

INSTITUTO DE FÍSICA

preprint

IFUSP/P 288
B.I.F. - USP

IFUSP/P-288

CARACTERÍSTICAS DOS AEROSSÓIS ATMOSFÉRICOS NATURAL
E DE QUEIMADAS DA BACIA AMAZÔNICA

P. Artaxo Netto, C.Q. Orsini, M.H. Tabacniks
Instituto de Física - Universidade de São Paulo

L.C. Bouêres e A. Leslie
Department of Oceanography of The Florida State Uni-
versity, Tallahassee, Flo., USA.

B.I.F. - USP

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA
Caixa Postal - 20.516
Cidade Universitária
São Paulo - BRASIL

CARACTERÍSTICAS DOS AEROSSÓIS ATMOSFÉRICOS NATURAL E DE QUEIMADAS
DA BACIA AMAZÔNICA (*)

Paulo Artaxo Netto, Celso Q. Orsini e Manfredo H. Tabacniks
Instituto de Física da Universidade de São Paulo,
Caixa Postal 20516, São Paulo, SP, (CEP - 05508),
Brasil

Luiz Carlos Bouëres e Alistair Leslie
Department of Oceanography of The Florida State University
Tallahassee, Florida, 32306 - USA

RESUMO

Os grupos de Estudos de Poluição do Ar do IFUSP e de Estudos de Aerossóis da FSU realizaram em colaboração, investigações sobre o Aerossol Atmosférico da Bacia Amazônica, paralelamente às experiências do "Projeto Queimadas" promovido pela Divisão de Qualidade do Ar do "National Center for Atmospheric Research", de Boulder Colorado, E.U.A., em agosto/setembro de 1980.

Em particular, as experiências aqui descritas referem-se a componente matéria particulada do ar do "Projeto Queimadas". As amostragens foram realizadas em um conjunto de lugares escolhidos ao norte (para os aerossóis naturais) e ao sudoeste (para os aerossóis de queimadas) da cidade de Manaus.

As amostras coletadas foram analisadas pelos métodos PIXE e PESA, nos laboratórios do IFUSP e da FSU. Os principais resultados foram: em geral, o C, N e O constituem praticamente o substrato-portador dos particulados do ar, tanto nos aerossóis natural como nos de queimadas, de vez que esses elementos participam com cerca de 80 e 99%, respectivamente, das suas massas totais, de uma forma que estão sempre altamente correlacionados a todos os outros elementos-traços dos particulados; determinou-se para a concentração total do aerossol natural da bacia amazônica valores abaixo de $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$, um dos mais baixos fundos naturais encontrados em todo o mundo; as curvas de distribuições de massa pelo tamanho encontradas ajustam-se muito bem ao quadro dos processos biofísicos envolvidos na vida da floresta tropical da amazônia, e é particularmente significativa a elevada correlação observada entre as modas finas das curvas de distribuição do S e K, para ambos os aerossóis remotos e os de queimadas.

Análises estatísticas e de fator de enriquecimento também foram realizadas visando chegar a conclusão sobre as relações en-

(*) Este trabalho está sendo submetido à publicação nos Anais da Academia Brasileira de Ciências.

tre as fontes e os aerossóis investigados.

ABSTRACT

The Air Pollution Study Group of IFUSP, and the Aerosols Study Group of FSU performed a collaborative investigation on the Atmospheric Aerosol of the Amazon Basin of Brazil, parallel to the experiments of "Projeto Queimadas" (Brushfire Project) promoted by the Air Quality Division of the Nation Center for Atmospheric Research, Boulder, Colorado, USA, in August/September, 1980.

In particular, the experiments herein described concern the air particulate matter component of the "Projeto Queimadas". Samplings have been done in a set of chosen sites located in the North (for natural aerosols) and southwest (for brushfire aerosols) of the city of Manaus.

Collected samples have been analyzed by the PIXE and PESA methods in the IFUSP and FSU laboratories. The principal results are: in general, the C, N and O constitute virtually the substrate of the air particulates, both for the natural and brushfire aerosols, since they participate with about 80% and 99%, respectively, of their total masses, in a way that are always highly correlated to all the other trace-elements of the particulates; the total concentration of the natural aerosol of the Amazon Basin was found to be under $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$, one of the lowest natural backgrounds found in the whole world; the mass-size distributions curves which were found fit quite well the picture of the biophysical processes involved in the life of the tropical rain forest of the Amazon Basin, and particularly significant is the close correlation observed between the fine modes of the distribution curves of S and K for both remote and burning aerosols.

Statistical and enrichment factor analysis have been also done, aiming to reach conclusion about the relations between the

sources and aerosols investigated.

1 - INTRODUÇÃO

A exemplo do que já tinha sido feito no ano anterior, no "Brushfire Project" (ref. 1 e 2), o Grupo de Estudos de Poluição do Ar (GEPA) do IFUSP, e o Grupo de Aerossóis da "Florida State University" (FSU) novamente juntaram seus esforços para realizar experiências em paralelo ao, agora denominado, "Projeto Queimadas", promovido pela Divisão de Qualidade do Ar do "National Center for Atmospheric Research" (NCAR), de Boulder, Colorado, USA, em agosto/setembro de 1980.

O "Brushfire Project", realizado em agosto/setembro de 1979, desenvolveu-se na Região Centro-Oeste do Brasil, tendo como base de operações a cidade de Brasília. Seus resultados, ora em divulgação pelo NCAR, referem-se a efeitos de certos padrões de queimadas (principalmente queimadas de replantio).

O "Projeto Queimada", de 1980, desenvolveu-se na Região Norte do país, com o seu quartel-general sediado em Manaus, nas instalações do Instituto Nacional de Pesquisas Amazônicas (veja figura 1.1). Tanto o objeto de suas investigações, as queimadas daquela região, quanto a própria região em si são de naturezas diversas das do projeto anterior: domínio absoluto de floresta tropical de grande porte e queimadas de agricultura de deslocamento.

Enquanto o NCAR preocupava-se, sobretudo, em avaliar os gases-traços produzidos nessas queimadas, a fim de estudar seus efeitos na atmosfera (local e global); o grupo GEPA-FSU dedicava seus esforços às amostragens da matéria particulada do ar (genericamente chamada de aerossol atmosférico), tanto em regiões naturais como nas imediatas vizinhanças de queimadas.

A expectativa é a de que os resultados dessas medidas reali-

zadas pelo NCAR (sobre gases-traços) adicionadas aos do GEPA-FSU (sobre aerossóis atmosféricos) proporcionem elementos para estimativas mais completas dos efeitos globais das queimadas na atmosfera terrestre.

Este trabalho procura, além de dar uma visão geral do que foram as experiências em causa, apresentar os principais resultados colhidos pela colaboração GEPA-FSU.

2 - MÉTODOS EXPERIMENTAIS

O GEPA e a FSU adotam a mesma linha experimental de investigações sobre aerossóis atmosféricos, baseada principalmente nos métodos PIXE (Particle Induced X-Ray Emission) e PESA (Proton Elastic Scattering Analysis) de análise elementar. Nessa linha distinguem-se fases operacionalmente distintas, todas igualmente delicadas nas suas execuções: as amostragens; as análises PIXE e PESA; a redução e análise computacional dos dados.

As amostragens são, geralmente, efetuadas com equipamentos que, a um só tempo, atendam aos interesses da experiência e sejam compatíveis com os métodos PIXE e PESA de análise. Foram utilizados os seguintes instrumentos: (1) Impactadores em Cascata de 6 ou 8 estágios, modelo Battelle^(ref.3), que discriminam os particulados do ar em 6 ou 8 faixas de tamanho, com curvas de eficiências de detecção, cujos pontos de corte de 50% estão, respectivamente, nos valores: 0,25 μm para o estágio 1; 0,5 μm para o estágio 2; 1 μm para o estágio 3; 2 μm para o estágio 4; 4 μm para o estágio 5. Um filtro NUCLEPORE de 0,4 μm colocado no estágio 0 apresenta um mínimo de eficiência de retenção (> 85%) entre 0,05 e 0,2 μm , de diâmetro aerodinâmico das partículas, sendo 100% eficiente fora dessa faixa. Os estágios 6 e 7 foram usados apenas por um impactador da FSU, correspondendo aos tamanhos de 8 μm e 12 μm ;

(2) Amostradores de filtro sequencial, modelo FSU-streaker, linear e circular. Esses aparelhos, ao contrário dos impactadores em cascata, discriminam no tempo a matéria particulada do ar detetada, integrando-a, porém, no tamanho; são projetados para amostrar continuamente pelo período de uma semana; (3) O amostrador de fino e grosso é constituído de 2 filtros em série^(ref.4), ambos de nucleopore, o primeiro com poros de 8,0 μm retém os particulados grossos (com diâmetro aerodinâmico superior a 2,5 μm), enquanto que o segundo filtro, com poros de 0,4 μm , retém a chamada componente fina dos aerossóis (< 2,5 μm). O amostrador de fino e grosso opera com um fluxo da ordem de 3 ℓ/min .

Os métodos PIXE e PESA de análise elementar^(refs. 5 e 6) constituem os métodos de maior sensibilidade na determinação de massas elementares de que se tem notícias; atuam, geralmente, em amostras de pequeno porte (de algumas miligramas de massa), determinando massas elementares de até 10^{-12}g (sensibilidades variando de 0,1 a 1 ppm). Por essa razão, os detectores que operam em conjugação com esses métodos (impactadores em cascata, amostradores de filtro sequencial e fino e grosso) são sempre de pequeno porte, facilmente transportáveis, requerendo baixas vazões de ar (isto é, bombas de sucção pequenas, com vazão de poucos ℓ/min , e baixa potência), fatos esses que se traduzem em grandes vantagens na realização de expedições amostradoras às regiões remotas.

No PIXE, as amostras são irradiadas com feixes de prótons ou alfas de cerca de 4 MeV e 8 MeV, respectivamente, emitindo espectros de raios-X característicos. As áreas subtendidas pelos picos de cada elemento, nesses espectros, são diretamente proporcionais às massas com que eles compõem nas amostras. O PIXE atua apenas para elementos com número atômico $Z \geq 13$.

No PESA, as amostras são igualmente irradiadas por feixes de prótons ou alfas; neste caso com energias mais elevadas, de ~ 16

MeV, observando-se os seus espectros de retro-espalhamento. Também aqui as áreas dos picos produzidos permitem, diretamente, a determinação das massas de elementos muito leves ($Z \approx 6$) presentes nas amostras irradiadas.

Problema da maior relevância no emprego da linha de pesquisa descrita é o da redução de dados, isto é, a análise dos espectros, propriamente dita, principalmente os de raios-X, produzidos no PIXE. Essa redução de dados vem sendo feita na FSU de forma completamente automatizada por meio do chamado Programa HEXC de computação (ref.7); no GEPA, a análise ainda é feita semi-automatizada enquanto não se completa a implantação de um programa equivalente ao HEX nos computadores da USP, providência que se encontra em andamento.

3 - AMOSTRAGENS

As amostragens de que trata este artigo foram realizadas em regiões remotas e de queimadas, sendo que a instrumentação de amostragem utilizada foi a seguinte:

Do GEPA:

- 2 impactadores em cascata de 6 estágios construídos no Instituto de Física da USP;
- 1 amostrador de filtro sequencial linear e,
- acessórios diversos: 3 bombas de vácuo, medidores de vazão etc...

Da FSU:

- 8 impactadores em cascata de 8 estágios, modelo da PIXE INTERNATIONAL;
- 3 amostradores de filtro sequencial circular;
- 4 amostradores fino e grosso e,
- acessórios diversos: bombas de sucção, medidores, baterias elétricas, etc...

As amostragens foram realizadas (veja fig. 1.1) em 3 tipos de locais:

- 1) Na "Estação Duque", uma estação meteorológica do INPA, localizada a, aproximadamente, 30 km a noroeste de Manaus.
- 2) Na "Torre", também do INPA, de 40 m de altura (~10 m acima do nível das copas das árvores) localizada em local de difícil acesso, no meio da floresta, a cerca de 80 km ao norte de Manaus.
- 3) Em queimadas à beira da rodovia Manaus-Porto Velho, até cerca de 800 km ao sudoeste de Manaus.

Nos quadros 3.1 e 3.2 reunimos os dados técnicos das amostragens realizadas com impactadores em cascata e amostradores fino e grosso, respectivamente.

No total, foram coletados, com relativo sucesso, 10 impactadores na Estação Duque (8 pelo GEPA e 2 pela FSU), um na Torre (pela FSU), 20 em queimadas (FSU) e um na aeronave do NCAR. Esses impactadores geraram 186 amostras (48 do GEPA e as demais da FSU). Além disso, a FSU expôs 10 amostradores fino e grosso que geraram mais 20 amostras (10 de particulado fino e 10 de grosso) e 2 amostradores de filtro sequencial que geraram 2 filtros com uma semana de amostragem cada um.

Dentre todo esse material colhido, deve ser destacado o fato de termos conseguido expor com sucesso um impactador movido à bateria, em local extremamente remoto (na Torre do INPA) em plena selva amazônica. Trata-se, sem dúvida, de feito de grande significado em pesquisas sobre aerossóis naturais.

4 - ANÁLISE DAS AMOSTRAS E REDUÇÃO DE DADOS

As amostras do GEPA foram analisadas pelo método PIXE do IFUSP enquanto que as da FSU pelos PIXE E PESA daquele grupo. Muitas amostras do GEPA foram reanalisadas posteriormente na FSU, pa-

ra fins de intercalibração entre os 2 laboratórios. Essas reanálises foram realizadas com a assistência de um membro do GEPA (Paulo E. Artaxo Netto) que para isso permaneceu na FSU por 3 meses.

No PIXE do GEPA as amostras foram irradiadas com feixe de partículas alfas de 8 MeV, produzido pelo Acelerador Pelletron do IFUSP, e os espectros de raio-X foram detectados por meio de detector de Si (Li) de ~250 eV de poder de resolução em 6 keV. Estes espectros foram gravados em fita magnética e, posteriormente, analisados semi-automaticamente no computador PDP-11 do CCE da USP, por meio de programa de computação especialmente elaborado para esse fim.

No PIXE da FSU as amostras foram irradiadas com feixe de prótons de 5 MeV, produzidos pelo Tandem Van der Graaff da FSU, e os espectros de raios-X foram também detectados por meio de detector de Si(Li), de ~180 eV de poder de resolução a 6 keV. Esses espectros após serem gravados em fita magnética, foram, posteriormente, reduzidos pelo Programa HEXC nos computadores CDC 630 e Datacraft da FSU.

A análise PESA, para elementos muito leves ($Z \approx 6$), foi feita com feixe de prótons de 16 MeV, também no acelerador Tandem Van der Graaff da FSU, e as análises dos espectros de retroespalhamento foram feitos em um computador Datacraft.

5 - RESULTADOS

Nesta seção, limitamo-nos à apresentação pura e simples dos resultados conseguidos nas experiências da Amazônia, deixando o exame de seus significados para a próxima seção.

Por conveniência, organizamos a apresentação dos resultados como se eles proviessem de duas experiências distintas : a primei-

ra, sobre aerossóis remotos, realizada na Estação Duque e na Torre; a segunda, sobre aerossóis de queimadas, realizada junto às queimadas especificadas na seção 3.

Tendo em vista a impossibilidade material de apresentação, num trabalho como este, de toda a avultada massa de dados recolhida, limitamo-nos a exibir os dados, sobretudo, em forma gráfica, adicionando quando necessário algumas tabelas de valores médios.

5.1 - Aerossóis remotos

A figura 5.1 apresenta algumas curvas de distribuição de concentração elementar pelo tamanho (diâmetro aerodinâmico) dos particulados, para os elementos encontrados em 8 impactadores coletados na Estação Duque. Esses impactadores foram expostos em pares (2A-2C, 3A-3C, 4A-4C e 6A-6C), conforme está demonstrado no Quadro 1.

Na figura 5.2 mostramos, lado a lado para confronto, as distribuições médias da Estação Duque (médias das figuras 5.1) e as distribuições do único impactador coletado na Torre, floresta adentro, a 80 km ao norte de Manaus (veja fig. 1.1). Observamos que esses resultados da Torre, além da extrema dificuldade em obtê-los, são do maior interesse, de vez que revelam a estrutura elementar do aerossol da selva amazônica na sua melhor condição de minimização de influências externas à floresta.

A tabela 5.1 apresenta as concentrações totais (somatória das concentrações em cada estágio do impactador) dos elementos-traços determinados pelos 8 impactadores obtidos na Estação Duque.

Na tabela 5.2 são mostradas as concentrações totais médias dos elementos-traços na Estação Duque, com as respectivas dispersões, ao lado dos valores análogos correspondentes, obtidos na Torre. Nessa mesma tabela incluiu-se também (última coluna) os valores do fator de enriquecimento, FE, definido pela relação:

$$FE = \frac{\left(\frac{C_X}{C_{Fe}} \right) \text{ Estação Duque}}{\left(\frac{C_X}{C_{Fe}} \right) \text{ Torre}}$$

onde: C_X = concentração do elemento-traço X

C_{Fe} = concentração do Fe

Esse FE mostra, portanto, o enriquecimento dos elementos-traços no aerossol da Estação Duque relativamente ao da Torre.

Finalmente, a tabela 5.3 mostra os resultados obtidos de dois amostradores de componentes fina e grossa de particulados expostos na Estação Duque e um na Torre, conforme demonstração no Quadro 3.2. É de notar-se que nessa tabela compareceu também resultados referentes às concentrações do C, N e O, determinadas por meio de análise PESA.

5.2 - Aerossóis de queimadas

A figura 5.3 apresenta algumas curvas típicas de distribuição elementares pelos tamanhos dos particulados gerados por 4 impactadores expostos nas vizinhanças de queimadas. Na tabela 5.4 apresentam-se as concentrações elementares totais desses 4 impactadores, juntamente com mais 3, obtidos em queimadas.

A seguir, na tabela 5.5 mostramos, a título de exemplo, resultados totais obtidos de 4 dos amostradores de particulados fino e grosso, também expostos nas vizinhanças de queimadas. As massas dos elementos C, N e O foram medidas pelo método PESA e as demais pelo PIXE.

Para completar o quadro de informações sobre as queimadas foram realizadas, na FSU, análises das cinzas das queimadas observadas, encontrando-se as seguintes participações relativas aos ele

mentos-traços, em porcentagem: C, 26%; N, 0,9%; O, 45%; Mg, 1,7%; Al, 1,9%; Si, 21%; K, 2,7%; Ca, 1,6%. Os elementos-traços P, S, Cl, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Sr e Rb compareceram em proporções menores, que vão de 0,01% a 0,35%.

6 - ANÁLISE E DISCUSSÃO

6.1 - Representatividade dos resultados

Inicialmente, observamos que a excelente concordância entre os resultados dos impactadores A e C expostos simultaneamente na Estação Duque, adicionada à evidente semelhança dos padrões de curvas de distribuições, obtidas para um mesmo elemento-traço, autorizam-nos a conferir um razoável grau de confiabilidade aos resultados apresentados na seção anterior.

Outro aspecto relevante a mencionar é que se constatou uma certa constância nas condições meteorológicas durante o período, de cerca de 15 dias, de realização das experiências, fato que favorece a suposição de prevalectimento de estados estacionários dos aerossóis da Estação Duque e da Torre. Essa hipótese é plenamente corroborada pela notável conservação do padrão estrutural global das curvas de distribuição de tamanho, reveladas na figura 5.1.

Os fatos acima assinalados são indicadores de que as propriedades que apresentaremos a seguir representam, em boa medida, o aerossol natural da região amazônica.

Estendemos essas características aos resultados provenientes de aerossóis de queimadas, embora suas instabilidades intrínsecas impeçam avaliações desse tipo.

6.2 - Características dos aerossóis atmosféricos natural e de queimada da Amazônia.

6.2.1 - Composição (percentagens, em massa, de elementos leves):

Aerossol Atmosférico	C	N	O	Elementos c/ Z ≥ 13	C + N + O
Estação Duque	60,1	6,6	25,1	8,4	91,8
Torre	55,0	6,2	16,8	7,6	78,0
Queimadas	77,6	1,4	20,3	0,7	99,3

Portanto, constata-se que a participação dos elementos leves C, N e O na constituição dos particulados do ar da região amazônica inicia-se no nível de 78%, no aerossol natural, para chegar a mais de 99% nos aerossóis de regiões onde estejam ocorrendo queimadas (Sabe-se que um valor típico para essa participação em áreas urbanas é 75%).

6.2.2 - Padrões estruturais:

São os revelados pelas curvas de distribuição de tamanho das figuras 5.1, 5.2 e 5.3; no aerossol natural predominam, entre os elementos-traços, o S e o K, em moda fina (particulados < 2 μm), seguindo-se, em ordem de grandeza abaixo e em moda grossa, o Al, Si, Cl, Ca, Ti e Fe. Nos aerossóis de queimadas alteram-se substancialmente os valores das concentrações e o S e K apresentam-se nitidamente bi-modais.

6.2.3 - Enriquecimento antropogênico do aerossol natural:

A tabela 5.2 (e, indiretamente, a 5.3) dá uma idéia de como se processa o enriquecimento de elementos-traços do aerossol natural (no caso o da Torre) à medida que nos aproximamos da região urbana de Manaus (Estação Duque).

6.2.4 - Enriquecimento relativo à biomassa da componente fina do aerossol natural:

Usamos novamente a relação de enriquecimento já apresentada (seção 5.1), porém, agora relativamente à biomassa (ref.8) (e não à Torre), isto é:

$$FE = \frac{\left(\frac{C_X}{C_{el.ref.}}\right)_{\text{Aerossol}}}{\left(\frac{C_X}{C_{el.ref.}}\right)_{\text{Biomassa}}}$$

onde: C_X = concentração do elemento-traço X,

$C_{el.ref.}$ = concentração do elemento tomado como referência.

Usando como elemento de referência o S, obteve-se os seguintes valores para o fator de enriquecimento FE:

ELEMENTO	FE
Si	1,221 ± 0,932
Ti	9,842 ± 4,608
Fe	0,5264 ± 0,1772
Ca	0,00419 ± 0,00280
P	0,0705 ± 0,0703
Cl	0,1659 ± 0,1616
K	0,1201 ± 0,0146

O forte "empobrecimento" revelado no caso do P e Ca sugere que esses elementos não tomam parte no mecanismo de exsudação dos vegetais, enquanto que nenhum elemento (exceto, talvez, o Ti) aparece suficientemente enriquecido para justificar a hipótese de outras fontes além da biomassa.

6.2.5 - Enriquecimento do aerossol natural relativo ao solo:

Calculou-se os FE da componente grossa do aerossol natural amazônico relativo ao solo (ref.9), tomando-se o Si como elemento de referência:

ELEMENTO	FE
Cl	2652 ± 1303
S	242,1 ± 115,9
P	127,9 ± 114,3
Ca	10,69 ± 5,23
Ti	5,283 ± 3,016
Fe	3,121 ± 0,909

O violento enriquecimento dos elementos-traços Cl, S e P evidencia a participação de outra fonte (no caso a biomassa, a única disponível...) na sua produção.

6.2.6 - Enriquecimento relativo à biomassa dos aerossóis de queimadas:

No caso da componente fina, tomando-se o S como base, obtiveram-se os seguintes valores:

ELEMENTO	FE
K	0,525 ± 0,502
P	0,887 ± 0,867
Cl	1,601 ± 0,985
Si	4,460 ± 4,779
Ti	37,63 ± 28,26
Ca	0,0125 ± 0,0132

Esses dados, apesar das imprecisões, decorrentes das dificuldades experimentais, sugerem a biomassa como fonte responsável pela produção de K, P e Cl, enquanto o Si e o Ti podem ter componentes derivadas do solo.

6.2.7 - Enriquecimento relativo às cinzas dos aerossóis de queimadas:

Para a componente grossa, usando o Si como referência, encontrou-se

ELEMENTO	FE
Cl	82,393 ± 129,86
S	47,709 ± 44,805
K	6,449 ± 7,332
P	4,665 ± 3,089
Ca	3,131 ± 2,965
Ti	2,859 ± 1,797
Fe	2,566 ± 3,342
C	3,459 ± 2,351
O	3,757 ± 2,553

onde o Cl, S, K e P parecem estar enriquecidos por outra fonte (provavelmente a biomassa), enquanto que os demais Ca, Ti, Fe, C e O possuem FE ≈ 3.

6.3 - Análises Estatísticas dos Aerossóis Atmosféricos Natural e de Queimada

Abaixo apresentamos as matrizes de correlação (valores determinados para o coeficiente de correlação linear entre concentrações de pares de elementos) para os aerossóis natural e de queimada, separadamente para suas respectivas componentes fina e grossa.

6.3.1 - Componente fina de aerossol natural

	C	N	O	SI	P	S	CL	K	CA	TI
N	.995									
O	.974	.991								
SI	.940	.903	.838							
P	.986	.965	.922	.125						
S	.943	.970	.994	-.020	.201					
CL	.992	.975	.937	.288	.076	.014				
K	.919	.952	.984	.034	.143	.941	.216			
CA	.953	.920	.860	.396	.074	.327	.804	.526		
TI	.957	.980	.998	.309	-.025	.697	-.034	.621	.342	
FE	.956	.924	.865	.089	.333	.704	-.064	.637	.278	.714

Ressalta nessa matriz a alta correlação dos elementos leves C, N e O com todos os demais, fato indicativo de que esses elementos constituem o substrato dos particulados do ar. Observe-se também a elevada correlação do S com o K e o Fe, e do Cl com o Ca.

A figura 6.3.1 mostra, a título de exemplo, o gráfico de espalhamento entre os pares de medidas do S e o K na moda fina. Observa-se excelente correlação entre estes elementos.

6.3.2 - Componente grossa do aerossol natural

	SI	P	S	CL	K	CA	TI
P	.157						
S	.454	.713					
CL	.721	-.105	.494				
K	-.113	-.020	.040	.056			
CA	.661	-.031	.436	.735	.439		
TI	.760	.200	.607	.750	.336	.877	
FE	.604	-.348	.328	.846	.396	.796	.702

Nota-se o desaparecimento da correlação S-K, enquanto Si, Ca, Cl, Ti e Fe aparecem fortemente correlacionados.

6.3.3 - Componente fina do aerossol de queimada

	C	N	O	SI	P	S	CL	K	CA
N	.937								
O	.969	.927							
SI	.721	.793	.834						
P	.708	.703	.687	.720					
S	.861	.959	.824	.731	.633				
CL	.791	.937	.769	.746	.594	.979			
K	.582	.802	.589	.578	.286	.832	.905		
CA	.617	.583	.644	.456	-.014	.630	.579	.541	
TI	.308	.155	.383	.400	.171	.191	.063	-.203	.543
FE	-.265	-.323	-.162	.072	-.101	-.233	-.317	-.479	.089

Vemos claramente que S, K e Cl são correlacionados, assim como existe alta correlação entre C, N e O, com diversos elementos.

6.3.4 - Componente grossa do aerossol de queimada

	SI	P	S	CL	K	CA	TI
P	.056						
S	.686	-.286					
CL	.719	-.468	.747				
K	.724	-.358	.720	.986			
CA	.557	-.383	.565	.943	.951		
TI	.885	.016	.654	.736	.719	.666	
FE	.720	-.406	.708	.995	.992	.965	.756

Vemos correlação entre os elementos constituintes do solo: Si, Ca, Ti, Fe, e persiste também na moda grossa correlações entre S, K, Cl e Ca.

6.3.5 - Cinzas

	C	O	SI	P	S	CL	K	CA	TI
O	-.636								
SI	-.515	.853							
P	.639	-.227	-.432						
S	.461	-.507	-.258	.062					
CL	.589	-.562	-.132	.027	.519				
K	-.101	.282	.411	.008	.064	-.084			
CA	.220	.153	-.350	.654	.323	.118	.167		
TI	-.381	.569	.062	.062	-.193	-.224	-.036	.272	
FE	.341	-.094	-.303	.388	.203	-.204	-.040	.321	.551

Observa-se que nas cinzas, em 21 amostras, somente 3 apresentaram traços de nitrogênio, indicando que quase todo o N é emitido em forma de gases e uma pequena parte em forma de aerossol. Vemos a alta correlação entre Si e O, indicando a provável presença de óxido de silício nas cinzas, além da correlação entre C e O.

7 - CONCLUSÕES

As principais conclusões deste trabalho, referentes aos aerossóis atmosféricos naturais e de queimadas na Bacia Amazônica, são resumidas abaixo:

1. Os particulados do ar natural da Bacia Amazônica

são, na sua maioria, formados por substratos de C, N e O (~80% ou mais da massa do particulado) impregnados por vários elementos-traços, dentre os quais o S e o K são, nessa ordem, majoritários;

2. No ar das vizinhanças de queimadas a participação do C, N e O na constituição dos particulados sobe a um nível superior a 99%, em massa;

3. As concentrações dos particulados totais medidas nos aerossóis naturais examinados (Torre e Estação Duque) resultaram abaixo de $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Esses resultados, a despeito das imprecisões neles contidas (incluindo aí a não consideração de elementos que escapam aos métodos de detecção utilizados, que praticamente foi apenas o hidrogênio), colocam o aerossol da Amazônia ao lado dos de mais baixas concentrações de particulado total no mundo (ref.10)

4. A elevada correlação encontrada entre C, N e O justifica a suposição de que esses elementos participam da constituição dos mesmos particulados do ar;

5. De um modo geral as distribuições de massas encontradas nestas experiências ajustam-se satisfatoriamente ao quadro dos processos biofísicos envolvidos na vida da floresta amazônica. Particularmente significativa sob esse ponto de vista é a alta correlação observada entre as modas finas do S e do K, seja no aerossol natural (ref.11) como no de queimadas;

6. As análises de correlações e de fatores de enriquecimento revelaram também a contribuição do solo às componentes grossas dos aerossóis remotos e de queimadas, aliás, em níveis muito inferiores às de outros aerossóis atmosféricos conhecidos, notadamente de Al, Si, Ca, Ti e Fe.

A G R A D E C I M E N T O S

Os autores expressam seus agradecimentos a toda a equipe do INPA (Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia), particularmente aos Drs. Ozorio J.M. Fonseca, vice-diretor em exercício por ocasião das experiências, e Maria de Nazaré Góes Monteiro, pelo indispensável apoio logístico proporcionado à realização de amostragens na Torre e na Estação Duque.

A realização das experiências recebeu apoio direto do CNPq e indireto da FINEP e FAPESP, do Brasil, e da NSF dos Estados Unidos da América.

R E F E R Ê N C I A S

1. A.C.D.Leslie: "Aerosol Emission from Forest and Grassland Burnings in the Southern Amazon Basin and Central Brazil", Second International Conference on PIXE, Lund, Sweden, 1980.
2. P.J.Crutzen et al.: "Biomass Burning as a Source of Atmospheric Gases CO, H₂, N₂O, NO, CH₃CL and COS". Nature, 288 (1979) 253-256.
3. S.V.Hering et al.: "Design and Evaluation of New Low Pressure Impactor". Environ. Sc. and Techn., 12(6) (1978) 667.
4. T.A.Cahil et al.: "Analysis of Respirable Fractions in Atmospheric Particulates via Sequential Filtration". J. of Air Pol. Contr. Assoc. 27(7) (1977) 675.
5. C.Q.Orsini and L.C.Bouéres: "Atmospheric aerosol characterization by means of impactor samples analyzed by PIXE". Rev.Bras. Fis. 9(3) (1979) 747-757.
6. J.W.Nelson and W.J.Courtney: "Light Element Analysis by Proton Scattering". Nucl.Instr. and Meth., 142 (1977) 127-132.
7. H.C.Kaufman et al.: "REX- a Computer Programme for PIXE Analysis". Nucl.Instr. and Meth. 142 (1977) 251-257.
8. H.J.M.Bowen: "Trace Elements in Biochemistry". Academic Press, London, 1966.
9. D.R.Lawson and J.W.Winchester: "A Standard Crustal Aerosol as a Reference for Elemental Enrichment Factors". Atmos.Environ., 13(1979) 925-930.
10. J.W.Winchester: "Particulate Matter and Sulfur in the Natural Atmosphere". Nucl.Instr. and Meth. 181 (1981) 367.
11. C.Q.Orsini, P.A.Netto and M.H.Tabacniks: "The Trace Elements of the Atmospheric Aerosol of the Amazon Basin", submetido à publicação em Atmospheric Environment, 1981.

QUADRO 3.2 : DADOS TÉCNICOS DAS AMOSTRAGENS COM AMOSTRADOR DE FINO E GROSSO

L O C A L	DENOMINAÇÃO DA AMOSTRAGEM	D A T A		D E		DURAÇÃO	VAZÃO DE AR MÉDIA (l/min.)	VOLUME DE AR AMOSTRADO (m ³)	OBSERVAÇÕES		
		I N I C I O		F I M							
		DIA	MÊS	HORA	MÊS					HORA	
EST. DUQUE	1	02	09	15:34	04	09	12:15	44,75h	3,42	9,18	
	2	02	09	15:34	04	09	12:15	44,75h	3,45	9,26	
TORRE	1	27	08	18:39	29	08	16:43	46,07h	2,50	6,91	
	2	30	08	-	-	-	-	3 min	3,03	0,0090	
	3	31	08	-	-	-	-	3 min	3,20	0,0096	
	4	31	08	-	-	-	-	2 min	3,17	0,0063	
	5	31	08	-	-	-	-	5 min	3,25	0,0162	
	6	01	09	-	-	-	-	3 min	3,00	0,0060	
	7	01	09	-	-	-	-	2 min	2,82	0,0056	
	8	01	09	-	-	-	-	4 min	2,78	0,0112	

TABELA 5.1: CONCENTRAÇÕES TOTAIS DOS ELEMENTOS-TRAÇOS NA ESTAÇÃO DUQUE MEDIDAS POR MEIO DE IMPACTADORES EM CASACATA (EM NG/M³)

PERÍODO DE AMOSTR. VOLUME AMOSTRADO (m ³)	23 a 25/08		26 a 28/08		28/8 a 02/9		02 a 04/9	
	2,009		1,595		3,204		1,486	
DENOMINAÇÃO DO IMPACTADOR	AM6A	AM6C	AM4A	AM4C	AM3A	AM3C	AM2A	AM2C
AL	79,35	102,4	133,6	98,56	22,20	98,02	27,39	79,23
SI	300,8	336,2	265,0	224,8	103,7	126,3	215,3	247,0
P	16,69	11,99	43,23	29,29	24,39	35,15	24,06	63,79
S	389,7	307,7	574,8	500,9	293,1	412,4	346,8	366,2
CL	378,4	246,0	126,3	112,1	72,44	25,92	49,04	72,68
K	281,8	183,6	319,7	262,5	203,7	209,3	211,0	199,4
CA	88,25	65,16	122,2	84,30	25,54	15,54	25,33	20,15
TI	10,75	17,99	36,96	14,77	1,901	1,822	4,392	5,410
V	0,765	3,714	11,25	10,71	2,012	2,543	0,868	2,268
CR	6,455	6,055	8,419	3,051	0,227	0,405	1,338	8,544
MN	2,613	3,133	1,102	1,614	0,606	1,093	0,423	0,907
FE	66,63	66,35	55,33	49,73	11,01	13,44	28,98	37,26
NI	2,882	0,095	5,088	4,251	0,972	0,215	0,277	0,209
CU	1,191	1,870	4,849	1,078	0,089	0,470	0,136	0,751
ZN	5,570	5,794	15,59	12,11	2,136	2,561	2,519	3,077
BR	1,891	4,882	8,998	7,746	0,978	2,044	1,131	4,854
PB	1,003	3,015	5,183	4,807	3,113	1,122	0,450	1,799

TABELA 5.2: CONCENTRAÇÕES TOTAIS DOS ELEMENTOS-TRAÇOS NA ESTAÇÃO DUQUE (MÉDIA DOS VALORES DA TABELA 5.1) E NA TORRE MEDIDAS POR MEIO DE IMPACTADORES EM CASCATA (EM NG/M³) E FATORES DE ENRIQUECIMENTO

ELEMENTO	ESTAÇÃO DUQUE*		TORRE	FATOR DE ENRIQUECIMENTO (DA EST. DUQUE RELATIVA À TORRE)
	EST. DUQUE	DESVIO		
AL	69,33	(40,80)	43,59	1,60
SI	229,9	(70,8)	74,41	3,12
P	30,33	(16,71)	13,30	2,30
S	349,2	(136,4)	374,1	0,94
CL	115,1	(113,6)	72,99	1,59
K	208,1	(71,1)	189,9	1,11
CA	49,13	(37,89)	24,81	2,00
TI	10,12	(10,96)	7,04	1,45
V	3,68	(3,98)	9,36	0,40
CR	4,23	(3,09)	3,72	1,15
MN	1,41	(0,85)	0,82	1,73
FE	37,64	(20,93)	37,96	1,00
NI	1,76	(2,02)	1,95	0,91
CU	1,28	(1,45)	0,23	5,61
ZN	6,12	(4,90)	9,31	0,66
BR	3,37	(3,08)	1,66	2,05
PB	2,15	(1,79)	5,01	0,43
MÉDIA				1,40

(*) Os números entre parêntesis são os desvios padrões das distribuições dos valores usados nos cálculos das concentrações (da tab. 5.1).

TABELA 5.3: CONCENTRAÇÕES DAS COMPONENTES FINA, GROSSA E TOTAL DOS PARTICULADOS NA ESTAÇÃO DUQUE E NA TORRE, MEDIDAS POR MEIO DE AMOSTRADORES FINO E GROSSO (EM NG/M³)

ELEMENTO	ESTAÇÃO DUQUE						TORRE		
	AFG 2			AFG 1			FINO	GROSSO	TOTAL
	FINO	GROSSO	TOTAL	FINO	GROSSO	TOTAL			
C	5330	680	6010	6740	880	7620	1050	1100	2150
N	610	70	680	700	90	790	120	110	230
O	2480	270	2750	2510	350	2860	320	440	760
AL	7,408	-	7,408	-	-	-	-	-	-
SI	13,79	-	13,79	22,61	-	22,61	6,808	-	6,808
P	9,204	-	9,204	12,84	0,876	13,72	3,829	19,53	23,36
S	507,2	-	507,2	480,4	-	480,4	259,8	63,86	323,7
CL	6,183	-	6,183	7,339	21,05	28,39	4,087	-	4,087
K	263,9	79,41	343,3	240,7	67,50	308,2	128,0	48,17	176,2
CA	5,496	22,45	27,95	9,065	22,28	31,35	2,200	-	2,200
TI	1,618	-	1,618	1,517	-	1,517	-	-	-
V	2,513	-	2,513	2,246	8,541	10,78	2,711	-	2,711
CR	0,197	0,381	0,578	0,011	-	0,011	-	7,875	7,875
MN	0,348	-	0,348	0,257	-	0,257	-	-	-
FE	8,343	34,09	42,43	13,40	29,48	42,88	3,527	15,83	19,36
NI	0,307	-	0,307	0,365	-	0,365	-	-	-
CU	0,167	-	0,167	0,456	-	0,456	0,236	-	0,236
ZN	2,323	3,565	5,888	2,429	-	2,429	1,966	4,944	6,910
BR	2,983	-	2,983	2,497	-	2,497	0,800	4,069	4,869
PB	1,248	-	1,248	2,324	8,890	11,214	0,683	-	0,683
SR	0,461	-	0,461	-	-	-	-	-	-
SOMAS	9254	1160	10414	10748	1479	12227	1777	1814	3591

TABELA 5.4: CONCENTRAÇÕES TOTAIS DOS ELEMENTOS-TRAÇOS EM QUEIMADAS MEDIDAS POR IMPACTADORES EM CASCATA (EM NG/M³)

DENOMINAÇÃO DO IMPACTADOR	19B	20B	21B	22B	23B	24B	28B
ELEMENTO							
AL	5386	6264	2227	0	0	0	3678
SI	53014	31812	9950	11900	28363	21850	43819
P	19723	20172	11690	24667	26173	32504	6474
S	17179	18254	11018	21890	20731	25046	11268
CL	9138	9170	6328	11906	13565	22232	8799
K	21896	42378	25225	54444	67591	75091	15969
CA	45949	37345	5900	13193	68789	59301	4293
TI	1309	1234	304	347	797	1307	2053
V	175	206,6	0	209	286	55	48
CR	188	143	134	0	14	84	492
MN	2390	2405	475	1074	2065	3472	101
FE	3916	2816	2329	633	4822	2370	2725
NI	0	0	230	290,4	211	0	0
CU	552	434	90	115	811	0	20
ZN	701	318	187	489	181	201	49
BR	359	727	0	0	20	9	147
PB	277	1482	203	237	543	662	48
SR	760	786	87,35	268	946	956	56

TABELA 5.5: CONCENTRAÇÕES TOTAIS DE ELEMENTOS-TRAÇOS EM QUEIMADAS REVELADAS POR MEDIDORES DE PARTICULADOS FINO E GROSSO (EM µG/M³).

DENOMINAÇÃO DO LOCAL	POSTO 1		POSTO 2		POSTO 4		POSTO 5	
	FINO	GROSSO	FINO	GROSSO	FINO	GROSSO	FINO	GROSSO
C	17590	635,7	27962	1094	13019	694,7	4655	279,3
N	191	20,31	448	34,57	257	22,20	83,00	8,923
O	2988	861,3	9060	1483	2921	941,1	1055	378,4
AL	-	-	-	-	-	-	-	-
SI	0,833	103,887	9,384	276,526	0,558	-	4,823	-
P	3,073	-	2,324	94,401	0,936	60,954	-	7,438
S	17,551	109,380	23,036	79,726	16,205	4,993	7,049	0,218
CL	8,304	76,072	19,077	38,354	9,496	-	16,630	5,517
K	5,986	-	95,298	131,641	53,365	35,741	62,361	10,934
CA	-	-	5,440	-	0,275	51,608	0,776	22,468
TI	0,328	7,401	0,796	8,039	-	-	-	-
V	0,369	-	0,627	-	0,701	-	0,153	4,395
CR	0,110	-	0,030	-	-	-	0,056	-
MN	-	-	0,326	6,994	0,281	-	-	-
FE	0,369	-	1,073	3,700	-	5,768	0,330	1,317
NI	-	5,507	-	3,916	-	4,880	-	2,399
CU	-	-	1,109	6,437	-	9,713	-	3,794
ZN	0,445	5,855	4,674	3,604	0,162	-	0,122	-
BR	-	1,350	-	4,436	-	-	-	2,126
PB	-	-	0,946	-	-	-	-	3,188
SR	0,418	-	-	-	0,368	-	0,151	-

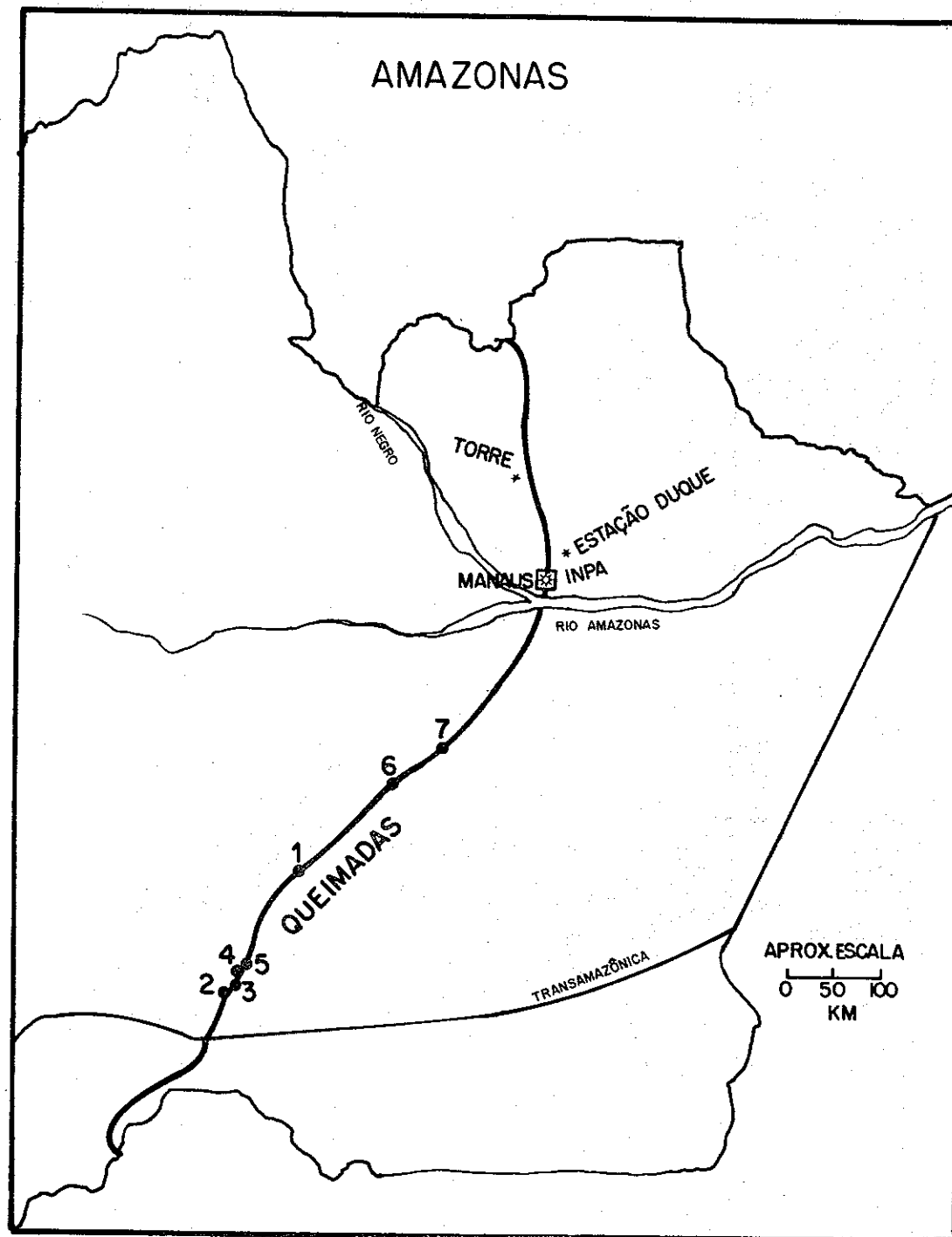


FIGURA 1.1

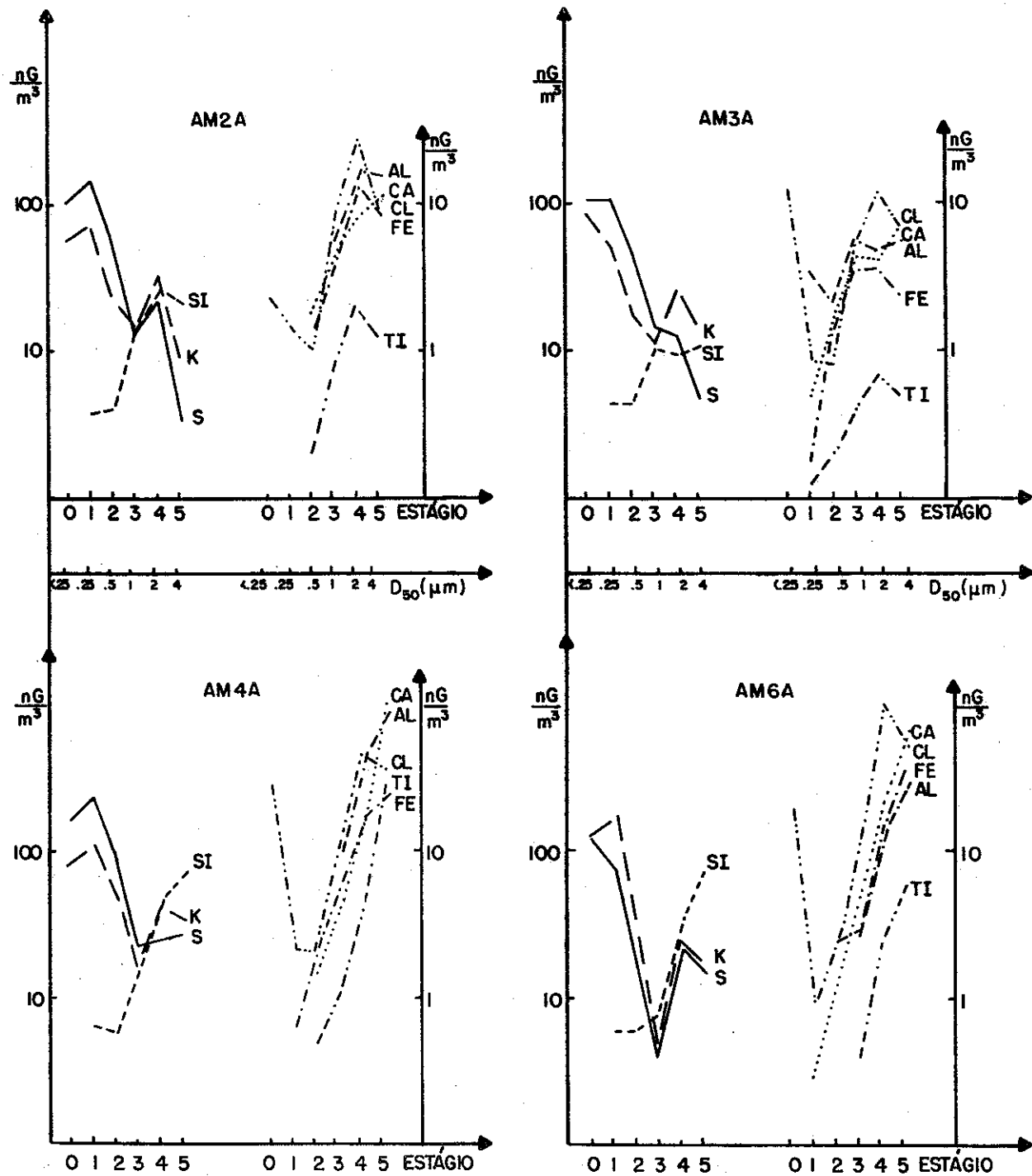


FIGURA 5.1

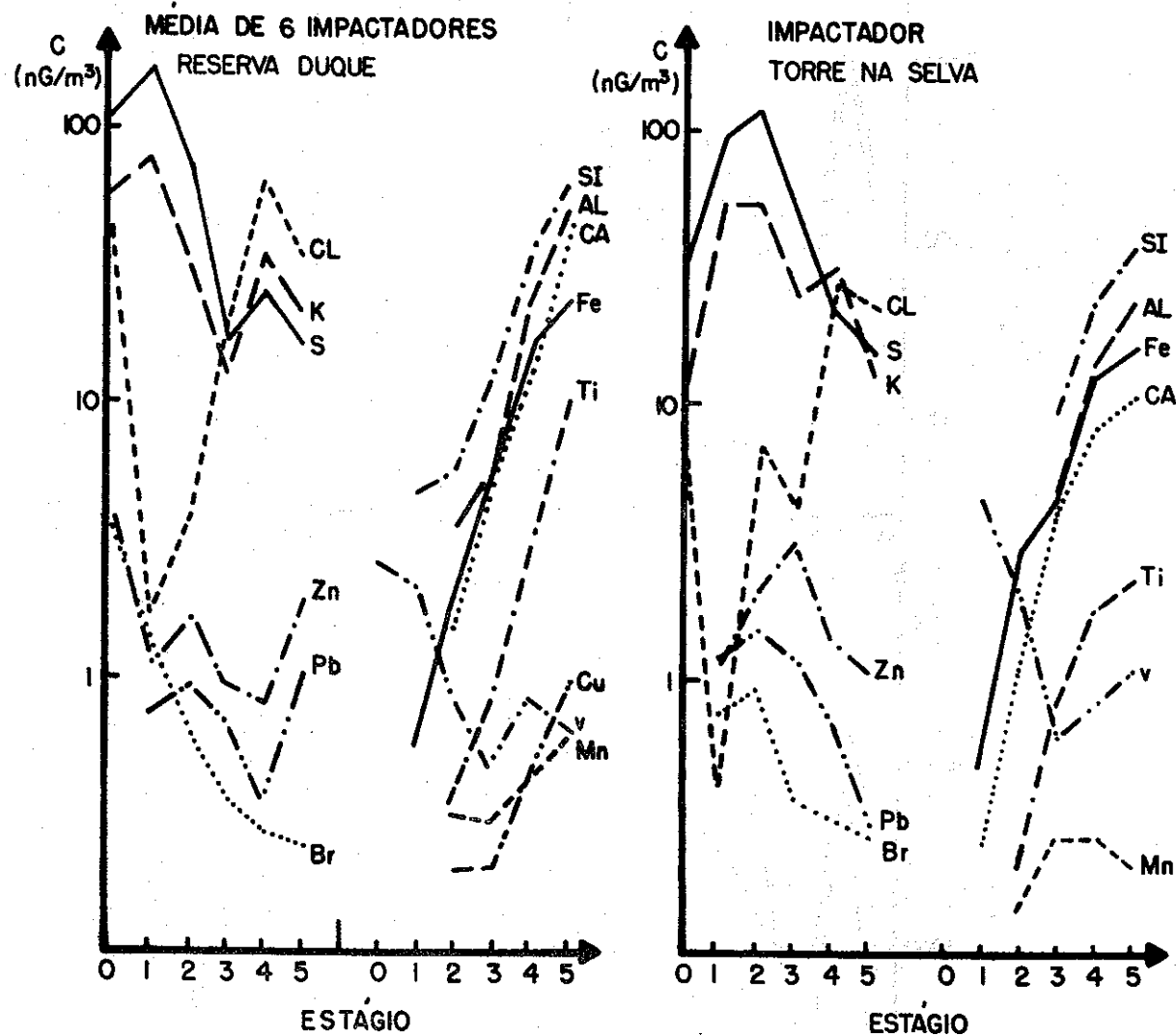


FIGURA 5.2

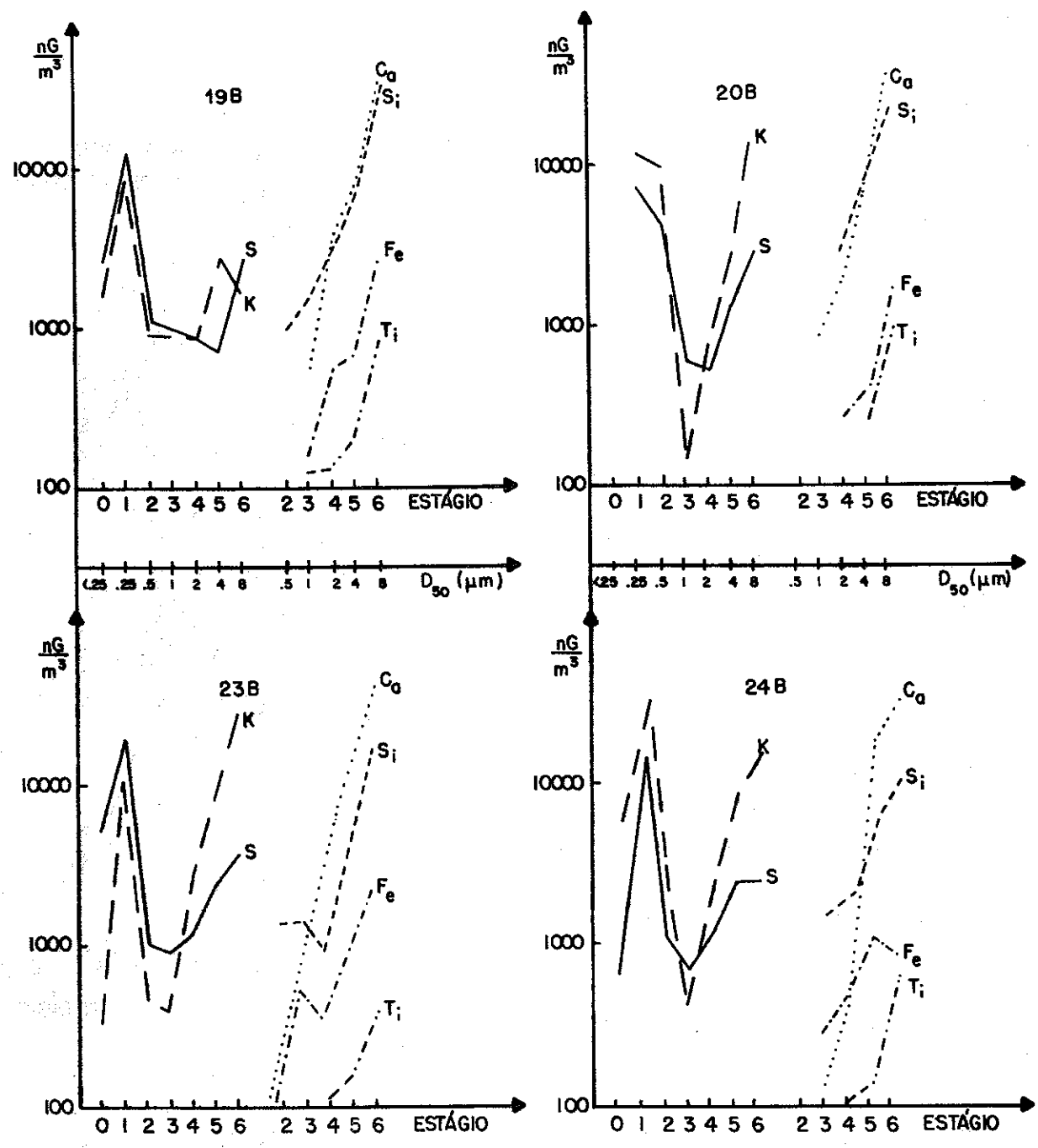


FIGURA 5.3

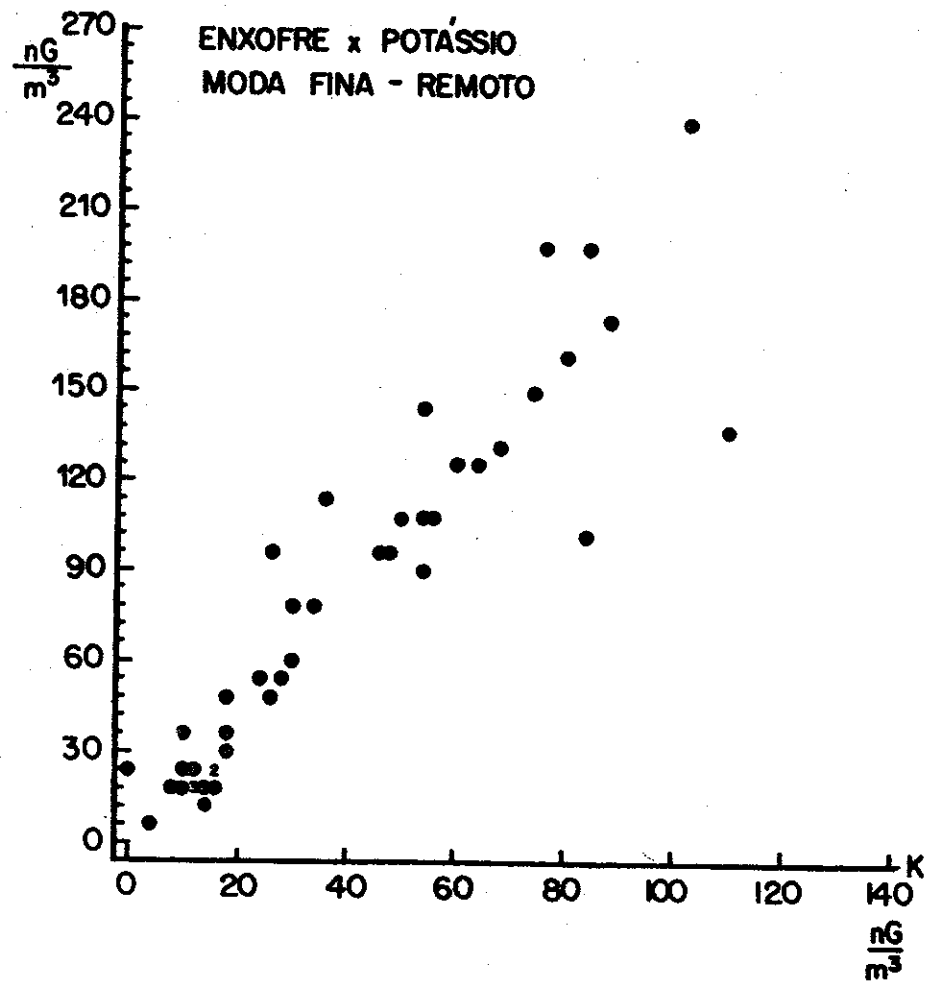


FIGURA 6.3.1