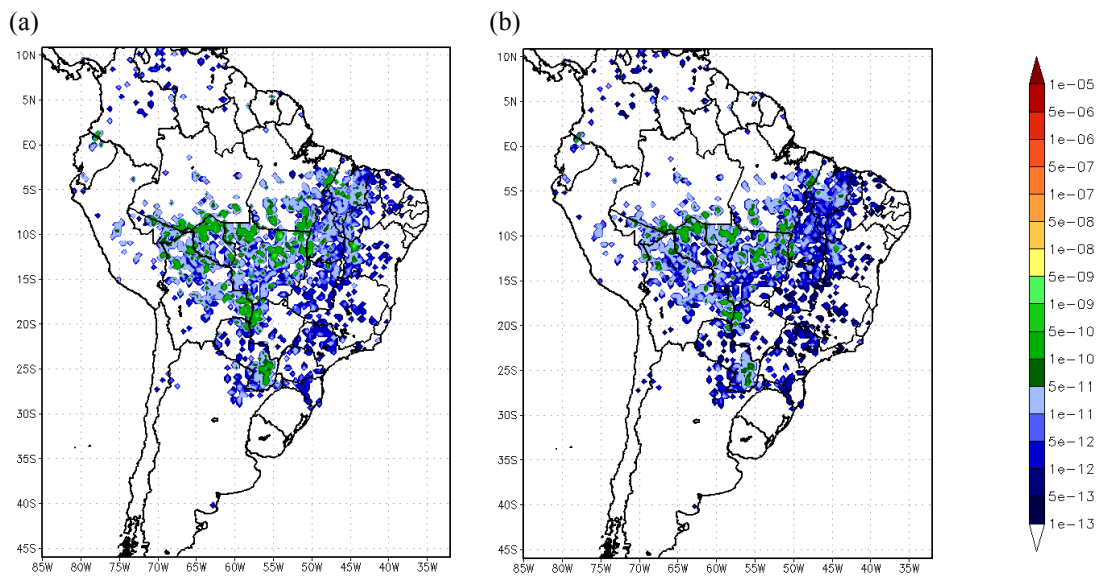


Figura 6.4 Emissões ($\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$) de NO_x (a), e NH_3 (b), provenientes das queimadas, geradas pelo PREP-CHEM-SOURCE para o dia 6 de setembro de 2012.

As emissões para material particulado geradas pela atividade de queimadas são atribuídas pelo MATRIX à população denominada BOC, que é constituída por carbono negro (BC, do inglês *black carbon*), carbono orgânico (OC, do inglês *organic carbon*), sulfato, nitrato e amônia. O aerossol de queimada da Amazônia tem um elevado conteúdo de matéria orgânica (FUZZI, SANDRO et al., 2007), e as emissões de BC e OC estimadas pelo PREP-CHEM-SOURCE, também para o dia 6 de setembro refletem adequadamente este comportamento. A atividade antrópica é também fonte de carbono negro (atribuído à população BC1), e carbono orgânico (atribuído à população OCC), além de sulfato, nitrato e amônia. As emissões totais de BC e OC são apresentadas na Figura 6.6.

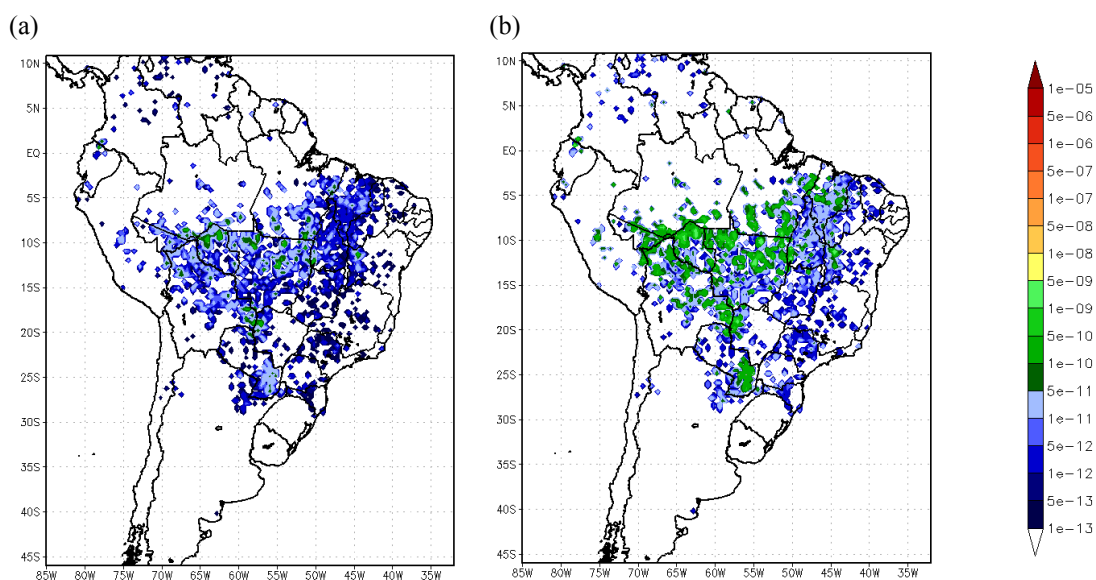


Figura 6.5 Emissões ($\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$) de BC (a), e OC (b) na população BOC, provenientes das queimadas, geradas pelo PREP-CHEM-SOURCE para o dia 6 de setembro de 2012.

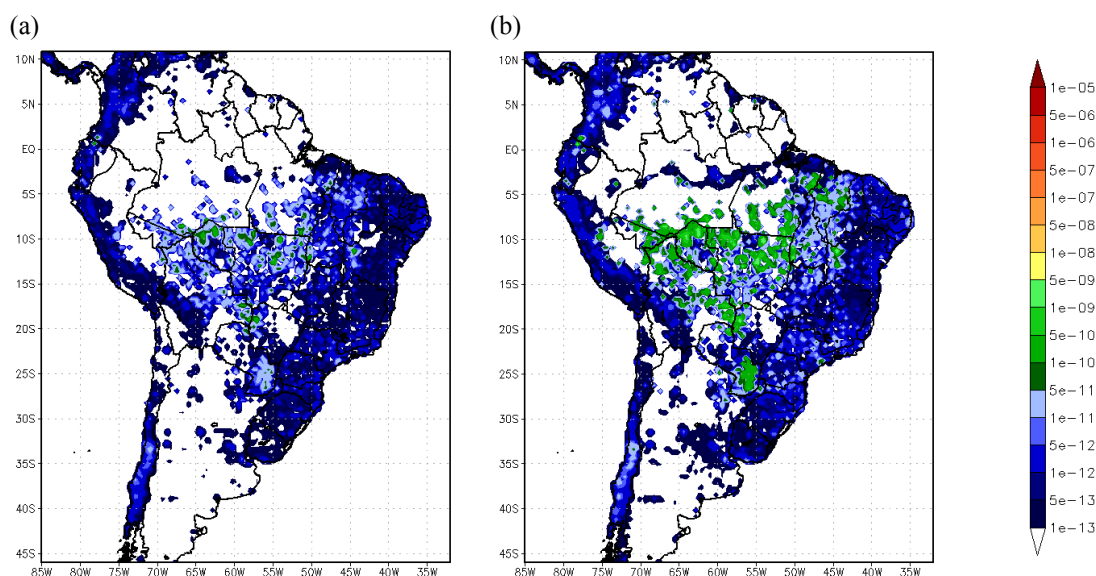


Figura 6.6 Emissões ($\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$) de BC (a), e OC (b) nas populações BOC, BC1 e OCC, provenientes das queimadas e atividade antrópica, geradas pelo PREP-CHEM-SOURCE para o dia 6 de setembro de 2012.

6.3. Deposição atmosférica de nitrogênio reativo

O novo módulo MATRIX possui, como esperado, um elevado custo computacional, especialmente relacionado ao aumento do número de espécies transportadas (54 espécies adicionais, na configuração utilizada), o que nas atuais limitações em termos de capacidade computacional e armazenamento do CPTEC/INPE, dificulta a simulação de períodos longos, em particular para domínios de grande extensão espacial (Rodrigues, L. F., comunicação pessoal, 2016). Desta forma, não foi possível simular todo o período do experimento SAMBBA.

No período simulado, os níveis de precipitação foram comparativamente baixos. A Figura 6.7 apresenta o valor médio do acumulado em 24 horas para o período simulado, e o acumulado em 12 horas (das 17:00 UTC do dia 10 de setembro às 05:00 UTC do dia 11 de setembro), durante o avanço de um sistema frontal pela região sul do Brasil. Entretanto, a presença de atividade convectiva de menor escala não foi bem representada como resultado da baixa resolução espacial na grade utilizada, como ilustrado na Figura 6.8, na qual pode se apreciar que o conteúdo de água líquida acima da Bolívia e na região

oeste da Amazônia, próximo ao Peru, não foi capturada neste horário, enquanto na zona de convergência intertropical aparece superestimado.

Na Figura 6.9 pode se apreciar a deposição seca e úmida total de nitrogênio simulada pelo BRAMS para o período, em unidades de $\text{kg}[\text{N}] \text{ ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$. É importante salientar que a escolha desta unidade foi feita com intuito de facilitar a comparação com resultados observacionais e entre períodos de extensão diferente, e os valores não representam uma estimativa da deposição anual.

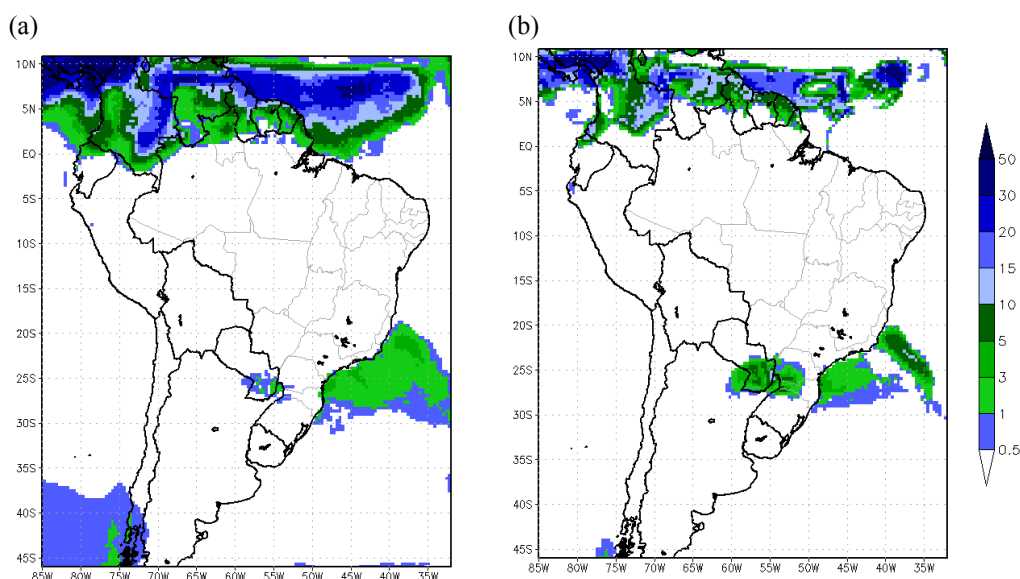


Figura 6.7 Acumulados de precipitação diária média para o período das simulações (mm) (a) e acumulado em 12 horas na passagem de um sistema frontal.

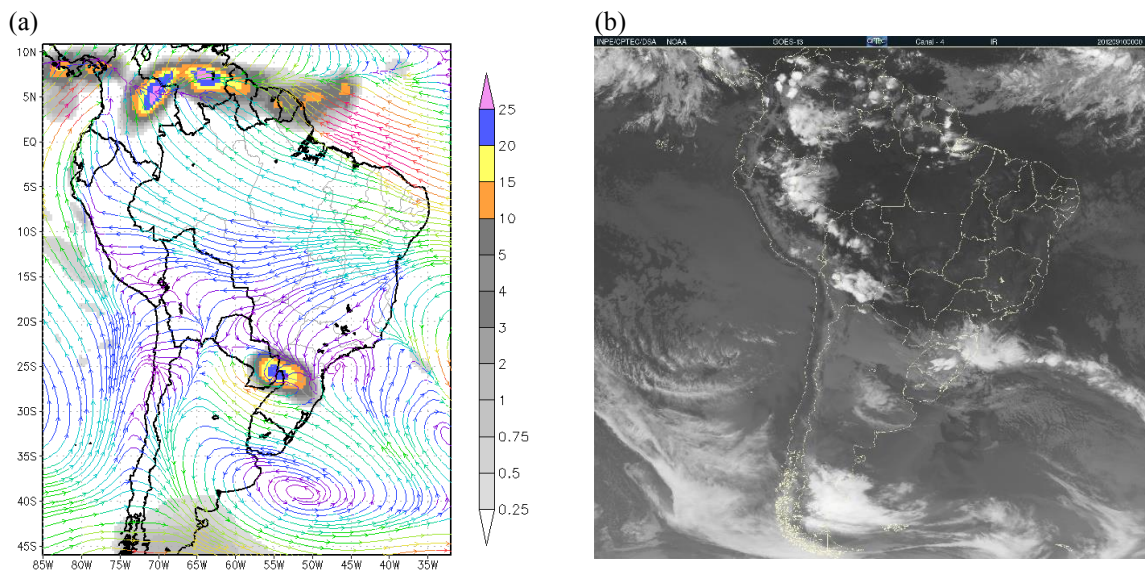


Figura 6.8 (a) Água precipitável líquida (m) (escala em tons de cinza) e linhas de corrente (escala de cores variando entre 0 e 20 ms^{-1}) e (b) imagem do infravermelho (canal 4) do sensor GOES para o 10 de setembro de 2012.

Dados os baixos valores de acumulado de precipitação no período, pode se apreciar que a deposição seca domina a deposição total. Em ambos os casos, os máximos predominam na região sul e sudeste do Brasil, assim como no Uruguai e no norte da Argentina. Observa-se também que a deposição seca é mais elevada em regiões de rios e aquíferos.

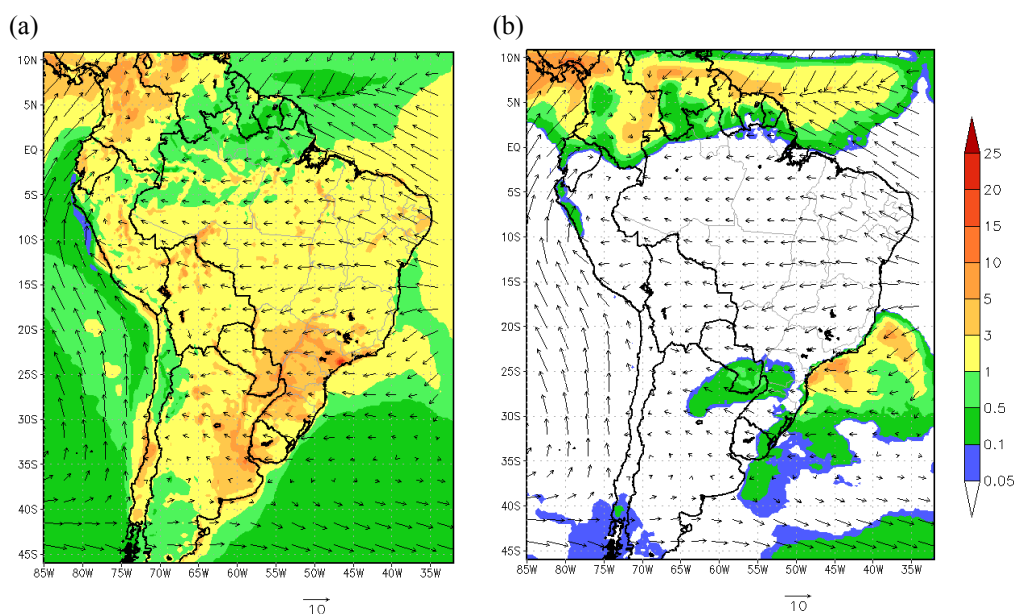


Figura 6.9 Deposição de Nr para o período estudado ($\text{kg}[\text{N}] \text{ ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$) seca (a) e úmida (b). O campo de ventos em 850 hPa aparece indicado.

A contribuição de espécies gasosas reduzidas (NH_x) e oxidadas (NO_y) à deposição seca e úmida de nitrogênio reativo para o período de estudo, pode se apreciar, respectivamente, na Figura 6.10 e na Figura 6.11. A deposição de NO_y apresenta máximos perto dos grandes centros urbanos, com destaque para São Paulo, devido às altas emissões antrópicas de NO_x provenientes da queima de combustíveis fósseis. Por outro lado, as simulações indicaram cargas mais elevadas de deposição das espécies reduzidas nas regiões de rios e aquíferos.

Pode se apreciar que estes resultados são consistentes com as observações de deposição de nitrato e amônio na região norte e central do Brasil, que sugerem valores de deposição típicos entre 1 e 3 $\text{kg} [\text{N}] \text{ ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$, podendo chegar até 6 $\text{kg} [\text{N}] \text{ ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ (Seção 4.2.2). A deposição de NO_y próximo às regiões metropolitanas simulada pelo modelo alcançou valores na faixa de 15 a 20 $\text{kg} [\text{N}] \text{ ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$, também consistentes com as observações próximas à região metropolitana de São Paulo. Por outro lado, a deposição na região sul aparece subestimada, e os máximos de até 15 $\text{kg} [\text{N}] \text{ ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ na fronteira sul do estado de Rio Grande do Sul não são evidenciados nas simulações.

Entretanto, a deposição de NH_x é consistente com as poucas observações disponíveis na Amazônia, porém mais baixa do que as observações na região sul do Brasil, assim nas proximidades da região metropolitana de São Paulo.

Dado que o período analisado foi relativamente seco em quase todo o continente, as diferenças entre a deposição simulada e as observações pode ser atribuída à baixa contribuição da deposição úmida à deposição total nos dias analisados.

As observações de deposição de nitrogênio orgânico no continente são esparsas, porém os valores estimados para o Brasil são semelhantes entre si, e na faixa entre 6 e 9 $kg[N] ha^{-1} ano^{-1}$. Contudo, a componente da deposição, tanto seca quanto úmida, de compostos orgânicos nitrogenados na fase gasosa (PAN e nitratos orgânicos) representou uma fração pequena dos valores obtidos para a deposição, com máximos de até 0,5 $kg[N] ha^{-1} ano^{-1}$ (Figura 6.12). Isto sugere que a deposição de nitrogênio orgânico proveniente dos compostos orgânicos nitrogenados na fase gasosa é baixa, e a contribuição dos aerossóis é importante.

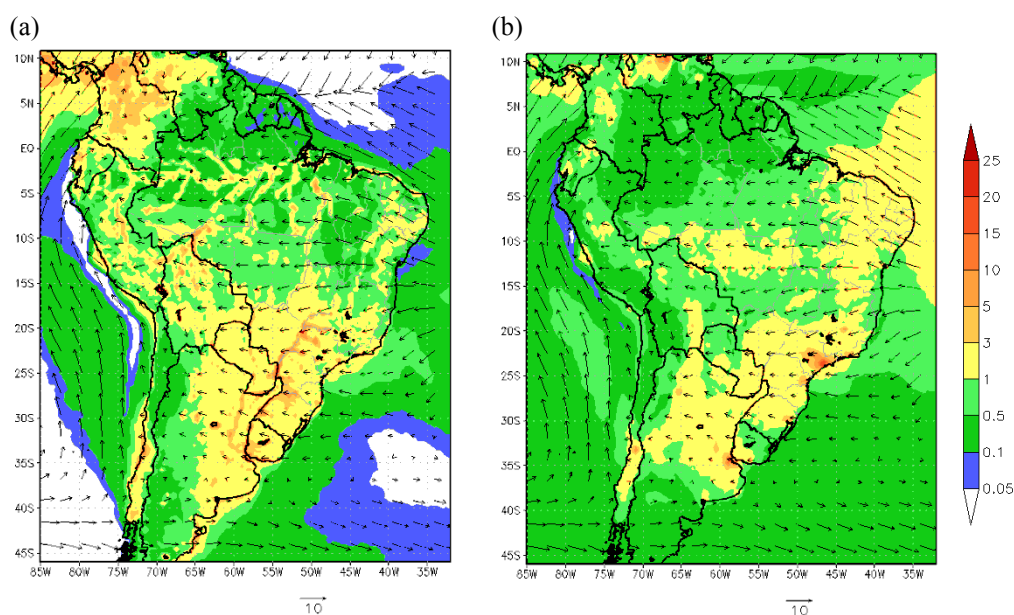


Figura 6.10 Deposição seca de NH_x (a) e NO_y (b) na fase gasosa para o período estudado ($kg[N] ha^{-1} ano^{-1}$). O campo de ventos em 850 hPa aparece indicado.

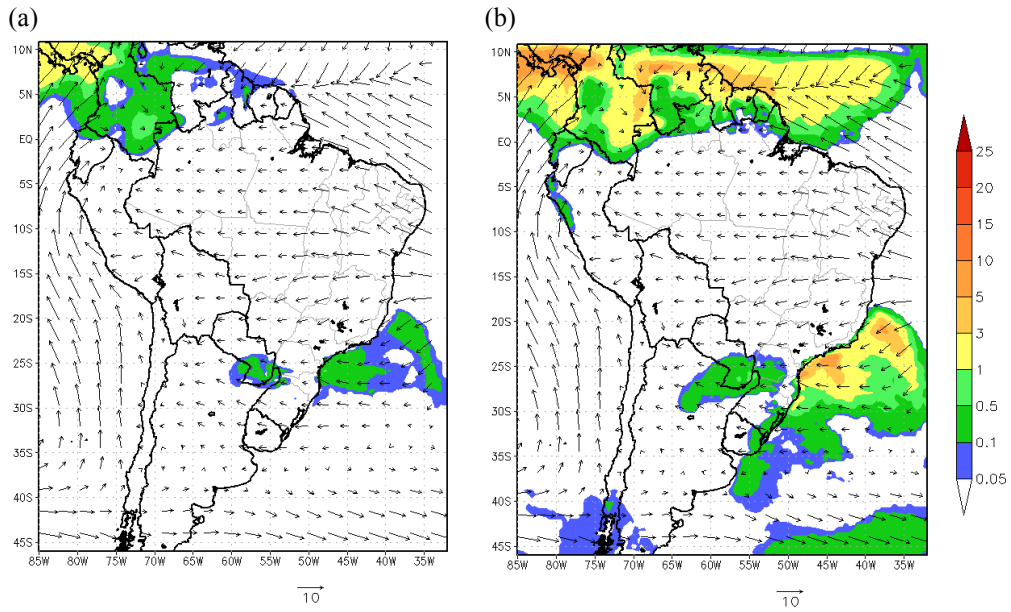


Figura 6.11 Deposição úmida de NH_x (a) e NO_y (b) na fase gasosa para o período estudado ($kg[N] ha^{-1} ano^{-1}$). O campo de ventos em 850 hPa aparece indicado.

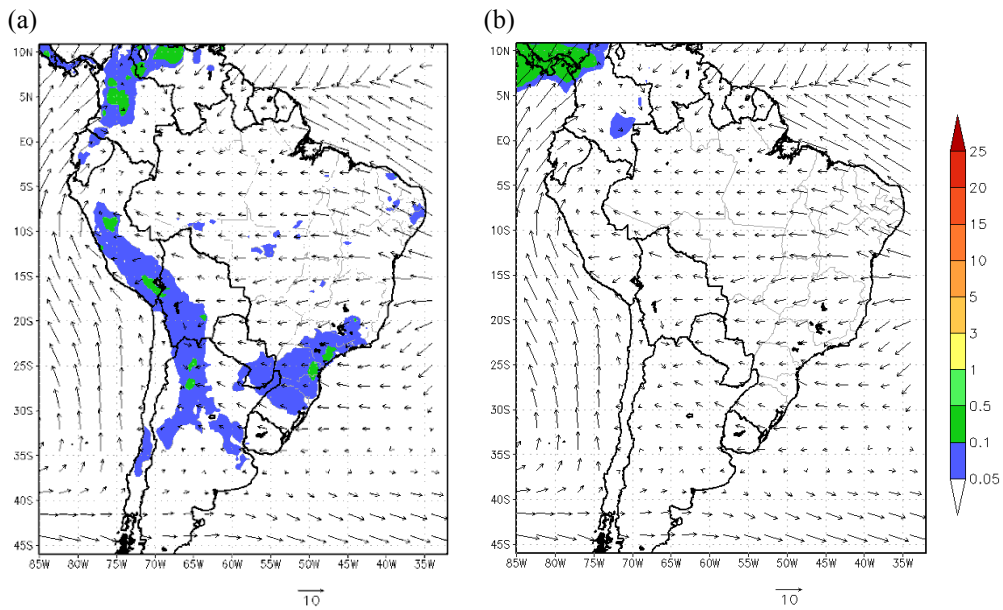


Figura 6.12 Deposição de NO na fase gasosa para o período estudado ($kg[N] ha^{-1} ano^{-1}$), seca (a) e úmida (b). O campo de ventos em 850 hPa aparece indicado.

As concentrações médias de carbono negro e carbono orgânico provenientes da atividade de queimadas foram moderadas para o período. Contudo, a deposição úmida foi baixa, abaixo de $0,05 \text{ kg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$, devido à baixa atividade convectiva. A circulação em baixos níveis também não favoreceu o transporte de poluentes gerados na atividade de queimadas para a região sul e sudeste do continente, e o jato em baixos níveis não se observou para este período de análise. Assim, para poder fazer uma estimativa do aporte dos aerossóis à deposição de nitrogênio é necessário realizar uma simulação para todo o período considerado no estudo de caso.

Com o intuito de avaliar o impacto nos resultados dos baixos níveis de precipitação para o período das simulações, a deposição seca e úmida de espécies nitrogenadas também foi estimada para o período de 12 horas (das 17:00 UTC do dia 10 de setembro às 05:00 UTC do dia 11 de setembro), no qual os acumulados de precipitação comparativamente maiores na região sul do Brasil, associados à chegada de um sistema frontal na região, resultam no incremento da deposição úmida.

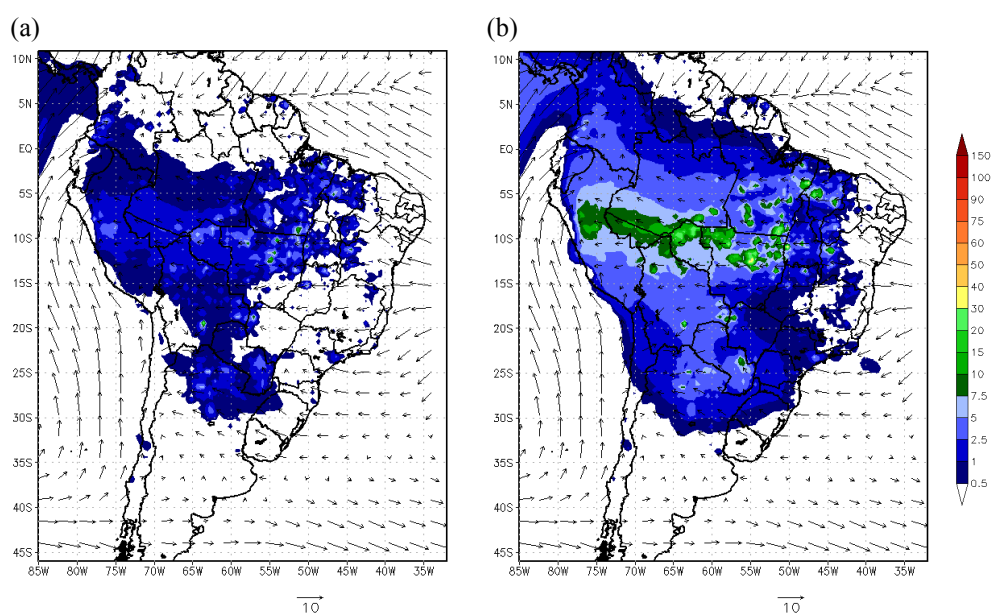


Figura 6.13 Concentração de carbono negro (a) e de carbono orgânico nos aerossóis de queimada para o período estudado ($\mu\text{g m}^{-3}$). O campo de ventos em 850 hPa aparece indicado.

Na Figura 6.14 pode se apreciar que a deposição seca durante o evento do sistema frontal muda muito pouco em comparação à deposição simulada para todo o período. Ainda assim, observa-se o efeito do sistema frontal, provavelmente, devido ao transporte convectivo e a redistribuição vertical de espécies (Figura 6.15). Também, com exceção das regiões metropolitanas, neste período a deposição seca é dominada pelo NH_x .

Por outro lado, a deposição úmida aumenta em até duas ordens de grandeza com relação aos valores obtidos para todo o período e, como resultado, a deposição total aumenta em quase duas vezes em algumas localidades da região sul do Brasil e no Paraguai. A contribuição do NO_y representou o maior aporte (Figura 6.16).

Por fim, o nitrogênio orgânico na fase gasosa representou novamente uma contribuição muito pequena, porém com valores ligeiramente maiores do que os obtidos para todo o período (Figura 6.17).

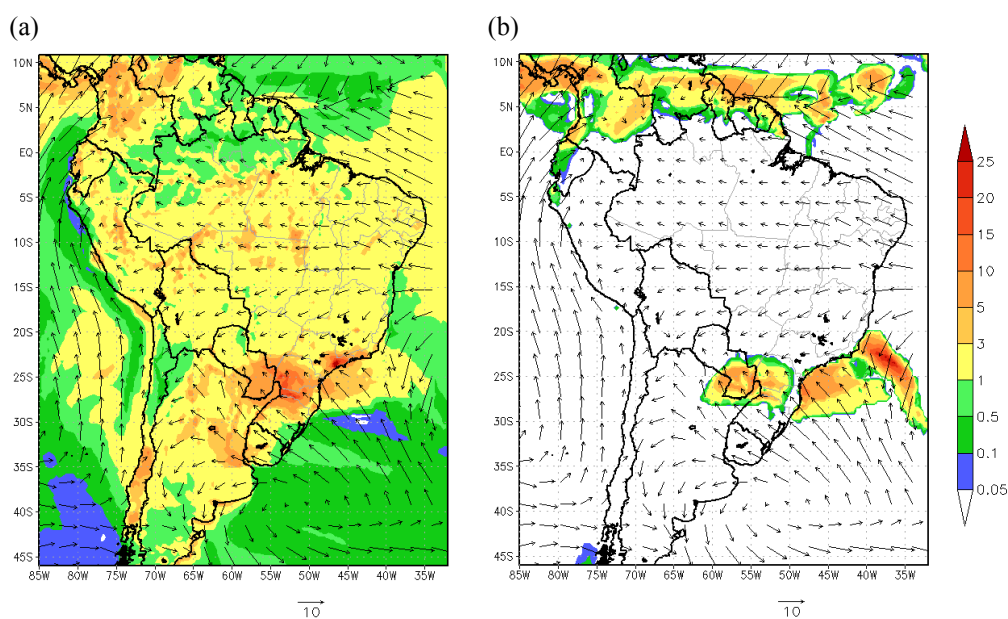


Figura 6.14 Deposição seca (a) e úmida (b) de Nr para o período de 12 horas (passagem do sistema frontal) ($\text{kg}[\text{N}] \text{ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$). O campo de ventos em 850 hPa aparece indicado.

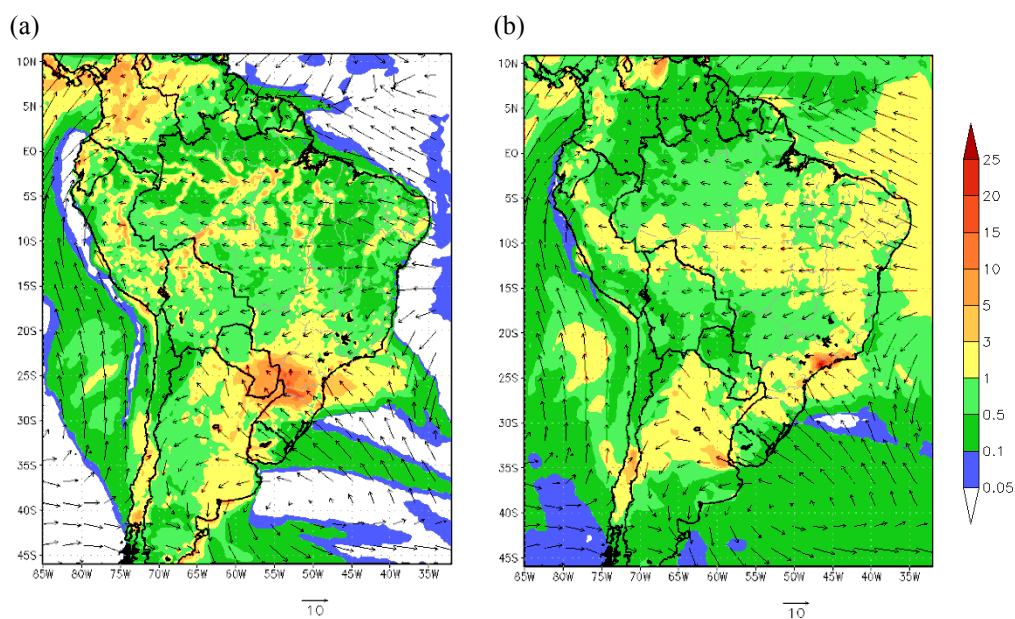


Figura 6.15 Deposição seca de NH_x (a) e NO_y (b) na fase gasosa para o período de 12 horas (passagem do sistema frontal) ($kg[N] ha^{-1} ano^{-1}$). O campo de ventos em 850 hPa aparece indicado.

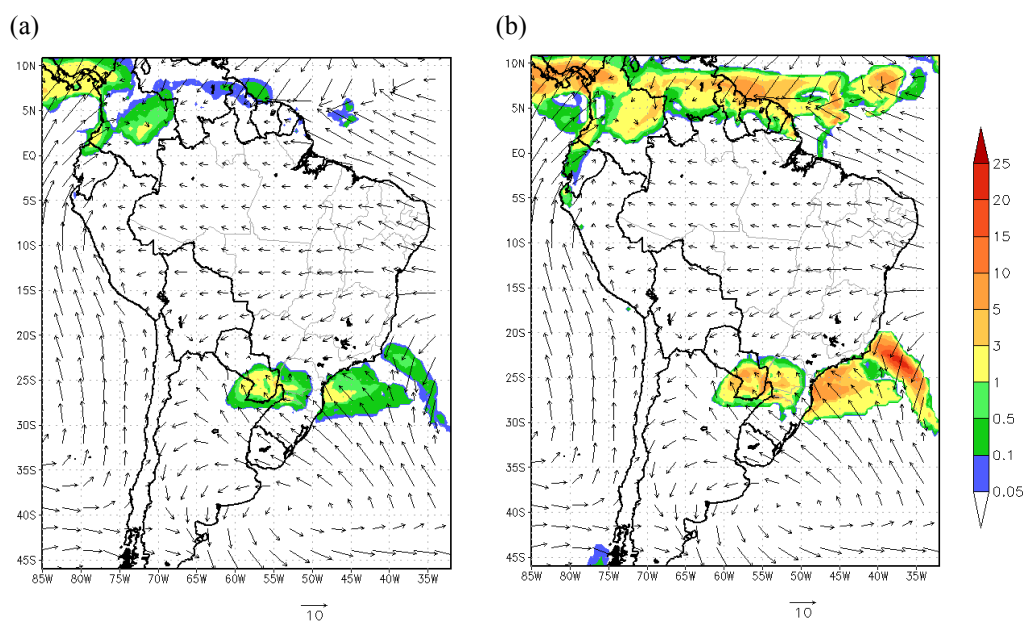


Figura 6.16 Deposição úmida de NH_x (a) e NO_y (b) na fase gasosa para o período de 12 horas (passagem do sistema frontal) ($kg[N] ha^{-1} ano^{-1}$). O campo de ventos em 850 hPa aparece indicado.

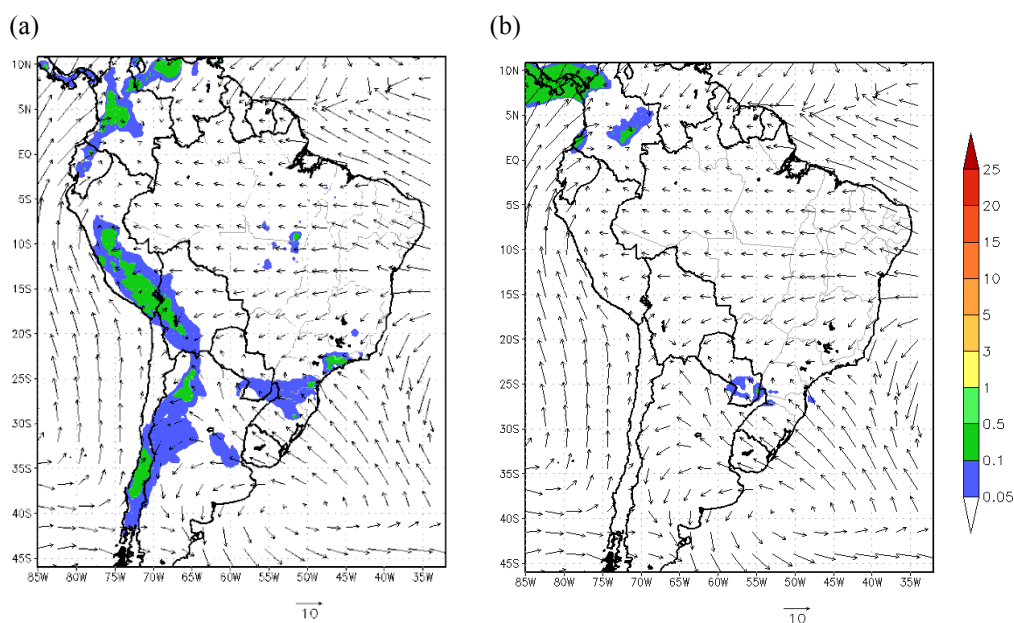


Figura 6.17 Deposição seca (a) e úmida (b) de NO na fase gasosa para o período de 12 horas (passagem do sistema frontal) ($kg[N] ha^{-1} ano^{-1}$). O campo de ventos em 850 hPa aparece indicado.

6.4. Aporte das queimadas à deposição atmosférica de nitrogênio reativo

A diferença entre as simulações com e sem emissões de queimadas para o período de 4 a 16 de setembro indicaram que as queimadas contribuíram à deposição atmosférica de nitrogênio reativo no continente (Figura 6.18). O alcance espacial do impacto, assim como a contribuição relativa das queimadas ao mesmo, foram significativos, representando, tipicamente, mais de 30% da deposição total seca nas regiões norte e central do Brasil e em boa parte da Bolívia e do Peru, no período das simulações. Na deposição úmida na região Sul, as queimadas aportaram entre 30 e 60% do nitrogênio depositado.

Para a deposição úmida, é importante salientar que este foi um período relativamente seco. Ainda, a circulação em baixos níveis não configurou o jato em baixos níveis e as fumaças das queimadas foram transportadas predominantemente na direção oeste.

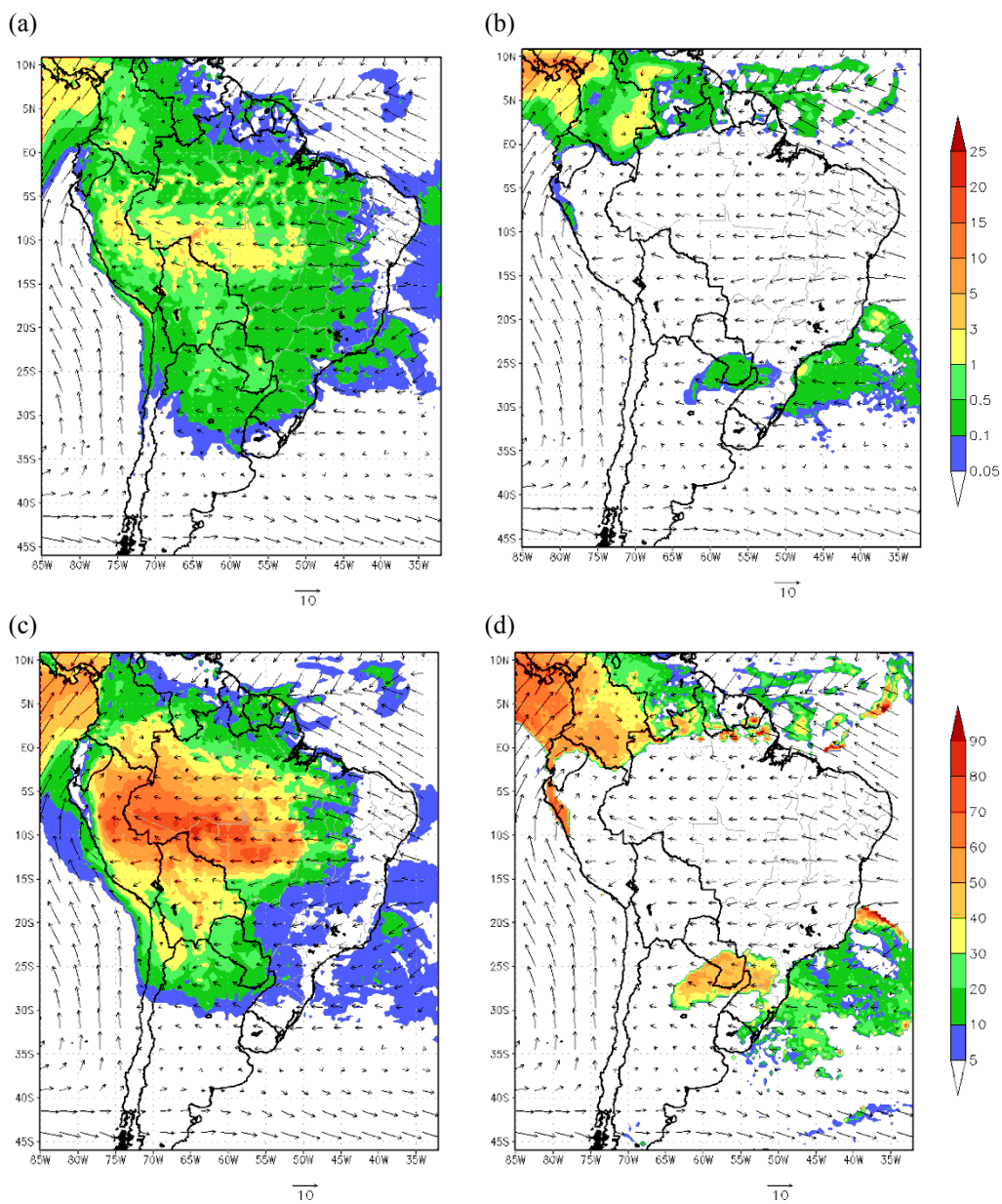


Figura 6.18 Contribuição absoluta ($\text{kg}[\text{N}] \text{ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$) (a,b) e relativa (%) (c,d) das queimadas à deposição seca (a,c) e úmida (b,d) de N_r na fase gasosa para o período de 12 horas (passagem do sistema frontal).

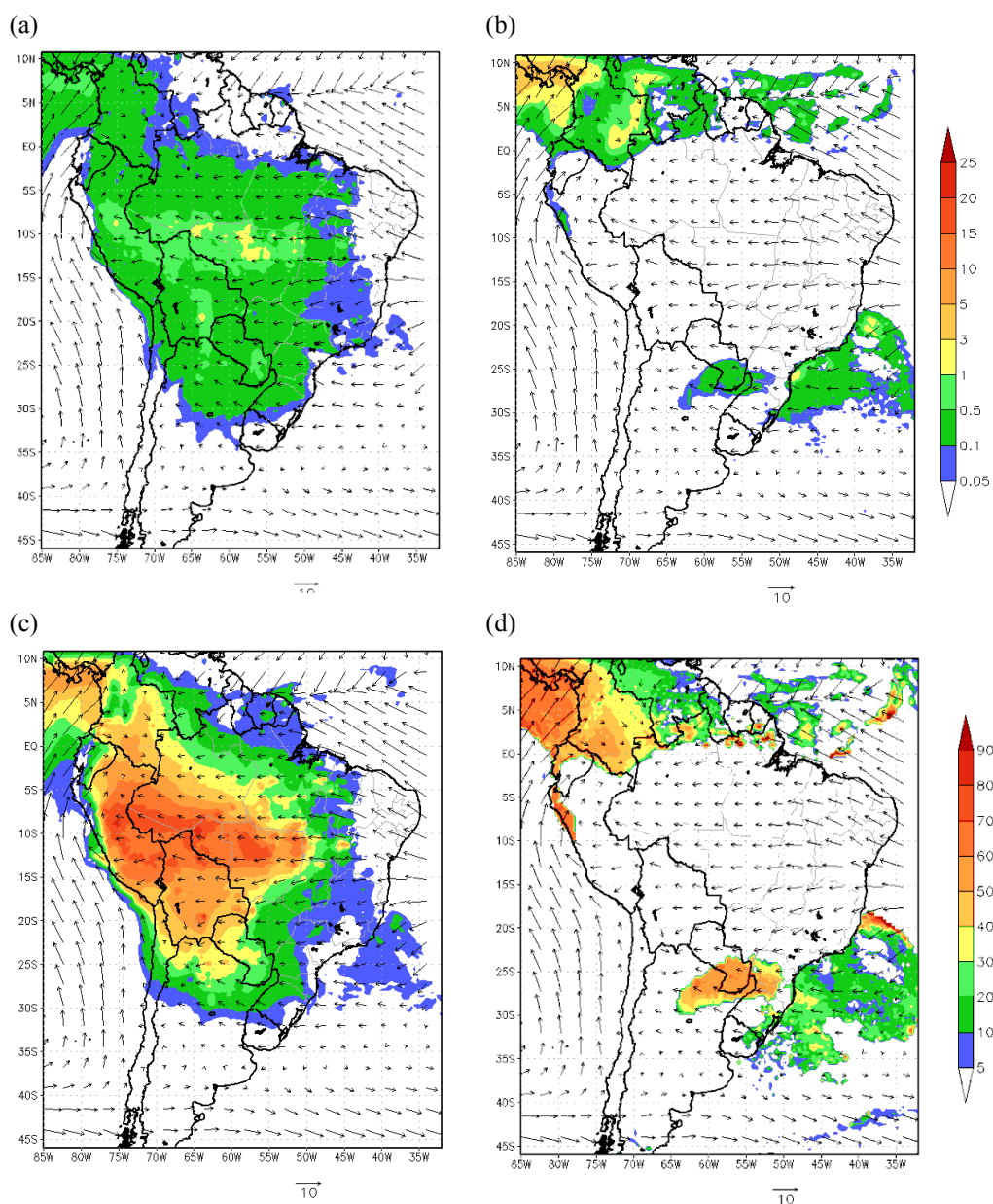


Figura 6.19 Contribuição absoluta ($\text{kg}[\text{N}] \text{ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$) (a,b) e relativa (%) (c,d) das queimadas à deposição seca (a) e úmida (b) de NO_y na fase gasosa, para o período de 12 horas (passagem do sistema frontal) ($\text{kg}[\text{N}] \text{ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$).

O aporte da deposição seca de ambos NO_y e NH_x foi significativo próximo das fontes de queimada. Por outra parte, a remoção húmida de NO_y decorrente da precipitação na região sul e no oceano Atlântico dominou a deposição úmida total de nitrogênio reativo

na forma gasosa (Figura 6.19). No entanto, a remoção úmida de NH_x teve pouca influência das emissões de queimadas (Figura 6.20).

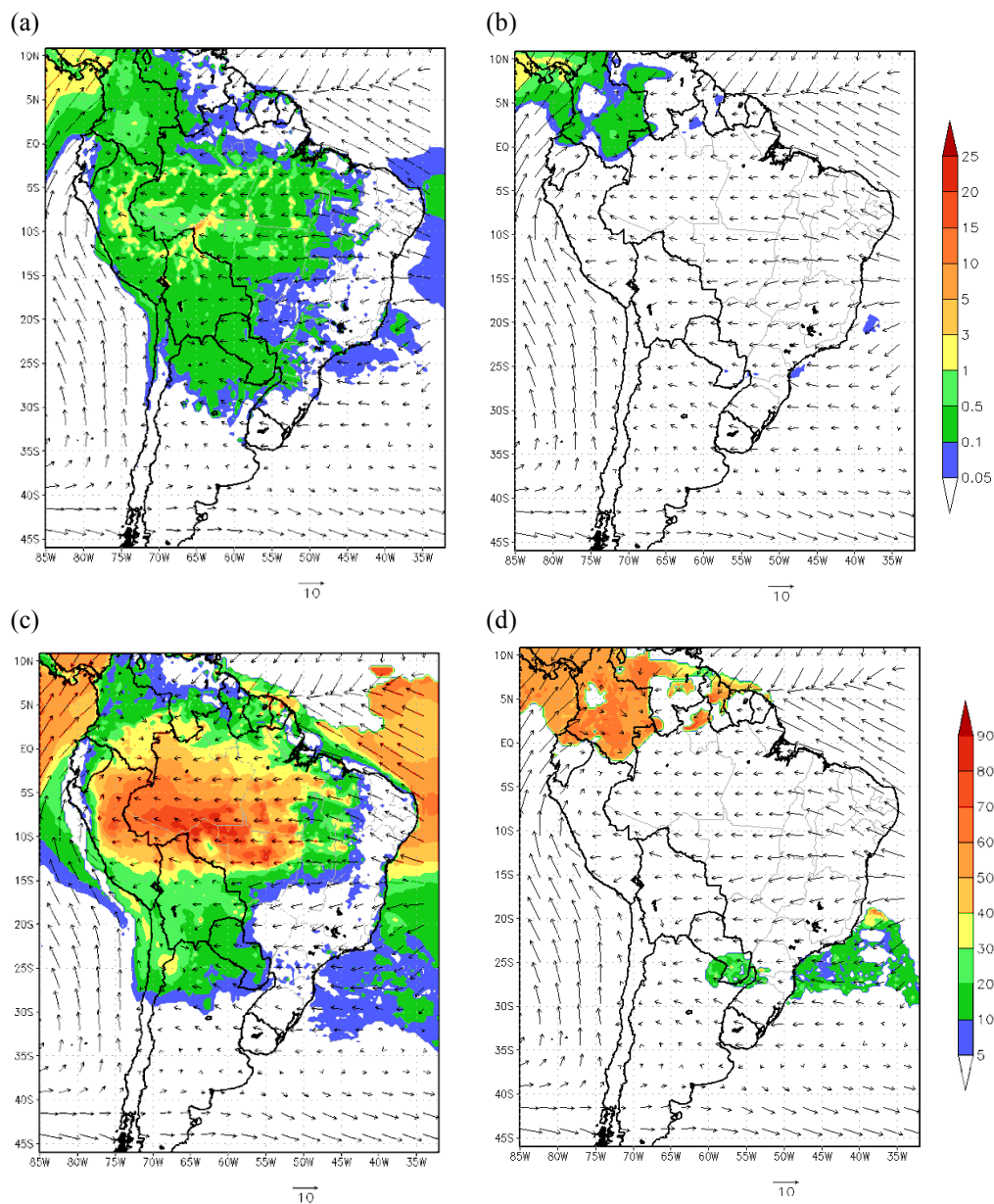


Figura 6.20 Contribuição absoluta ($kg[N] ha^{-1} ano^{-1}$) (a,b) e relativa (%) (c,d) das queimadas à deposição seca (a) e úmida (b) de NH_x na fase gasosa, para o período de 12 horas (passagem do sistema frontal) ($kg[N] ha^{-1} ano^{-1}$).

Deve-se salientar, entretanto, que uma estimativa mais conclusiva sobre o aporte das queimadas requer um estudo sobre todo o período da estação seca e os resultados apresentados constituem apenas um estudo de caso. Entretanto, as limitações em termos de capacidade computacional e armazenamento do CPTEC/INPE fazem com que este seja um trabalho em andamento. Contudo, a realização de simulações para um período maior está prevista para apresentação na defesa e publicação final do presente documento.

7 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

O nitrogênio reativo é de importância vital para a vida no planeta. Entretanto, em excesso este nutriente é prejudicial e pode causar danos a ecossistemas terrestres e aquáticos. As queimadas que acontecem no Brasil na estação seca, ao gerar de forma direta e indireta espécies nitrogenadas na fase gasosa e de material particulado que podem ser depositados longe das regiões onde foram emitidos à atmosfera, contribuem para uma redistribuição deste nutriente no continente.

Este trabalho teve como principal objetivo estimar o aporte das emissões de queimadas à deposição de nitrogênio na América do Sul. Para tal, foi compilado um banco de dados de observações *in-situ* de balanço de nitrogênio e deposição seca e úmida, incluindo a fração orgânica, reportados na literatura para América do Sul. Adicionalmente, foram incluídos resultados da análise do aporte de nitrogênio nos aerossóis coletados durante o experimento SAMBBA. Visando determinar o nível de detalhamento da inclusão das características dos aerossóis de queimadas na modelagem numérica do aporte dos mesmos à deposição de nitrogênio reativo, foi realizado um conjunto de testes de sensibilidade. Por fim, foram conduzidas duas simulações numéricas para um estudo de caso, com e sem emissões de queimadas, para determinar a deposição de nitrogênio no continente e o aporte das queimadas à mesma.

A partir dos estudos de sensibilidade conduzidos, foi encontrado que, para a distribuição típica de tamanho dos aerossóis originados nas queimadas na região Norte do Brasil, a remoção abaixo da nuvem é um processo muito lento e que este mecanismo pode ser desconsiderado em primeira aproximação na modelagem da remoção. Já a remoção dentro da nuvem mostrou-se um processo mais eficiente, porém não tanto quanto para outros aerossóis mais higroscópicos, como, por exemplo, os aerossóis de sal marinho ou constituídos por nitrato ou sulfato de amônia. Ainda, os testes de sensibilidade indicaram a necessidade de considerar os valores muito baixos de higroscopicidade média ($< 0,10$) dos aerossóis de queimada nesta região, já que a consideração de valores como os recomendados para o aerossol continental ou ainda para o aerossol de queimada em

outras regiões ou para outros biomas⁴ pode levar a uma superestimação da concentração de CCN de até 50%, variável de acordo com a distribuição de tamanho.

De acordo com as observações disponíveis para a população de aerossóis de queimadas, a higroscopicidade dos dois grupos higroscópicos tipicamente presentes se encontra nas faixas de higroscopicidade muito baixa e de higroscopicidade baixa, respectivamente. Para estes valores, os testes de sensibilidade realizados indicaram que a consideração de uma mistura interna resulta num erro relativamente pequeno, entre 5% e 10%. Um resultado interessante foi a constatação de que o efeito das limitações cinéticas é muito baixo para partículas pouco higroscópicas, em contraste com o observado para valores de higroscopicidade médios e altos. Dadas as elevadas concentrações de partículas de aerossóis observadas na Amazônia durante a estação seca, o baixo impacto das limitações cinéticas diminui o possível viés no cálculo da concentração de CCN e a remoção úmida de aerossóis de queimada utilizando a parametrização ARG, que não leva em consideração estes efeitos.

A análise do SAMBBA da concentração de nitrogênio total, amônia e principais ânions, incluindo os ânions nitrito e nitrato, mostrou concentrações frequentemente abaixo do limite de detecção das técnicas utilizadas, devido a problemas com o medidor de fluxo da bomba utilizada nas coletas de aerossol e a baixa carga de aerossóis nas regiões sobrevoadas durante o experimento, em comparação com os valores esperados para a estação. Contudo, os valores estimados mostraram-se consistentes com outras medidas realizadas também a bordo do avião, e em particular com os dados de espectroscopia de aerossóis, ainda mais considerando as diferenças substanciais entre as técnicas utilizadas. As concentrações de nitrogênio observadas nos aerossóis da moda fina para aerossóis influenciados por queimadas foram elevadas, em comparação com resultados encontrados para outras condições, sugerindo que o aporte desta população à deposição de nitrogênio reativo pode ser significativo. Entretanto, há que se reconhecer que o número de amostras

⁴ Tipicamente, ~ 0,3 tem sido sugerido como valor de higroscopicidade para a modelagem do aerossol continental, e na faixa de 0,20 – 0,30 para os aerossóis de queimadas. Ver, por exemplo, Andreae e Roselfeld (2008).

com concentrações acima do limite de detecção e correspondentes a aerossóis de queimadas foi pequeno.

Entre os estudos disponíveis na literatura, foram compilados 8 estudos que incluíram dados de aerossóis coletados *in-situ* em áreas afetadas por emissões de queimadas, e 2 de aerossóis coletados no interior de plumas, porém desde a superfície. Adicionalmente, foram compilados 36 estudos que reportaram dados de concentração na atmosfera de espécies nitrogenadas ou composição química da água de chuva. Neste último grupo, foram incluídos apenas estudos que incluíssem dados de nitrato e amônia, e levassem em consideração os volumes de água de chuva coletados. Quando necessário, os dados foram convertidos às mesmas unidades.

Os dados do SAMBBA foram mais próximos dos resultados das medidas *in-situ* de área afetadas por queimadas do que as medidas conduzidas no interior de plumas de queimada desde a superfície, já que neste último caso é possível amostrar de maneira contínua dentro da pluma, enquanto nas coletas realizadas por avião, como as realizadas no SAMBBA, existe um forte gradiente de concentração durante o tempo de intercepção da pluma.

Os dados de concentração de nitrogênio reativo na atmosfera e na precipitação estão localizados majoritariamente nas regiões Sul Sudeste e Norte do Brasil, e em outros países da região como Venezuela e Chile. As concentrações atmosféricas são tipicamente maiores durante a estação seca. Entretanto, na região da Amazônia, apesar das elevadas concentrações, a maior parte dos estudos reporta valores de deposição úmida comparáveis entre as estações secas e úmidas, devido aos menores volumes de chuva durante a estação seca. Já no Sul e no Sudeste do Brasil, assim como no Uruguai, as taxas de deposição úmida observadas foram maiores durante os meses de inverno. Entre os estudos considerados, apenas 5 apresentaram dados sobre o nitrogênio orgânico na precipitação, e 2 reportaram dados de nitrogênio na composição de aerossóis. Contudo, os dados reportados sugerem que o aporte do nitrogênio orgânico ao nitrogênio reativo total no continente é significativo.

As simulações realizadas para um estudo de caso no mês de setembro de 2012 estimaram cargas de deposição consistentes com as observações de deposição de nitrato e amônio na região norte e central do Brasil, que sugerem valores de deposição médios entre 1 e 3 kg [N] ha⁻¹ ano⁻¹ (Seção 4.2.2). A deposição de NO_y próximo às regiões metropolitanas simulada pelo modelo alcançou valores na faixa de 15 a 20 kg [N] ha⁻¹ ano⁻¹, também consistentes com as observações próximas à região metropolitana de São Paulo. A deposição de NH_x é consistente com as poucas observações disponíveis na Amazônia, porém mais baixa do que as observações na região sul do Brasil, assim nas proximidades da região metropolitana de São Paulo. Por outro lado, a deposição na região sul foi subestimada, devido às condições secas do período simulado. No caso da deposição associada ao avanço de um sistema frontal, o aumento na deposição úmida resultou no incremento em até duas vezes da carga total de deposição na região, sugerindo que a contribuição da deposição úmida pode ser maior do que os valores estimados para todo o período das simulações. Entretanto, é necessário realizar simulações para um período maior, e a realização de simulações para a estação seca está prevista até a publicação final do presente documento.

O presente trabalho abre o precedente para a realização de futuros estudos que permitam a avaliação da carga anual de deposição de nitrogênio reativo no continente, assim como a sua variabilidade sazonal e interanual. O impacto nos ciclos biogeoquímicos das queimadas, assim como de outras atividades que geram uma elevada quantidade de espécies nitrogenadas, como a criação extensiva de gado, podem também ser abordados em estudos posteriores. Estudos com maior resolução espacial também são necessários, em particular nas regiões sul e sudeste do Brasil, onde foram estimados elevados valores de deposição na escala regional. Contudo, a realização no CPTEC/INPE deste tipo de estudos no momento atual é limitada em termos de capacidade computacional e de armazenamento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDUL-RAZZAK, H.; GHAN, S. A parameterization of aerosol activation: 2. Multiple aerosol types. **Journal of geophysical research**, v. 105, p. 6837–6844, 2000.

ABDUL-RAZZAK, H.; GHAN, S. J. A parameterization of aerosol activation 1. Single aerosol type. **J. Geophys. Res.**, v. 103, p. 6123–6131, 1998.

ABDUL-RAZZAK, H.; GHAN, S. J. A parameterization of aerosol activation 2. Multiple aerosol types. **J. Geophys. Res.**, v. 105, p. 6837–6844, 2000.

ABDUL-RAZZAK, H.; GHAN, S. J. A parameterization of aerosol activation: 3. Sectional representation. **J. Geophys. Res.**, v. 107, p. 1–6, 2002. Disponível em: <<http://www.agu.org/journals/jd/jd0203/2001JD000483/1.shtml>>. Acesso em: 16/4/2012.

ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A.; ROCHA, G. O. DA. Influence of sugar cane burning on aerosol soluble ion composition in Southeastern Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 38, n. 30, p. 5025–5038, 2004. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231004006144>>. Acesso em: 5/11/2012.

ALLEN, A. G.; MACHADO, C. M. D.; CARDOSO, A. A. Measurements and modeling of reactive nitrogen deposition in southeast Brazil. **Environmental Pollution**, v. 159, p. 1190–1197, 2011. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21354679>>. Acesso em: 24/2/2012.

ALLEN, A.; MIGUEL, A. Biomass burning in the Amazon: Characterization of the ionic component of aerosols generated from flaming and smoldering rainforest and savannah. **Environmental science & technology**, v. 29, p. 486–493, 1995. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/es00002a026>>. Acesso em: 30/12/2013.

ALMEIDA, G. P.; BRITO, J.; MORALES, C. A.; ANDRADE, M. F.; ARTAXO, P. Measured and modelled cloud condensation nuclei (CCN) concentration in São Paulo, Brazil: The importance of aerosol size-resolved chemical composition on CCN concentration prediction. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 14, n. 14, p. 7559–7572, 2014.

ALONSO, M. F.; LONGO, K. M.; FREITAS, S. R.; et al. An urban emissions inventory for South America and its application in numerical modeling of atmospheric chemical composition at local and regional scales. **Atmospheric Environment**, v. 44, n. 39, p. 5072–5083, 2010. Elsevier Ltd.

ANDREAE, M. O. Biomass burning: It's history, use, and distribution and it's impact on environmental quality and global climate. In: J. S. Levine (Ed.); **Global biomass**

Burning: Atmospheric, Climatic and Biospheric Implications. p.3–21, 1991. Cambridge, Massachusetts: MIT Press.

ANDREAE, M. O. Correlation between cloud condensation nuclei concentration and aerosol optical thickness in remote and polluted regions. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 9, p. 543–556, 2009.

ANDREAE, M. O.; ARTAXO, P.; FISCHER, H.; et al. Transport of biomass burning smoke to the upper troposphere by deep convection in the equatorial region. **Geophysical Research Letters**, v. 28, n. 6, p. 951–954, 2001. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1029/2000GL012391>>. .

ANDREAE, M. O.; ROSENFELD, D. Aerosol–cloud–precipitation interactions. Part 1. The nature and sources of cloud-active aerosols. **Earth-Sci. Rev.**, v. 89, p. 13–41, 2008. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0012825208000317>>. Acesso em: 12/3/2012.

ANDREAE, M. O.; ROSENFELD, D.; ARTAXO, P.; et al. Smoking rain clouds over the Amazon. **Science**, v. 303, p. 1337–1342, 2004.

ANDREAE, M. O.; TALBOT, R. W.; BERRESHEIM, T. M. H.; BEECHER, K. M. Precipitation Chemistry in Central Amazonia. **Journal of Geophysical Research**, v. 95, n. 89, 16987–16999, 1990.

ANDRONACHE, C. Diffusion and electric charge contributions to below-cloud wet removal of atmospheric ultra-fine aerosol particles. **Journal of Aerosol Science**, v. 35, n. 12, p. 1467–1482, 2004. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021850204002903>>. Acesso em: 23/10/2012.

ANDRONACHE, C.; GRÖNHOLM, T. Scavenging of ultrafine particles by rainfall at a boreal site: observations and model estimations. **Atmospheric Chemistry & Physics**, p. 4739–4754, 2006.

ARCHER-NICHOLLS, S.; LOWE, D.; DARBYSHIRE, E.; et al. Characterising Brazilian biomass burning emissions using WRF-Chem with MOSAIC sectional aerosol. **Geoscientific Model Development**, v. 8, p. 549–577, 2015.

ARTAXO, P.; RIZZO, L. V.; BRITO, J. F.; et al. Atmospheric aerosols in Amazonia and land use change: from natural biogenic to biomass burning conditions. **Faraday Discussions**, 2013. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=c3fd00052d>>. Acesso em: 30/9/2013.

ASMAN, W. Parameterization of below-cloud scavenging of highly soluble gases under convective conditions. **Atmospheric Environment**, v. 29, n. 12, p. 1359–1368, 1995.

Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/1352231095000657>>. .

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.

BARAHONA, D.; NENES, A. Parameterization of cloud droplet formation in large-scale models: Including effects of entrainment. **Journal of Geophysical Research**, v. 112, n. D16, p. D16206, 2007. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1029/2007JD008473>>. Acesso em: 26/3/2014.

BARTH, M. C.; STUART, A. L.; SKAMAROCK, W. C. Numerical simulations of the July 10, 1996, Stratospheric-Tropospheric Experiment: Radiation, Aerosols, and Ozone (STERAO)-Deep Convection experiment storm: Redistribution of soluble tracers. **J. Geophys. Res.**, v. 106, p. 12381–12400, 2001.

BAUER, S. E.; KOCH, D.; UNGER, N.; et al. Nitrate aerosols today and in 2030: a global simulation including aerosols and tropospheric ozone. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 7, n. 19, p. 5043–5059, 2007. Disponível em: <<http://www.atmos-chem-phys.net/7/5043/2007/>>. .

BAUER, S. E.; WRIGHT, D. L.; KOCH, D.; et al. MATRIX (Multiconfiguration Aerosol TRacker of mIXing state): an aerosol microphysical module for global atmospheric models. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 8, n. 20, p. 6003–6035, 2008. Disponível em: <<http://www.atmos-chem-phys.net/8/6003/2008/>>. .

BERTHET, S.; LERICHE, M.; PINTY, J.-P.; CUESTA, J.; PIGEON, G. Scavenging of aerosol particles by rain in a cloud resolving model. **Atmospheric Research**, v. 96, n. 2-3, p. 325–336, 2010. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169809509002725>>. Acesso em: 18/10/2012.

BOBBINK, R.; HICKS, K. Factors affecting N deposition impacts on biodiversity: an overview. **in nitrogen.net**, p. 1–11, 2009.

BOBBINK, R.; HICKS, K.; GALLOWAY, J.; et al. Global assessment of nitrogen deposition effects on terrestrial plant diversity: a synthesis. **Ecological applications : a publication of the Ecological Society of America**, v. 20, n. 1, p. 30–59, 2010. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20349829>>. .

BOWMAN, W. D.; CLEVELAND, C. C.; HALADA, L.; HREŠKO, J.; BARON, J. S. Negative impact of nitrogen deposition on soil buffering capacity. **Nature Geoscience**, v. 1, n. 11, p. 767–770, 2008. Disponível em: <<http://www.nature.com/doi/10.1038/ngeo339>>. Acesso em: 2/8/2011.

BOY, J.; ROLLENBECK, R.; VALAREZO, C.; WILCKE, W. Amazonian biomass burning-derived acid and nutrient deposition in the north Andean montane forest of Ecuador. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 22, n. 4, p. n/a–n/a, 2008. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1029/2007GB003158>>. Acesso em: 30/7/2014.

BRITO, J.; RIZZO, L. V.; MORGAN, W. T.; et al. Ground based aerosol characterization during the South American Biomass Burning Analysis (SAMBBA) field experiment. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 14, p. 12069–12083, 2014. Disponível em: <<http://www.atmos-chem-phys-discuss.net/14/12279/2014/>>. .

BUTTERBACH-BAHL, K.; BAGGS, E. M.; DANNENMANN, M.; KIESE, R.; ZECHMEISTER-BOLTENSTERN, S. Nitrous oxide emissions from soils: how well do we understand the processes and their controls? **Philosophical transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological sciences**, v. 368, n. 1621, p. 20130122, 2013. Disponível em: <<http://www.pubmedcentral.nih.gov/articlerender.fcgi?artid=3682742&tool=pmcentrez&rendertype=abstract>>. .

BUTTERBACH-BAHL, K.; NEMITZ, E.; ZAEHLE, S.; et al. Nitrogen as a threat to the European greenhouse balance. In: M. A. Sutton; C. M. Howard; J. W. Erisman; et al. (Eds.); **The European Nitrogen Assessment**. p.434–462, 2011. Cambridge, MA: Cambridge University Press. Disponível em: <<http://www.nine-esf.org/ENA-Book>>. .

CALDERÓN, S. M.; POOR, N. D.; CAMPBELL, S. W.; TATE, P.; HARTSELL, B. Rainfall scavenging coefficients for atmospheric nitric acid and nitrate in a subtropical coastal environment. **Atmospheric Environment**, v. 42, n. 33, p. 7757–7767, 2008. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231008004949>>. Acesso em: 24/2/2012.

CAMARGO, J. A.; ALONSO, A. Ecological and toxicological effects of inorganic nitrogen pollution in aquatic ecosystems: A global assessment. **Environment international**, v. 32, n. 6, p. 831–49, 2006. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16781774>>. Acesso em: 11/7/2011.

CAMPONOGARA, G.; SILVA DIAS, M. A. F.; CARRIÓ, G. G. Relationship between Amazon biomass burning aerosols and rainfall over the La Plata Basin. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 14, n. 9, p. 4397–4407, 2014. Disponível em: <<http://www.atmos-chem-phys.net/14/4397/2014/>>. Acesso em: 11/5/2014.

CAPE, J. N. N.; CORNELL, S. E. E.; JICKELLS, T. D. D.; NEMITZ, E. Organic nitrogen in the atmosphere — Where does it come from? A review of sources and methods. **Atmospheric Research**, v. 102, n. 1-2, p. 30–48, 2011. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169809511002407>>. Acesso em: 20/9/2011.

CARRICO, C. M.; PETERS, M. D.; KREIDENWEIS, S. M.; et al. Water uptake and chemical composition of fresh aerosols generated in open burning of biomass. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 10, n. 11, p. 5165–5178, 2010. Disponível em: <<http://www.atmos-chem-phys.net/10/5165/2010/>>. Acesso em: 3/2/2014.

CASARTELLI, M. R.; MIRLEAN, N.; PERALBA, M. C.; et al. An assessment of the chemical composition of precipitation and throughfall in rural-industrial gradient in wet subtropics (southern Brazil). **Environmental monitoring and assessment**, v. 144, n. 1-3, p. 105–16, 2008. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17891507>>. Acesso em: 24/2/2012.

CHAGAS, A. P. A síntese da amônia: Alguns aspectos históricos. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 240–247, 2007.

CHEN, Y.; RANDERSON, J. T.; WERF, G. R. VAN DER; et al. Nitrogen deposition in tropical forests from savanna and deforestation fires. **Global Change Biology**, v. 16, n. 7, p. 2024–2038, 2010. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1111/j.1365-2486.2009.02156.x>>. Acesso em: 10/8/2011.

CLARK, C. M.; YONGFEI, B.; BOWMAN, W. D.; et al. Nitrogen Deposition and Terrestrial Biodiversity. In: L. S.A. (Ed.); **Encyclopedia of Biodiversity**. 2nd ed., v. 5, p.519–536, 2013. Waltham, MA: Academic Press.

COELHO, C. H.; ALLEN, A. G.; FORNARO, A.; et al. Wet deposition of major ions in a rural area impacted by biomass burning emissions. **Atmospheric Environment**, v. 45, n. 30, p. 5260–5265, 2011. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S135223101100687X>>. Acesso em: 6/9/2011.

COMPTON, J. E.; HARRISON, J. A.; DENNIS, R. L.; et al. Ecosystem services altered by human changes in the nitrogen cycle: a new perspective for US decision making. **Ecology letters**, v. 14, n. 8, p. 804–815, 2011. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21624028>>. Acesso em: 19/7/2011.

CORNELL, S. .; JICKELLS, T. .; CAPE, J. .; ROWLAND, A. .; DUCE, R. . Organic nitrogen deposition on land and coastal environments: a review of methods and data. **Atmospheric Environment**, v. 37, n. 16, p. 2173–2191, 2003. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S135223100300133X>>. Acesso em: 18/8/2011.

CORNELL, S. E. Atmospheric nitrogen deposition: Revisiting the question of the importance of the organic component. **Environmental Pollution**, v. 159, n. 10, p. 2214–2222, 2011. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2010.11.014>>. Acesso em: 17/6/2011.

COTTON, W. R.; PIELKE SR., R. A.; WALKO, R. L.; et al. RAMS 2001: Current status and future directions. **Meteorology and Atmospheric Physics**, v. 82, n. 1-4, p. 5–29, 2003. Disponível em: <<http://www.springerlink.com/Index/10.1007/s00703-001-0584-9>>. Acesso em: 7/3/2013.

CPTEC/INPE. Boletim de Monitoramento e Análise Climática. **Climanálise**, v. 27, n. 9, p. 44, 2012. Disponível em: <<http://climanalise.cptec.inpe.br/~rclimanl/boletim/pdf/pdf12/set12.pdf>>. .

CRASSIER, V.; SUHRE, K.; TULET, P.; ROSSET, R. Development of a reduced chemical scheme for use in mesoscale meteorological models. **Atmospheric Environment**, v. 34, n. 16, p. 2633–2644, 2000. Elsevier. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S135223109900480X>>. Acesso em: 24/2/2012.

DAGAN, G.; KOREN, I.; ALTARATZ, O. Competition between core and periphery-based processes in warm convective clouds – from invigoration to suppression. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 15, p. 2749–2760, 2015.

DAVENPORT, H. M.; PETERS, L. K. Field studies of atmospheric particulate concentration changes during precipitation. **Atmospheric Environment**, v. 12, p. 997–1008, 1978.

DEE, D. P.; UPPALA, S. M.; SIMMONS, A. J.; et al. The ERA-Interim reanalysis: Configuration and performance of the data assimilation system. **Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society**, v. 137, n. 656, p. 553–597, 2011.

DENTENER, F.; DREVET, J.; LAMARQUE, J. F.; et al. Nitrogen and sulfur deposition on regional and global scales: A multimodel evaluation. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 20, n. 4, 2006. Disponível em: <<http://www.agu.org/pubs/crossref/2006/2005GB002672.shtml>>. Acesso em: 10/6/2011.

DUHANYAN, N.; ROUSTAN, Y. Below-cloud scavenging by rain of atmospheric gases and particulates Electronic Supplementary Material. **Atmos. Environ. ESM**, 2011a.

DUHANYAN, N.; ROUSTAN, Y. Below-cloud scavenging by rain of atmospheric gases and particulates. **Atmos. Environ. ESM**, v. 45, p. 7201–7217, 2011b. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231011009344>>. Acesso em: 18/10/2012.

DUSEK, U.; FRANK, G. P.; HILDEBRANDT, L.; et al. Size matters more than chemistry for cloud-nucleating ability of aerosol particles. **Science**, v. 312, n. 5778, p. 1375–8, 2006. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16741120>>. Acesso em: 18/12/2013.

DUSEK, U.; FRANK, G. P.; MASSLING, A.; et al. Water uptake by biomass burning aerosol at sub- and supersaturated conditions: closure studies and implications for the role of organics. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 11, n. 18, p. 9519–9532, 2011. Disponível em: <<http://www.atmos-chem-phys.net/11/9519/2011/>>. Acesso em: 24/4/2012.

ECK, T. F.; HOLBEN, B. N.; REID, J. S.; et al. High aerosol optical depth biomass burning events: A comparison of optical properties for different source regions. **Geophysical Research Letters**, v. 30, n. 20, p. 2035, 2003. Disponível em: <<http://www.agu.org/pubs/crossref/2003/2003GL017861.shtml>>. .

ELPERIN, T.; FOMINYKH, A.; KRASOVITOV, B. Scavenging of soluble gases by evaporating and growing cloud droplets in the presence of aqueous-phase dissociation reaction. **Atmospheric Environment**, v. 42, n. 13, p. 3076–3086, 2008. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231007011648>>. Acesso em: 24/2/2012.

ELPERIN, T.; FOMINYKH, A.; KRASOVITOV, B. Effect of altitude concentration gradient of soluble gaseous pollutants on their scavenging by falling rain droplets. **Journal of the Atmospheric Sciences**, v. 66, n. 8, p. 2349–2358, 2009. Disponível em: <<http://journals.ametsoc.org/doi/abs/10.1175/2009JAS2922.1>>. Acesso em: 25/2/2012.

ELPERIN, T.; FOMINYKH, A.; KRASOVITOV, B. Scavenging of soluble trace gases by falling rain droplets in inhomogeneous atmosphere. **Atmospheric Environment**, v. 44, n. 17, p. 2133–2139, 2010. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231010001627>>. Acesso em: 24/2/2012.

ELPERIN, T.; FOMINYKH, A.; KRASOVITOV, B. Uptake of soluble gaseous pollutants by rain droplets in the atmosphere with nocturnal temperature profile. **Atmospheric Research**, v. 99, n. 1, p. 112–119, 2011. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169809510002504>>. Acesso em: 24/2/2012.

ENGELHART, G. J.; HENNIGAN, C. J.; MIRACOLO, M. A.; ROBINSON, A. L.; PANDIS, S. N. Cloud condensation nuclei activity of fresh primary and aged biomass burning aerosol. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 12, p. 7285–7293, 2012. Disponível em: <<http://www.atmos-chem-phys.net/12/7285/2012/>>. Acesso em: 24/2/2014.

ERISMAN, J. W. **Too much of a vital resource**. Zeist, The Netherlands. Published, 2015.

ERISMAN, J. W.; GALLOWAY, J.; SEITZINGER, S.; BLEEKER, A.; BUTTERBACH-BAHL, K. Reactive nitrogen in the environment and its effect on

climate change. **Current Opinion in Environmental Sustainability**, v. 3, n. 5, p. 281–290, 2011. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S187734351100090X>>. Acesso em: 13/3/2012.

ERVENS, B.; CUBISON, M. J.; ANDREWS, E.; et al. CCN predictions using simplified assumptions of organic aerosol composition and mixing state: a synthesis from six different locations. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 10, n. 10, p. 4795–4807, 2010. Disponível em: <<http://www.atmos-chem-phys.net/10/4795/2010/>>. Acesso em: 20/12/2013.

FAAM (Facility for Airborne Atmospheric Measurements); Met Office; Coe, H.; NERC (Natural Environment Research Council). **SAMBBA - The South AMERICAN Biomass Burning Analysis**, 2012. British Atmospheric Data Centre. Disponível em: <<http://catalogue.ceda.ac.uk/uuid/2ff89840a89840868acff801f8859451>>.

FARMER, D. K.; CAPPA, C. D.; KREIDENWEIS, S. M. Atmospheric Processes and Their Controlling Influence on Cloud Condensation Nuclei Activity. **Chemical Reviews**, p. 150313151440005, 2015. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr5006292>>..

FEINGOLD, G. Modeling of the first indirect effect: Analysis of measurement requirements. **Geophysical Research Letters**, v. 30, n. 19, p. 1–4, 2003.

FENG, J. A 3-mode parameterization of below-cloud scavenging of aerosols for use in atmospheric dispersion models. **Atmospheric Environment**, v. 41, n. 32, p. 6808–6822, 2007. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231007003962>>. Acesso em: 23/10/2012.

FILOSO, S.; WILLIAMS, M.; MELACK, J. Composition and deposition of throughfall in a flooded forest archipelago (Negro River, Brazil). **Biogeochemistry**, v. 45, p. 169–195, 1999.

FLUES, M.; HAMA, P.; LEMES, M. Evaluation of the rainwater acidity of a rural region due to a coal-fired power plant in Brazil. **Atmos. Environ.**, v. 36, p. 2397–2404, 2002. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231001005635>>. Acesso em: 22/8/2014.

FORNARO, A.; GUTZ, I. G. R. Wet deposition and related atmospheric chemistry in the São Paulo metropolis, Brazil: Part 2—contribution of formic and acetic acids. **Atmospheric Environment**, v. 37, n. 1, p. 117–128, 2003. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231002008853>>..

FORNARO, A.; GUTZ, I. G. R. Wet deposition and related atmospheric chemistry in the São Paulo metropolis, Brazil. Part 3: Trends in precipitation chemistry during 1983–2003.

Atmospheric Environment, v. 40, n. 30, p. 5893–5901, 2006. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231005011696>>. Acesso em: 25/1/2012.

FORTI, M. C.; BICUDO, D. C.; BOUROTTE, C.; CICCIO, V.; ARCOVA, F. C. S. Rainfall throughfall chemistry in the Atlantic forest: a comparison between urban and natural areas (São Paulo State, Brazil). **Hydrology and Earth System Sciences**, v. 9, n. 6, p. 570–585, 2005.

FORTI, M. C.; MELFI, A. J.; ASTOLFO, R.; FOSTIER, A. H. Rainfall chemistry composition in two ecosystems in the northeastern Brazilian Amazon (Amapá State). **J. Geophys. Res.**, v. 105, n. D23, p. 28895–28905, 2000. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/2000JD900235/full>>. Acesso em: 22/8/2014.

FORTI, M. C.; MOREIRA-NORDEMANN, L. M.; ANDRADE, M. F.; ORSINI, C. Q. Elements in the precipitation of São Paulo city (Brazil). **Atmos. Environ.**, v. 24B, n. 2, p. 335–360, 1990. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/095712729090042S>>. Acesso em: 18/8/2014.

FORTI, M.; CARVALHO, A.; MELFI, A. Deposition Patterns of SO₄²⁻, NO₃⁻ and H⁺ in the Brazilian Territory. **Water, Air, & Soil Pollution**, p. 1121–1126, 2001. Disponível em: <<http://www.springerlink.com/index/Q1R862P4912230W1.pdf>>. Acesso em: 25/2/2012.

FOUNTOUKIS, C.; NENES, A. Continued development of a cloud droplet formation parameterization for global climate models. **Journal of Geophysical Research**, v. 110, n. D11, p. D11212, 2005. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1029/2004JD005591>>. Acesso em: 6/1/2014.

FOWLER, D.; COYLE, M.; SKIBA, U.; et al. The global nitrogen cycle in the twenty-first century. **Philosophical Transactions of the Royal Society B**, v. 368, p. 20130164, 2013. Disponível em: <<http://rstb.royalsocietypublishing.org/cgi/doi/10.1098/rstb.2013.0164>>. .

FOWLER, D.; STEADMAN, C. E.; STEVENSON, D.; et al. Effects of global change during the 21st century on the nitrogen cycle. **Atmospheric Chemistry and Physics Discussions**, v. 15, n. 2, p. 1747–1868, 2015. Disponível em: <<http://www.atmos-chem-phys-discuss.net/15/1747/2015/>>. .

FREITAS, S.; LONGO, K. Including the sub-grid scale plume rise of vegetation fires in low resolution atmospheric transport models. **Atmos. Chem. Phys.**, v. 7, p. 3385–3398, 2007. Disponível em: <<http://www.atmos-chem-phys.net/7/3385/2007/acp-7-3385-2007.pdf?FrameEngine=false>>. Acesso em: 21/6/2013.

FREITAS, S. R.; LONGO, K. M.; ALONSO, M. F.; et al. PREP-CHEM-SRC – 1.0: a preprocessor of trace gas and aerosol emission fields for regional and global atmospheric chemistry models. **Geoscientific Model Development**, v. 4, n. 2, p. 419–433, 2011. Disponível em: <<http://www.geosci-model-dev.net/4/419/2011/>>. Acesso em: 16/3/2012.

FREITAS, S. R.; LONGO, K. M.; DIAS, M. A. F. S.; et al. The Coupled Aerosol and Tracer Transport model to the Brazilian developments on the Regional Atmospheric Modeling System (CATT-BRAMS) – Part 1 : Model description and evaluation. **Atmos. Chem. Phys**, v. 9, p. 2843–2861, 2009.

FREITAS, S. R.; LONGO, K. M.; MOREIRA, D. S.; et al. The Brazilian developments on the Regional Atmospheric Modeling System (BRAMS 5.0): an integrated environmental model tuned for tropical areas. **In preparation**, 2016.

FREITAS, S. R.; LONGO, K. M.; SILVA DIAS, M. A. F.; et al. Monitoring the transport of biomass burning emissions in South America. **Environmental Fluid Mechanics**, v. 5, n. 1-2, p. 135–167, 2005. Disponível em: <<http://www.springerlink.com/index/10.1007/s10652-005-0243-7>>. .

FREITAS, S. R.; LONGO, K. M.; TRENTMANN, J.; LATHAM, D. Technical Note: Sensitivity of 1-D smoke plume rise models to the inclusion of environmental wind drag. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 10, n. 2, p. 585–594, 2010. Disponível em: <<http://www.atmos-chem-phys.net/10/585/2010/>>. .

FROMM, M. D.; SERVRANCKX, R. Transport of forest fire smoke above the tropopause by supercell convection. **Geophysical Research Letters**, v. 30, p. 1–4, 2003.

FUZZI, S.; DECESARI, S.; FACCHINI, M. C.; 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**, v. 112, n. D1, 2007. Disponível em: <<http://www.agu.org/pubs/crossref/2007/2005JD006741.shtml>>. Acesso em: 16/4/2012.

FUZZI, S.; DECESARI, S.; FACCHINI, M. C.; 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**, v. 112, n. D1, p. D01201, 2007. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1029/2005JD006741>>. Acesso em: 18/8/2014.

GALLOWAY, J. N. The global nitrogen cycle: changes and consequences. **Environmental Pollution**, v. 102, p. 15–24, 1998. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0269749198800109>>. .

GALLOWAY, J. N.; ABER, J. D.; ERISMAN, J. A. N. W.; et al. The Nitrogen Cascade. **BioScience**, v. 53, n. 4, p. 341–356, 2003.

GALLOWAY, J. N.; DENTENER, F. J.; CAPONE, D. G.; et al. Nitrogen cycles: past, present, and future. **Biogeochemistry**, v. 70, n. 2, p. 153–226, 2004. Springer. Disponível em: <<http://www.springerlink.com/index/rqg2610786337vv8.pdf>>. Acesso em: 24/2/2012.

GALLOWAY, J. N.; KEENE, W. C.; LIKENS, G. E. Processes controlling the composition of precipitation at a remote southern hemispheric location : Torres del Paine fluxes of National Park, Chile. **J. Geophys. Res.**, v. 101, n. 95, p. 6883–6897, 1996.

GALLOWAY, J. N.; TOWNSEND, A. R.; ERISMAN, J. W.; et al. Transformation of the Nitrogen Cycle :Recent trends, questions, and Potential Solutions. **Science**, v. 320, n. 2008, p. 889–892, 2008.

GALLOWAY, J. N.; TOWNSEND, A. R.; ERISMAN, J. W.; et al. Transformation of the nitrogen cycle: recent trends, questions, and potential solutions. **Science (New York, N.Y.)**, v. 320, n. 5878, p. 889–92, 2008. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18487183>>. Acesso em: 10/6/2011.

GERMER, S. Throughfall and temporal trends of rainfall redistribution in an open tropical rainforest, south-western Amazonia (Rondônia, Brazil). **Hydrol. Earth. Sci.**, v. 10, p. 383–393, 2006. Disponível em: <<http://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00304865/>>. Acesso em: 18/8/2014.

GEVAERD, R.; FREITAS, S. Estimativa operativa de umidade do solo para iniciação de modelos de previsão numérica da atmosfera parte 1: descrição da metodologia e validação. **Revista Brasileira de Meteorologia**, v. 21, n. 3, p. 59-73, 2006. (INPE-15164-PRE/10057).

GHAN, S. J.; ABDUL-RAZZAK, H.; NENES, A.; et al. Droplet nucleation: Physically-based parameterizations and comparative evaluation. **Journal of Advances in Modeling Earth Systems**, v. 3, n. 10, p. 1–33, 2011. Disponível em: <<http://www.agu.org/pubs/crossref/2011/2011MS000074.shtml>>. Acesso em: 27/3/2012.

GODOY, R.; HANEKE, J.; STAELENS, J.; et al. DRY DEPOSITION OF NITROGEN TO PASSIVE SAMPLERS IN GRASSLAND AND FOREST CANOPIES IN THE CENTRAL DEPRESSION OF SOUTHERN CHILE. **Gayana Bot.**, v. 62, n. 2, p. 110–119, 2005.

GONZÁLEZ BENÍTEZ, J. M.; CAPE, J. N.; HEAL, M. R.; DIJK, N. VAN; DíEZ, A. V. Atmospheric nitrogen deposition in south-east Scotland: Quantification of the organic nitrogen fraction in wet, dry and bulk deposition. **Atmospheric Environment**, v. 43, n. 26, p. 4087–4094, 2009. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231009003872>>. Acesso em: 4/11/2011.

GRELL, G. A.; FREITAS, S. R., A scale and aerosol aware stochastic convective parameterization for weather and air quality modeling, **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 14, n. 10, p. 5233–5250, 2014. Disponível em <<http://www.atmos-chem-phys.net/14/5233/2014/acp-14-5233-2014.pdf>>. Acesso em: 18/01/2016.

GRELL, G. A.; PECKHAM, S. E.; SCHMITZ, R.; et al. Fully coupled “online” chemistry within the WRF model. **Atmospheric Environment**, v. 39, n. 37, p. 6957–6975, 2005.

GRUBER, N.; GALLOWAY, J. N. An Earth-system perspective of the global nitrogen cycle. **Nature**, v. 451, n. 7176, p. 293–296, 2008. Disponível em: <<http://www.nature.com/doi/10.1038/nature06592>>. Acesso em: 18/7/2011.

GUIMARÃES ARAUJO, T. **Deposição atmosférica total de nitrogênio e íons maiores no trecho inferior do rio Cachoeira , sul da Bahia – Brasil**, 2011. Universidade Estadual de Santa Cruz.

GUNTHER, S. S.; KING, S. M.; ROSE, D.; et al. 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, n. 1, p. 7551–7575, 2009. Disponível em: <<http://www.atmos-chem-phys-discuss.net/9/3811/2009/>>. .

HEDIN, L. O.; BROOKSHIRE, E. N. J.; MENGE, D. N. L.; BARRON, A. R. The Nitrogen Paradox in Tropical Forest Ecosystems. **Annual Review of Ecology, Evolution, and Systematics**, v. 40, n. 1, p. 613–635, 2009. Disponível em: <<http://www.annualreviews.org/doi/abs/10.1146/annurev.ecolsys.37.091305.110246>>. Acesso em: 20/7/2011.

HINDMARSH, A. C. **The PVODE and IDA algorithms**. UNT Libraries Government Documents Department, 2000.

HINDMARSH, A. C.; TAYLOR, A. G. **User Documentatin of IDA, a differential-algebraic equation solver for sequential and parallel computers**. Lawrence Livermore National Laboratory report, 1999. (UCRL-MA-136910).

HOLBEN, B. N.; TANRÉ, D.; SMIRNOV, A.; et al. An emerging ground-based aerosol climatology: Aerosol optical depth from AERONET. **Journal of Geophysical Research**, v. 106, n. D11, p. 12067, 2001.

HSIAO, T.-C.; YE, W.-C.; WANG, S.-H.; et al. Investigation of the CCN Activity, BC and UVBC Mass Concentrations of Biomass Burning Aerosols during the 2013 BASELInE Campaign. **Aerosol and Air Quality Research**, 2016. Disponível em: <http://www.aaqr.org/Doi.php?id=AAQR-15-07-SISEASIA-0447_proof>. .

INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS (INPE). **Portal for the monitoring of vegetation fires**. Disponível em: <<http://www.inpe.br/queimadas>>. Acesso em: 20/9/2015.

IPCC. **Climate change 2013: the physical science basis**. contribution of working group I to the fifth assessment report of the intergovernmental panel on climate change. Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA: Cambridge University Press, 2013a.

IPCC. **The Physical Science Basis**. Working Group I Contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge, United Kingdom and New York, USA, 2013b.

JACOBSON, M. Z. **Fundamentals of atmospheric modeling**. 2nd ed. Cambridge, Massachusetts: Cambridge University Press, 2005.

JIANG, H.; FEINGOLD, G.; SOROOSHIAN, A. Effect of Aerosol on the Susceptibility and Efficiency of Precipitation in Warm Trade Cumulus Clouds. **Journal of the Atmospheric Sciences**, v. 67, n. 11, p. 3525–3540, 2010.

JIANG, J. H.; SU, H.; SCHOEBERL, M. R.; et al. Clean and polluted clouds: Relationships among pollution, ice clouds, and precipitation in South America. **Geophysical Research Letters**, v. 35, n. 14, p. L14804, 2008. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1029/2008GL034631>>. Acesso em: 28/12/2013.

JICKELLS, T.; BAKER, A. R.; CAPE, J. N.; CORNELL, S. E.; NEMITZ, E. The cycling of organic nitrogen through the atmosphere. **Philos Trans R Soc Lond B Biol Sci**, v. 368, n. 1621, p. 20130115, 2013. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23713115>>. .

KHAIN, A P.; ROSENFELD, D.; POKROVSKY, A. Aerosol impact on the dynamics and microphysics of deep convective clouds. **Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society**, v. 131, p. 2639–2663 ST – Aerosol impact on the dynamics and, 2005. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000233475900004\http://doi.wiley.com/10.1256/qj.04.62>. .

KHVOROSTYANOV, V. I.; CURRY, J. A. Parameterization of Cloud Drop Activation Based on Analytical Asymptotic Solutions to the Supersaturation Equation. **Journal of the Atmospheric Sciences**, v. 66, n. 1993, p. 1905–1925, 2009.

KÖHLER, H. The nucleus in and the growth of hygroscopic droplets. **Transactions of the Faraday Society**, v. 32, p. 1152–1161, 1936. Disponível em: <<http://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/1936/ft/tf9363201152>>. Acesso em: 17/1/2014.

KOROLEV, A; FIELD, P R. The effect of dynamics on mixed-phase clouds: Theoretical

considerations. **J. Atmos. Sci.**, v. 65, n. 1, p. 66–86, 2008.

KUNDU, S.; KAWAMURA, K.; ANDREAE, T. W.; HOFFER, A.; ANDREAE, M. O. Diurnal variation in the water-soluble inorganic ions, organic carbon and isotopic compositions of total carbon and nitrogen in biomass burning aerosols from the LBA-SMOCC campaign in Rondônia, Brazil. **Journal of Aerosol Science**, v. 41, n. 1, p. 118–133, 2010. Elsevier. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021850209001451>>. Acesso em: 9/1/2014.

LARA, L. B. L. S.; ARTAXO, P.; MARTINELLI, L. A.; et al. Chemical composition of rainwater and anthropogenic influences in the Piracicaba River Basin, Southeast Brazil. **Atmos. Environ.**, v. 35, p. 4937–4945, 2001.

LATHEM, T. L.; KUMAR, P.; NENES, A.; et al. Hygroscopic properties of volcanic ash. **Geophysical Research Letters**, v. 38, n. 11, p. 2–5, 2011.

LEAL, T.; FONTENELE, A.; PEDROTTI, J.; FORNARO, A. Composição iônica majoritária de águas de chuva no centro da cidade de São Paulo. **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 855–861, 2004. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v27n6/22269.pdf>>. Acesso em: 18/8/2014.

LESACK, L. F. W.; MELACK, J. M. The Deposition , Composition , and Potential Sources of Major Ionic Solutes in Rain of the Central Amazon Basin. **Water Resources Research**, v. 27, n. 11, p. 2953–2977, 1991.

LEVINE, S. Z.; SCHWARTZ, S. E. In-cloud and below-cloud scavenging of nitric acid vapor. **Atmospheric Environment**, v. 16, p. 1725–1734, 1982. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0004698182902669>>. Acesso em: 7/1/2014.

LILIENFEIN, J.; WILCKE, W. Water and element input into native, agri-and silvicultural ecosystems of the Brazilian savanna. **Biogeochemistry**, p. 183–212, 2004. Disponível em: <<http://www.springerlink.com/index/R48533367853W03M.pdf>>. Acesso em: 25/2/2012.

LONGO, K. M.; FREITAS, S. R.; ALONSO, M. F.; MARECAL, V.; PIRRE, M. The Chemistry-CATT BRAMS model: a new efficient tool for local and regional atmospheric chemistry studies. **Em preparação para submissão a Geosci. Model Dev. Discuss.**, 2012.

LONGO, K. M.; FREITAS, S. R.; ANDREAE, M. O.; et al. The Coupled Aerosol and Tracer Transport model to the Brazilian developments on the Regional Atmospheric Modeling System (CATT-BRAMS) – Part 2: Model sensitivity to the biomass burning inventories. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 10, n. 13, p. 5785–5795, 2010. Disponível em: <<http://www.atmos-chem-phys.net/10/5785/2010/>>. Acesso em:

16/7/2012.

LONGO, K. M.; FREITAS, S. R.; PIRRE, M.; et al. The chemistry CATT–BRAMS model (CCATT–BRAMS 4.5): a regional atmospheric model system for integrated air quality and weather forecasting and research. **Geoscientific Model Development Discussions**, v. 6, n. 1, p. 1173–1222, 2013. Disponível em: <<http://www.geosci-model-dev-discuss.net/6/1173/2013/>>. Acesso em: 7/3/2013.

MACE, K. A.; ARTAXO, P.; DUCE, R. A. Water-soluble organic nitrogen in Amazon Basin aerosols during the dry (biomass burning) and wet seasons. **Journal of Geophysical Research**, v. 108, n. D16, 2003. Disponível em: <<http://www.agu.org/pubs/crossref/2003/2003JD003557.shtml>>. Acesso em: 13/2/2012.

MAGILL, A. H.; ABER, J. D.; HENDRICKS, J. Biogeochemical response of forest ecosystems to simulated chronic nitrogen deposition. **Ecological Applications**, v. 7, n. 2, p. 402–415, 1997. Disponível em: <[http://www.esajournals.org/doi/pdf/10.1890/1051-0761\(1997\)007\[0402:BROFET\]2.0.CO;2](http://www.esajournals.org/doi/pdf/10.1890/1051-0761(1997)007[0402:BROFET]2.0.CO;2)>. Acesso em: 25/2/2012.

MARKEWITZ, D.; RESENDE, J. C. F.; PARRON, L.; et al. Dissolved rainfall inputs and streamwater outputs in an undisturbed watershed on highly weathered soils in the Brazilian cerrado. **Hydrological Processes**, v. 2639, p. 2615–2639, 2006.

MARSHALL, J. S.; PALMER, W. M. K. The distribution of raindrops with size. **Journal of Meteorology**, v. 5, n. 4, p. 165–166, 1948.

MATSON, P. A.; LOHSE, K. A.; HALL, S. J. The globalization of nitrogen deposition: consequences for terrestrial ecosystems. **AMBIO: A Journal of the Human Environment**, v. 31, n. 2, p. 113–9, 2002. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12077999>>. .

MATSON, P. A.; MCDOWELL, W. H.; TOWNSEND, A. R.; VITOUSEK, P. M. The globalization of N deposition : ecosystem consequences in tropical environments. **Biogeochemistry**, v. 46, p. 67–83, 1999.

MCFIGGANS, G.; ARTAXO, P.; BALTENSPERGER, U.; et al. The effect of physical and chemical aerosol properties on warm cloud droplet activation. **Atmos. Chem. Phys**, v. 6, p. 2593–2649, 2006.

MCGRAW, R. Description of Aerosol Dynamics by the Quadrature Method of Moments Description of Aerosol. **Aerosol Science and Technology**, v. 27, p. 255–265, 1997.

MCGRAW, R.; LENG, L.; ZHU, W.; RIEMER, N.; WEST, M. Aerosol dynamics using the quadrature method of moments: comparing several quadrature schemes with particle-resolved simulation. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 125, p. 012020, 2008. Disponível em: <[143](http://stacks.iop.org/1742-</p></div><div data-bbox=)

6596/125/i=1/a=012020?key=crossref.3a6b15b1b0be831e6be7330ff6c4dcab>. Acesso em: 28/5/2012.

MCGRAW, R.; WRIGHT, D. L. Chemically resolved aerosol dynamics for internal mixtures by the quadrature method of moments. **Journal of Aerosol Science**, v. 34, n. 2, p. 189–209, 2003. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S002185020200157X>>. .

MEDVIGY, D.; MOORCROFT, P. R.; AVISSAR, R.; WALKO, R. L. Mass conservation and atmospheric dynamics in the Regional Atmospheric Modeling System (RAMS) 2. **Environmental Fluid Mechanics**, v. 5, n. 1-2, p. 109–134, 2005.

MELLO, W. Z. DE. Precipitation chemistry in the coast of the Metropolitan Region of Rio de Janeiro, Brazil. **Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)**, v. 114, n. 2, p. 235–42, 2001. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11504346>>. .

MELLO, W. Z. DE; ALMEIDA, M. D. DE. Rainwater chemistry at the summit and southern flank of the Itatiaia massif, Southeastern Brazil. **Environmental Pollution**, v. 129, n. 1, p. 63–68, 2004. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0269749103003865>>. Acesso em: 24/2/2012.

MIGLIAVACCA, D. Study of chemical elements in atmospheric precipitation in South Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 38, n. 11, p. 1641–1656, 2004. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231004000238>>. Acesso em: 9/12/2011.

MIGLIAVACCA, D.; TEIXEIRA, E.; WIEGAND, F.; MACHADO, A.; SANCHEZ, J. Atmospheric precipitation and chemical composition of an urban site, Guaba hydrographic basin, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 39, n. 10, p. 1829–1844, 2005. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231004011379>>. Acesso em: 6/2/2012.

MIRCEA, M.; FACCHINI, M. C.; DECESARI, S.; et al. Importance of the organic aerosol fraction for modeling aerosol hygroscopic growth and activation: a case study in the Amazon Basin. **Atmos. Chem. Phys.**, v. 5, p. 3111–3126, 2005.

MIZAK, C. A.; CAMPBELL, S. W.; LUTHER, M. E.; et al. Below-cloud ammonia scavenging in convective thunderstorms at a coastal research site in Tampa, FL, USA. **Atmospheric Environment**, v. 39, n. 9, p. 1575–1584, 2005.

MORALES, J.; BIFANO, C.; ESCALONA, A. Rainwater chemistry at the western savannah region of the Lake Maracaibo Basin, Venezuela. **Water, Air, and Soil pollution**, v. 85, p. 2325–2330, 1995. Disponível em: <<http://link.springer.com/article/10.1007/BF01186181>>. Acesso em: 18/8/2014.

MOREIRA, D. S.; FREITAS, S. R.; BONATTI, J. P.; et al. Coupling between the JULES land-surface scheme and the CCATT-BRAMS atmospheric chemistry model (JULES-CCATT-BRAMS1.0): Applications to numerical weather forecasting and the CO₂ budget in South America. **Geoscientific Model Development**, v. 6, n. 4, p. 1243–1259, 2013.

NEFF, J. C.; HOLLAND, E. A.; FRANK, J.; MCDOWELL, W. H.; RUSSELL, K. M. The origin, composition and rates of organic nitrogen deposition: A missing piece of the nitrogen cycle? **Biogeochemistry**, p. 99–136, 2002.

NENES, A.; GHAN, S.; ABDUL-RAZZAK, H.; CHUANG, P. Y.; SEINFELD, J. H. Kinetic limitations on cloud droplet formation and impact on cloud albedo. **Tellus B**, v. 53, n. 2, p. 133–149, 2001. Disponível em: <<http://www.tellusb.net/index.php/tellusb/article/view/16569>>. .

NENES, A.; SEINFELD, J. H. Parameterization of cloud droplet formation in global climate models. **Journal of Geophysical Research**, v. 108, n. D14, p. 4415, 2003. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1029/2002JD002911>>. Acesso em: 12/12/2013.

OYARZÚN, C.; GODOY, R.; STAELENS, J.; ARACENA, C.; PROSCHLE, J. NITROGEN FLUXES IN A NOTHOFAGUS OBLIQUA FOREST AND A PINUS RADIATA PLANTATION IN THE CENTRAL VALLEY OF SOUTHERN CHILE. **Gayana Bot.**, v. 62, n. 3, p. 88–97, 2005.

PACHECO, M.; SANHUEZA, E.; DONOSO, L.; ROMERO, J. Química atmosférica en la Gran Sabana II: Distribución de tamaño y composición de los aerosoles solubles en agua. **Interciencia**, v. 30, p. 611–617, 2005. Disponível em: <http://www.interciencia.org/v30_10/611.pdf>. Acesso em: 24/8/2014.

PADRÓ, L. T.; MOORE, R. H.; ZHANG, X.; et al. Mixing state and compositional effects on CCN activity and droplet growth kinetics of size-resolved CCN in an urban environment. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 12, n. 21, p. 10239–10255, 2012.

PAULIQUEVIS, T.; LARA, L. L.; ANTUNES, M. L.; ARTAXO, P. Aerosol and precipitation chemistry measurements in a remote site in Central Amazonia: the role of biogenic contribution. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 12, n. 11, p. 4987–5015, 2012. Disponível em: <<http://www.atmos-chem-phys.net/12/4987/2012/>>. Acesso em: 9/8/2014.

PELICO, A. F.; MARTINS, L. D.; NOMI, S. N.; SOLCI, M. C. Integrated and sequential bulk and wet-only samplings of atmospheric precipitation in Londrina, South Brazil (1998–2002). **Atmospheric Environment**, v. 40, n. 35, p. 6827–6835, 2006. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231006005632>>. Acesso em: 24/2/2012.

PEREIRA, G.; FREITAS, S. R.; MORAES, E. C.; et al. Estimating trace gas and aerosol

emissions over South America: Relationship between fire radiative energy released and aerosol optical depth observations. **Atmospheric Environment**, v. 43, n. 40, p. 6388–6397, 2009. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.09.013>>. .

PEREIRA, G.; SHIMABUKURO, Y. E.; MORAES, E. C.; et al. Monitoring the transport of biomass burning emission in South America. **Atmospheric Pollution Research**, v. 2, n. 3, p. 247–254, 2011. Elsevier.

PEREIRA, G.; SIQUEIRA, R.; ROSÁRIO, N. E.; et al. Assessment of fire emissions inventories during the South American Biomass Burning Analysis (SAMBBA) experiment. , , n. January, p. 1–23, 2016.

PETTERS, M. D.; CARRICO, C. M.; KREIDENWEIS, S. M.; et al. Cloud condensation nucleation activity of biomass burning aerosol. **Journal of Geophysical Research**, v. 114, n. D22, p. D22205, 2009. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1029/2009JD012353>>. Acesso em: 26/12/2013.

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: <<http://www.atmos-chem-phys.net/7/1961/2007/>>. .

PIELKE, R. A.; COTTON, W. R.; WALKO, R. L.; et al. Meteorology and Atmospheric Physics A Comprehensive Meteorological Modeling System- RAMS. **Meteorol. Atmos. Phys.**, v. 91, p. 69–91, 1992.

PILEGAARD, K. Processes regulating nitric oxide emissions from soils. **Philos Trans R Soc Lond B Biol Sci**, v. 368, n. 1621, p. 20130126, 2013. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23713124>>. .

PRUPPACHER, H.; KLETT, J. **Microphysics of clouds and precipitation**. Second Edition. Cambridge, Massachusetts: Kluwer Academic Publishers, 1997.

PRUPPACHER, H. R.; KLETT, J. D. **Microphysics of Clouds and Precipitation**. 2nd ed. Dordrecht: Springer Netherlands, 1997.

RAMANATHAN, V. Aerosols, Climate, and the Hydrological Cycle. **Science**, v. 294, n. 5549, p. 2119–2124, 2001. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11739947>>. Acesso em: 7/3/2012.

REID, J. S.; HOBBS, P. V.; FERREK, R. J.; et al. Physical, chemical, and optical properties of regional hazes dominated by smoke in Brazil. **J. Geophys. Res.**, v. 103, n. 98, p. 32059–32080, 1998. Disponível em: <<http://www.agu.org/pubs/crossref/1998/98JD00458.shtml>>. Acesso em: 16/4/2012.

REID, J. S.; KOPPMANN, R.; ECK, T. F.; ELEUTERIO, D. P. A review of biomass burning emissions part II: intensive physical properties of biomass burning particles. **Atmos. Chem. Phys.**, v. 5, p. 799–825, 2005. Disponível em: <<http://www.atmos-chem-phys.net/5/799/2005/>>. .

REUTTER, P.; SU, H.; TRENTMANN, J.; et al. Aerosol- and updraft-limited regimes of cloud droplet formation: influence of particle number, size and hygroscopicity on the activation of cloud condensation nuclei (CCN). **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 9, n. 18, p. 7067–7080, 2009. Disponível em: <<http://www.atmos-chem-phys.net/9/7067/2009/>>. .

RISSLER, J.; SVENNINGSSON, B.; FORS, E. O.; BILDE, M.; SWIETLICKI, E. An evaluation and comparison of cloud condensation nucleus activity models: Predicting particle critical saturation from growth at subsaturation. **Journal of Geophysical Research**, v. 115, n. D22, p. D22208, 2010. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1029/2010JD014391>>. Acesso em: 29/1/2014.

RISSLER, J.; SWIETLICKI, E.; ZHOU, J.; et al. Physical properties of the sub-micrometer aerosol over the Amazon rain forest during the wet-to-dry season transition – comparison of modeled and measured CCN concentrations. **Atmos. Chem. Phys.**, v. 4, p. 2119–2143, 2004.

RISSLER, J.; VESTIN, A.; SWIETLICKI, E.; et al. Size distribution and hygroscopic properties of aerosol particles from dry-season biomass burning in Amazonia. **Atmos. Chem. Phys.**, p. 471–491, 2006.

ROBERTS, R. A.; SMITH, R. A.; SAFE, S.; et al. Toxicological and pathophysiological roles of reactive oxygen and nitrogen species. **Toxicology**, v. 276, n. 2, p. 85–94, 2010. Elsevier Ireland Ltd. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20643181>>. Acesso em: 19/9/2011.

ROCHA, F. R.; FRACASSI DA SILVA, J. A.; LAGO, C. L.; FORNARO, A.; GUTZ, I. G. R. Wet deposition and related atmospheric chemistry in the Sao Paulo metropolis, Brazil: Part 1. Major inorganic ions in rainwater as evaluated by capillary electrophoresis with contactless conductivity detection. **Atmospheric Environment**, v. 37, n. 1, p. 105–115, 2003. Elsevier. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231002007227>>. Acesso em: 24/2/2012.

ROCHA, G. O.; ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A. Influence of agricultural biomass burning on aerosol size distribution and dry deposition in southeastern Brazil. **Environmental science & technology**, v. 39, n. 14, p. 5293–301, 2005. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16082959>>. .

ROSÁRIO, N. E.; LONGO, K. M.; FREITAS, S. R.; YAMASOE, M. A.; FONSECA, R.

M. Modeling the South American regional smoke plume: Aerosol optical depth variability and surface shortwave flux perturbation. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 13, p. 2923–2938, 2013.

ROSE, D.; NOWAK, A.; ACHTERT, P.; et al. Cloud condensation nuclei in polluted air and biomass burning smoke near the mega-city Guangzhou, China – Part 1: Size-resolved measurements and implications for the modeling of aerosol particle hygroscopicity and CCN activity. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 10, n. 7, p. 3365–3383, 2010. Disponível em: <<http://www.atmos-chem-phys.net/10/3365/2010/>>. .

ROSENFELD, D.; KAUFMAN, Y. J.; KOREN, I. Switching cloud cover and dynamical regimes from open to closed Benard cells in response to the suppression of precipitation by aerosols. **Atmospheric Chemistry and Physics Discussions**, v. 6, n. 1, p. 1179–1198, 2006.

ROSENFELD, D.; LOHMANN, U.; RAGA, G. B.; et al. Flood or drought: how do aerosols affect precipitation? **Science (New York, N.Y.)**, v. 321, n. 5894, p. 1309–1313, 2008.

SAIDE, P. E.; SPAK, S. N.; CARMICHAEL, G. R.; et al. Evaluating WRF-Chem aerosol indirect effects in Southeast Pacific marine stratocumulus during VOCALS-REx. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 12, n. 6, p. 3045–3064, 2012. Disponível em: <<http://www.atmos-chem-phys.net/12/3045/2012/>>. Acesso em: 8/1/2014.

SÁNCHEZ GÁCITA, M. **Estudios numéricos de química atmosférica para a região do Caribe e América Central com ênfase em Cuba.**, 2011. Dissertação de mestrado. São José dos Campos: Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. Disponível em: <<http://urlib.net/sid.inpe.br/mtc-m18/2011/02.14.20.32>>. .

SÁNCHEZ GÁCITA, M.; LONGO, K. M.; FREIRE, J. L. M.; FREITAS, S. R.; MARTIN, S. T. Impact of mixing state and hygroscopicity on CCN activity of biomass burning aerosol in Amazonia. **Atmospheric Chemistry and Physics Discussions**, p. 1–47, 2016. Disponível em: <<http://www.atmos-chem-phys-discuss.net/acp-2016-248/>>. .

SÁNCHEZ, L.; MORALES, J.; VELÁZQUEZ, H.; et al. Composición iónica y niveles de acidez de las lluvias en Maracaibo, Venezuela, entre 1989 y 2001. **Rev. Int. Contam. Ambient.**, v. 25, n. 3, p. 169–179, 2009. Disponível em: <http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0188-49992009000300005>. Acesso em: 18/8/2014.

SANHUEZA, E.; ARIAS, M. C.; DONOSO, L.; et al. Chemical composition of acid rains in the Venezuelan savannah region. **Tellus B**, v. 44B, p. 54–62, 1992. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1034/j.1600-0889.1992.00005.x/abstract>>. Acesso em: 18/8/2014.

SANTACHIARA, G. A Review of Termo- and Diffusio-Phoresis in the Atmospheric Aerosol Scavenging Process. Part 1: Drop Scavenging. **Atmospheric and Climate Sciences**, v. 02, n. 02, p. 148–158, 2012. Disponível em: <<http://www.scirp.org/journal/PaperDownload.aspx?DOI=10.4236/acs.2012.22016>>. Acesso em: 16/1/2013.

SANTOS, M. A. DOS; ILLANES, C. F.; FORNARO, A.; PEDROTTI, J. J. Acid Rain in Downtown São Paulo City, Brazil. **Water, Air, & Soil Pollution: Focus**, v. 7, n. 1-3, p. 85–92, 2007. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s11267-006-9081-y>>. Acesso em: 18/8/2014.

SCHLESINGER, W. H. On the fate of anthropogenic nitrogen. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 106, n. 1, p. 203–8, 2009. Disponível em: <<http://www.pubmedcentral.nih.gov/articlerender.fcgi?artid=2613040&tool=pmcentrez&rendertype=abstract>>. .

SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. **Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change**. 2nd ed. New Jersey: Wiley Interscience, 2006.

SLIGGERS, J. The need for more integrated policy for air quality, acidification and climate change: reactive nitrogen links them all. **Environmental Science & Policy**, v. 7, n. 1, p. 47–58, 2004. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1462901103001412>>. Acesso em: 24/2/2012.

SLINN, W. G. N. Some approximations for the wet and dry removal of particles and gases from the atmosphere. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 7, n. 4, p. 513–543, 1977. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/BF00285550>>. .

SMITH, V. H.; SCHINDLER, D. W. Eutrophication science: where do we go from here? **Trends in ecology & evolution**, v. 24, n. 4, p. 201–7, 2009. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19246117>>. Acesso em: 14/6/2011.

SOUZA, P. DE; MELLO, W. DE. Composição química da chuva e aporte atmosférico na Ilha Grande, RJ. **Quim. Nova**, v. 29, n. 3, p. 471–476, 2006. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v29n3/29274.pdf>>. Acesso em: 22/8/2014.

SPORTISSE, B. Mathematical investigation of mass transfer for atmospheric pollutants into a fixed droplet with aqueous chemistry. **Journal of Geophysical Research**, v. 108, n. D2, p. 1–9, 2003. Disponível em: <<http://www.agu.org/pubs/crossref/2003/2001JD001336.shtml>>. Acesso em: 14/4/2012.

SPORTISSE, B.; BOIS, L. DU. Numerical and theoretical investigation of a simplified model for the parameterization of below-cloud scavenging by falling raindrops.

Atmospheric Environment, v. 36, n. 36-37, p. 5719–5727, 2002. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231002005769>>. .

STOCKWELL, W.; KIRCHNER, F.; KUHN, M. A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling. **Journal of geophysical**, v. 102, n. 97, 1997. Disponível em: <<http://www.agu.org/pubs/crossref/1997/97JD00849.shtml>>. Acesso em: 24/2/2012.

SUNDARAMBAL, P.; BALASUBRAMANIAN, R.; TKALICH, P.; HE, J. Impact of biomass burning on ocean water quality in Southeast Asia through atmospheric deposition: field observations. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 10, n. 23, p. 11323–11336, 2010. Disponível em: <<http://www.atmos-chem-phys.net/10/11323/2010/>>. Acesso em: 24/2/2012.

TAO, Wei Kuo et al, Impact of aerosols on convective clouds and precipitation, **Reviews of Geophysics**, v. 50, n. 2, 2012.

TEIXEIRA, E. C.; MIGLIAVACCA, D.; PEREIRA FILHO, S.; MACHADO, A. C. M.; DALLAROSA, J. B. Study of wet precipitation and its chemical composition in South of Brazil. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 80, n. 2, p. 381–95, 2008. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18506264>>. .

TEYSSÈDRE, H.; MICHOU, M.; CLARK, H.; et al. A new tropospheric and stratospheric Chemistry and Transport Model MOCAGE-Climat for multi-year studies: evaluation of the present-day climatology and sensitivity to surface processes. **Atmospheric Chemistry & Physics**, v. 7, p. 5815–5860, 2007. Disponível em: <<http://adsabs.harvard.edu/abs/2007ACP.....7.5815T>>. Acesso em: 25/2/2012.

THOMPSON, G.; EIDHAMMER, T. A study of aerosol impacts on clouds and precipitation development in a large winter cyclone. **Journal of the Atmospheric Sciences**, , n. 2012, p. 140507124141006, 2014. Disponível em: <<http://journals.ametsoc.org/doi/abs/10.1175/JAS-D-13-0305.1>>. .

THOMSON, A. J.; GIANNOPOULOS, G.; PRETTY, J.; BAGGS, E. M.; RICHARDSON, D. J. Biological sources and sinks of nitrous oxide and strategies to mitigate emissions. **Philosophical transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological sciences**, v. 367, n. 1593, p. 1157–68, 2012. Disponível em: <<http://www.pubmedcentral.nih.gov/articlerender.fcgi?artid=3306631&tool=pmcentrez&rendertype=abstract>>. .

TIE, X.; MADRONICH, S.; LI, G.; et al. Characterizations of chemical oxidants in Mexico City: A regional chemical dynamical model (WRF-Chem) study. **Atmospheric Environment**, v. 41, n. 9, p. 1989–2008, 2007. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231006010399>>. Acesso em: 7/3/2013.

TOPPING, D. O.; MCFIGGANS, G. Tight coupling of particle size, number and composition in atmospheric cloud droplet activation. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 12, p. 3253–3260, 2012.

TOWNSEND, A. R.; HOWARTH, R. W.; BAZZAZ, F. A.; et al. Human health effects of a changing global nitrogen cycle. **Frontiers in Ecology and the Environment**, v. 1, n. 5, p. 240–246, 2003. Disponível em: <[http://www.esajournals.org/doi/abs/10.1890/1540-9295\(2003\)001\[0240:HHEOAC\]2.0.CO;2](http://www.esajournals.org/doi/abs/10.1890/1540-9295(2003)001[0240:HHEOAC]2.0.CO;2)>. .

TREBS, I.; LARA, L.; ZERI, L.; et al. Dry and wet deposition of inorganic nitrogen compounds to a tropical pasture site (Rondônia, Brazil). **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 6, n. 2, p. 447–469, 2006. Disponível em: <<http://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00295845/>>. Acesso em: 25/2/2012.

TRIPOLI, G. J.; COTTON, W. R. The Colorado State University three-dimensional cloud/mesoscale model-1982 Part I: General theoretical framework and sensitivity experiments. **J. Rech. Atmos.**, v. 16, p. 185–219, 1982.

TUINSTRA, W. Preparing for the European Thematic Strategy on air pollution: at the interface between science and policy. **Environmental Science & Policy**, v. 10, n. 5, p. 434–444, 2007. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1462901107000160>>. Acesso em: 24/2/2012.

TUINSTRA, W. European air pollution assessments: co-production of science and policy. **International Environmental Agreements: Politics, Law and Economics**, v. 8, n. 1, p. 35–49, 2008. Disponível em: <<http://www.springerlink.com/index/10.1007/s10784-008-9064-8>>. Acesso em: 24/2/2012.

TUINSTRA, W.; HORDIJK, L.; KROEZE, C. Moving boundaries in transboundary air pollution co-production of science and policy under the convention on long range transboundary air pollution. **Global Environmental Change**, v. 16, n. 4, p. 349–363, 2006. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959378006000239>>. Acesso em: 6/1/2012.

TWOMEY, S. The nuclei of natural cloud formation part II: The supersaturation in natural clouds and the variation of cloud droplet concentration. **Geofisica Pura e Applicata**, v. 43, n. 1, p. 243–249, 1959.

UNO, I. Regional chemical weather forecasting system CFORS: Model descriptions and analysis of surface observations at Japanese island stations during the ACE-Asia experiment. **Journal of Geophysical Research**, v. 108, n. D23, p. 8668, 2003. Disponível em: <<http://www.agu.org/pubs/crossref/2003/2002JD002845.shtml>>. Acesso em: 4/3/2013.

UNO, I. Analysis of surface black carbon distributions during ACE-Asia using a regional-scale aerosol model. **Journal of Geophysical Research**, v. 108, n. D23, p. 8636, 2003. Disponível em: <<http://www.agu.org/pubs/crossref/2003/2002JD003252.shtml>>. Acesso em: 7/3/2013.

VASCONCELLOS, P. C.; BALASUBRAMANIAN, R.; BRUNS, R. E.; et al. Water-Soluble Ions and Trace Metals in Airborne Particles Over Urban Areas of the State of São Paulo, Brazil: Influences of Local Sources and Long Range Transport. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 186, n. 1-4, p. 63–73, 2007. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s11270-007-9465-2>>. Acesso em: 7/8/2014.

VESTIN, A.; RISSLER, J.; SWIETLICKI, E.; FRANK, G. P.; ANDREAE, M. O. Cloud-nucleating properties of the Amazonian biomass burning aerosol: Cloud condensation nuclei measurements and modeling. **Journal of Geophysical Research**, v. 112, n. D14, p. D14201, 2007. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1029/2006JD008104>>. Acesso em: 26/12/2013.

VET, R.; ARTZ, R. S.; CAROU, S.; et al. A global assessment of precipitation chemistry and deposition of sulfur, nitrogen, sea salt, base cations, organic acids, acidity and pH, and phosphorus. **Atmospheric Environment**, v. 93, p. 3–100, 2014. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231013008133>>. Acesso em: 8/8/2014.

VITOUSEK, P.; ABER, J.; HOWARTH, R. Human alteration of the global nitrogen cycle: sources and consequences. **Ecological Applications**, v. 7, n. 3, p. 737–750, 1997. Disponível em: <[http://www.esajournals.org/doi/full/10.1890/1051-0761\(1997\)007\[0737:HAOTGN\]2.0.CO;2](http://www.esajournals.org/doi/full/10.1890/1051-0761(1997)007[0737:HAOTGN]2.0.CO;2)>. Acesso em: 25/2/2012.

VOGEL, B.; VOGEL, H.; BÄUMER, D.; et al. The comprehensive model system COSMO-ART – radiative impact of aerosol on the state of the atmosphere on the regional scale. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 9, p. 8661–8680, 2009.

VRIES, W. DE; DU, E.; BUTTERBACH-BAHL, K. Short and long-term impacts of nitrogen deposition on carbon sequestration by forest ecosystems. **Current Opinion in Environmental Sustainability**, v. 9, n. C, p. 90–104, 2014. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cosust.2014.09.001>>. .

WANG, X.; ZHANG, L.; MORAN, M. D. Uncertainty assessment of current size-resolved parameterizations for below-cloud particle scavenging by rain. **Atmos. Chem. Phys**, v. 10, p. 5685–5705, 2010. Disponível em: <<http://www.atmos-chem-phys.net/10/5685/2010/>>. Acesso em: 18/10/2012.

WARD, D.; COTTON, W. A method for forecasting cloud condensation nuclei using predictions of aerosol physical and chemical properties from WRF/Chem. **Journal of Applied Meteorology and Climatology**, v. 50, n. 7, p. 1601–1615, 2011.

WARD, D. S.; EIDHAMMER, T.; COTTON, W. R.; KREIDENWEIS, S. M. The role of the particle size distribution in assessing aerosol composition effects on simulated droplet activation. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 10, n. 2008, p. 5435–5447, 2010.

WEATHERS, K. C.; LOVETT, G. M.; LIKENS, G. E.; CARACO, N. F. M. Cloudwater Inputs of Nitrogen to Forest Ecosystems in Southern Chile: Forms, Fluxes, and Sources. **Ecosystems**, v. 3, n. 6, p. 590–595, 2000. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s100210000051>>. Acesso em: 23/12/2013.

WESELY, M. Parameterization of surface resistances to gaseous dry deposition in regional-scale numerical models☆. **Atmospheric Environment**, v. 23, p. 1293–1304, 1989. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231007009740>>. Acesso em: 25/1/2012.

WEX, H.; MCFIGGANS, G.; HENNING, S.; STRATMANN, F. Influence of the external mixing state of atmospheric aerosol on derived CCN number concentrations. **Geophysical Research Letters**, v. 37, n. 10, p. n/a–n/a, 2010. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1029/2010GL043337>>. Acesso em: 6/1/2014.

WILLIAMS, M.; FISHER, T. Chemical composition and deposition of rain in the central Amazon, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 31, n. 2, p. 207–217, 1997. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/1352231096001665>>. Acesso em: 24/2/2012.

WOLFE, A. H.; PATZ, J. A. Reactive Nitrogen and Human Health: Acute and Long-term Implications. **AMBIO: A Journal of the Human Environment**, v. 31, n. 2, p. 120–125, 2002. Disponível em: <<http://www.bioone.org/doi/abs/10.1579/0044-7447-31.2.120>>. Acesso em: 17/11/2011.

WOLFRAM RESEARCH, I. Mathematica, Version 10.0. , 2014. Champaign, Illinois: Wolfram Research, Inc.

WU, L.; SU, H.; JIANG, J. H. Regional simulations of deep convection and biomass burning over South America: 1. Model evaluations using multiple satellite data sets. **Journal of Geophysical Research**, v. 116, n. D17, p. D17208, 2011. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1029/2011JD016105>>. Acesso em: 16/12/2013.

YNOUE, R. Y.; ANDRADE, M. F. Size-Resolved Mass Balance of Aerosol Particles over the São Paulo Metropolitan Area of Brazil. **Aerosol Science and Technology**, v. 38, n. sup2, p. 52–62, 2004. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/02786820490466756>>. Acesso em: 7/8/2014.

ZAEHLE, S. Terrestrial nitrogen - carbon cycle interactions at the global scale. **Philosophical Transactions of the Royal Society B-Biological Sciences**, v. 368, n. ii, p.

9, 2013. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000319502100010> . .

ZUNCKEL, M.; SAIZAR, C.; ZARAUZ, J. Rainwater composition in northeast Uruguay. **Atmospheric Environment**, v. 37, n. 12, p. 1601–1611, 2003. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231003000074>>. Acesso em: 18/8/2014.

APÊNDICE A **Cálculo da eficiência de coleta na remoção úmida abaixo da nuvem**

O cálculo da eficiência de coleta utiliza um modelo semi-empírico, proposto inicialmente por Slinn (1977):

$$E(D_p, d_p) = E_{db} + E_i + E_{ii} + E_{jf} + E_{df} + E_{ef} \quad (\text{A.1})$$

Os primeiros três termos da equação A.1 descrevem, respectivamente, os efeitos da difusão Browniana, a intercepção e a impactação inercial. A este modelo, foram posteriormente adicionados termos para incluir os efeitos das forças foréticas e eletrostáticas (ANDRONACHE; GRÖNHOLM, 2006; WANG et al., 2010).

A difusão Browniana E_{db} é calculada como:

$$E_{db} = \frac{4}{Re Sc} \left[1 + 0.4 Re^{1/2} Sc^{1/3} + 0.16 Re^{1/2} Sc^{1/2} \right] \quad (\text{A.2})$$

Onde Re e Sc representam os números de Reynolds da gotícula e de Schmidt da partícula de aerossol:

$$Re = \frac{D_R U_t \rho_a}{2\mu_a}; \quad (\text{A.3})$$

$$Sc = \frac{\mu_a}{\rho_a D_{diff}}$$

Na equação A.3, D_R e $U_t(D_R)$ denotam o diâmetro e a velocidade terminal da gotícula de chuva, respectivamente; pela sua vez, ρ_a e μ_a indicam a densidade e a viscosidade do ar; por fim, D_{diff} denota a difusividade da partícula de aerossol no ar.

$$D_{diff} = \frac{k_b T C_c}{3\pi \mu_a d_p} \quad (\text{A.4})$$

Onde k_b representa a constante de Boltzmann, T a temperatura ambiente e C_c , o fator de correção de Cunningham, que depende do caminho livre médio do aerossol λ_a e do tamanho do mesmo:

$$C_c = 1 + \frac{2\lambda_a}{d_p} \left(1.257 + 0.4 \exp \left[-0.55 \frac{d_p}{\lambda_a} \right] \right) \quad (\text{A.5})$$

O termo de intercepção está relacionado à razão d_p/D_R entre os diâmetros da partícula de aerossol e a gotícula de chuva, seguindo:

$$E_i = 4 \frac{d_p}{D_R} \left[\frac{\mu_a}{\mu_w} + (1 + 2Re^{1/2}) \frac{d_p}{D_R} \right] \quad (\text{A.6})$$

Aqui, de forma semelhante, μ_w representa a viscosidade da água.

O termo de impactação inercial é calculado como:

$$E_{ii} = \left(\frac{St - St^*}{St - St^* + \frac{2}{3}} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{\rho_p}{\rho_w} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A.7})$$

Onde St é o número de Stokes da partícula de aerossol:

$$St = \frac{2\tau(U_i - u_i)}{D_R} \quad (\text{A.8})$$

O tempo de relaxamento característico τ e o número de Stokes crítico da partícula St^* são calculados como:

$$\tau = \frac{(\rho_p - \rho_a) d_p^2 C_c}{18 \mu_a}; \quad (\text{A.9})$$

$$St^* = \frac{1.2 + \frac{1}{12} \ln(1 + Re)}{1 + \ln(1 + Re)}$$

Os termos de termoforese e difusoforese (ANDRONACHE, 2004; SANTACHIARA, 2012) são calculados como:

$$E_{th} = \frac{4 \alpha_{th} (2 + 0.6 Re^{1/2} Pr^{1/3}) (T - T_s)}{U(D_R) D_R};$$

$$E_{dph} = \frac{4 \beta_{dph} (2 + 0.6 Re^{1/2} Sc_w^{1/3}) \left(\frac{e_s}{T_s} - \frac{e RH}{T} \right)}{U(D_R) D_R}$$
(A.10)

Onde o número de Prandlt para o ar Pr e o número de Schmidt para a água no ar Sc_w são definidos como:

$$Pr = \frac{c_p \mu_a}{k_a};$$

$$Sc_w = \frac{\mu_a D_v}{\rho_a}$$
(A.11)

E os parâmetros α_{th} e β_{dph} vem dados por:

$$\alpha_{th} = \frac{2 C_c \left(k_a + 5 \frac{\lambda_a}{D_R} k_p \right) k_a}{5 P \left(1 + 6 \frac{\lambda_a}{D_R} \right) \left(2 k_a + k_p + 10 \frac{\lambda_a}{D_R} k_p \right)};$$

$$\beta_{dph} = \frac{T D_v}{p} \sqrt{\frac{M_w}{M_a}}$$
(A.12)

Por fim, o termo que representa o efeito das forças eletrostáticas pode ser estimado como:

$$E_{es} = \frac{16 K C_c Q_R q_p}{3 \pi \mu_a U(D_R) D_R^2 d_p}$$
(A.13)

Onde $K = 9 \times 10^9 \text{ Nm}^2 \text{ C}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (constante de Coulomb); $Q_R = a \alpha D_R^2$ e $q_p = a \alpha d_p^2$ são as cargas elétricas médias da gotícula e da partícula, respectivamente; $a = 0,83 \cdot 10^{-6}$ e o parâmetro empírico α pode ter valores entre 0 (neutral) e 7 (nuvens fortemente eletrificadas) (PRUPPACHER, H. R.; KLETT, 1997; ANDRONACHE, 2004).

APÊNDICE B Definições adicionais no cálculo da ativação de aerossóis como CCN

O coeficiente de crescimento para partículas é definido como (PRUPPACHER, H. R.; KLETT, 1997):

$$G = \left(\frac{\rho_w RT}{e_s D_v^* M_w} + \frac{L_e \rho_w}{k_a^* T} \left(\frac{L_e M_w}{RT} - 1 \right) \right)^{-1} \quad (\text{B.1})$$

Onde a difusividade do vapor de água no ar D_v e a condutividade térmica do ar k_a são corrigidas para levar em consideração efeitos de descontinuidade do espaço e dependem do tamanho do aerossol úmido:

$$D_v^* = \frac{D_v}{\frac{d}{d+2\Delta_v} + \frac{2D_v}{d\alpha_c} \left(\frac{2\pi M_w}{RT} \right)^{1/2}} ;$$

$$k_a^* = \frac{k_a}{\frac{d}{d+2\Delta_T} + \frac{2k_a}{d\alpha_T \rho_a c_{pa}} \left(\frac{2\pi M_a}{RT} \right)^{1/2}} \quad (\text{B.2})$$

Os parâmetros para a simulação dos efeitos cinéticos de gases no modelo de parcela são: $\Delta_v = 1.096 \cdot 10^{-7} m$, $\alpha_c = 1.0$, $\Delta_T = 2.16 \cdot 10^{-7} m$ e $\alpha_T = 0.96$.

Por fim, os coeficientes α e γ que intervêm no cálculo da tendência da supersaturação ambiente podem ser calculados como (SEINFELD; PANDIS, 2006):

$$\alpha = \frac{L_e M_w g}{c_{pa} RT^2} - \frac{g M_a}{RT} ;$$

$$\gamma = \frac{p M_a}{e_s M_w} + \frac{M_w L_e^2}{c_{pa} RT^2} \quad (\text{B.3})$$

APÊNDICE C Teste das implementações do modelo de parcela de nuvens e a parametrização ARG

As implementações do modelo de parcela de nuvens e da parametrização ARG foram aplicadas ao estudo de dois casos publicados por Ghan *et al.* (2011) e os resultados obtidos foram comparados àqueles reportados pelos autores do estudo. O intuito desta comparação é verificar se o modelo de parcela de nuvens (seção 3.3) e a parametrização ARG (seção 3.2.3) foram implementados corretamente, e os resultados apresentados nesta seção não são originais.

De maneira semelhante ao estudo de Ghan *et al.* (2011), as condições iniciais do ambiente nas simulações conduzidas foram: $RH= 90\%$, $T=279$ K e $p=1000$ hPa, onde RH , T , e p denotam, respectivamente, a umidade relativa, a temperatura e a pressão atmosférica.

O primeiro caso, denominado caso “base”, inclui uma única população de aerossóis de concentração de número 1000 [partículas] cm^{-3} , diâmetro geométrico médio $D_{gm} = 100$ nm e desvio padrão $\sigma = 2$ (GHAN et al., 2011). No segundo caso, chamado de “aerossol continental”, a população de aerossóis tem a mesma composição do caso base, porém a distribuição de tamanhos é a soma de três modas que seguem a forma log-normal (Tabela C.1). Em ambos os casos, foram considerados valores de velocidade de *updraft* entre 0.1 m s^{-1} e 10 m s^{-1} , e partículas de aerossol constituídas de sulfato de amônio ($\kappa = 0,7$; $\rho = 1,71$ g cm^{-3}).

Tabela C.1 Parâmetros da distribuição de tamanho da população de aerossóis do estudo de caso “aerossol continental”

Moda	D_{gm} (nm)	σ	N (cm^{-3})
Ultrafina	16	1.6	1000
Aitken	68	2.1	800
Grossa	920	2.2	0.72

Os valores de supersaturação ao longo da simulação, estimada pelo modelo de parcela de nuvens para diferentes valores da velocidade de *updraft*, são apresentados na Figura C.1. Observa-se que a supersaturação é mais elevada e é alcançada em menos tempo (a partir do início da simulação) para *updrafts* mais intensos. Após a máxima supersaturação e como resultado da ativação de partículas de aerossóis que incrementam o conteúdo de água líquida na parcela, a supersaturação diminui até praticamente estabilizar num valor que também é mais elevado em *updrafts* mais intensos.

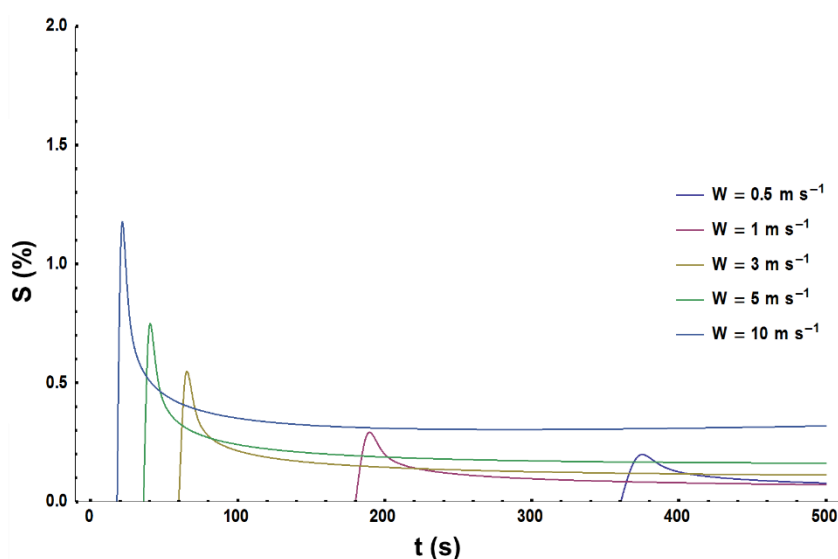


Figura C.1 Evolução temporal da supersaturação de vapor de água na parcela, para diferentes valores de velocidade de *updraft*.

A evolução da supersaturação e do diâmetro húmido de partículas em *bins* selecionados próximos ao *bin* de menor diâmetro médio ativado (no caso, o *bin* 124) como CCN são apresentados na Figura C.2, também para o caso base e uma velocidade de *updraft* de 3 m s^{-1} . Para referência, os diâmetros críticos das partículas de aerossol nos *bins* 123 e 124 também são apresentados. Observa-se que o diâmetro crítico aumenta com o aumento da supersaturação até o momento em que a máxima supersaturação é alcançada. Neste momento, algumas partículas terão alcançado o seu diâmetro crítico, ativando como CCN e crescendo sem restrições, aumentando o conteúdo de água líquida na parcela e diminuindo a supersaturação. Ao mesmo tempo, o diâmetro húmido das partículas que não atingiram a ativação como CCN vai diminuir por evaporação.

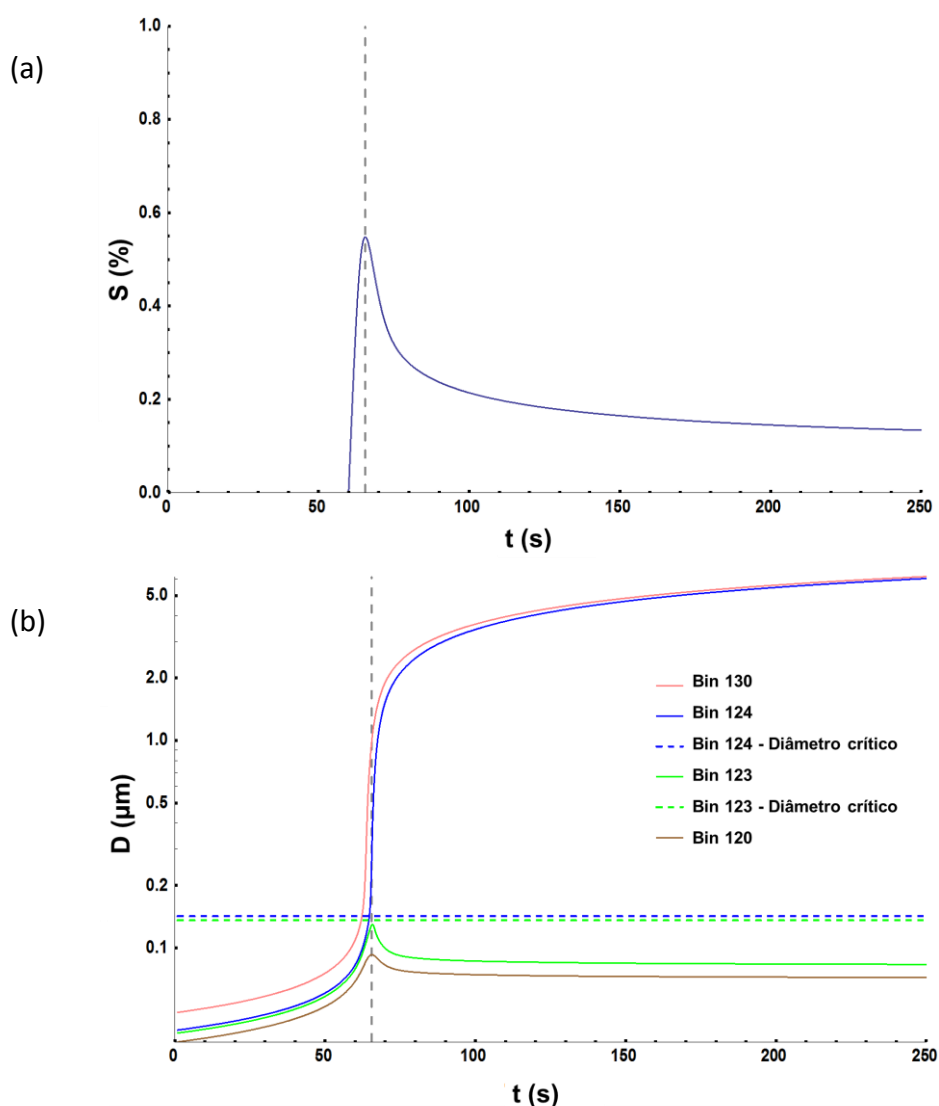


Figura C.2 (a) Supersaturação de vapor de água na parcela como função do tempo, e (b) diâmetro húmido (μm) (linha contínua, cores) das partículas nos bins 120, 123, 124 (menor diâmetro ativado) e 130, para a simulação do caso “base” e uma velocidade de *updraft* de 3 m s^{-1} . Os diâmetros críticos correspondentes aparecem indicados (linha tracejada). O momento em que a máxima supersaturação é alcançada aparece indicado como uma linha tracejada vertical na cor cinza.

Entretanto, esta descrição é um tanto simplista e não leva em consideração as limitações cinéticas ao crescimento e à ativação, que são descritas no artigo “*Impact of mixing state*

and hygroscopicity on CCN activity of biomass burning aerosol in Amazonia”, incluído no Apêndice D.

Ao comparar as supersaturações máximas para o caso base calculadas pelo modelo de parcela de nuvens e aquelas previstas pela parametrização ARG (Figura C.3) é possível constatar que, para velocidades de *updrafts* baixas, a supersaturação máxima parametrizada apresenta uma boa correspondência com o valor previsto pelo modelo de parcela. Contudo, ao considerar *updrafts* moderados e intensos, a máxima supersaturação é subestimada pela parametrização. No entanto, a performance da parametrização na estimativa da fração ativada como CCN neste caso é elevada, em particular considerando a sua relativa simplicidade, como evidenciado na Figura C.4. A fração ativada é subestimada pela parametrização ARG, mas as diferenças são de até 5% da concentração de número total.

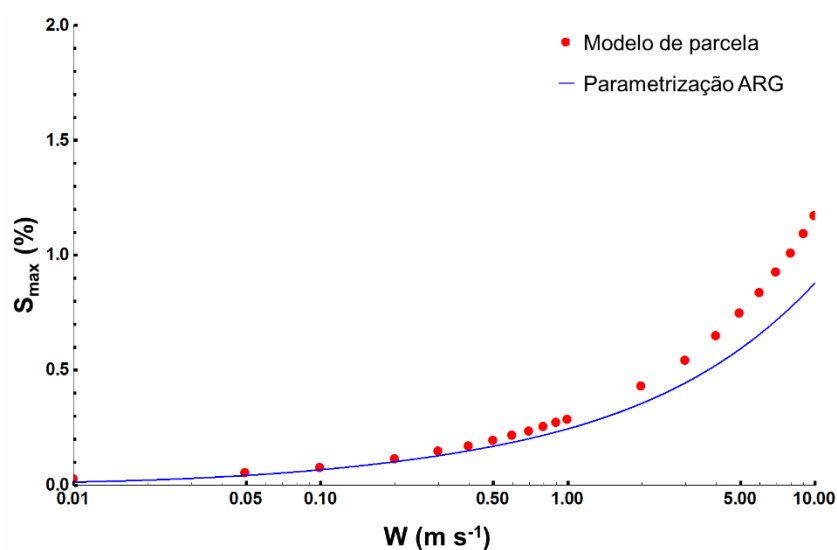


Figura C.3 Supersaturação máxima (%) estimada para o caso “base”, como função da velocidade de *updraft* (m s⁻¹).

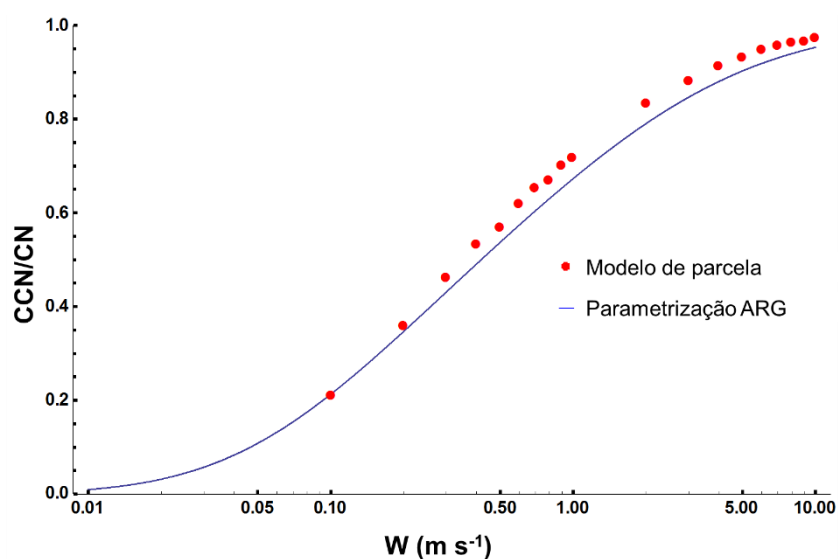


Figura C.4 Fração da população de aerossóis ativada como CCN (%) como função da velocidade de *updraft* ($m s^{-1}$), estimada para o caso “base”.

Já para o caso “aerossol continental”, aprecia-se um comportamento semelhante com o incremento da velocidade de *updraft* para a supersaturação máxima calculada pelo modelo de parcela e pela parametrização ARG, e a subestimação da supersaturação máxima alcança 0.3% para *updrafts* mais intensos (Figura C.5).

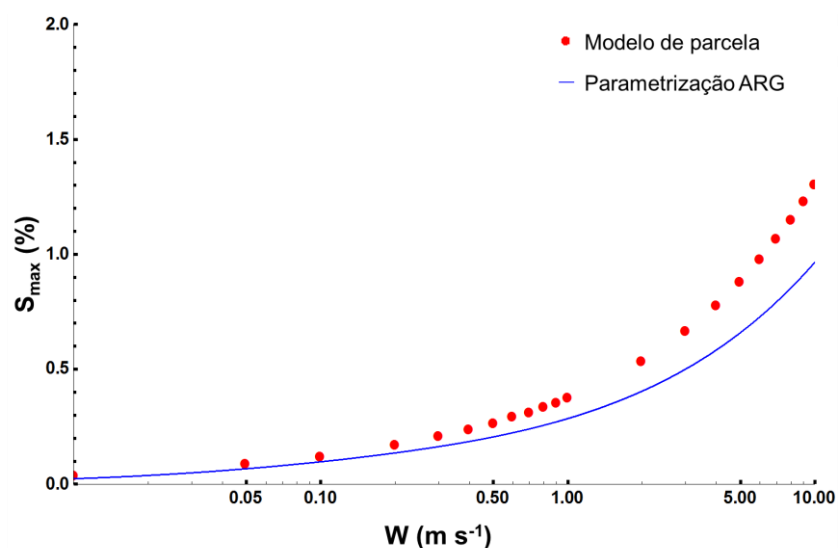


Figura C.5 Supersaturação máxima alcançada (%) como função da velocidade de *updraft* ($m s^{-1}$), estimada para o caso “aerossol continental”.

Entretanto a performance da parametrização na estimativa da fração ativada varia de acordo com a moda, *i.e.*, com o tamanho das partículas de aerossol. As partículas da moda ultrafina, devido ao seu tamanho, serão ativadas como CCN apenas para elevadas, e uma vez que a parametrização ARG subestima a supersaturação máxima para *updrafts* moderados e intensos, a fração ativada como CCN destas partículas também é subestimada (em até 50% das partículas da moda ultrafina, e em até 10% do total de partículas) (Figura C.6). A parametrização ARG também subestima a fração ativada como CCN nas partículas da moda Aitken, entre 10% e 15% do total de partículas na moda (Figura C.7). Por fim, para a moda grossa os valores previstos pelo modelo de parcela e pela parametrização são muito semelhantes. Isto se deve a que estas partículas, grandes e consideradas no estudo de caso como muito higroscópicas, ativam com facilidade e a sua fração ativada é próxima de 1 mesmo para velocidades de *updrafts* baixas (Figura C.8). Consequentemente, a ativação da população como um todo é subestimada pela parametrização ARG em menos do 10% da concentração de número total (Figura C.9).

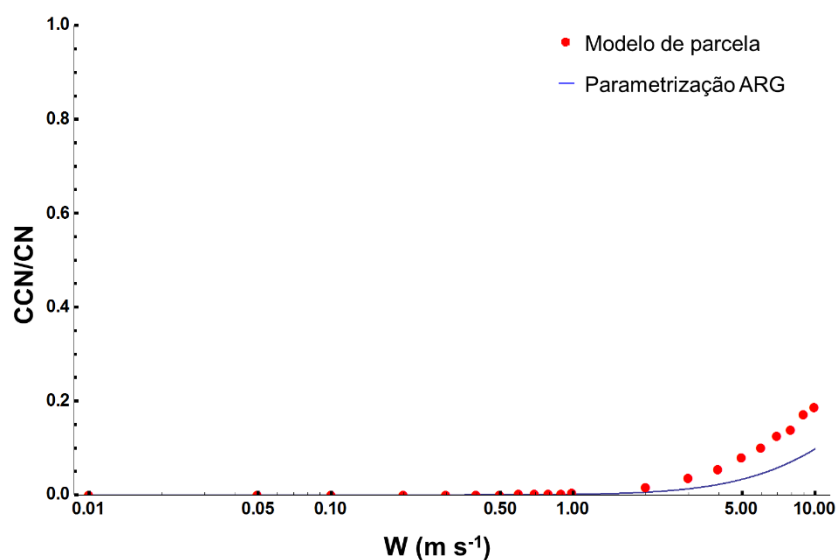


Figura C.6 Fração da população de aerossóis ativada como CCN (%) como função da velocidade de *updraft* (m s⁻¹), estimada para o caso “aerossol continental”, moda ultrafina.

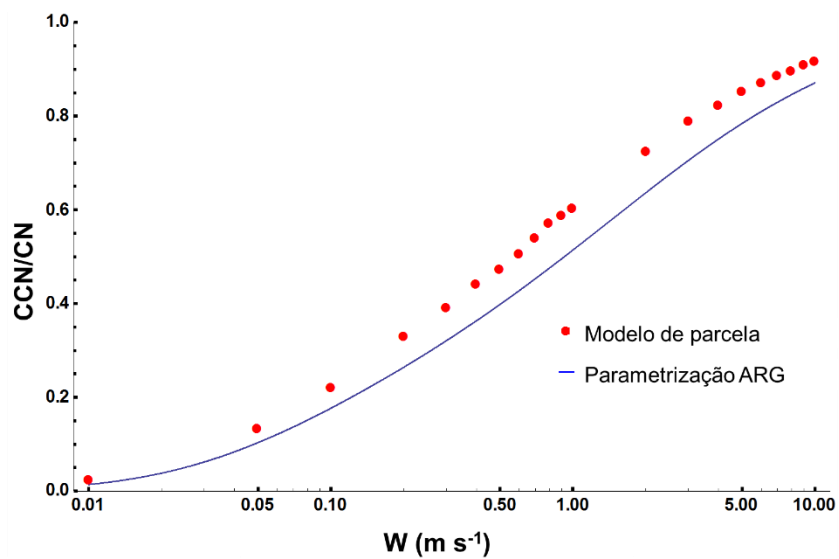


Figura C.7 Fração da população de aerossóis ativada como CCN (%) como função da velocidade de *updraft* ($m s^{-1}$), estimada para o caso “aerossol continental”, moda Aitken.

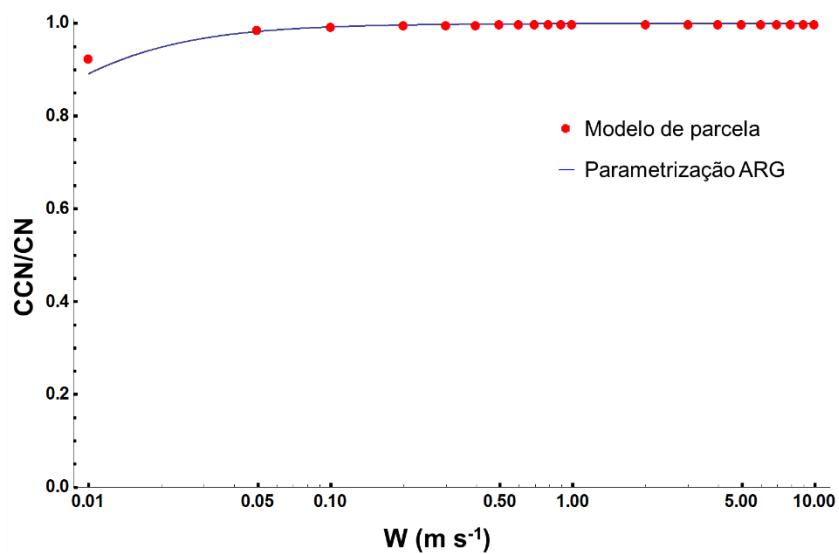


Figura C.8 Fração da população de aerossóis ativada como CCN (%) como função da velocidade de *updraft* ($m s^{-1}$), estimada para o caso “aerossol continental”, moda grossa.

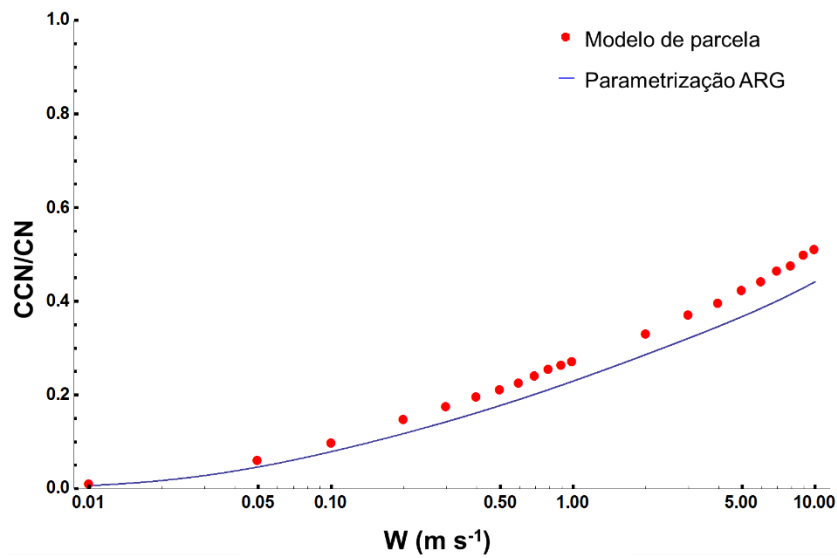


Figura C.9 Fração da população de aerossóis ativada como CCN (%) como função da velocidade de *updraft* (m s^{-1}), estimada para o caso “aerossol continental”, todas as modas.

Estes resultados são muito próximos aos reportados por Ghan *et al.* (2011). Apesar de existir pequenas diferenças entre o modelo de nuvens considerado neste trabalho e o utilizado no mencionado estudo, os possíveis efeitos das mesmas foram imperceptíveis nos resultados.

ANEXO A Impacto do estado de mistura e a higroscopicidade na atividade como CCN dos aerossóis de queimadas na Amazônia

doi:10.5194/acp-2016-248
http://www.atmos-chem-phys-discuss.net/acp-2016-248/
© Author(s) 2016. This work is distributed
under the Creative Commons Attribution 3.0 License.

Research article

18 Apr 2016

Review status

This discussion paper is under review for the journal Atmospheric Chemistry and Physics (ACP).

Impact of mixing state and hygroscopicity on CCN activity of biomass burning aerosol in Amazonia

Madeleine Sánchez Gácita¹, Karla M. Longo¹, Julliana L. M. Freire¹, Saulo R. Freitas¹, and Scot T. Martin²Center for Weather Forecasting and Climate Research, INPE, Cachoeira Paulista, SP, Brazil

²School of Engineering and Applied Science, Harvard University, Cambridge, MA, USA

Received: 22 Mar 2016 – Accepted: 08 Apr 2016 – Published: 18 Apr 2016

Abstract. Smoke aerosols prevail throughout Amazonia because of widespread biomass burning during the dry season. External mixing, low variability in the particle size distribution and low particle hygroscopicity are typical. There can be profound effects on cloud properties. This study uses an adiabatic cloud model to simulate the activation of smoke particles as cloud condensation nuclei (CCN) and to assess the relative importance of variability in hygroscopicity, mixing state, and activation kinetics for the activated fraction and maximum supersaturation. The analysis shows that use of medium values of hygroscopicity representative of smoke aerosols for other biomass burning regions on Earth can lead to significant errors, compared to the use of low hygroscopicity reported for Amazonia. Kinetic limitations, which can be significant for medium and high hygroscopicity, did not play a strong role for CCN activation of particles representative of Amazonia smoke aerosols, even when taking into account the large aerosol mass and number concentrations typical of the region. Internal compared to external mixing of particle components of variable hygroscopicity resulted in a significant overestimation of the activated fraction. These findings on uncertainties and sensitivities provide guidance on appropriate simplifications that can be used for modeling of smoke aerosols within general circulation models.

Citation: Sánchez Gácita, M., Longo, K. M., Freire, J. L. M., Freitas, S. R., and Martin, S. T.: Impact of mixing state and hygroscopicity on CCN activity of biomass burning aerosol in Amazonia, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, doi:10.5194/acp-2016-248, in review, 2016.

