

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE ASTRONOMIA, GEOFÍSICA E CIÊNCIAS ATMOSFÉRICAS
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS ATMOSFÉRICAS

CAROLINA DE AGUIAR MONTEIRO

**Relações entre a atividade elétrica, óxidos de nitrogênio e partículas
ultrafinas na Amazônia Central durante a estação chuvosa**

São Paulo
Outubro de 2022

CAROLINA DE AGUIAR MONTEIRO

**Relações entre a atividade elétrica, óxidos de nitrogênio e partículas
ultrafinas na Amazônia Central durante a estação chuvosa**

Versão corrigida. O original encontra-se disponível na Unidade.

Dissertação apresentada ao Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Meteorologia, Química da atmosfera.

Orientadora: Prof^a Dra. Rachel Ifanger Albrecht.

São Paulo
Outubro de 2022

Nome: MONTEIRO, Carolina de Aguiar

Título: Relações entre a atividade elétrica, óxidos de nitrogênio e partículas ultrafinas na Amazônia Central durante a estação chuvosa

Dissertação apresentada ao Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Mestre em Ciências Atmosféricas.

Aprovado em: 14 de outubro de 2022

Banca Examinadora

Prof. Dra. Rachel Ifanger Albrecht

Instituição: IAG - USP

Julgamento: Aprovada

Prof. Dra. Luciana Varanda Rizzo

Instituição: Instituto de Física - USP

Julgamento: Aprovada

Prof. Dr. Luiz Augusto Toledo Machado

Instituição: Instituto de Física - USP

Julgamento: Aprovada

Dedico este trabalho ao meu pai, minha avó Lili, minha tia Eliana e ao amigo Fernando, que nesse último ano viraram estrelas e agora brilham no céu, mas deixaram uma saudade imensa em nossos corações.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha orientadora e professora Dr.^a Rachel Ifanger Albrecht, pelo aprendizado e por toda a paciência, por me entender e respeitar meu tempo diante de situações difíceis, e por ser um exemplo profissional.

À minha família, por todo apoio, preocupação e carinho que me deram e me dão ao longo da minha jornada e busca dos meus sonhos, especialmente minha mãe, Rosângela, minha irmã Isabela, e minhas tias (o) Adriana, Célia e Francisco.

Aos meus amigos por entenderem o meu momento, e alguns me ajudarem e me ensinarem tanto, Andressa Estrela, Dejanira Braz, Gabriela Furfuro, Gabriela Maciel, Isadora Cordeiro, Júlio Rocha, Laura Teles, Marina Zazá, Nayara Chimeli, Paulo Furlan, Paulo Mello, Pedro Santiago, e Vinicio Santos.

Aos pesquisadores Dr. Hartwig Harder, Dr. Anywhere Tsokankunku e Dr. Stefan Wolff, do Max-Planck-Institut für Chemie, por novos ensinamentos e permitido uma experiência ímpar na ATTO.

À Prof. Dr.^a Luciana Rizzo, pelas discussões, sugestões e ajuda no uso dos dados do Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS).

À colega Camila Lopes pela ajuda com o uso do *software* de rastreamento TATHU.

Ao Projeto Observations and Modeling of the Green Ocean Amazon (GoAmazon2014/15) (licenças 001030/2021-4, 001262/2012-2 e 00254/2013-9 do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq) pelos dados coletados e disponibilizados para a comunidade científica.

À Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) sob o processo nº 2020/11000-5 e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

*“Aqueles que passam por nós não vão sós,
não nos deixam sós. Deixam um pouco de si,
levam um pouco de nós.”*

(Antoine de Saint-Exupéry,
O Pequeno Príncipe).

RESUMO

MONTEIRO, C. de A. **Relações entre a atividade elétrica, óxidos de nitrogênio e partículas ultrafinas na Amazônia Central durante a estação chuvosa.** Dissertação nível Mestrado em Meteorologia – Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, 2022.

A Amazônia central têm sido foco de estudos das interações entre aerossóis-nuvens-precipitação por ser uma região com pouca influência antrópica e atividade elétrica significativa. A atividade elétrica forma óxidos de nitrogênio (*Lightning NO_x* - LNO_x), que são precursores dos principais oxidantes da atmosfera, o radical hidroxila (OH) e o ozônio (O₃), sendo a principal fonte natural de NO_x na atmosfera. Estes oxidantes atacam as ligações duplas de compostos orgânicos voláteis biogênicos emitidos pela floresta, e produzem produtos orgânicos secundários que podem servir como componentes de partículas ultrafinas (UAPs – partículas com diâmetro menor que 50nm). Este processo pode ocorrer dentro de sistemas convectivos profundos, capazes de trazer estes componentes para a superfície. Este trabalho investiga o transporte para a superfície de LNO_x e UAPs durante sistemas convectivos profundos na região amazônica. Foram utilizados dados das duas estações chuvosas do projeto GoAmazon2014/15. Dos 362 dias analisados, 42 dias (11,6%) tiveram atividade elétrica com picos de NO_x, e sem contaminação da pluma de Manaus. Desses, 19 dias foram classificados em 3 classes baseado no tamanho de partículas: eventos com aumento na concentração somente de partículas ultrafinas (<50 nm), eventos sem aumento na concentração de UAPs, e eventos com aumento na concentração de partículas em todos os tamanhos aqui estudados (< 50nm – ND50, entre 50 e 100 nm – ND50-100, e >100 nm – ND100). Observou-se que o aumento da concentração de partículas estava relacionado aos picos de NO_x e transporte vertical descendente pelos sistemas precipitantes. Foi encontrada uma correlação significativa (0,61 a 0,69) entre a quantidade de raios e os maiores picos de NO_x em cada caso, e concentrações de NO_x encontradas puderam ser compradas às concentrações observadas em grandes áreas urbanas e a estudos feitos anteriormente. A relação entre os picos de NO_x e o aumento da concentração de UAPs nas três classes de tamanhos estudadas sugere três hipóteses. A primeira (Hipótese A) diz que eventos com aumento somente na concentração de partículas ND50 estão relacionados com a formação de partículas pela oxidação de compostos orgânicos voláteis de origem biogênica (BVOCs) dentro de sistemas convectivos e transportados para a superfície pelas correntes descendentes, em escala de tempo de horas, como proposto já proposto por outros autores. A segunda (Hipótese B) diz que eventos que não tem aumento significativo na concentração de partículas de qualquer tamanho (menor que 100nm), podem estar associados a convecção muito recente, ou convecção com correntes ascendentes prévias fracas, que não são capazes de carregar altas concentrações de BVOCs para haver nucleação significativa de partículas ultrafinas. E a terceira (Hipótese C) diz que evento com aumento considerável na concentração de partículas de todos os tamanhos, ultrafinas e finas, podem ser a evidência do transporte de partículas ultrafinas nucleadas e crescidas na alta troposfera para a superfície pela corrente descendente do sistema convectivo.

Palavras-chave: óxidos de nitrogênio por raios (LNO_x), convecção na Amazônia, descargas elétricas, partículas de aerossóis ultrafinos, Amazônia

ABSTRACT

MONTEIRO, C. de A. **Relationships between electrical activity, nitrogen oxides and ultrafine particles in Central Amazonia during the rainy season.** Master's level dissertation in Meteorology - Institute of Astronomy, Geophysics and Atmospheric Sciences, University of São Paulo, 2022.

Central Amazônia has been the focus of studies of aerosol-cloud-precipitation interactions because it is a region with little anthropogenic influence and significant electrical activity. The electrical activity forms nitrogen oxides (Lightning NO_x - LNO_x), which are precursors to the main oxidants in the atmosphere, the hydroxyl radical (OH) and ozone (O_3), being the main natural source of NO_x in the atmosphere. These oxidants attack the double bonds of biogenic volatile organic compounds emitted from the forest, and produce organic side products that can serve as components of ultrafine particles (UAPs). This process can occur within deep convective systems that are capable of bringing these components to the surface. This work investigates the transport of NO_x and UAPs to the surface during deep convective systems in the Amazon region. It was used data from the two wet seasons of GoAmazon2014/15 project. Out of the 362 days analyzed, 42 days (11.6%) presented electrical activity with NO_x peaks, and without contamination of the Manaus plume. Of these days, 19 days were classified into 3 classes based on particle size: events with an increase of ultrafine particles concentration only (<50 nm), events with no increase in UAPs concentrations, and events with an increase in concentration of all particle sizes studied here (<50 nm - ND50, between 50 and 100 nm – ND50-100, and >100 nm – ND100). It was observed that an increase in particle concentration was related to NO_x peaks and vertical downward transport from precipitating systems. It was found a significant correlation (0.61 to 0.69) between the amount of lightning and the highest NO_x peaks in each case, and NO_x concentrations are comparable to concentrations observed in large urban areas in previous studies. The relationship between NO_x peaks and UAPs concentration in the three sizes classes studied suggests three hypotheses. The first (Hypothesis A) says that events with an increase only in the concentration ND50 particles are related to the formation of particles by the oxidation of biogenic volatile organic compounds (BVOCs) within convective and transported to the surface by downdrafts, in time scale of hours, as proposed by other authors. The second (Hypothesis B) says that events that do not have a significant increase in the concentration of particles of any sizes (less than 100nm), may be associated with very recent convection, or convection with weak previous updrafts, which are not capable of carrying high concentrations of BVOCs for significant nucleation of ultrafine particles. And the third (Hypothesis C) says that an event with a considerable increase in the concentration of particles of all sizes, ultrafine and fine, may be evidence of the transport of ultrafine particles nucleated and grown in the upper troposphere to the surface by the downdraft of the convective system.

Key words: lightning nitrogen oxides (LNO_x), Amazon convection, lightning, ultrafine aerosol particles, Amazon.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - (a) Normal climatológica do ciclo anual da precipitação anual média acumulada (mm) na cidade de Manaus. Fonte: INMET. (b) Ciclo anual médio da taxa de raios totais diária (fl day^{-1}), para os sítios experimentais T0a (torre ATTO), T1 (cidade de Manaus) e T3 (base instrumental em Manacapuru) do experimento GoAmazon2014/15, baseado na climatologia de raios totais do sensor LIS a bordo do satélite TRMM de Albrecht et al. (2016). 15
- Figura 2 - Modelo conceitual do ciclo de vida dos aerossóis na região da Bacia Amazônica..... 19
- Figura 3 - Caminhos da oxidação do isopreno levando á formação de SOA por diferentes agentes oxidantes.....24
- Figura 4 - Evolução temporal de um composto orgânico secundário suspeito de agir como um contribuinte de formação de SOA (i.e., orgânicos C8 com pelo menos 4 grupos funcionais) em simulação começando com uma concentração inicial de 10 ppb de 1-octeno e realizado em 50 ppt, 1 ppb e 100 ppb de NO_x25
- Figura 5 - Perfil médio vertical da refletividade (linhas contínuas) e velocidade (linhas tracejadas) de radar numa precipitação do tipo convectiva (vermelho) e estratiforme (azul). Os pontos 0 à 4 representam camadas com diferentes processos microfísicos de formação da precipitação, explicados no texto.28
- Figura 6 - Modelo conceitual do desenvolvimento de uma nimbostratus associada com convecção profunda. Em (a), (c) e (e) mostram o corte horizontal do eco de um radar meteorológico com dois níveis de intensidade e em três espaços de tempo, t_0 , $t_0+\Delta t$ e $t_0+2\Delta t$. Já em (b), (d) e (f) mostra o corte da seção vertical dos mesmos momentos citados. Os asteriscos simbolizam a precipitação de partículas de gelo.29
- Figura 7 - Esquema do mecanismo de precipitação em um sistema convectivo de mesoescala. Setas sólidas indicam a trajetória de partículas.30
- Figura 8 - Locais dos sítios de pesquisa do projeto GoAmazon 2014/2015 ao redor de Manaus (-3.1° , $-60,0^\circ$) no estado do Amazonas. A figura da direita na parte

superior mostra a iluminação noturna da cidade de Manaus no ano de 2010.	34
Figura 9 - Curva de classificação do tipo de precipitação conforme equação X.	44
Figura 10 - Situações consideradas pelo TATHU durante o acompanhamento dos SCM, sendo (a) continuidade, (b) separação e (c) fusão. Linhas contínuas representam o tempo atual (t) e o as linhas tracejadas o tempo anterior (t- Δt), sendo que essa classificação segue o modelo de rastreamento mais antigo e proposto também pelo INPE anteriormente (ForTraCC).	47
Figura 11 - Dados do dia 09 de maio de 2014 no sítio T3 durante o período diurno: (a) número de raios, concentração de NO _x (ppb) e concentração de partículas com diâmetros médios de até 50nm, UAPs (cm ⁻³), (b) intensidade (ms ⁻¹) e direção do vento. Em (a), a linha horizontal contínua e verde representa o limite para a condição de background de concentração de NO _x , que é de 1,5 ppb (Thalman <i>et al.</i> , 2017), e os pontos em vermelho representam todas as concentrações de NO _x que ultrapassaram esse valor. Em (b), a linha horizontal contínua e vermelha representa a direção ENE, isto é, ventos provindos diretamente de Manaus, caracterizando possível pluma de Manaus. Já as linhas horizontais pontilhadas e vermelhas em (b) representam as direções E e NE usadas como margem de segurança na identificação da pluma de Manaus.	52
Figura 12 - Dados do dia 09 de maio de 2014. (a) Incidência de raios (pontos vermelhos) detectados pela rede GLD360 no dia em questão a até 30km do sítio T3 (ponto verde central); e a (b) direção e intensidade do vento (m/s) medidos pela estação Vaisala WXT-520 I.....	53
Figura 13 - (a) Saída do modelo HYSPLIT da trajetória backward, ou seja, indo para o T3, no dia 09 de maio de 2014. b) A mesma trajetória calculada em (a), mas especializada no mapa para melhor entendimento.	54
Figura 14 – Zoom nos dados do dia 09 de maio de 2014 no sítio T3 durante o dia: contagem de raios, concentração de NO _x (ppb) e concentração de partículas com diâmetros médios de até 50 nm, entre 50 nm e 100 nm, e acima de 100 nm. A linha horizontal contínua e verde representa o limite para a condição de background de concentração de NO _x , que é de 1,5 ppb (Thalman <i>et al.</i> , 2017).	55

- Figura 15 - Dados do dia 9 de maio de 2014. Imagens do radar do SIPAM de refletividade Z no CAPPI de 3km às (a) 14:24 UTC e (b) às 17:00 UTC; (c) classificação dos ecos de Z em convectivo ou estratiforme conforme Steiner et al 1995 nos níveis de 3km às 14:24 UTC e às (d) 17:00 UTC. Por fim, (e) histogramas de frequência acumulativa por altura (CFADs) de Z foram calculados para os intervalos entre 13h e 16h, e (f) 16h e 21h. Em (a) e (b), os rios estão ilustrados em cinza e os limites políticos do estado Amazonas são as linhas pretas. O sítio T3 é o ponto roxo em (a) e (b), e o ponto ciano em (c) e (d).56
- Figura 16 - (a) Perfil vertical de refletividade Z e (b) perfil vertical de vento do RWP, como proposto por Giangrande et al. 2016. Valores positivos (vermelho) indicam movimento ascendente, e valores negativos (verde), indicam movimento descendente.59
- Figura 17 - Histogramas de frequência acumulativa por altura (CFADs) da velocidade vertical para os intervalos entre (a) 11:30 UTC e 11:30 UTC; (b) 13:30 UTC e 16 UTC; e (c) 16 UTC e 22 UTC. As linhas vermelhas e verdes contínuas representam a velocidade média ascendente e descendente, respectivamente, em cada nível. Já a linha contínua preta demarca o contorno da frequência de 10%, a linha contínua branca o contorno de 40%. A linha tracejada rosa indica a média total da velocidade em cada nível, e a linha tracejada na cor ciano indica a mediana.61
- Figura 18 - Dados do dia 09 de maio de 2014 no sítio T3 durante o dia: contagem de raios, concentração de NO_x (ppb), concentração de partículas com diâmetros médios de até 50 nm, a chuva acumulada (mm em 30 min) e temperatura potencial equivalente (°C). A linha horizontal contínua e verde representa o limite para a condição de background de concentração de NO_x, que é de 1,5 ppb (Thalman *et al.*, 2017).61
- Figura 19 - Dados do dia 9 de maio de 2014. Saída do TATHU considerando sistemas convectivos que passaram há no máximo 50 km do T3 com os raios associados aos mesmos. Mostra-se imagens das (a) 14:24 UTC e (b) às 17:00 UTC. Linhas vermelhas contínuas são os sistema que encaixaram na condição proposta da distância e foram acompanhados, e os em cinza, que não.63

- Figura 20 – Gráfico da relação linear entre a quantidade de raios há (a) 50 km e a (b) 100 km de distância do ponto estudado, com os maiores picos de NO_x em cada evento analisado do tipo 3.65
- Figura 21 - Comportamento médio das concentrações de NO_x dos casos (a) tipo 3A, (b) tipo 3B, e (c) tipo 3C entre 3h antes e 3h depois do primeiro pico de NO_x acima da condição de background. O primiero pico é o tempo 0, demarcado pela linha na vertical cinza tracejada, e a linha horizontal tracejada e verde demarca a concentração limite de background de 1, 5 ppb usada (Thalman *et al.*, 2017). A área sombreada indica os 95% de nível de confiança.68
- Figura 22 - Comportamento médio das concentrações de ND50, ND50-100 e ND100 dos casos (a) tipo 3A, (b) tipo 3B, e (c) tipo 3C entre 3h antes e 3h depois do primeiro pico de NO_x acima da condição de background. O primiero pico é o tempo 0, demarcado pela linha na vertical cinza tracejada. A área sombreada indica os 95% de nível de confiança.69
- Figura 23 - Comportamento médio da (a) atividade elétrica com o GLD360 há 50 km e há (b) 100 km, e (c) dos contabilizados pelo TATHU há até 50 km de todos os eventos (19 dias, tipos 3A, 3B e 3C) 3hantes e 3h depois do primeiro pico de NO_x acima da condição debackground. O primiero pico é o tempo 0, demarcado pela linha na verticalcinza tracejada. A área sombreada indica os 95% de nível de confiança.70
- Figura 24 - Fração de partículas ultrafinas para ND50 (linha azul), ND50-100 (linha vermelha) e ND100 (linha verde) encontradas neste estudo com os casos selecionados do (a) tipos 3A, (b) tipo 3B e (c) tipo 3C. A linha pontilhada horizontal e a área sombreada em azul representação a fração de partículas ultrafinas encontrada por Andreae et al. (2018): $0,23 \pm 0,19$. ..75
- Figura 25 - Modelo conceitual composto pelas Hipóteses A, B e C propostas.78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tipos de classificação dos dias analisados (primeiro semestre de 2014 e 2015).	39
Tabela 2 - Tipos de classificação dos dias analisados e número de dias de cada tipo. Os valores entre parênteses da penúltima coluna correspondem à porcentagem referente ao número total de dias analisados (362 dias), e os da última coluna correspondem à porcentagem referente ao número de dias do respectivo tipo.	51
Tabela 3 - Picos de NO _x e picos de ND50 associados no dia 9 de maio de 2014 entre 12:00 UTC e 17 UTC.....	54
Tabela 4 – Eventos do tipo 3A identificados (aumento somente na concentração de ND50). Linha na cor cinza indica o caso do dia 9 de maio de 2014, detalhado na seção anterior.	66
Tabela 5 - Eventos do tipo 3B identificados (sem aumento na concentração de ND50, ND50-100 e ND100).....	66
Tabela 6 - Eventos do tipo 3C identificados (aumento na cocentração de ND50, ND50-100 e ND100)	67

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVO	15
1.1. Formação de LNO _x e oxidação de BVOCs.....	20
1.2. Características dos sistemas precipitantes	25
1.2.1. Precipitação e movimento vertical	26
1.2.2. Sistemas precipitantes na Amazônia.....	31
2. DADOS	33
2.1. Experimento GoAmazon2014/15 e CHUVA-Manaus e a região de estudo.....	33
2.2. Radar meteorológico operacional banda-S do SIPAM.....	35
2.3. Radar perfilador de vento (RWP).....	35
2.4. Distribuição de tamanho e concentração de aerossóis e CCNs, e concentração de O ₃ e NO _x	36
2.5. Dados da estação meteorológica.....	36
2.6. Descargas elétricas.....	37
3. METODOLOGIA	38
3.1. Classificação dos eventos.....	38
3.2. Estudo dos casos selecionados.....	39
3.2.1. Modelo HYSPLIT.....	40
3.2.2. Concentração de partículas.....	41
3.2.3. Classificação da precipitação e dos movimentos verticais	42
3.2.4. Rastreamento dos sistemas precipitantes e atividade elétrica	46
3.3. Análise composta de todos os eventos.....	48
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	50
4.1. Análise individual dos eventos e classificação.....	50

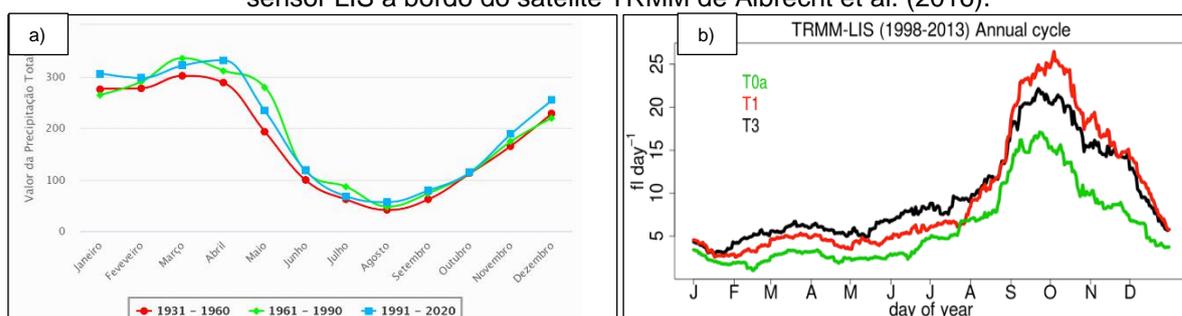
4.2.	Estudo de caso: 09 de maio de 2014.....	51
4.3.	Análise composta de todos os casos	64
5.	CONCLUSÕES	76
6.	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	80

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVO

O estudo das complexas interações entre aerossóis-nuvens-precipitação tem tido a região Amazônica como foco por ser uma região florestada com pouca influência antrópica em sua quase totalidade, especialmente durante a estação chuvosa (Andreae *et al.*, 2015; Machado *et al.*, 2014; Martin *et al.*, 2016a, 2017; Silva Dias *et al.*, 2002; Wendisch *et al.*, 2016). A Amazônia também é uma das três “chaminés tropicais” de atividade elétrica do mundo (Williams; Sátori, 2004), tornando esta região propícia para entendermos as relações entre a atividade elétrica, precipitação e o ciclo de vida dos aerossóis.

Na região amazônica central, o ciclo anual da precipitação e da atividade elétrica são muito bem definidos. A estação chuvosa ocorre entre novembro e abril (Figura 1a), mas o pico de atividade elétrica ocorre na estação de transição entre a seca e a chuvosa, em setembro e outubro (Figura 1b), quando a combinação de fatores de larga-escala, ambiente termodinâmico e, provavelmente, também a poluição, favorecem o desenvolvimento da convecção profunda (Albrecht *et al.*, 2011; Williams, 2002).

Figura 1 - (a) Normal climatológica do ciclo anual da precipitação anual média acumulada (mm) na cidade de Manaus. Fonte: INMET. (b) Ciclo anual médio da taxa de raios totais diária (fl day^{-1}), para os sítios experimentais T0a (torre ATTO), T1 (cidade de Manaus) e T3 (base instrumental em Manacapuru) do experimento GoAmazon2014/15, baseado na climatologia de raios totais do sensor LIS a bordo do satélite TRMM de Albrecht *et al.* (2016).



As tempestades e o solo são considerados as principais fontes naturais de óxidos de nitrogênio (NO_x), i.e., óxido nítrico (NO) e dióxido de nitrogênio (NO_2) (Seinfeld; Pandis, 2006). Nas tempestades, essa emissão ocorre devido à dissociação dos constituintes atmosféricos durante as descargas elétricas (raios), mais especificamente denominada de “emissões de NO_x por raios” (L NO_x – sigla do inglês,

lightning NO_x) (e.g., Chameides, 1986; Murray, 2016; Price, 2013; Schumann; Huntrieser, 2007; Zhang *et al.*, 2003).

Na troposfera, o NO_x exerce três papéis principais atuando (i) na produção de O₃, (ii) na fixação de nitrogênio na biosfera, e também na (iii) produção de aerossóis orgânicos secundários (SOA – sigla em inglês, *secondary organic aerosols*), que é o objeto de interesse nesta pesquisa.

O NO_x é um componente químico que afeta e controla a abundância de O₃ e dos radicais OH_x (i.e., OH_x = OH e HOO) que são os principais agentes oxidantes da atmosfera (Finlayson-Pitts; Pitts, 2000; Lenzi; Favero, 2019; Seinfeld; Pandis, 2006;). Estes, por sua vez, reagem com compostos orgânicos voláteis (VOCs – sigla do inglês, *volatile organic compounds*) para produzir produtos orgânicos oxidados, uma fração dos quais tem volatilidade baixa o suficiente para condensar e servir como componentes de partículas de aerossóis (Martin *et al.* 2010).

Na Amazônia, a principal fonte de aerossóis da moda fina são partículas orgânicas primárias, que são aerossóis biogênicos emitidos diretamente pela floresta ou atividade antropogênica, como queima de biomassa, com tamanhos variados em diferentes épocas do ano, entre 30 e 500 nm (diâmetros secos) e podem agir como núcleos de condensação de nuvem (CCN – sigla do inglês, *cloud condensation nuclei*) (Andreae *et al.*, 2009; Martin *et al.*, 2010; Pöschl *et al.*, 2010). No caso das partículas de SOA, estas são formadas pela condensação de VOCs de baixa volatilidade, muitas vezes sobre partículas pré-existentes. Os VOCs, quando de origem biogênica, são chamados de compostos orgânicos voláteis biogênicos (BVOCs - sigla do inglês, *biogenic volatile organic compounds*) (Finlayson-Pitts; Pitts, 2000; Seinfeld; Pandis, 2006).

Em um ambiente limpo como o da Amazônia, rico em partículas orgânicas primárias, a nucleação de partículas é menos frequente e a formação de SOA a partir dos BVOCs prossegue majoritariamente por condensação sobre partículas pré-existentes, apesar das altas concentrações de VOCs e altas taxas de oxidação fotoquímica (Andreae; Rosenfeld 2008; Andreae *et al.*, 2018; Rissler *et al.*, 2004). Essas reações se iniciam justamente com a formação de átomos de oxigênio em estado excitado (O*) pela quebra de compostos durante a atividade elétrica e formação de NO_x, que geram os principais oxidantes da atmosfera (OH e O₃). Os compostos OH, O₃ e O*, formados durante o ciclo fotoquímico de NO_x, são altamente reativos e atacam a ligação dupla presente nos BVOCs (alquenos ou alcenos),

reagindo com as mesmas e formando assim diferentes produtos orgânicos secundários. Esses, por sua vez, podem condensar mesmo quando seus precursores gasosos estão em concentrações abaixo do nível de saturação devido ao aumento da solubilidade com o incremento de hidrocarbonetos orgânicos menos voláteis na fase condensada (Alves, 2005).

Em áreas de floresta na Amazônia, o SOA formado pela oxidação de precursores de BVOCs é responsável pela maior parte dos núcleos de condensação das nuvens, especialmente durante a estação chuvosa (Pöschl *et al.*, 2010). Estudos recentes mostram que os SOA são parte significativa das partículas de aerossóis ultrafinas (UAP – sigla em inglês, *ultrafine aerosol particles*), aqui definidas com as partículas menores que 50 nm. Na região amazônica central, as UAPs são facilmente encontradas na alta troposfera (Andreae *et al.*, 2018; Fan *et al.*, 2018; Williamson *et al.*, 2019). Porém, há evidências de que as UAPs são frequentemente transportadas da alta troposfera para a CLP pela subsidência de larga escala (Williamson *et al.*, 2019) ou pelas correntes descendentes de tempestades (Andreae *et al.*, 2018; Machado *et al.*, 2021; Wang *et al.*, 2016;). Subsequentemente, as UAPs crescem para partículas maiores que 50 nm, tradicionalmente consideradas como núcleos de condensação de nuvens (Wang *et al.*, 2016).

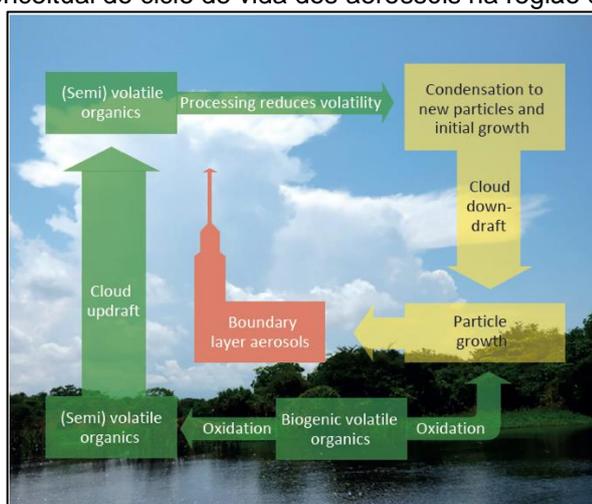
Esse mecanismo foi observado durante os experimentos GoAmazon 2014/15 (Martin *et al.*, 2016a, 2017) e ACRIDICON-CHUVA na Amazônia (Wendisch *et al.*, 2016), em 2014, com as aeronaves científicas alemã HALO (*High Altitude and Long range research aircraft* - <http://www.halo.dlr.de/>) e americana *Golfstream-1* (G1) (Andreae *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2016;). Baseado nessas observações, a hipótese sugerida por Andreae *et al.* (2018) como modelo conceitual do ciclo de vida dos aerossóis na região da Bacia Amazônica é ilustrada na Figura 2. Nesta hipótese, os BVOCs emitidos pela floresta são oxidados (setas verdes) e, juntamente com os aerossóis da CLP (setas vermelhas), são carregados pelas correntes ascendentes das tempestades até a média e alta troposfera. Durante esse processo, a maioria dos aerossóis pré-existentes é removida pela precipitação, especialmente as partículas maiores. Provavelmente, compostos orgânicos com baixa e muito baixa volatilidade também são removidos por deposição em hidrometeoros. Por outro lado, o transporte rápido de ar da CLP para a alta troposfera dentro de nuvens convectivas profundas facilita a elevação dos BVOCs reativos mais voláteis. Na alta troposfera, o ar da CLP inicialmente pobre em O₃ e NO_x é alimentado com O₃ do ar da alta troposfera e NO_x

emitido pela atividade elétrica destas tempestades, criando um ambiente químico altamente reativo. Esta mistura é exposta a um fluxo actínico extremamente alto devido à alta altitude e à dispersão múltipla por partículas de gelo. Nesse ambiente, é de se esperar uma rápida foto-oxidação de BVOCs e formação de VOCs de baixa volatilidade e compostos orgânicos multifuncionais altamente oxigenados. O fluxo actínico, disponibilidade de O_3 e NO_x , as baixas temperaturas, a ausência ou extremamente baixa concentração de aerossóis pré-existentes (que foram removidos durante a convecção) para a condensação na alta troposfera e a extremamente baixa disponibilidade de SO_2 da CLP Amazônica, sugerem que as partículas amazônicas da alta troposfera são formadas por nucleação homogênea de compostos orgânicos. Essas partículas são transportadas para baixo, da alta troposfera para a CLP Amazônica, pela subsidência de larga escala (e.g., centros de alta pressão) ou pelas correntes descendentes das tempestades (setas amarelas da figura 3), sendo supostamente a grande fonte dos SOA encontrados na CLP, onde elas podem continuar a crescer para o modo de acumulação por condensação de derivados orgânicos de BVOCs e se tornarem CCNs, fechando o ciclo de vida dos aerossóis na Amazônia.

As observações de Wang *et al.* (2016) e Machado *et al.* (2021) reforçam esse modelo conceitual da Figura 2. Esses autores mostraram que altas concentrações de UAPs são transportadas da troposfera livre para a camada limite durante eventos de precipitação por fortes correntes de ar convectivas e movimentos descendentes mais fracos da região estratiforme. Ou seja, esse transporte ocorre esporadicamente durante as correntes de ar descendente de eventos de precipitação convectiva, em vez do transporte lento e contínuo de larga escala relatado sobre regiões marinhas (e.g., Williamson *et al.*, 2019).

Pelo o exposto acima, o gás NO_x , tanto de origem antropogênica (i.e., atividade urbana em Manaus), quanto de origem natural (i.e., emitido por raios - LNO_x) tem um papel fundamental nas reações químicas para a produção de UAP/SOA na troposfera livre. A convecção também tem um papel central neste processo: é ela quem controla a remoção e a produção de partículas ultrafinas naturais (Andreae *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2016; Machado *et al.* 2021), e também é envigorada pela UAP/SOA de origem antropogênica da cidade de Manaus (Fan *et al.*, 2018), evidenciando a complexidade das interações aerossóis-nuvens-precipitação.

Figura 2 - Modelo conceitual do ciclo de vida dos aerossóis na região da Bacia Amazônica.



Fonte: Andreae *et al.* (2018).

A atividade elétrica das tempestades ainda é a fonte de NO_x menos entendida (Murray, 2016; Schumann; Huntrieser, 2007). Vários estudos numéricos estimaram que apesar da influência da LNO_x ser pequena tanto na produção de O_3 , na fixação de nitrogênio e na produção de SOA, se comparadas com fontes antropogênicas, elas não devem ser ignoradas (Koshak *et al.*, 2014; Murray, 2016; Schumann; Huntrieser, 2007), principalmente nos trópicos (Banerjee *et al.*, 2014). Além disso, como o impacto do NO_x na superfície é menor do que na alta troposfera (pois neste último o tempo de vida do NO_x é maior), a maioria dos estudos de LNO_x ignoram seu impacto na superfície (Murray 2016).

Porém, trabalhos recentes mostram que a atividade elétrica típica de tempestades de verão injeta na camada limite concentrações de NO_x comparáveis às de fontes antropogênicas (Kang *et al.*, 2020). Como a Amazônia é uma “chaminé tropical” de atividade elétrica (Williams; Sátori, 2004), com alta densidade de raios (Figura 1b) (Albrecht *et al.*, 2011, 2016c; Williams, 2002;), grandes fluxos de massa convectiva pelas correntes descendentes da convecção profunda (Giangrande *et al.*, 2016; Machado *et al.*, 2021; Wang *et al.*, 2016;), e essencialmente natural, sem grande influência antrópica durante a maior parte do ano (exceto durante a estação de queimadas), a importância do LNO_x nesta região do globo pode ser muito maior especialmente na CLP e na produção de UAP/SOA, mesmo que momentaneamente (*i.e.*, durante as tempestades).

Assim, o objetivo deste trabalho é explorar o mecanismo conceitual de que as nuvens da Amazônia controlam a produção de partículas (Figura 2), onde a atividade

elétrica das nuvens e a LNO_x podem ser um dos (ou o principal) agentes na “auto-regulação” da produção de partículas pelas nuvens. Mais especificamente, serão estudadas as relações entre as concentrações de NO_x, atividade elétrica e distribuição de tamanho de aerossóis durante eventos de convecção profunda na Amazônia. As perguntas específicas a serem abordadas incluem:

- a) A produção de LNO_x é trazida em correntes descendentes de sistemas convectivos profundos? É possível relacionar quantitativamente a atividade elétrica das tempestades com a concentração de NO_x em superfície?
- b) Em caso positivo da pergunta anterior, seriam essas concentrações relevantes? Pode-se comparar a fonte de LNO_x com outras fontes antrópicas de NO_x?
- c) A concentração de NO_x em superfície tem relação com o comportamento de UAPs durante a atuação de sistemas convectivos profundos?

1.1. Formação de LNO_x e oxidação de BVOCs

Para a formação dos óxidos de nitrogênio a partir dos raios (LNO_x) é necessário primeiramente a quebra de ligações das moléculas de nitrogênio (N₂) e oxigênio (O₂), e assim a interação entre os átomos para a formação de NO. As vezes uma quebra de ligação pode demandar uma energia muito grande, como no caso da molécula de N₂, mas ainda sim elas ocorrem em descargas elétricas de duas formas (Cooray, 2015):

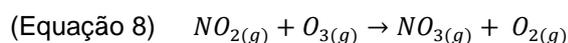
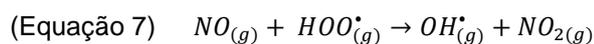
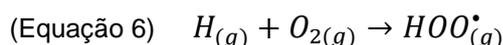
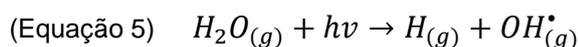
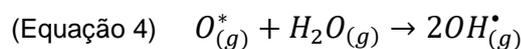
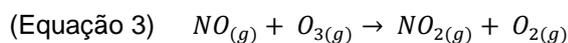
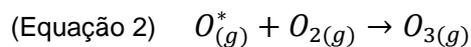
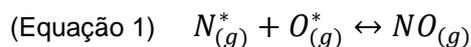
- a) pelo impacto de elétrons que ocorre em descargas corona ou streamer: grande quantidade de elétrons nas descargas elétricas são acelerados a energias superiores à energia necessária para quebrar as ligações das moléculas de nitrogênio e oxigênio, que é de 10eV e 5eV respectivamente. Dessa forma as ligações são quebradas devido a colisão dessas moléculas com os elétrons acelerados causando a ruptura das mesmas;
- b) ou devido aos efeitos térmicos (altas temperaturas), em descargas líderes ou de retorno: as altas temperaturas do canal ionizado dos raios (~30.000 K) causam a dissociação das moléculas de N₂, O₂, dióxido de carbono (CO₂) e hidrogênio (H₂) e a formação de gases traços como NO, monóxido de carbono (CO), radical hidroxila (OH), nitrogênio atômico (N), oxigênio atômico (O) e hidrogênio atômico (H) (Chameides 1986, Cooray, 2015).

Como o resfriamento do canal ionizado dos raios é muito rápido, o equilíbrio termoquímico não é mantido e após o resfriamento do canal haverá uma produção líquida de algumas espécies, principalmente do NO e CO, aumentando a concentração desses gases se comparados com a concentração de fundo da atmosfera (Cooray, 2015; Lawrence *et al.*, 1995).

Devido às forças de ligação e a energia necessária para romper as mesmas, na alta troposfera é quebrada as ligações de oxigênio e nitrogênio, nessa ordem, formando espécies atômicas e excitadas.

Além disso, há uma quantidade de ozônio (O_3) inicialmente presente na troposfera não poluída proveniente de duas fontes: (i) formado a partir da oxidação de monóxido de carbono (CO) e metano (CH_4), onde ambos os processos acabam na foto-dissociação de NO_2 em um NO e um oxigênio atômico em estado excitado, onde este último irá reagir com uma molécula de oxigênio e formar O_3 (Orlando *et al.*, 1999; Lenzi; Favero, 2019); ou (ii), transporte da baixa estratosfera, rica em ozônio, e que em eventos de convecção profunda, o topo das nuvens podem alcançar altas altitudes e transportar o ozônio dessa região mais alta para a alta troposfera (Lelieveld; Crutzen, 1994; Thompson *et al.*, 1997).

Dessa forma, com a energia proveniente dos raios, há a dissociação O_2 , N_2 , O_3 , entre outros, e têm-se átomos de N e O livres e excitados querendo reagir com outras compostos. Subseqüentemente, há a formação de NO (Equação 1), O_3 (Equação 2), assim como o consumo de ambos para a formação de NO_2 (Equação 3), e também a interação do oxigênio atômico excitado (da dissociação do O_3) com o vapor água formando o radical hidroxilo (OH), sendo esta a principal fonte de OH em áreas remotas da troposfera (Equação 4). Percebe-se que os NO_x estarão envolvidos tanto na formação, quanto na depleção do O_3 mesmo em regiões mais limpas. Outra reação que pode acontecer com a energia disponível é a dissociação da molécula de vapor água (H_2O), resultando em um átomo livre de hidrogênio (H) e um OH (Equação 5). O H irá atacar uma molécula de O_2 e formar o radical hidroperoxila (HOO) (Equação 6). Este último reage com o NO resultando em OH e NO_2 (Equação 7). Um outro processo é a interação entre O_3 e NO_2 formando o radical nitrato (NO_3) (Equação 8). Tanto NO_3 , quanto NO_x , OH e O_3 , são extremamente reativos, pois possuem elétrons desemparelhados (Chameides, 1986; Cooray, 2015; Finlayson-Pitts; Pitts, 2000; Lenzi; Favero, 2019; Rakov; Uman, 2005; Seinfeld; Pandis, 2006).



Assim, podemos entender como o NO_x é um componente químico que afeta e controla a abundância de O_3 e dos radicais OH_x (*i.e.*, $OH_x = OH$ e HOO) que são os principais agentes oxidantes da atmosfera (Finlayson-Pitts; Pitts, 2000; Lenzi; Favero, 2019; Seinfeld; Pandis, 2006;).

Como citado anteriormente, os BVOCs é a principal fonte de partículas finas na Amazônia, que podem ser primários (emitidos diretamente) ou secundários (formados a partir da interação de compostos).

Embora os BVOCs sejam compostos relativamente simples, alguns possuem uma estrutura complexa. Além disso, são classificados como alcenos, ou seja, insaturados, com várias ligações duplas, fazendo com que sejam muito reativos com átomos de OH , O_3 , e NO_3 por exemplo. Por serem de tamanhos relativamente grandes e de baixa volatilidade, seus produtos de oxidação polar são ainda menos voláteis (Finlayson-Pitts; Pitts, 2000). Sendo assim, os BVOCs reagem com O_3 , OH e O^* , formados durante o ciclo fotoquímico de NO_x , para produzir produtos orgânicos secundários oxidados, uma fração dos quais tem volatilidade baixa o suficiente para condensar e servir como componentes de partículas (Martin *et al.*, 2010).

O isopreno, cuja fórmula química é C_5H_8 , é o principal BVOCs não metano que é emitido diretamente para a atmosfera. Eles são muito sensíveis à luz e temperatura, e quando expostos à luz na faixa fotossintética, a emissão aumenta até estabilizar em um nível máximo (que depende da espécie da planta), mas que quando desligada essa fonte, decai rapidamente. Quanto à temperatura, a taxa de emissão do isopreno aumenta até atingir aproximadamente $40-45^\circ C$, e partir disso também decai rapidamente. Acredita-se que essa influência da luz e da temperatura sejam os

principais fatores que influencia na diferença de emissão dos isoprenos por determinadas plantas em diferentes regiões (Finlayson-Pitts; Pitts, 2000).

As ligações duplas do isopreno fazem com que sejam extremamente reativos e facilmente oxidados pelo OH, NO₃ e O₃ (Carlton *et al.*, 2009; Finlayson-Pitts; Pitts, 2000), mas por seus produtos iniciais serem inicialmente voláteis, alguns autores como Pandis *et al.* (1991), acreditavam que o isopreno não contribuía com a formação de SOA. Nos anos 2000 diversas pesquisas na área mostraram que a oxidação de isopreno pode de fato contribuir para a formação de SOA na atmosfera (Carlton *et al.*, 2009).

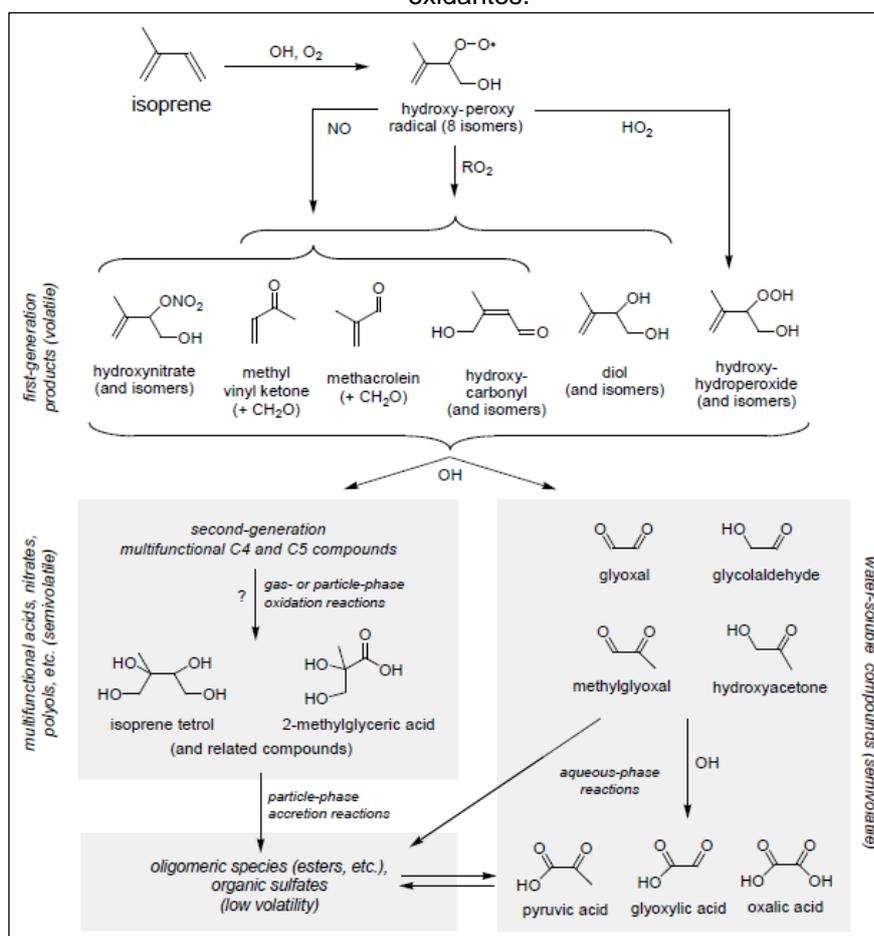
Carlton *et al.* (2009), revisitando o assunto, evidenciou os primeiros estudos da produção de SOA a partir da oxidação do isopreno. Nos mesmos, aerossóis provindos da floresta Amazônica foram analisados e descobriu-se uma concentração de dois materiais orgânicos particulados na atmosfera que ainda não tinham sido identificados e são chamados coletivamente de 2-metiltetrois. Eles possuem o mesmo esqueleto carbônico do isopreno e diversos estudos subsequentes mostraram que as concentrações desses compostos tinham o mesmo comportamento diurno e sazonal das emissões dos isoprenos, sugerindo então que os metiltetrois são formados pela oxidação do isopreno, e este último seria um importante precursor de SOA. A partir de então, diversos outros estudos foram feitos, inclusive em diferentes ambientes, e todos confirmando a presença de compostos oxidados do isopreno, descobrindo-se até outros compostos (como os compostos polihidroxilados) que também possuíam o esqueleto carbônico do isopreno ou da metacroleína (maior produto da oxidação de isopreno). Os principais produtos de oxidação do isopreno são mostrados na Figura 3, com um mecanismo bem simplificado isopreno sendo oxidado pelo OH, e diferentes caminhos dependendo do destino do radical peroxil (RO₂), se reagir com NO, HOO ou outro RO₂. Além disso, a metacroleína citada anterior, é um importante intermediário na formação de SOA pela oxidação de isopreno em condição de altas concentrações de NO_x e é mostrada na mesma figura.

Ainda de acordo com Carlton *et al.* (2009), diversos estudos em laboratório também foram feitos observando a formação de SOA pela oxidação de isoprenos em diferentes condições, como acidez das partículas, concentração de NO_x, umidade relativa e oxidante inicial. Em relação ao NO_x, objeto de maior interesse para este estudo, há diversos resultados discordantes entre si, mas em geral, os rendimentos de SOA sob condições livres de NO_x são maiores do que quando o NO_x está presente

em altas concentrações, enquanto que as reações com hidroperóxidos (RO_2+OH) e sem NO_x , apresentam as concentrações mais altas, acreditando-se então que esses últimos levam a produtos de menor volatilidade do que as reações de RO_2+NO (Figura 3). A maioria dos estudos envolvendo uma química mais complexa e colocando RO_2 para reagir com alguma combinação de NO , HOO e RO_2 , obtiveram rendimentos de SOA intermediários aos limites encontrados de alto NO_x e livre de NO_x . Mas também houve estudos onde num ambiente com NO_x houve rendimentos maiores de SOA do que em condições livres de NO_x (Kroll et al., 2006). Essas diferenças entre estudos podem ser causadas pelos diferentes precursores dos radicais usados, que resultaram também em diferentes concentrações de OH.

Além disso, a formação de SOA também pode ser influenciada pela concentração de OH (Carlton *et al.*, 2009), que além de difícil mensuração, o NO_x é o maior determinante na concentração de OH, mostrando como a dependência geral de NO_x na formação de SOA pode ser complexa.

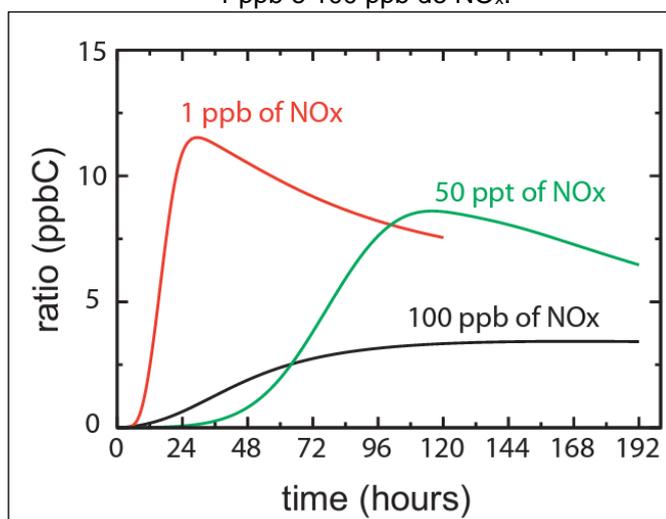
Figura 3 - Caminhos da oxidação do isopreno levando à formação de SOA por diferentes agentes oxidantes.



Fonte: Carlton *et al.* (2009)

Adicionalmente, Camredon *et al.* (2007) estudou a evolução de um orgânico secundário, o octeno, sob diferentes concentrações de NO_x. A Figura 4 mostra os resultados encontrados, quando usado uma concentração inicial de Octeno de 10 ppb. Sendo os 3 níveis de NO_x como 50 ppt (NO_x-baixo), 1 ppb (NO_x-intermediário) e 100 ppb (NO_x-alto), a máxima concentração de orgânicos secundários foi encontrada na condição de NO_x-intermediário (aproximadamente 12 ppbC), onde a formação também foi mais rápida (30 h). Em condições de NO_x-baixo, a formação foi mais lenta quando comparado com a condição de NO_x-intermediário, e o valor máximo de concentração ocorrendo em 110 h e menor, com 8,5 ppbC. Por fim, quando NO_x-alto, a formação de orgânicos secundários também foi mais lenta e com concentrações menores do que nas condições de NO_x-intermediário, alcançando seu máximo de 3 ppbC após 170 h.

Figura 4 - Evolução temporal de um composto orgânico secundário suspeito de agir como um contribuinte de formação de SOA (i.e., orgânicos C8 com pelo menos 4 grupos funcionais) em simulação começando com uma concentração inicial de 10 ppb de 1-octeno e realizado em 50 ppt, 1 ppb e 100 ppb de NO_x.



Fonte: Camredon *et al.* (2007)

1.2. Características dos sistemas precipitantes

As seções seguintes explicam os tipos de precipitação e movimentos convectivos das tempestades e como o transporte vertical funciona em cada um deles, e assim poder relacionar os mesmos com o transporte de NO_x nas tempestades. Além

disso, entender os sistemas atuantes na Amazônia central é imprescindível, pois é a região de estudo proposta.

1.2.1. Precipitação e movimento vertical

De acordo com Houze (2014), pode-se classificar e distinguir facilmente entre precipitação estratiforme (que pode ser provinda de uma nuvem nimbostratus) e precipitação convectiva (provindas de uma nuvem cumulus ativa ou cumulonimbus), podendo acontecer separadamente ou concomitante no mesmo sistema precipitante. Os sistemas convectivos de mesoescala (SCM), por exemplo, são sistemas que ocorrem de forma mais ordenada, com grandes estruturas contendo precipitação tanto convectivas quanto estratiformes. Pode-se detectar esses tipos de precipitação e suas diferenças claramente nas observações da radiação infravermelha de onda longa de satélites e refletividade de radares meteorológicos.

Uma forma de separarmos estes dois tipos de precipitação é observando o movimento vertical do ar em relação à velocidade de queda das partículas de gelo. O processo de precipitação em nuvens profundas do tipo nimbostratus (como citado) depende da habilidade dos hidrometeoros de crescerem enquanto precipitam no interior da nuvem. Diferentemente da precipitação convectiva, na precipitação estratiforme o movimento vertical do ar é geralmente pequeno quando comparado com as velocidades de queda de cristais de gelo e neve dentro da nuvem, e pode-se então distinguir ambas as precipitações. A precipitação estratiforme satisfaz a seguinte condição mostrada na (Equação 9):

$$\text{(Equação 9)} \quad 0 < |w| \ll V_{\text{gelo,neve}}$$

onde w é a velocidade vertical média do ar sobre uma região de precipitação estratiforme, e V representa a velocidade terminal típica dos cristais de gelo e neve, geralmente entre 1 e 3 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

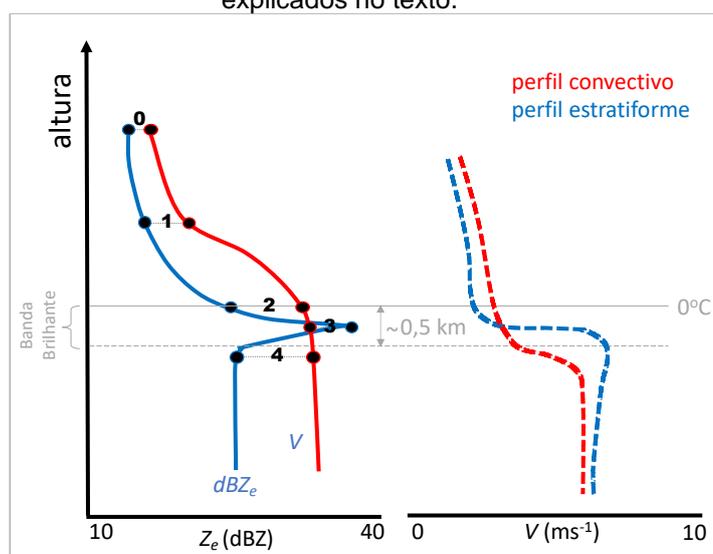
Estando numa condição estratiforme, os cristais de gelo e neve descendendo na nuvem alcançam em algum momento o nível de 0°C , entre 3 e 5 km, e começam a derreter. É nesse último que se nota a banda brilhante do radar, como uma camada horizontal que possui em média 0,5 km de espessura e com os máximos de eco do radar, sendo bem visíveis nos perfis verticais de refletividade do radar.

Já numa precipitação convectiva, a velocidade vertical do ar w geralmente fica entre os valores de 1 e 10 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ que são iguais ou excedem a velocidade dos cristais de gelo e neve, fazendo com que ascendam na nuvem. Os perfis verticais de refletividade do radar são totalmente diferentes dos observados nos perfis da precipitação estratiforme. Agora os ecos máximos de radar estão em torres verticais.

A Figura 5 abaixo idealiza um perfil de eco do radar numa região de precipitação estratiforme e outra convectiva, onde os pontos de 0 a 4 do perfil de refletividade representam camadas com diferentes processos microfísicos de formação da precipitação, tomados a partir dos perfis médios ilustrados por Williams *et al.* (1995), Iguchi *et al.* (2000), Albrecht (2004) e Houze (2014). Para a região estratiforme, entre os pontos 0 e 1 é geralmente onde os cristais de gelo crescem por deposição de vapor, um processo microfísico bem lento. Entre os pontos 1 e 2, estes cristais continuam a crescer por deposição e possivelmente *riming* (*i.e.*, coleta de gotículas de nuvem). À medida que se aproximam da camada de derretimento eles também sofrem agregação, que tem o efeito de produzir partículas muito grandes, aumentando a refletividade do radar entre esses níveis. As mudanças nos valores de refletividade que ocorrem entre os níveis 2, onde é localizado o nível de 0°C , e 4, são todas associadas com o derretimento desses hidrometeoros. O ponto 3, que é marcado por um máximo acentuado de refletividade, é o que caracteriza a banda brilhante. O aumento acentuado na refletividade com a diminuição da altura entre os níveis 2 e 3 e que demarca a banda brilhante é basicamente por 2 motivos. Primeiro que os hidrometeoros continuam a crescer por agregação, mas o mais importante e que acontece concomitante a isso, é o efeito da diferença do índice de refração destes hidrometeoros, que crescem à medida que vão derretendo de 0,197 (de partículas de gelo) para 0,93 (de gotas de água líquida). Os hidrometeoros de gelo parcialmente derretidos assumem o caráter eletromagnético da água, mas mantêm seu tamanho, parecendo ser “gotas gigantes”, e assim a refletividade aumenta entre os níveis 2 e 3. Já entre os pontos 3 e 4, a refletividade diminui rapidamente devido ao derretimento completo dos hidrometeoros e colapso em gotas pequenas. A refletividade é proporcional à sexta potência do diâmetro dos hidrometeoros, então acaba ficando menor. No perfil de velocidade Doppler, entre os pontos 0 e 2, a velocidade cresce lentamente com aumento de tamanho dos hidrometeoros, e entre 2 e 4, com o derretimento total tem um aumento abrupto na velocidade de queda.

Para a região convectiva ilustrada na Figura 5, entre os pontos 0 e 1 também há crescimento dos cristais de gelo por deposição de vapor. Entretanto, entre os pontos 1 e 2 há forte advecção de gotículas de nuvem e gotas de chuva pelas correntes ascendentes convectivas, aumentando o grau de *riming* e acresção (coleta de gotas de chuva por hidrometeoros de gelo), acrescentando massa rapidamente aos hidrometeoros de gelo resultando de altas refletividades acima da isoterma de 0°C e aumento suave da refletividade, até ficar constante abaixo do ponto 3. A velocidade vertical na precipitação convectiva acima da isoterma de 0°C é maior que a estratiforme e a mudança da velocidade na região de derretimento (entre os pontos 2 e 4) é menos abrupta que na precipitação estratiforme devido ao menor colapso dos hidrometeoros (Williams *et al.* 1995).

Figura 5 - Perfil médio vertical da refletividade (linhas contínuas) e velocidade (linhas tracejadas) de radar numa precipitação do tipo convectiva (vermelho) e estratiforme (azul). Os pontos 0 à 4 representam camadas com diferentes processos microfísicos de formação da precipitação, explicados no texto.

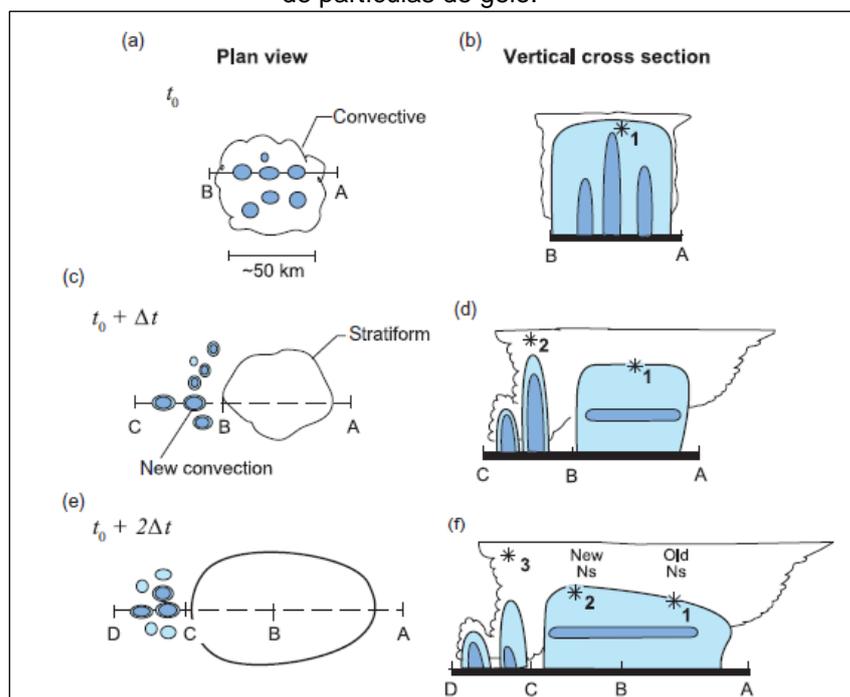


Fonte: Autora.

Podemos tomar a Figura 6 a seguir como exemplo de identificação de tipos de precipitação ao longo de um sistema precipitante, que ilustra o desenvolvimento estrutural de um SCM (profundo) e com demonstração da banda brilhante e das torres convectivas. Neste esquema, não se considera cisalhamento, ou seja, movimentos horizontais. Os sistemas, inicialmente convectivos, localizados, intensos e com núcleos convectivos somente verticais, se desenvolve verticalmente e então horizontalmente e dando origem a sistemas com precipitação estratiforme, identificados pela banda brilhante. As células convectivas inicialmente agrupadas no

tempo t_0 , como indicado na Figura 6a e 6b, se enfraquecem praticamente simultaneamente, e no lugar aonde elas estavam (a região de convecção) se torna uma área de precipitação estratiforme como mostrado nas Figura 6c e 6d no tempo $t_0 + \Delta t$. Novos núcleos convectivos podem se formar na dianteira do grande sistema (Figura 6d, região entre B e C), e assim têm-se uma nuvem cumulonimbus juntamente com uma formação nimbostratus, uma do lado da outra, sendo que a região dessa última é derivada a partir do enfraquecimento da convecção original (Figura 6d, região entre A e B). Os novos núcleos convectivos que se formaram em $t_0 + \Delta t$, começam então a enfraquecer e evoluem para uma região nova de nuvens nimbostratus (Figura 6f, região entre C e B), que ficará entre a região de convecção nova (Figura 6f, região entre D e C) e o nimbostratus mais antigo (Figura 6f, região entre A e B).

Figura 6 - Modelo conceitual do desenvolvimento de uma nimbostratus associada com convecção profunda. Em (a), (c) e (e) mostram o corte horizontal do eco de um radar meteorológico com dois níveis de intensidade e em três espaços de tempo, t_0 , $t_0 + \Delta t$ e $t_0 + 2\Delta t$. Já em (b), (d) e (f) mostra o corte da seção vertical dos mesmos momentos citados. Os asteriscos simbolizam a precipitação de partículas de gelo.

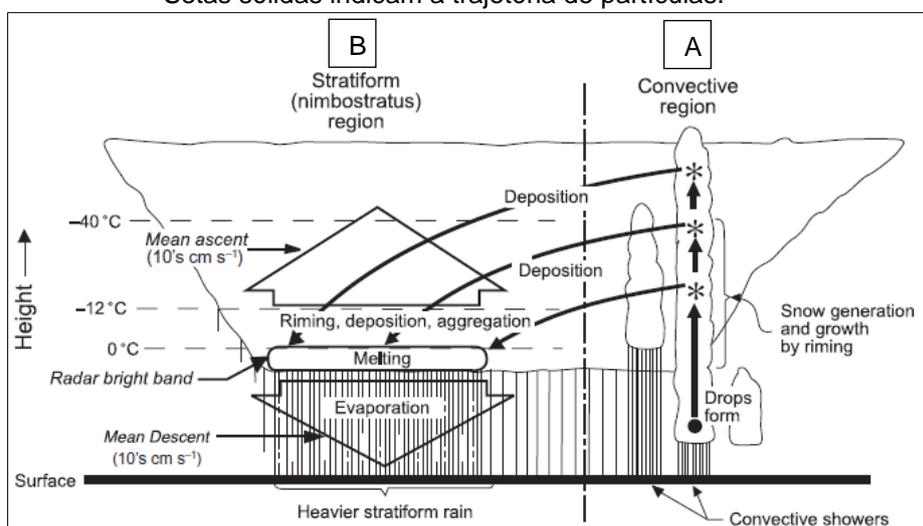


Fonte: Houze (2014)

Os movimentos verticais internos da nuvem são reforçados a seguir, na Figura 7. Inicialmente, na parte convectiva do sistema (à direita, parte A), movimentos verticais ascendentes são mais fortes e carregam partículas da superfície e da base da nuvem para níveis mais altos. O principal mecanismo de crescimento de cristais de gelo nas correntes ascendentes convectivas é o *riming*. Depois que são

advectados para a parte estratiforme da nuvem (à esquerda, parte B), entre 0°C e -12°C, o processo dominante de crescimento se torna a deposição de vapor. Abaixo do nível de -12°C a agregação produz hidrometeoros grandes, mas não aumenta a massa total da precipitação. Bem acima da camada de derretimento (0°C) o *riming* é o principal responsável por adicionar massa aos hidrometeoros precipitantes. Depois que estes derretem, caem através da camada de ar descendente onde as gotas de chuva evaporam parcialmente à medida que precipitam por essa camada mais inferior.

Figura 7 - Esquema do mecanismo de precipitação em um sistema convectivo de mesoescala. Setas sólidas indicam a trajetória de partículas.



Fonte: Houze (2014)

Mesmo o sistema sendo apenas convectivo, a estrutura vertical da precipitação de uma nuvem cumulonimbus por exemplo será qualitativamente a mesma, seja em nuvens de tamanhos pequenos ou grandes. Terá a parte mais nova, em desenvolvimento, e um lado maduro, glacial. O lado em desenvolvimento sempre será caracterizado por regiões de movimentos ascendente, com torres de núcleos convectivos ascendentes fortes e dinâmicos, enquanto o lado mais maduro será caracterizado pela região de precipitação mais contínua e predominância de movimentos descendentes (*i.e.*, estratiforme).

Esses movimentos verticais são os responsáveis pelo transporte do ar e seus constituintes (*e.g.*, partículas de aerossóis, BVOCs, LNO_x) da superfície e CLP para dentro da nuvem, e da nuvem para superfície e CLP.

1.2.2. Sistemas precipitantes na Amazônia

Os sistemas convectivos de mesoescala (SCM) são os principais responsáveis pela precipitação nos trópicos (Houze, 2014) na estação quente, sendo os principais tipos as linhas de instabilidade (LI) e os complexos convectivos de mesoescala (CCM) (Silva Dias, M.A.F. da; Rozante, J.R.; Machado, L.A.T., 2009). Há também alguns sistemas meteorológicos de grande escala que afetam a região: a Zona de convergência Intertropical (ZCIT) e a Zona de Convergência do Atlântico Sul (ZCAS), sendo a primeira a principal influência da definição entre as estações chuvosa e seca (Fisch *et al.*, 1998).

De acordo com o estudo de Greco *et al.* (1990), há três tipos de sistemas convectivos que atuam na região central da Amazônia. O primeiro tipo é de grande mesoescala a escala sinótica, que se forma na região norte costeira e atravessa a bacia Amazônica, tem orientação linear com comprimentos de até 3.500 km de comprimento, avança com uma velocidade média entre 50 km·h⁻¹ e 60 km·h⁻¹, e causando precipitações na Amazônia central geralmente entre 14UTC e 18TC. O segundo tipo é de mesoescala a escala sinótica, que se forma na bacia Amazônica norte e a leste de Manaus, abrangendo uma área média entre 1.000 km² e 100.000 km², com uma velocidade média entre 10 km·h⁻¹ e 40 km·h⁻¹, com a chuva preferencialmente entre 10 UTC e 14 UTC. O terceiro tipo são sistemas convectivos pequenos que se formam dentro e ao redor da rede de mesoescala, que raramente tem mais que 1.000 km², duram cerca de 1h com chuvas geralmente antes das 16 UTC, sendo dentre os outros tipos, com menor tempo de duração. Entretanto, Anselmo *et al.* (2020) mostrou que os sistemas que se formam na costa e se propagam mais de 1.000 km em direção à Amazônia Central são raros e que a direção de propagação média, apesar de ter uma componente de oeste, há uma grande variabilidade na direção de propagação dos sistemas.

A estação chuvosa acontece em média entre novembro/dezembro e maio, com a estação seca entre junho e agosto, sendo os meses de setembro a outubro/novembro caracterizado pela estação de transição entre a seca e a chuvosa. A Amazônia central apresenta seus maiores índices pluviométricos entre os meses de março a maio (Marengo *et al.*, 1998), onde a ZCIT impulsiona esse potencial de precipitação pela sua atuação mais ao sul nos primeiros meses do ano.

Pereira (2019) encontrou durante um estudo na região central da Amazônia em 2014 (projeto GoAmazon 2014/2015, que será explicado na próxima seção), que durante o período chuvoso a precipitação se dá de forma mais generalizada e homogênea (provocados principalmente pela parte estratiforme dos sistemas), ocasionando em grandes acumulados de chuva no período. Houve poucos dias com acumulados de precipitação estratiforme maior que da precipitação convectiva, sendo esta última mais intensa e frequente, com acumulados entre 200 e 400 mm·dia⁻¹. Núcleos convectivos mais isolados acontecem no período de transição, o que ocasiona volumes maiores apenas instantaneamente e numa área menor, com redução do volume de chuva dos sistemas estratiformes atuantes. Todos os dias apresentaram acumulados de chuva convectiva maior que da chuva estratiforme, e acumulados abaixo de 200 mm·dia⁻¹.

2. DADOS

Para investigar a produção e o transporte de LNO_x e suas possíveis relações na produção de partículas ultrafinas na Amazônia Central, foram utilizados os dados coletados durante os experimentos de campo GoAmazon 2014/2015 e CHUVA-Manaus, expostos a seguir.

2.1. Experimento GoAmazon2014/15 e CHUVA-Manaus e a região de estudo

O experimento “*Observations and Modeling of the Green Ocean Amazon*”, (GoAmazon 2014/2015), aconteceu na região central da bacia Amazônica por 2 anos, entre 01 de janeiro de 2014 a 31 de dezembro de 2015.

A principal motivação do projeto foi entender melhor as interações entre aerossóis-nuvens-precipitação e os processos que acontecem na maior floresta tropical do planeta Terra. A ideia foi observar não só o ambiente natural da floresta, como a influência da poluição da metrópole de Manaus, capital do estado do Amazonas. A mesma fica numa região onde em um raio de 1000 km há floresta natural, sendo possível localizar sítios de pesquisa a favor do vento de Manaus (tendo sítios continentais com uma atmosfera caracterizada por ser uma das mais naturais da Terra) em contraste com sítios contra o vento de Manaus (caracterizados pelas interações das emissões de poluição de uma metrópole tropical com as emissões naturais da floresta tropical). Além disso há uma distinção clara entre as estações úmidas e secas. Na estação chuvosa da região, que acontece no primeiro semestre do ano, a bacia amazônica permanece como uma das regiões continentais mais limpas na Terra. Já na estação seca, que ocorre no segundo semestre do ano, a queima de biomassa afeta toda a bacia amazônica, levando ao aumento da concentração de gases traço e aerossóis. Dessa forma é possível estudar e compreender dois cenários completamente diferentes da interação entre aerossol-nuvem-precipitação entre as duas estações (Artaxo *et al.*, 2013; Martin *et al.*, 2016a).

Foram nove sítios de pesquisa ao redor de Manaus, mostrados na Figura 8, onde os sítios que os nomes começam com T0 são sítios contra o vento de Manaus, ou seja, pouca ou nenhuma influência da poluição da cidade, T1 e T2 sítios localizados bem próximos ou dentro da cidade de Manaus, ou seja, próximo da poluição urbana,

e por fim os que iniciam com T3, que são os sítios que apesar de distantes, estão a favor do vento de Manaus.

Figura 8 - Locais dos sítios de pesquisa do projeto GoAmazon 2014/2015 ao redor de Manaus (-3.1°, -60,0°) no estado do Amazonas. A figura da direita na parte superior mostra a iluminação noturna da cidade de Manaus no ano de 2010.



Fonte: Martin *et al.*, 2016a

O projeto focou nas complexas interações entre vegetação, química da atmosfera e produção de aerossóis e suas conexões e interações com os aerossóis, nuvem e precipitação. Além de tentar entender como os ciclos de vida dos aerossóis e das nuvens podem e foram influenciados pelo fluxo de poluentes de uma grande cidade dentro da floresta tropical, e principalmente como que a biosfera e a atmosfera reagem às atividades humanas em diferentes condições sinóticas e ambientais. Mais informações e explicações sobre o projeto podem ser vistas em Martin *et al.* (2016a, 2016b, 2017).

A base de dados que foi utilizada neste trabalho é composta principalmente pelos dados gerados durante o projeto GoAmazon 2014/2015, mais especificamente com os dados do sítio T3 (latitude -3,2123°; longitude -60,5987°), localizado em Manacapuru, no estado do Amazonas e dista em aproximadamente 70 km (em linha reta) da capital do estado, Manaus.

Todos os dados coletados nos projetos GoAmazon 2014/2015 e CHUVA-Manaus estão disponíveis nos sites <https://www.arm.gov/> e

<http://ftp.cptec.inpe.br/chuva/goamazon/>, respectivamente. Estes compreendem dados de diversos instrumentos, dentre eles radar meteorológico, disdrômetro, radar perfilador de vento (RWP – da sigla em inglês *radar wind profiler*), espectrômetros de massa, cromatógrafo, entre outros. Dessa forma é possível fazer a caracterização física da precipitação, da dinâmica da convecção, da atividade elétrica, da química e microfísica das partículas.

Optou-se pela análise do primeiro semestre de cada ano (de janeiro a junho de 2014 e 2015), pois o segundo semestre é um período com muita incidência de queimadas na região, devido a prática da agricultura e pecuária e para preparo do solo para a colheita e pastagem (Artaxo *et al.* 2013; Bowman *et al.* 2011; Cirino *et al.* 2018). A queima de biomassa muda o regime de particulados presentes, aumentando também a concentração de NO_x, (Artaxo *et al.*, 2013; Crutzen; Andreae, 1990), o que dificultaria o isolamento da fonte de NO_x de interesse neste estudo: LNO_x das tempestades.

2.2. Radar meteorológico operacional banda-S do SIPAM

Os dados do fator de refletividade (Z , dBZ) do radar meteorológico operacional banda-S, operado pelo Sistema de Proteção da Amazônia (SIPAM) e localizado em Manaus, são utilizados neste estudo para acompanhar o desenvolvimento e deslocamento dos sistemas convectivos de interesse, bem como caracterizar a estrutura vertical e horizontal da precipitação convectiva e estratiforme. O radar meteorológico do SIPAM possui um feixe de 2° de abertura e uma estratégia de varredura volumétrica com 296 amostras azimutais de resolução $\sim 1.21^\circ$ ($=360^\circ/296$), 17 elevações e uma varredura volumétrica a cada 12 minutos (Saraiva *et al.*, 2016). As varreduras volumétricas foram transformadas no produto CAPPI (sigla em inglês para *Constant Altitude Plan Position Indicator*), constituído de uma grade cartesiana tridimensional de resolução espacial horizontal e vertical de 2,0 e 0,5 km, respectivamente (ARM, 2014b).

2.3. Radar perfilador de vento (RWP)

O sítio T3 estava equipado com um radar perfilador de vento em UHF 1290 MHz, que foi configurado para operar de modo similar à um radar perfilador banda-S.

Com esta configuração, este radar fornece medidas do perfil vertical de momentos da precipitação, como Z e a velocidade vertical (V , *i.e.*, a composição da velocidade terminal dos hidrometeoros – v_T , e a corrente de ar das nuvens - w), com resolução vertical de 200 m e temporal de 6 s (Giangrande *et al.*, 2013, 2016), que foi usado para avaliação dos perfis verticais de refletividade e vento (correntes ascendentes e descendentes) (ARM, 2014a; Giangrande *et al.*, 2016).

2.4. Distribuição de tamanho e concentração de aerossóis e CCNs, e concentração de O₃ e NO_x

Medidas da distribuição de tamanho de aerossóis submicrométricos em uma ampla faixa e concentração de aerossóis e gases traço, como O₃ e NO_x, por vários instrumentos foram realizados no sítio T3 durante o experimento GoAmazon. Em particular, neste trabalho, são usados os seguintes instrumentos do sítio T3 (Martin *et al.* 2016b):

- a) *Oxides of Nitrogen Analyzer* (ONA) – deste instrumento foi usado a medida de concentração de NO_x (em ppb) num intervalo de tempo de 1 minuto (ARM, 2016);
- b) *Scanning Mobility Particle Sizer* (SMPS) – deste instrumento foi usado a concentração e distribuição de tamanho de número de partículas ($dN/d\log D_p$) (cm⁻³), diâmetro médio das partículas (nm). As medidas são feitas a cada 5 minutos, sendo a faixa de detecção de tamanhos entre 10 nm a 500 nm (ARM, 2014c).

2.5. Dados da estação meteorológica

Dados de precipitação, vento, umidade relativa, temperatura ambiente e pressão de uma estação Vaisala WXT-520 localizada no sítio T3 foram usados. Estes dados foram coletados a cada segundo pela estação. Os dados de precipitação foram acumulados (mm) por 30 min. Já os dados de vento, umidade relativa, temperatura e pressão calculou-se a média a cada minuto. Os dados de vento foram usados para analisar a direção e intensidade do vento, os dados de umidade relativa e temperatura para o cálculo da temperatura do ponto de orvalho, essa última usada junto com a temperatura e a pressão para o cálculo da temperatura potencial equivalente (θ_e).

Dessa forma, com os dados de vento foi possível avaliar a direção e intensidade do vento que chegava no T3, e com a precipitação e a temperatura potencial equivalente, observar correntes descendentes em sistemas convectivos como uma forma de auxiliar as medidas do RWP (ARM, 2014d).

2.6. Descargas elétricas

A região Amazônica é coberta pela rede operacional de detecção de descargas elétricas GLD360 (*Global Lightning Dataset 360°*) (Demetriades et al. 2010). Esta rede opera na frequência de VLF (*Very Low Frequency*) com linha de base (distância entre os sensores em superfície) de ~1.000 km, usando a técnica da diferença do tempo de chegada (ATD – do inglês, *Arrival Time Difference*) para a localização das descargas elétricas atmosféricas (*strokes* ou *sferics*) (MacGorman and Rust 1998; Cummins et al. 2000; Albrecht et al. 2014). Por operar com uma linha de base grande, essa rede detecta preferencialmente raios do tipo nuvem-solo (CG – sigla do inglês, *cloud-to-ground*) e menos do que 5% dos raios do tipo intranuvem (IC – sigla do inglês, *intracloud*). Segundo Demetriades et al. (2010), a rede GLD360 possui eficiência de detecção das descargas CG acima de 70% e a acurácia de localização de 5-10 km. Essa rede é operada pela empresa Vaisala e seus dados são disponíveis para pesquisa mediante pedidos específicos.

3. METODOLOGIA

A metodologia deste estudo foi feita principalmente para entender se houve um transporte para a superfície de NO_x provenientes da atividade elétrica e se esses são significativos. Logo, foi dividida em 5 passos principais:

- a) classificação dos dias para identificar os tipos de ocorrências;
- b) identificação dos dias com ocorrência de raios e aumento na concentração de NO_x;
- c) investigação da provável causa do aumento de NO_x (se natural ou antrópica);
- d) observação da concentração de partículas ultrafinas e finas;
- e) busca de evidências do transporte vertical de NO_x e UAPs.

3.1. Classificação dos eventos

Todos os dados citados na sessão anterior referente ao projeto GoAmazon 2014/2015 foram manipulados, analisados e plotados usando a ferramenta Google Colab em linguagem Python. Importante ressaltar que foram explorados eventos que aconteceram majoritariamente entre as 10UTC (06h local) e 22UTC (18h local), devido a sensibilidade dos BVOCs à radiação solar e temperatura e consequente mudança na emissão dos mesmos, e reforçada por diversos atores (*e.g.*, Chameides, 1986; Cooray, 2015; Finlayson-Pitts; Pitts, 2000; Lenzi; Favero 2019; Rakov; Uman, 2005; Seinfeld; Pandis, 2006).

Como primeira análise, cada dia do primeiro semestre de 2014 e de 2015 (um total de 362 dias) foi classificado em um “tipo”, sumarizado na Tabela 1. Esta classificação considera (i) a presença da pluma de Manaus no sítio T3, (ii) atividade elétrica e (iii) picos da concentração de NO_x. Mais especificamente:

- a) **Tipo 1:** dias que houve influência no T3 da pluma provinda de Manaus e picos de NO_x acima de 1,5 ppb (condição de background por Thalman *et al.*, 2017), mas não houve raios em até 50 km e 100 km;
- b) **Tipo 2:** dias que houve influência no T3 da pluma provinda de Manaus, houve raios até 50 km e 100 km e picos de NO_x acima de 1,5 ppb;

- c) **Tipo 3:** dias que não houve influência no T3 da pluma provinda de Manaus, mas houve raios até 50 km e 100 km e picos de NO_x acima de 1,5 ppb; Este é o tipo de evento de principal interesse neste estudo.
- d) **Tipo 4:** dias que não houve influência no T3 da pluma provinda de Manaus nem picos de NO_x acima de 1,5 ppb, mas houve raios até 50 km e 100 km;
- e) **Tipo 5:** dias que houve influência da pluma de Manaus na região do T3 e raios até 50 km e 100 km, mas não houve registros de NO_x acima de 1,5 ppb;
- f) **Tipo 6:** dias com picos de NO_x acima de 1,5 ppb, mas não houve influência da pluma de Manaus nem raios na região do T3;
- g) **Tipo 7:** dias que houve influência da pluma de Manaus na região do T3, mas não houve raios até 50 km e 100 km nem registros de NO_x acima de 1,5 ppb;
- h) **Tipo 8:** dias sem dados suficientes ou com falhas para poder classificar;
- i) **Tipo 9:** dias não classificados por não apresentarem nenhuma das condições analisadas;

Tabela 1 - Tipos de classificação dos dias analisados (primeiro semestre de 2014 e 2015).

Classificação (tipos)	Pluma de Manaus	Atividade Elétrica (raios)	Pico de NO _x (acima de 1,5 ppb)
1	X		X
2	X	X	X
3		X	X
4		X	
5	X	X	
6			X
7	X		
8	Erro – sem dados suficientes ou com falhas		
9	Não classificados		

Fonte: Autora.

3.2. Estudo dos casos selecionados

Foi explorada a ocorrência simultânea de atividade elétrica e aumento da concentração de NO_x no sítio T3 (tipo 3, sinalizado em cinza na Tabela 1), dia a dia. Analisou-se os raios incidentes num raio de 50 km e 100 km de distância do T3 espacialmente junto com os dados de NO_x. Dessa forma, quando houve ocorrência de raios e conseqüente aumento na concentração de NO_x acima da condição de background de 1,5 ppb (Thalman *et al.*, 2017), foi investigada a provável fonte deste

aumento na concentração de NO_x, se natural por raios ou de origem antropogênica (*i.e.*, emissão da cidade de Manaus). Para isso, analisou-se os dados de vento provenientes da estação meteorológica localizada no sítio T3 excluindo os dias que houveram ventos vindo entre as direções E e NE, direção esta da cidade de Manaus. Para complementar, fez-se a retrotrajetória de massas de ar com o modelo HYSPLIT.

3.2.1. Modelo HYSPLIT

A trajetória e a dispersão de massas de ar podem ser simuladas usando o modelo HYSPLIT (*Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory*) (Stein *et al.* 2015). O mesmo foi desenvolvido pelo *Air Resources Laboratory* (ARL) da *National Oceanic and Atmospheric Administration* (NOAA) e vem evoluindo desde sua criação. No que diz respeito ao transporte e dispersão, pode-se tanto simular processos para determinar a origem de massas de ar (*backward-trajectories*), ou seja, de onde está vindo o que está chegando num determinado ponto, quanto também simular o próprio transporte a partir de um local (*forward-trajectories*), ou seja, para onde está indo o que está saindo de um determinado ponto. É possível fazer análises (tempo passado) e previsão (futuro) usando dados de assimilação, reanálises e modelos como condições de contorno, providos pelos maiores centros de pesquisas.

O modelo é um híbrido entre a abordagem Lagrangiana, usando um quadro de referência móvel, e a metodologia Euleriana, usando uma grade tridimensional fixa. Mais detalhes do modelo podem ser encontrados em Stein *et al.* (2015) e no manual disponível em: <https://www.arl.noaa.gov/hysplit/>

No que diz respeito a este trabalho, o uso do HYSPLIT teve como objetivo uma análise do transporte de partículas para o local de estudo e dessa forma entender se a concentração de aerossóis na camada limite planetária (CLP) poderia advir de regiões com maior influência de atividades antropogênicas como Manaus, ou seja, ser influenciada pela pluma de Manaus, como já relatado por Cirino *et al.* (2018).

Para este trabalho, foi determinada a altura de 100 m a partir da superfície para a altura em que as massas de ar atingiram o T3 nas simulações e foram usados como condições de entrada os dados de assimilação do *Global Data Assimilation System* (GDAS) pertencentes ao *National Weather Service's National Centers for Environmental Prediction* (NCEP), com resolução de 0,5°. Para cada evento escolhido, foi feita a simulação de retro trajetórias com o HYSPLIT até 8 h anteriores

ao pico de NO_x em cada evento selecionado. Por exemplo: se o pico de NO_x foi às 18 h, a hora de início foi configurada para 19 h, calculou-se a retro trajetória para as últimas 08h, com uma rodada começando a cada hora, totalizando 8 trajetórias. Dessa forma, para o exemplo citado, teremos 8 retrotrajetórias de massas de ar, de 8 h cada, sendo cada uma delas das massas de ar que chegaram às 12 h, 13 h, 14 h, 15 h, 16 h, 17 h, 18 h e 19 h no sítio T3.

3.2.2. Concentração de partículas

Identificado que a presença de NO_x não foi causada pela pluma de Manaus pela análise da direção e intensidade do vento da estação meteorológica e pelas retro trajetórias do HYSPLIT, analisou-se a presença e concentração de partículas ultrafinas. Para isto foram utilizados os dados do SMPS e foi calculada a soma da concentração de partículas ultrafinas, com diâmetros médios de até 50 nm (ND50), ao longo do dia. O procedimento de cálculo foi baseado em Seinfeld e Pandis (2006). Resumidamente, é calculado o número de partículas por cm³ que possuem diâmetro médio menor ou igual a um diâmetro específico D_p (considerando como o limite superior do canal), representado por $N(D_p)$. O cálculo é dado pela (Equação 10 abaixo onde D_p é o diâmetro desejado, n_N é a concentração de aerossóis para o intervalo de tamanho N . No caso D_p^* é usado como a variável fictícia integradora para evitar confusão com o limite superior de integração D_p . Diferenciando essa função de distribuição de tamanho, ela pode ser escrita da forma da (Equação 11):

$$\text{(Equação 10)} \quad N(D_p) = \int_0^{D_p} n_N(D_p^*) dD_p^*$$

$$\text{(Equação 11)} \quad n_N(D_p) = \frac{dN}{dD_p}$$

Como as distribuições de tamanho de aerossóis são lognormais, convém escrever a função distribuição de tamanho em termos de log D_p ($dN/d \log D_p$), a distribuição fica agora baseada em $\log D_p$. O SMPS mede distribuições de tamanho discretas em 104 canais entre 10 e 500 nm. Sendo assim, a integral da Equação 10 deve ser substituída por uma somatória. Substituindo D_p por $\log D_p$ na (Equação 11 e fazendo as manipulações necessárias, chegou-se então em (Equação 12):

$$\text{(Equação 12)} \quad N_{t_m} = \sum_{n=i}^m \left[(\log D_{p_i} - \log D_{p_{i-1}}) \left(\frac{dN}{d \log D_p} \right)_i \right]$$

onde N_{t_m} é o número total de partículas de diâmetro até m , o n inicial é o índice do limite superior do diâmetro de cada canal, e $(dN/d \log D_p)_i$ é o valor mensurado pelo equipamento em cada canal de índice n até o índice do canal de partículas de até m de diâmetro. Logo, ND50 é dado pela Equação 12 considerando o índice m correspondente a $D_p = 50$ nm.

Além do cálculo de ND50, calculou-se também a concentração total de partículas com diâmetros médios entre 50 nm e 100 nm (ND50-100), que são classificadas como núcleos de Aitken, e a concentração total de partículas com diâmetros acima de 100 nm (ND100) – que no caso das observações disponíveis são partículas entre 100 nm até 500 nm (limite superior do instrumento), que são partículas da moda de acumulação. Este último passo foi feito para poder avaliar se havia algum padrão diferente, se o transporte poderia ser de partículas ultrafinas e finas, como relatado por Andreae *et al.* (2018), ou então provindas alguma fonte de poluição próxima ao local de análise que poderia acarretar no aumento de partículas finas.

Com estes dados de concentração em mãos, primeiramente observou-se se as concentrações de NO_x acima da condição de *background* e partículas ultrafinas (ND50) aumentam em horários próximos e se o aumento é somente de ND50, não havendo aumento significativo de ND50-100 e ND100. Em caso positivo, este aumento de ambos (NO_x e ND50) é um indício de transporte coincidente de ambos.

3.2.3. Classificação da precipitação e dos movimentos verticais

Para entender esse possível transporte vertical de NO_x e ND50, os dados do radar meteorológico do SIPAM e do RWP foram usados para identificação do sistema meteorológico atuante e se o sistema é profundo com características físicas e dinâmicas de precipitação convectiva ou estratiforme. Um sistema profundo foi aqui considerado aquele que possuía uma refletividade de pelo menos 20 dBZ em alturas acima de 10 km. Nos dias em que os sistemas passavam exatamente acima do sítio T3, os dados de refletividade do RWP foram usados para observar a altura dos núcleos convectivos. Já nos dias em que o sistema passou próximo, mas não exatamente acima do sítio T3, foram usados os dados de refletividade do radar do SIPAM. Dessa forma pode-se entender se houve ou não correntes ascendentes e

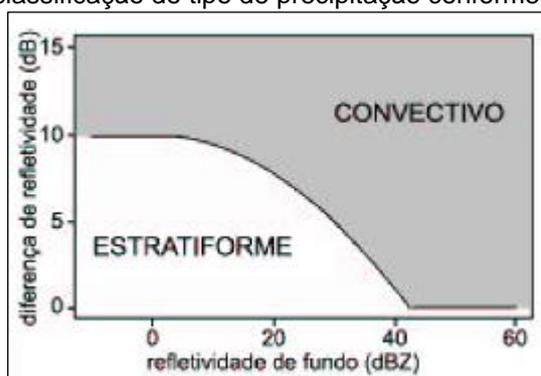
descendentes capazes de levar os BVOCs presentes na CLP da floresta Amazônica para níveis mais altos, assim como trazer o NO_x e as UAPs formadas na troposfera livre para a superfície, indo de acordo com o ciclo proposto por Andreae *et al.* (2018), mas numa escala de tempo menor, como observado por Wang *et al.* (2016, 2021). Em resumo, entender se UAPs podem ter sido formadas a partir da oxidação dos BVOCs na presença de uma atmosfera rica em NO_x e seus produtos dentro de um sistema convectivo profundo.

O produto CAPPI da refletividade horizontal do radar meteorológico do SIPAM foi usado não só para a observação dos padrões morfológicos dos sistemas convectivos identificados por Houze (2004, 2014), como também para a classificação da precipitação em convectiva ou estratiforme para amparar a análise. Usando a refletividade do radar nos CAPPIs de 3 km de altura, a classificação foi feita de forma *quantitativa* utilizando o algoritmo automático de classificação da precipitação desenvolvido por Steiner *et al.* (1995). Essa classificação leva em consideração os seguintes critérios:

- a) **Intensidade:** qualquer ponto no plano horizontal do campo de refletividade (Z) de 40 dBZ ou mais é automaticamente classificado como um centro convectivo;
- b) **Picos:** uma intensidade média de refletividade de fundo é determinada para o plano horizontal num determinado instante como a média linear dos ecos do radar (sem contar as regiões de “eco zero”), dentro de um raio de 11 km ao redor de um ponto de grade. Qualquer ponto (ou pixel) que não tenha sido classificado como convectivo no primeiro critério, mas que exceda a intensidade média calculada, é calculado a diferença entre a Z desse ponto e a Z de fundo (Z_f). A classificação entre convectivo e estratiforme deste critério dá-se pela posição dessa diferença, se a mesma está acima ou abaixo da curva da (Equação 13, representada na Figura 9:

$$(Equação 13) \quad \Delta Z = \begin{cases} 10, & \text{se } Z_f < 0 \text{ dBZ} \\ 10 - Z_f^2/180, & \text{se } 0 \text{ dBZ} \leq Z_f < 42,43 \text{ dBZ} \\ 0, & \text{se } Z_f \geq 42,43 \text{ dBZ} \end{cases}$$

Figura 9 - Curva de classificação do tipo de precipitação conforme equação 13.



Fonte: Albrecht 2004, adaptado de Steiner *et al.* (1995)

- c) **Área circundada:** para cada ponto de grade que foi classificado como convectivo, independente do critério acima, os pontos convectivos serão todos os pontos que circundam o mesmo num raio R que será calculado como $Z_f/10$.

A altura de 3 km foi definida por Steiner *et al.* 1995 pois, para os trópicos, esse nível não é muito baixo, possuindo dados de refletividade acima de 140 km de distância do radar, e ao mesmo tempo não é alto o suficiente para ser afetado pela refletividade da banda brilhante, caso tenha.

Para os dados do radar RWP, a classificação foi feita de forma *qualitativa* considerando a identificação de torres convectivas e precipitação estratiformes conforme discutido na Seção 1.2.1 e Figura 5. Por exemplo, perfis com alta refletividade e constante até níveis acima da isoterma de 0°C são convectivos, e perfis com a presença da banda brilhante são estratiformes.

Ademais, Giangrande *et al.* (2013) propôs uma análise da velocidade vertical do ar (W) do RWP, partindo do pressuposto que radares que operam em regime de espalhamento Rayleigh, sob condições de precipitação, medem uma velocidade Doppler que é a soma do movimento do ar e da velocidade de queda do hidrometeoro, e não o movimento do ar ambiente. Conseguindo separar estes movimentos, Giangrande *et al.* (2016) calculou e mostrou esta estimativa de W para o mesmo local aqui estudado (sítio T3) em um dia específico. Colaborando com a comunidade científica, esta estimativa de W foi gentilmente calculada e cedida pelo pesquisador Dr. Scott Giangrande (*Brookhaven National Laboratory*) para todo o ano de 2014 e 2015 e disponibilizadas na plataforma do ARM já citada anteriormente. Esta estimativa

de W do RWP foi usada neste trabalho para identificar movimentos ascendentes e descendentes, complementando a análise já feita com dados do Radar do SIPAM.

Com os dados do Radar e do RWP também foram calculados os perfis verticais de distribuição estatística das propriedades do sistema atuante, que são histogramas de frequência cumulativa por altura da refletividade e da velocidade vertical, usualmente conhecidos como CFADs (do inglês, *Contoured frequency by altitude diagrams*), seguindo Yuter e Houze (1994). Os CFADs de refletividade foram feitos considerando os valores de Z registrados há uma distância de 10 km, 15 km e 30 km do sítio T3, e feitos para intervalos de tempo variando com cada evento, para uma análise intimista de cada um deles. Os CFADs de Z foram construídos usando intervalos de 2 dBZs e os CFADs de W com os dados do RWP foram construídos usando intervalos de 1 ms^{-1} integrando os perfis nos mesmos intervalos de tempo dos CFADs de Z , para assim entender o movimento vertical em cada momento de atuação do sistema. A análise dos CFADs complementa a análise feita no passo anterior, além de resumir e dar mais detalhes da microfísica do sistema.

Ainda em relação ao transporte vertical, foram observadas as correntes descendentes conforme Schiro e Neelin (2018), onde toda corrente descendente associada a um SCM ou a uma célula isolada gera uma queda subsequente na temperatura potencial equivalente (θ_e) na superfície de pelo menos 5°C em um período de 30 min, com uma precipitação pelo menos 10 mm em 1 h. Para o cálculo da θ_e conforme Bolton (1980), se fez necessário o cálculo da temperatura do ponto de orvalho (T_d), e ambas (θ_e e T_d) foram calculadas com funções provindas do pacote “metpy” em linguagem python. A função de T_d foi calculada com os dados de temperatura e umidade relativa provindos da estação meteorológica localizada no sítio T3 e é baseada na seguinte equação (Lawrence M.G., 2005) (Equação 14):

$$\text{(Equação 14)} \quad T_d = T_k \left[1 - \frac{T_k \ln\left(\frac{RH}{100}\right)}{\frac{L}{R_w}} \right]^{-1}$$

onde T_k é a temperatura medida em Kelvin, RH é a umidade relativa (porcentagem), L é a entalpia de vaporização (que varia entre $L = 2,501 \times 10^6 \text{ J kg}^{-1}$ à $T = 273.15 \text{ K}$ e $L = 2,257 \times 10^6 \text{ J kg}^{-1}$ à $T = 373.15 \text{ K}$), e R_w é a constante de gás para vapor de água ($461,5 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$). Já para o cálculo de θ_e (Equação 17), estima-se primeiro a temperatura no nível de condensação por levantamento (T_L) (Equação 15) usando a

T_d calculada anteriormente e a temperatura ambiente, ambas em Kelvin, e a temperatura potencial equivalente no nível de condensação por levantamento (θ_{DL}) (Equação 16), ou seja:

$$(Equação 15) \quad T_L = \frac{1}{\frac{1}{T_d - 56} + \frac{\ln\left(\frac{T_k}{T_d}\right)}{800}} + 56$$

$$(Equação 16) \quad \theta_{DL} = T_k \left(\frac{1000}{p-e}\right)^k \left(\frac{T_k}{T_L}\right)^{0.28r}$$

$$(Equação 17) \quad \theta_e = \theta_{DL} \exp\left[\left(\frac{3036}{T_L} - 1.78\right) * r(1 + 0.448r)\right]$$

Dessa forma foi possível comprovar o transporte vertical de massas de ar. Pôde-se fazer esta última análise apenas dos sistemas que passaram exatamente ou pelo menos perto do sítio T3, para que a estação meteorológica registrasse os dados e assim observar a queda de θ_e e o valor acumulado de chuva.

3.2.4. Rastreamento dos sistemas precipitantes e atividade elétrica

O rastreamento dos sistemas precipitantes observados pelo radar meteorológico do SIPAM pode ser feito com um novo pacote de software para rastreio e análise do ciclo de vida de sistemas convectivos, desenvolvido pelo Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), chamado TATHU (*Tracking and Analysis of Thunderstorm*) (Uba *et al*, 2022). O mesmo pode fazer o rastreio de sistemas automaticamente, caracterizar a evolução do ciclo de vida e devido aos dados de saída poderem ser em formato de banco de dados espaciais, permite a utilização de técnicas de para incluir outros dados, como por exemplo os dados de raios, e assim relacioná-los.

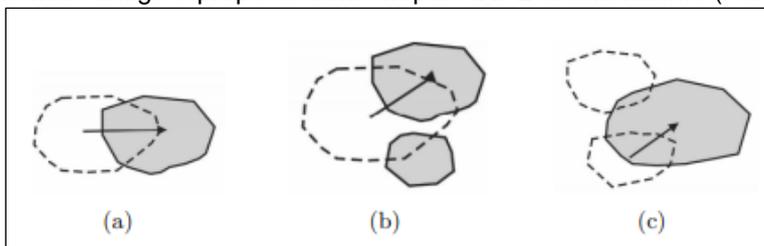
Em resumo, o TATHU funciona nas seguintes etapas, de acordo com Uba *et al*. (2022): observação (é a fase inicial, de aquisição dos dados. Estes podem ser imagens de satélite, de radar, entre outras fontes); detecção (identificação dos objetos de interesse nos dados de observação, como por exemplo, no caso de uso de dados de radar, pode-se colocar limiares de refletividade Z específicos); caracterização (extração e classificação de diferentes tipos de atributos, podendo ser espectrais (medidas de sensores em diferentes canais), análises estatísticas (como média, variância, entre outros), e de forma (tamanho, forma, entre outros)); acompanhamento

(detecção e caracterização seguidas de um processo de associação, com o objetivo de determinar o comportamento e a evolução dos sistemas) e por fim, a previsão (prever qual será o comportamento para os instantes futuros).

Os sistemas rastreados pelo TATHU são classificados em 4 tipos de situações (Uba *et al*, 2022):

- Geração espontânea: o SCM é identificado, mas não estava presente na imagem anterior ou não cumpre com o critério de sobreposição mínima;
- Continuidade: o SCM é identificado e estava presente na imagem anterior, cumprindo com o critério de sobreposição de área mínima (Figura 10a);
- Separação: no instante t , existe um SCM que cumpre com os critérios de sobreposição com dois ou mais sistemas no instante de tempo posterior ($t+\Delta t$) (Figura 10b);
- Fusão: no instante $t-\Delta t$, existem dois ou mais SCM que obedecem ao critério de sobreposição, mas com somente um sistema no tempo t (Figura 10c).

Figura 10 - Situações consideradas pelo TATHU durante o acompanhamento dos SCM, sendo (a) continuidade, (b) separação e (c) fusão. Linhas contínuas representam o tempo atual (t) e as linhas tracejadas o tempo anterior ($t-\Delta t$), sendo que essa classificação segue o modelo de rastreamento mais antigo e proposto também pelo INPE anteriormente (ForTraCC).



Fonte: Uba *et al.* (2022), adaptado de Vila *et al.* (2008)

Classificada a origem do SCM no tempo t , calcula-se as alterações dos atributos no tempo decorrido Δt (caso o mesmo não seja uma geração espontânea), e por fim, a previsão (que pode ser feita para os próximos 30min, 60min e 90min).

Vale destacar que o TATHU é implementado na linguagem de programação Python (distribuído como um pacote em Python), com código fonte aberto, multiplataforma e livre: <https://github.com/uba/tathu>.

Incluiu-se o uso do TATHU ao trabalho de forma adicional, apenas para melhorar as análises dos sistemas convectivos, mas também com o objetivo de

contabilizar os raios associados aos mesmos e que poderiam influenciar o local de estudo, e não o sistema em si.

Para cada dia selecionado, os sistemas foram rastreados com o TATHU utilizando o CAPPI do radar do SIPAM na altura de 3 km, num raio de 150km da localização do radar (com uma caixa de fundo entre -150 km e 150 km), tendo que ter um intervalo mínimo entre as imagens de 60 min e pegando um limiar de 20 dBZ para identificação e rastreamento dos sistemas. Os dados de raios do GLD360 foram integrados no rastreamento, contabilizando o número de raios dentro dos sistemas acompanhados e no mesmo intervalo de tempo de escaneamento do volume radar (i.e., 12 minutos). Essa função contabilizou todos os raios dentro e em até 10 km das bordas dos sistemas para identificação dos raios que pertenciam aos mesmos, considerando assim as incertezas das medidas do radar e erros de localização das descargas. Em nossa análise, foram considerados os raios contabilizados em toda a área dos sistemas que passavam em até 10 km e 50 km de distância do T3. Essas distâncias também foram escolhidas para comparar com o método anterior, com as distâncias de 50 km e 100 km quando plotado os raios espacialmente. O mais importante nessa análise foi a fase de caracterização e rastreamento dos sistemas com o TATHU, podendo relacionar os sistemas com os raios, além de entender se a distância radial escolhida de 50 km quando analisados os raios espacialmente, foi realmente significativa para análise na ausência dos dados de radar e do TATHU, e assim poder, de certa forma, validar essa metodologia. Já a fase de previsão do TATHU não se fez aqui necessária.

Para comprar os dados espaciais e com o TATHU foi feita a correlação entre eles seguindo a seguinte equação:

$$\text{Equação 18: } \text{Correl}(X, Y) = \frac{\sum(x-\bar{x})(y-\bar{y})}{\sqrt{\sum(x-\bar{x})^2 \sum(y-\bar{y})^2}}$$

3.3. Análise de composição de todos os eventos

Para fazer uma análise geral e entender o comportamento das variáveis estudadas, separou-se os casos que com os melhores dados (menos dados faltantes possível e com a maior quantidade de dados), e que os resultados das análises foram de acordo com o procurado e descrito na seção anterior.

O pico da concentração de NO_x foi colocado como tempo 0, e pegou-se todos os dados 3 h antes, e 3 h depois deste pico de cada caso. Calculou-se a média de cada variável de todos os dias selecionados ao longo do intervalo de horário selecionado (6 h no total) e avaliou-se o comportamento da concentração de NO_x , número de raios em até 50 km espacialmente, número de raios considerando a área do sistema rastreado pelo TATHU (50 km), ND50, ND50-100 e ND100.

Para melhorar a visualização deste último, os dados da concentração de NO_x , ND50, ND50-100 e ND100 foram interpolados pelo método *spline* cúbico com condição “*not-a-knot*”, um método que utiliza a aproximação polinomial por partes (Burden *et al.*, 2015). Para fazer os cálculos foi aplicada a função de interpolação *spline* do pacote “*scipy*” em linguagem python.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Seguindo a metodologia exposta na Seção 3, os resultados da investigação da produção e transporte de LNO_x e suas possíveis relações com a produção de partículas ultrafinas na Amazônia Central são mostrados a partir da análise individual dos eventos e sua classificação (Seção 4.1), mostra de um estudo de caso (Seção 4.2) e análise composta de todos os eventos (Seção 4.3).

4.1. Análise individual dos eventos e classificação

A classificação dos eventos é baseada em 362 dias analisados de estação chuvosa (primeiro semestre dos anos de 2014 e de 2015) conforme a (i) a presença da pluma de Manaus no sítio T3, (ii) atividade elétrica e (iii) picos da concentração de NO_x, sumarizado na Tabela 1. A Tabela 2 mostra a porcentagem de cada tipo de evento referente aos dias que possuem uma boa qualidade de dados, ou seja, com nenhuma ou menos falha possível (ausência de dados). Houve apenas um evento por dia.

Foram identificados 42 dias (11,6% do total) como o tipo de principal interesse neste estudo: **tipo 3** – dias com pico de concentração de NO_x, atividade elétrica e sem a influência da pluma de Manaus. Desses 42 dias, em 19 dias (45,2%) havia dados sem falhas significativas e que puderam seguir para as análises seguintes aqui propostas.

Tirando os dias com erros (tipo 8), o tipo mais frequente foi o tipo 2, que representa dias com picos de concentração de NO_x e atividade elétrica, porém também há a presença da pluma de Manaus. O tipo 3 foi o segundo mais frequente, ressaltando a importância de estudos que relacionam a atividade elétrica com o transporte de NO_x em condições de *background*.

A dificuldade de trabalhar com dados contínuos e passíveis de falhas ficou evidenciada, uma vez que 35,6% (129 dias) dos dias não puderam ser classificados devido a falha nas medidas (sem medidas) ou erros nas medidas nos dados.

A lista completa e detalhada de cada um dos 362 dias está disponível no Apêndice para referência.

Tabela 2 - Tipos de classificação dos dias analisados e número de dias de cada tipo. Os valores entre parênteses da penúltima coluna correspondem à porcentagem referente ao número total de dias analisados (362 dias), e os da última coluna correspondem à porcentagem referente ao número de dias do respectivo tipo.

Classificação (tipos)	Pluma de Manaus	Atividade Elétrica (raios)	Pico de NO _x (acima de 1,5 ppb)	Número de dias analisados	Número de dias analisados sem ausência de dados
1	X		X	31 (8,6%)	17 (54,8%)
2	X	X	X	49 (13,5%)	40 (81,6%)
3		X	X	42 (11,6%)	19 (45,2%)
4		X		41 (11,3%)	32 (78,1%)
5	X	X		26 (7,2%)	19 (73,1%)
6			X	15 (4,1%)	8 (53,3%)
7	X			18 (5,0%)	10 (55,6%)
8	Erro (sem dados suficientes ou com falhas)			129 (35,6%)	-
9	Não classificados			11 (3,0%)	-
Total				362 (100%)	145 (40%)

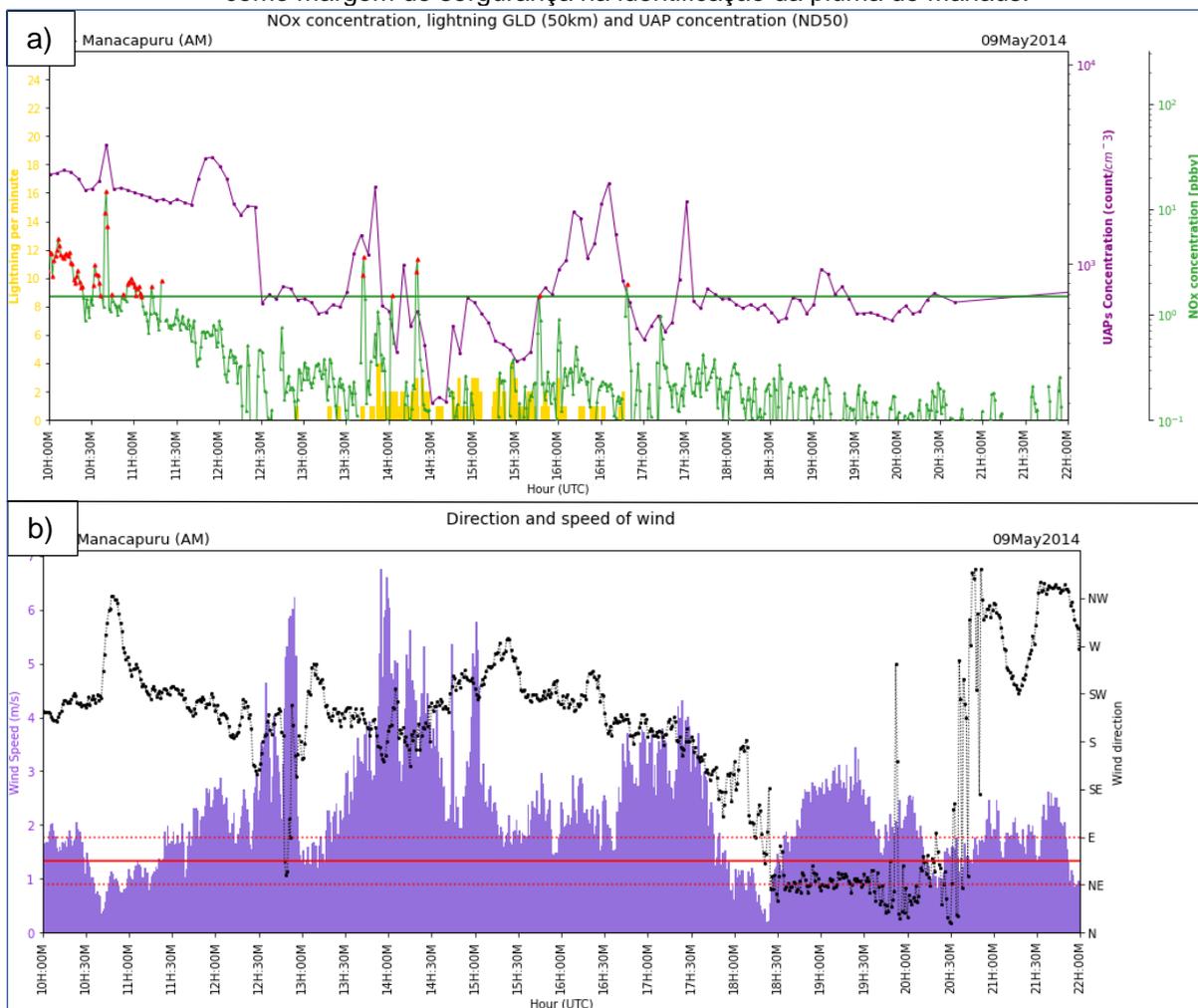
Fonte: Autora.

4.2. Estudo de caso: 09 de maio de 2014

Os 19 casos do **tipo 3** (dias com pico de concentração de NO_x, atividade elétrica e sem a influência da pluma de Manaus) e sem falhas nos dados separados na seção anterior foram analisados de forma composta na Seção 3.2. Foi selecionado o dia 9 de maio de 2014 para representá-los, por ser um caso em que o sistema passou exatamente sobre o sítio de estudo T3, e assim possuir todos os dados de acordo com a análise proposta.

No primeiro painel da Figura 11, há a série temporal da contagem de raios por minuto (até 50 km do sítio T3), da concentração de NO_x (ppb) e da concentração de ND50 (nm) para o dia 9 de maio de 2014 no sítio T3. Esta figura ressalta as concentrações de NO_x que ultrapassaram a condição de background de 1,5 ppb de Thalman *et al.*, (2017) (linha horizontal contínua e verde e pontos em vermelho) e a atividade elétrica com início após 13:00 UTC. Coincidente com atividade elétrica, também são observados picos de NO_x que ultrapassaram a condição de background. Estes picos que se encaixam nas condições procuradas (aumento de NO_x por atividade elétrica) e serão então investigados se suas origens são da corrente descendente de sistemas convectivos, ou antrópica (pluma de Manaus).

Figura 11 - Dados do dia 09 de maio de 2014 no sítio T3 durante o período diurno: (a) número de raios, concentração de NO_x (ppb) e concentração de partículas com diâmetros médios de até 50nm, UAPs (cm^{-3}), (b) intensidade (ms^{-1}) e direção do vento. Em (a), a linha horizontal contínua e verde representa o limite para a condição de background de concentração de NO_x , que é de 1,5 ppb (Thalman *et al.*, 2017), e os pontos em vermelho representam todas as concentrações de NO_x que ultrapassaram esse valor. Em (b), a linha horizontal contínua e vermelha representa a direção ENE, isto é, ventos provindos diretamente de Manaus, caracterizando possível pluma de Manaus. Já as linhas horizontais pontilhadas e vermelhas em (b) representam as direções E e NE usadas como margem de segurança na identificação da pluma de Manaus.



Fonte: Autora.

No segundo painel da Figura 11, há a série temporal da direção e a intensidade do vento, para o mesmo dia (9 de maio de 2014) e local (sítio T3), a fim de identificarmos uma possível contaminação pela pluma de Manaus. Essa possível contaminação foi considerada como vento proveniente diretamente da cidade de Manaus, i.e., de direção ENE (linha horizontal contínua e vermelha) e entre E e NE (linhas horizontais pontilhadas e vermelhas), como margem de segurança. Ademais, a intensidade dos ventos não pode ser constante e forte (maiores que $14 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ segundo escala Beaufort) por mais de 1 h, pois toda a região entre as linhas

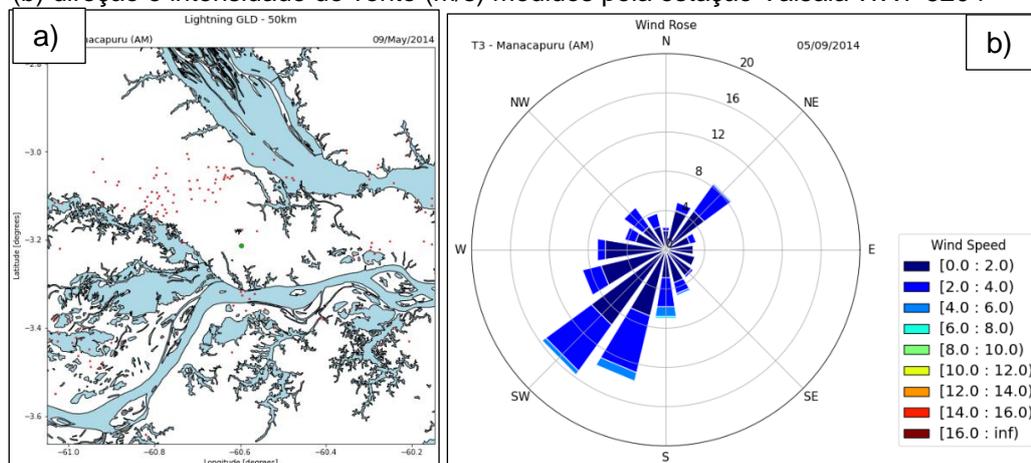
pontilhadas poderia sofrer influência do vento proveniente de Manaus. Já na Figura 12, há a incidência de raios num raio de 30 km do ponto de interesse (sítio T3) (Figura 12a) e o vento predominante no mesmo dia (Figura 12b), para ajudar na análise.

Pela Figura 11a, podemos ver que neste dia de estudo (9 de maio de 2014) entre 10 UTC e 17 UTC (3 h e 30 min antes e depois do primeiro pico de NO_x), o primeiro raio aconteceu às 12:55 UTC, e entre 14 UTC e 15 UTC teve-se uma média de 3 a 4 raios por minuto, sendo às 13:53 e às 15:27 UTC a maior taxa de raios, 4 por minuto. Valores de NO_x acima da condição background (1,5 ppb) foram registrados às 13:41 (primeiro pico), 13:42, 14:02, 14:19, 14:20, 15:46 e 16:48 UTC, com concentrações de 2,35 ppb, 3,53 ppb, 1,52 ppb, 2,54 ppb, 3,32 ppb, 1,51 ppb e 1,95 ppb respectivamente, e marcados pelos pontos em vermelhos pós 13 UTC.

Neste mesmo intervalo de tempo (10 UTC e 17 UTC), foram registradas 114 raios (Figura 12a) num raio de 50 km do sítio T3, e o vento neste dia foi predominante da direção sudoeste (SW) (Figura 12b), ou seja, não houve vento significativo provindo da região de Manaus, principalmente antes dos picos de NO_x registrados (Figura 11), indicando uma possível atmosfera limpa (sem contaminação da pluma de Manaus).

Na Figura 13a e Figura 13b, há as retrotrajetórias do modelo HYSPLIT mostrando as trajetórias das massas de ar que chegavam de hora em hora entre 12UTC e 18UTC, no sítio T3, complementando a análise com os dados de vento da estação meteorológica, e assim concluiu-se que as partículas que chegavam no local estudado não eram de origem antropogênica, pois não vinham da cidade de Manaus.

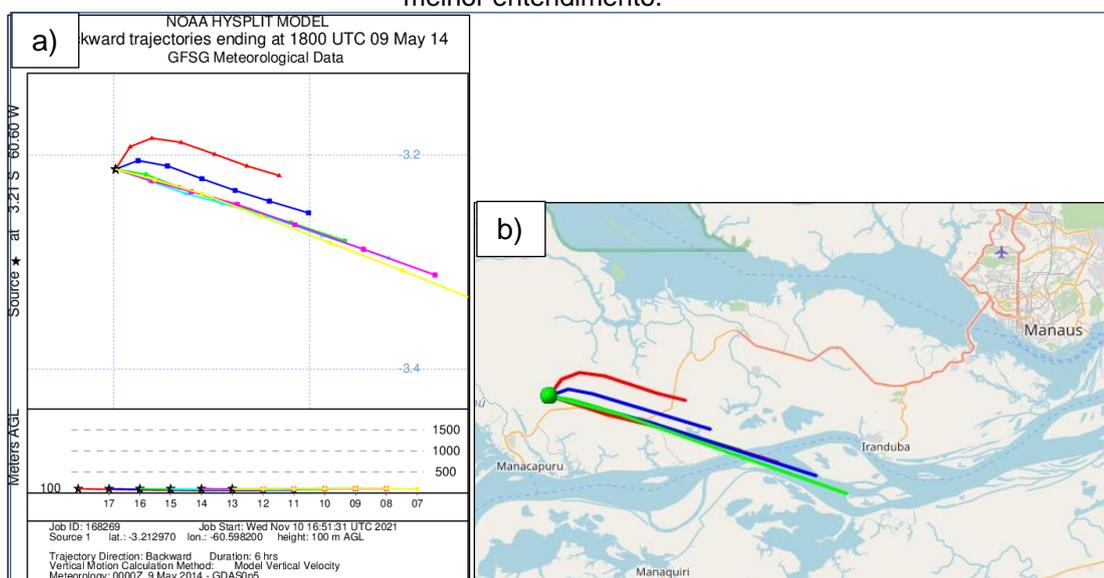
Figura 12 - Dados do dia 09 de maio de 2014. (a) Incidência de raios (pontos vermelhos) detectados pela rede GLD360 no dia em questão a até 30km do sítio T3 (ponto verde central); e a (b) direção e intensidade do vento (m/s) medidos pela estação Vaisala WXT-520 I



Fonte: Autora.

Descartada a contaminação de NO_x pela pluma de Manaus, observou-se a concentração de ND50 (figura 9a). Foi considerado como picos valores mais altos de concentração do que seu entorno, ou seja, registros de concentração em tempos anteriores e posteriores menores que o ponto observado. A Tabela 3 traz os registros citados anteriormente da concentração de NO_x acima de 1,5 ppb junto com os picos mais próximos de ND50. Apesar dos instrumentos terem tempos de medidas diferentes (o ONA mede NO_x a cada 1 minuto, enquanto o SMPS analisa as partículas num intervalo de 5 minutos), foi possível relacionar praticamente todos os picos de NO_x acima da condição de background com picos de ND50.

Figura 13 - (a) Saída do modelo HYSPLIT da trajetória backward, ou seja, indo para o T3, no dia 09 de maio de 2014. b) A mesma trajetória calculada em (a), mas especializada no mapa para melhor entendimento.



Fonte: Autora.

Tabela 3 - Picos de NO_x e picos de ND50 associados no dia 9 de maio de 2014 entre 12:00 UTC e 17 UTC.

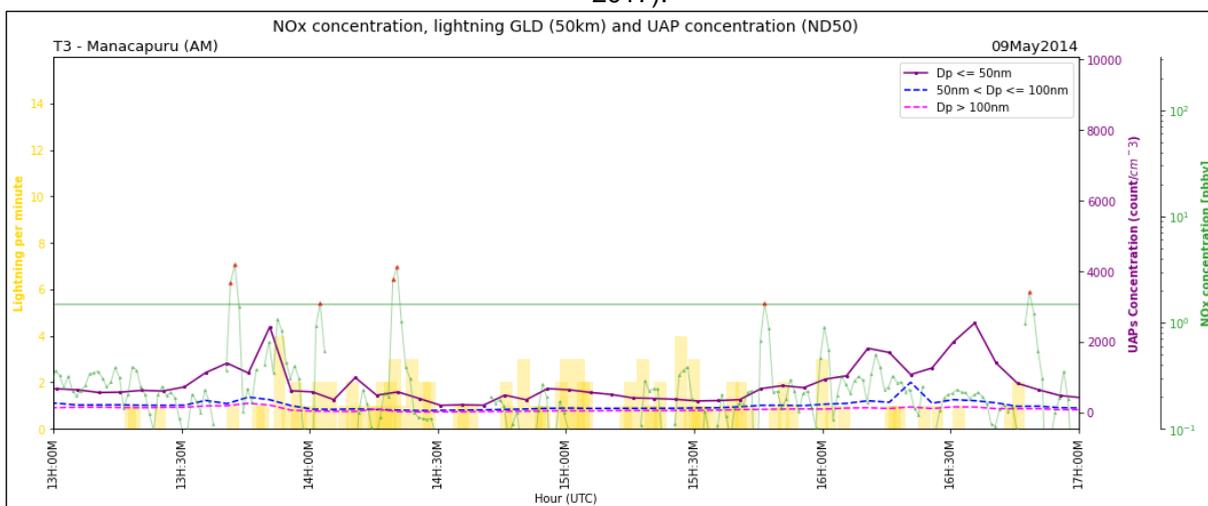
Nº Pico	Horários picos de NO _x	Concentração picos NO _x (ppb)	Horários picos de ND50	Picos ND50 (cm ⁻³)
1	13:42	3,53	13:40	1397
2	14:02	1,52	13:50	2425
3	14:20	3,32	14:10	989
4	15:46	1,52	15:50	759
5	16:48	1,95	16:35	2534

Fonte: Autora.

Para descartar a contaminação de alguma fonte próxima, a Figura 14, semelhante à Figura 11a, agora, além da série temporal da contagem de raios por

minuto (há até 50 km do sítio T3), a concentração de NO_x (ppb), e a série temporal da concentração de ND50 (nm) (estes últimos em cores mais translúcidas), traz também a série temporal da concentração de ND50-100 (moda de Aitken) e ND100 (moda de acumulação). Observou-se dessa forma que junto com os picos de ND50 observados e citados na Tabela 3, não houve aumento significativo de partículas maiores ND50-100 e ND100, podendo assim descartar uma possível contaminação. Logo, podemos concluir que se NO_x e ND50 aumentam a sua concentração em tempos muito próximos e sem aumento de partículas maiores, indica que não há interferência de alguma fonte de poluição próxima, e que ocorreu um transporte coincidente de ambos, que poderiam advir das correntes descendentes dos sistemas convectivos, que são analisados a seguir.

Figura 14 – Zoom nos dados do dia 09 de maio de 2014 no sítio T3 durante o dia: contagem de raios, concentração de NO_x (ppb) e concentração de partículas com diâmetros médios de até 50 nm, entre 50 nm e 100 nm, e acima de 100 nm. A linha horizontal contínua e verde representa o limite para a condição de background de concentração de NO_x , que é de 1,5 ppb (Thalman *et al.*, 2017).

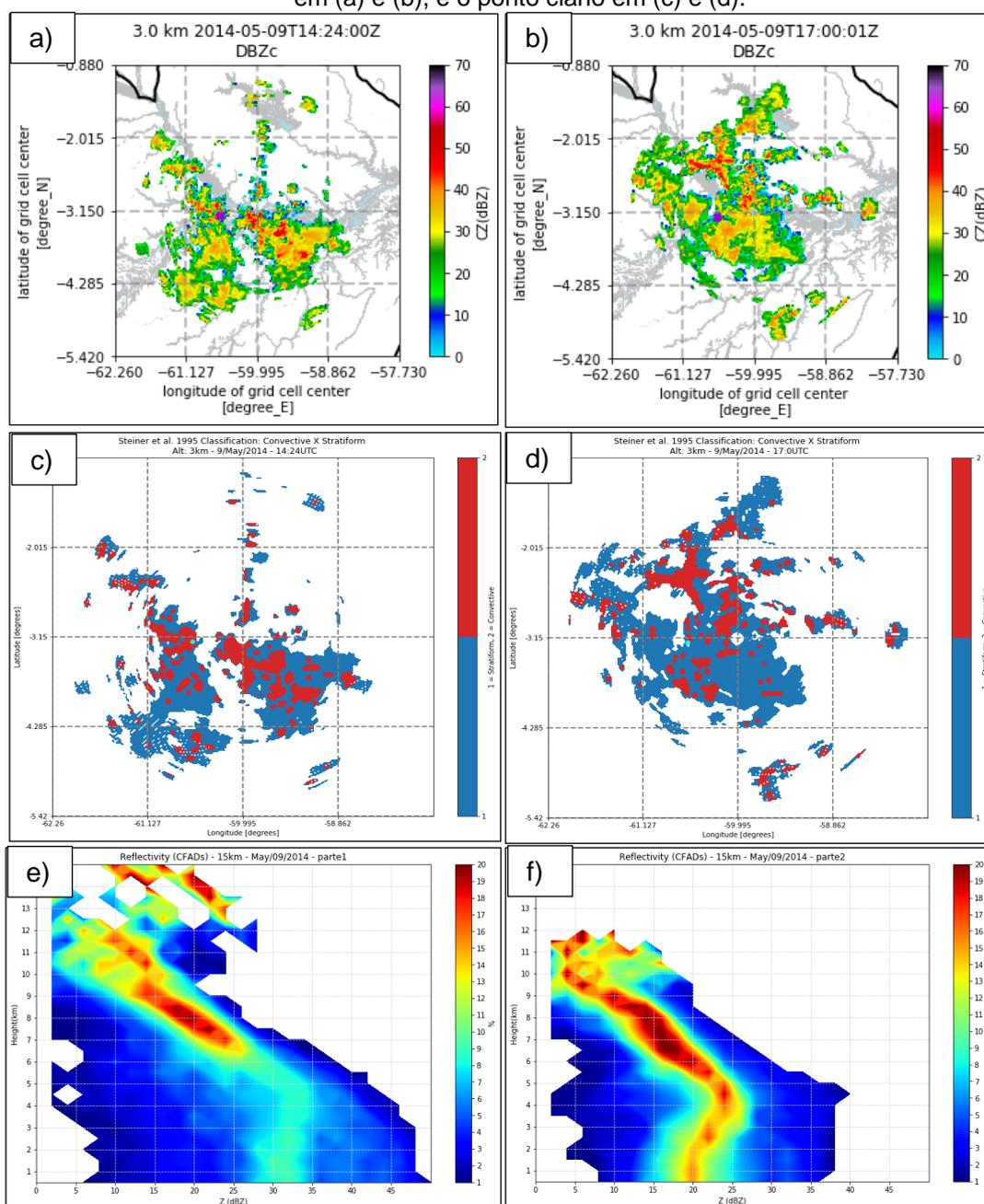


Fonte: Autora.

A análise dos campos horizontais de refletividade do radar do SIPAM e dos perfis verticais do RWP fornecem mais detalhes sobre a estrutura microfísica e cinemática da precipitação do sistema atuante no T3 e dos possíveis transportes verticais. Na Figura 15 têm-se a refletividade Z do radar do SIPAM às 14:24 UTC (Figura 15a) e às 17:00 UTC (Figura 15b), assim como a classificação convectiva e estratiforme do sistema, nos mesmos horários respectivamente (Figura 15c e Figura 15d). No primeiro horário (14:24 UTC), há núcleos convectivos em cima do sítio T3, o que favorece movimentos ascendentes e descendentes. No segundo momento,

percebe-se que os núcleos convectivos maiores que haviam, se dividiram e foram para a região à norte do T3, tendo uma região mais estratiforme ao redor do mesmo, mas ainda com a presença de pequenos núcleos (Figura 15b e Figura 15d).

Figura 15 - Dados do dia 9 de maio de 2014. Imagens do radar do SIPAM de refletividade Z no CAPPI de 3km às (a) 14:24 UTC e (b) às 17:00 UTC; (c) classificação dos ecos de Z em convectivo ou estratiforme conforme Steiner et al 1995 nos níveis de 3km às 14:24 UTC e às (d) 17:00 UTC. Por fim, (e) histogramas de frequência acumulativa por altura (CFADs) de Z foram calculados para os intervalos entre 13h e 16h, e (f) 16h e 21h. Em (a) e (b), os rios estão ilustrados em cinza e os limites políticos do estado Amazonas são as linhas pretas. O sítio T3 é o ponto roxo em (a) e (b), e o ponto ciano em (c) e (d).



Fonte: Autora.

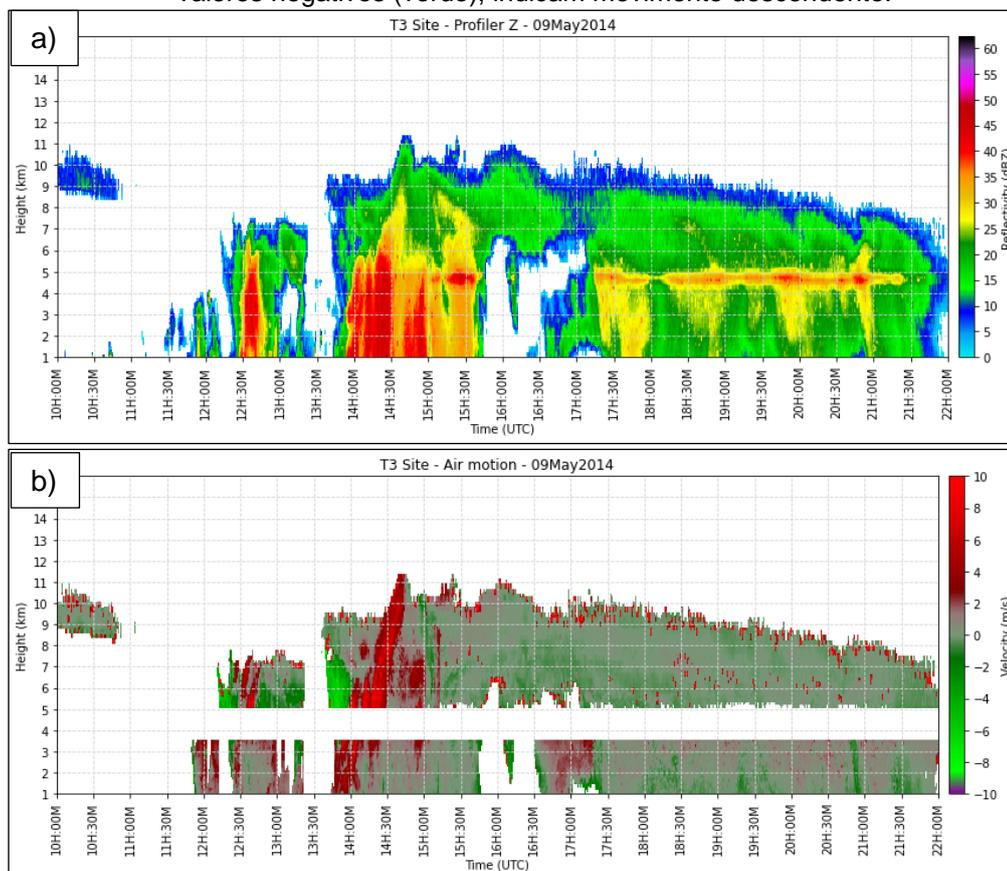
Ainda com os dados de radar do SIPAM, analisou-se os CFADs de refletividade Z em dois períodos: entre 13 UTC e 16 UTC, e entre 16 UTC e 21 UTC (horário da dissipação do sistema atuante no T3), que constam nas Figura 15e e Figura 15f. Esta divisão foi feita para tentar acompanhar melhor o sistema e suas características físicas, uma vez que se viu regiões tanto convectivas quanto estratiformes passando pela região (Figura 15c e Figura 15d). No primeiro momento, entre 13 UTC e 16 UTC (Figura 15e), observa-se um perfil típico da parte convectiva do sistema, com sua mediana e média assemelhando-se ao perfil convectivo ilustrativo da Figura 5. Pode-se notar, perto da superfície, que valores pequenos de refletividade (menores que 15 dBZ) quase não são vistos e que a frequência de Z entre 25 dBZ e 35 dBZ predomina, indicando gotas maiores e taxas de chuva elevadas. Esse padrão é visto até acima do nível de 4-5 km (nível de derretimento, onde a temperatura é aproximadamente 0°C). A partir daí aparece um padrão de estreitamento da moda dos valores de Z, assim como a diagonalização das mesmas. Isso indica que a célula está na fase de amadurecimento, onde novas partículas com alta refletividade são menos frequentes nos altos níveis, e as partículas que antes eram menores, estão crescendo, ficando mais densas e com refletividade maior (típica de partículas de gelo) e indo em direção a níveis mais baixos da nuvem (Yutter *et al*, 1995). Além disso a larga faixa de valores de Z (uma moda maior se comparado com outros momentos da precipitação – como na Figura 15f), indica que há correntes ascendentes e descendentes ativas, e há precipitação em até aproximadamente 15 km de altura.

No segundo momento, entre 16 UTC e 21 UTC (Figura 15f), vê-se o estreitamento da moda das partículas em praticamente todos os níveis de altura, maior diagonalização (indica o abaixamento do sistema), e há precipitação em até 12 km. É um perfil que representa partículas de gelo crescendo, se agregando e derretendo enquanto caem para níveis mais baixos, como no perfil estratiforme ilustrativo da Figura 5. Nos níveis perto da superfície há valores mais baixos de Z (quando comparado ao anterior) até aproximadamente 3 km, onde começa a crescer rapidamente até 5 km, atingindo refletividades acima de 25 dBZ, e logo após começa a decrescer novamente. Essa é uma assinatura da banda brilhante, usualmente localizada entre 4-5 km no nível de temperatura de 0°C (nível de derretimento). Isso acontece devido a diferença da constante dielétrica do gelo e da água. As partículas de gelo formadas que estão caindo e crescendo, ao atingir 0°C, começam a derreter. A neve derretida irá refletir muito mais do que só o gelo, ou só as gotas de água

abaixo, por serem de tamanho maior. À medida que continua caindo, o derretimento continua e a partícula vai diminuindo de tamanho, até virar gotas. A partir de então a refletividade diminui quando comparado com a neve derretida (Fabry, 2015). A banda brilhante é uma assinatura típica de sistemas estratiformes, e podemos classificar este segundo perfil dessa forma, sabendo ainda que neste momento, a predominância de movimentos descendentes fracos é maior (Fabry, 2015).

No que tange aos movimentos verticais, na Figura 16a há o perfil vertical da refletividade Z estimada pelo RWP, e na Figura 16b o movimento vertical do ar estimado de acordo Giangrande *et al.* (2016). O primeiro detalhe que chama a atenção é a presença de torres convectivas (Figura 16a), próximo às 12:30 UTC e entre 13 UTC e 15 UTC, com perfil verticais de alta refletividade (>40 dBZ) se estendendo acima da isoterma de 0°C ($\sim 4,5$ km) a até 6 km de altura, e 20 dBZ acima de 10 km de altura às 14:30 UTC. Já entre 17 UTC e 21 UTC uma configuração de um sistema estratiforme, como mostrado e classificado por Houze *et al.* (2003), Fabry (2015), entre outros, indo conforme o que foi enxergado na análise dos CFADs de Z do radar do SIPAM (Figura 15f).

Figura 16 - (a) Perfil vertical de refletividade Z e (b) perfil vertical de vento do RWP, como proposto por Giangrande et al. 2016. Valores positivos (vermelho) indicam movimento ascendente, e valores negativos (verde), indicam movimento descendente.



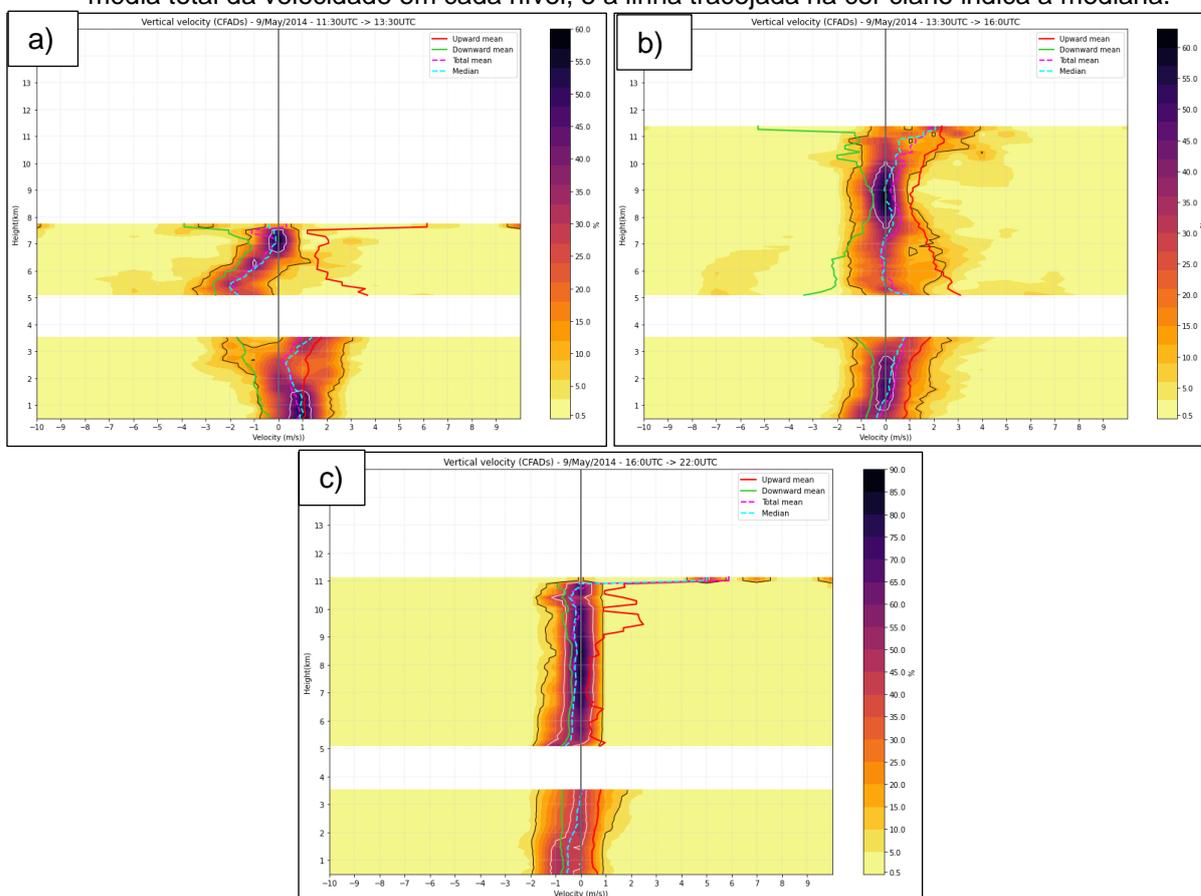
Fonte: Autora.

Na Figura 16b nota-se movimentos ascendentes (valores positivos de velocidade vertical – vermelho) predominantes entre 13:30 UTC e 16:00 UTC, e descendentes (valores negativos de velocidade vertical – verde) em alguns momentos fortes antes das 14 UTC, mas predominantes após 15 UTC. Para maiores detalhes destes movimentos em cada momento do evento e a relevância do movimento descendente para trazer partículas formadas para a superfície, na Figura 17 há os CFADs da velocidade vertical em 3 momentos: entre 11:30 UTC e 13:30 UTC (Figura 17a), entre 13:30 UTC e 16 UTC (Figura 17b) e entre 16 UTC e 22 UTC (Figura 17c). Nestas figuras, valores positivos indicam movimento ascendente e valores negativos indicam movimento descendente. Analisando os mesmos conforme Yuter *et al.* (1995), no primeiro momento (Figura 17a) há correntes ascendentes predominantes nos níveis mais baixos (abaixo de 4km), que são necessárias para carregar as partículas e os BVOCs para dentro do sistema. Já em níveis mais altos (acima de 5 km) há a predominância de movimento descendente até 6,5 km, onde o movimento

ascendente começa a crescer. Este padrão mais desordenado está relacionado com a fase inicial dessa célula em específico. Essa mistura entre correntes ascendentes e descendentes indica a presença de picos de velocidade vertical ascendente baixa na periferia de picos de alta velocidade descendente, que é um processo importante na microfísica da nuvem, no movimento das partículas dentro dela. No segundo momento (Figura 17b) há um padrão de “indentamento” na velocidade vertical positiva (ascendente) acima de 5km, que pode ser observada com a linha preta de 10%. Esse “indentamento” mostrando picos de velocidade acima de $2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, sustentam a presença de torres ascendentes e descendentes, e que as partículas estão crescendo, caindo, sendo sustentadas, crescendo mais, e caindo novamente. Locatelli e Hobbs (1974) relatam a necessidade de uma velocidade ascendente de quase $2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ para sustentar grande parte das partículas de neve, então pode-se inferir que há partículas inclusive maiores sendo sustentadas em níveis mais altos, uma vez que há velocidade ascendentes maiores que a mesma. Há também a presença de movimentos descendentes significativos, principalmente entre 7 km e 5 km, e próximo a superfície. Esse padrão visto indica um sistema em sua fase ativa, com movimento vertical significativo. No terceiro e último momento (Figura 17c), o padrão de “indentamento” observado anteriormente já não é presente, tendo a predominância das partículas com velocidade ascendente abaixo de $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Além disso há o deslocamento das frequências para a esquerda e as linhas pretas de 10% mais estáveis (retas). Isso tudo indica que estas partículas estão caindo, mesmo com velocidades baixas, com a predominância de movimento descendente nessa fase do sistema.

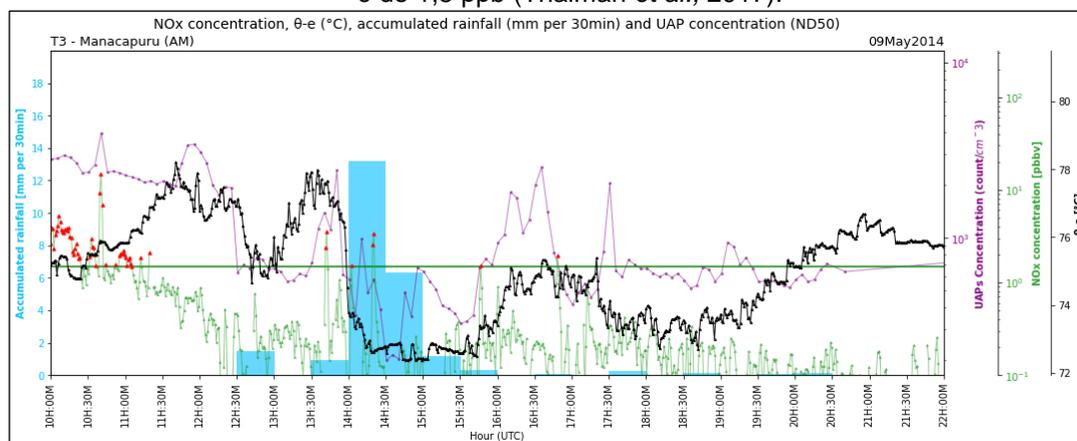
Com a Figura 18, também observou-se o movimento vertical, agora com os dados da estação meteorológica. Na mesma foi destacado a chuva acumulada (mm em 30 min) e θ_e ($^{\circ}\text{C}$) juntamente com a concentração de NO_x (ppb) e a série temporal da concentração de ND50 (nm). Próximo às 14 UTC, pôde-se observar, conforme mostrado por Schiro e Neelin (2018), que houve uma queda de no mínimo 5°C num intervalo de 30 min e uma chuva de pelo menos $10 \text{ mm}\cdot\text{h}^{-1}$. Esse padrão acontece subsequente a uma corrente descendente (Schiro; Neelin, 2018), e pelo que se vê na Figura 18, bem próximo ao primeiro e segundo pico de NO_x que aconteceram às 13:42 e 14:02 UTC, respectivamente.

Figura 17 - Histogramas de frequência acumulativa por altura (CFADs) da velocidade vertical para os intervalos entre (a) 11:30 UTC e 11:30 UTC; (b) 13:30 UTC e 16 UTC; e (c) 16 UTC e 22 UTC. As linhas vermelhas e verdes contínuas representam a velocidade média ascendente e descendente, respectivamente, em cada nível. Já a linha contínua preta demarca o contorno da frequência de 10%, a linha contínua branca o contorno de 40%. A linha tracejada rosa indica a média total da velocidade em cada nível, e a linha tracejada na cor ciano indica a mediana.



Fonte: Autora.

Figura 18 - Dados do dia 09 de maio de 2014 no sítio T3 durante o dia: contagem de raios, concentração de NO_x (ppb), concentração de partículas com diâmetros médios de até 50 nm, a chuva acumulada (mm em 30 min) e temperatura potencial equivalente ($^{\circ}\text{C}$). A linha horizontal contínua e verde representa o limite para a condição de background de concentração de NO_x , que é de 1,5 ppb (Thalman *et al.*, 2017).



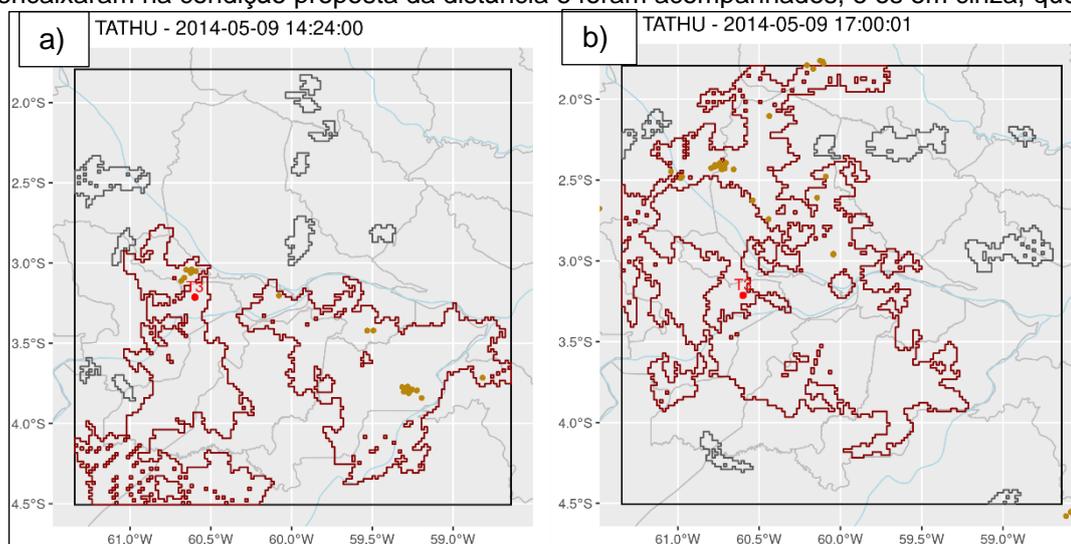
Fonte: Autora.

Com a análise acima, afirmou-se a presença de correntes descendentes capazes de trazer componentes químicos e partículas que estão presentes dentro das nuvens, e que o que se vê na superfície é um reflexo disso.

Por fim, contabilizou-se os raios somente sobre os sistemas de influência no sítio T3, rastreando-os usando o TATHU (Seção 3.2.4). A Figura 19 traz os mesmos momentos da Figura 15 (a, b, c e d), das 14:24 UTC e 17 UTC. Têm-se os limites dos sistemas demarcados pelas linhas contínuas vermelha e cinza, sendo as vermelhas dos sistemas que se encontram dentro da condição dada de pelo menos uma parte do sistema passa há até 50 km de distância do T3 e as na cor cinzas que não se encontram dentro da condição.

A principal diferença entre contabilizar os raios dentro de um raio de 50 km (análise anterior e mostrado na Figura 12), e pelo TATHU, é que neste último foi possível contabilizar raios dentro dos sistemas que poderiam ser maiores, passar dentro dos 50 km de distância, mas os raios deste sistema estarem fora desta distância. Como já dito anteriormente, foram registrados 114 raios numa distância radial de 50 km espacialmente do sítio T3. Agora, com o TATHU, foram contabilizados 149 raios se observados os sistemas que passaram há até 10 km, e 610 raios nos sistemas há até 50 km. Em todo caso, a quantidade de raios contabilizada espacialmente em 50 km (114) e pelo TATHU em 10 km (149), apesar da primeira ter sido um menor, foram valores próximos, e mostrou-se ser uma boa distância de análise em caso da ausência de dados de radar ou de não se poder fazer o rastreamento com o TATHU.

Figura 19 - Dados do dia 9 de maio de 2014. Saída do TATHU considerando sistemas convectivos que passaram há no máximo 50 km do T3 com os raios associados aos mesmos. Mostra-se imagens das (a) 14:24 UTC e (b) às 17:00 UTC. Linhas vermelhas contínuas são os sistema que encaixaram na condição proposta da distância e foram acompanhados, e os em cinza, que não.



Fonte: Autora.

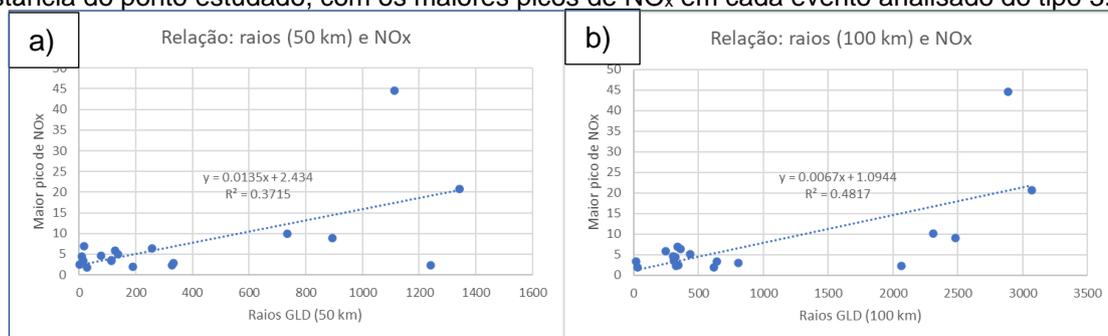
4.3. Análise composta de todos os casos

Eventos como o do dia 09 de maio de 2014 foram encontrados em 19 dias, como evidenciado nas seções anteriores, e estes foram investigados mais profundamente. Relembrando, estes são eventos do **tipo 3** (Tabela 1 e Tabela 2): dias que não houve influência no T3 da pluma provinda de Manaus, mas houve raios a até 50 km ou 100 km e picos de NO_x acima de 1,5 ppb. Dentre os 19 eventos, os picos de NO_x se encontraram no período da tarde em 14 deles (74%), e o restante dos 5 dias, pela manhã (26%). Todos foram semelhantes em praticamente todas as análises, mas houve apenas uma característica que os diferenciou: a análise da concentração de partículas ND50, ND50-100 e ND100 com os dados do SMPS. Baseado nessas concentrações, o tipo 3 pode ser subdividido em três classes: A, B e C. Dos 19 dias totais, em 8 houve aumento somente na concentração de partículas ND50, e serão classificados como eventos do tipo 3A. Outros 4 dias não apresentaram aumento significativo na concentração de nenhum dos 3 tamanhos de partículas aqui classificados (ND50, ND50-100 e ND100), e serão eventos do tipo 3B. Por fim, os 7 dias restantes, apesar de ter sido confirmado que não havia pluma de Manaus, houve um aumento considerável na concentração de partículas de todos os tamanhos, ultrafinas e finas, e foi classificado de tipo 3C. Os mesmos estão detalhados na Tabela 4, Tabela 5 e Tabela 6.

Nos dias do tipo 3A (Tabela 4 - eventos que houve aumento somente na concentração de ND50), as 3 maiores concentrações de NO_x ocorreram nos dias 1 de março de 2015 (44,5 ppb), 13 de junho de 2015 (20,7 ppb) e 3 de maio de 2015 (10 ppb) e tiveram uma quantidade significativa de raios no intervalo analisado de 6h - 3h antes e 3 h depois do primeiro pico de NO_x - (comparado com os outros casos Tabela 4), com registros de 1114 raios, 1341 raios e 734 raios a 50 km de distância, respectivamente. Mas em compensação, o segundo dia com maior atividade elétrica foi 26 de abril de 2015 com 1241 raios há 50 km, com um pico de NO_x de 2,3 ppb, valor 4 vezes menor que o do dia 3 de maio de 2015 (10 ppb). Além disso, no dia 10 de abril de 2014, apesar de ter sido o dia com menor atividade elétrica dentre os casos da Tabela 4, apresentou o quarto maior valor de concentração de NO_x , de 6,96 ppb. Uma relação entre NO_x e quantidade de raios, apesar de parecer inicialmente difícil, apresentou resultados satisfatórios pois uma atividade elétrica em 6h de 18 raios em (10 de abril de 2014) ou de 734 (3 de maio de 2014) (Tabela 4) por exemplo, puderam

ambos causar aumento na concentração de NO_x de pelo menos 4 vezes o valor de background (1,5 ppb). Para os 19 casos, foram relacionados os maiores picos de cada caso com a quantidade de raios há 50 km e há 100 km de distância, e a correlação (Equação 18) foi de 0,61 e 0,69, respectivamente. Pela classificação de Cohen (1988), estes valores indicam uma correlação grande, e pela classificação de Dancey e Reidy (2005), uma correlação moderada. Seja como for, é uma correlação significativa e positiva, indicando uma relação linear entre ambas, que pode ser observado na Figura 20. E ainda, pôde-se entender que mesmo sistemas que estão longe, a até 100 km, podem influenciar no ponto de interesse, o que faz algum sentido se considerar que um SCM tem em média 100 km de tamanho pela classificação de Houze (2004).

Figura 20 – Gráfico da relação linear entre a quantidade de raios a (a) 50 km e a (b) 100 km de distância do ponto estudado, com os maiores picos de NO_x em cada evento analisado do tipo 3.



Fonte: Autora.

Concentrações de NO_x como as citadas acima, demonstram a importância de se estudar os LNO_x , já que em áreas urbanas concentrações de dióxido de nitrogênio (NO_2) geralmente ficam no intervalo de 10 a 45 ppb de ar. Em São Paulo por exemplo, na região de Guarulhos que apresenta as maiores concentrações do estado, a média anual é de aproximadamente 30 ppb (CETESB, 2020). Além disso, Wang *et al.* (2021) em um estudo similar ao aqui proposto, encontrou valores de concentração de LNO_x em superfície de aproximadamente 21 ppb, sendo semelhante a alguns dos eventos aqui estudados.

Tabela 4 – Eventos do tipo 3A identificados (aumento somente na concentração de ND50). Linha na cor cinza indica o caso do dia 9 de maio de 2014, detalhado na seção anterior.

Data (dd/mm/aa)	Número de raios em 6h (50 km)	Número de raios em 6h (100 km)	Número de raios TATHU em 6h (10 km)	Número de raios TATHU em 6h (50 km)	Picos NO _x (ppb) – horário (UTC) e concentração	Picos ND50 (cm ⁻³) relacionado aos picos de NO _x – horário (UTC) e concentração
09/04/2014	333	806	265	573	16:52 – 1,96 18:50 – 2,91 18:58 – 1,69	16:58 – 3775 18:43 – 739 19:03 – 447
10/04/2014	18	339	7	133	19:16 – 1,68 19:58 – 1,55 20:10 – 1,65 20:36 – 6,96	19:13 – 2455 20:03 – 9526 20:08 – 4500 20:33 – 3290
03/05/2014	734	2310	449	1622	19:24 – 10,02	19:20 – 12584
09/05/2014	114	312	149	610	13:42 – 3,53 14:02 – 1,52 14:20 – 3,32 15:46 – 1,52 16:48 – 1,95	13:40 – 1397 13:50 – 2425 14:10 – 989 15:50 – 759 16:35 – 2534
05/01/2015	78	305	337	384	16:00 – 3,51 16:16 – 4,64 16:22 – 4,20 16:31 – 3,86 16:38 – 4,09 16:46 – 4,08	16:02 – 346 16:22: 468 16:22: 468 16:32 – 718 16:42 – 468 16:42 – 468
01/03/2015	1114	2889	-	-	18:08 – 44,5	18:04 – 1241
26/04/2015	1241	2068	430	1445	18:00 – 2,3	17:57 – 5192
13/06/2015	1341	3071	-	-	16:11 - 20,7	16:09 – 1011

Fonte: Autora.

Tabela 5 - Eventos do tipo 3B identificados (sem aumento na concentração de ND50, ND50-100 e ND100)

Data (dd/mm/aa)	Número de raios GLD em 6h (50 km)	Número de raios GLD em 6h (100 km)	Número de raios TATHU em 6h (10 km)	Número de raios TATHU em 6h (50 km)	Picos NO _x (ppb) – horário (UTC) e concentração	Picos ND50 (cm ⁻³) relacionado aos picos de NO _x – horário (UTC) e concentração
06/06/2014	893	2482	139	436	21:34 - 9,87	-
19/01/2015	189	621	257	459	19:49 - 1,89	-
24/04/2015	113	644	67	282	16:34 - 3,37	-
06/05/2015	137	436	666	666	14:22 - 5,05	-

Fonte: Autora.

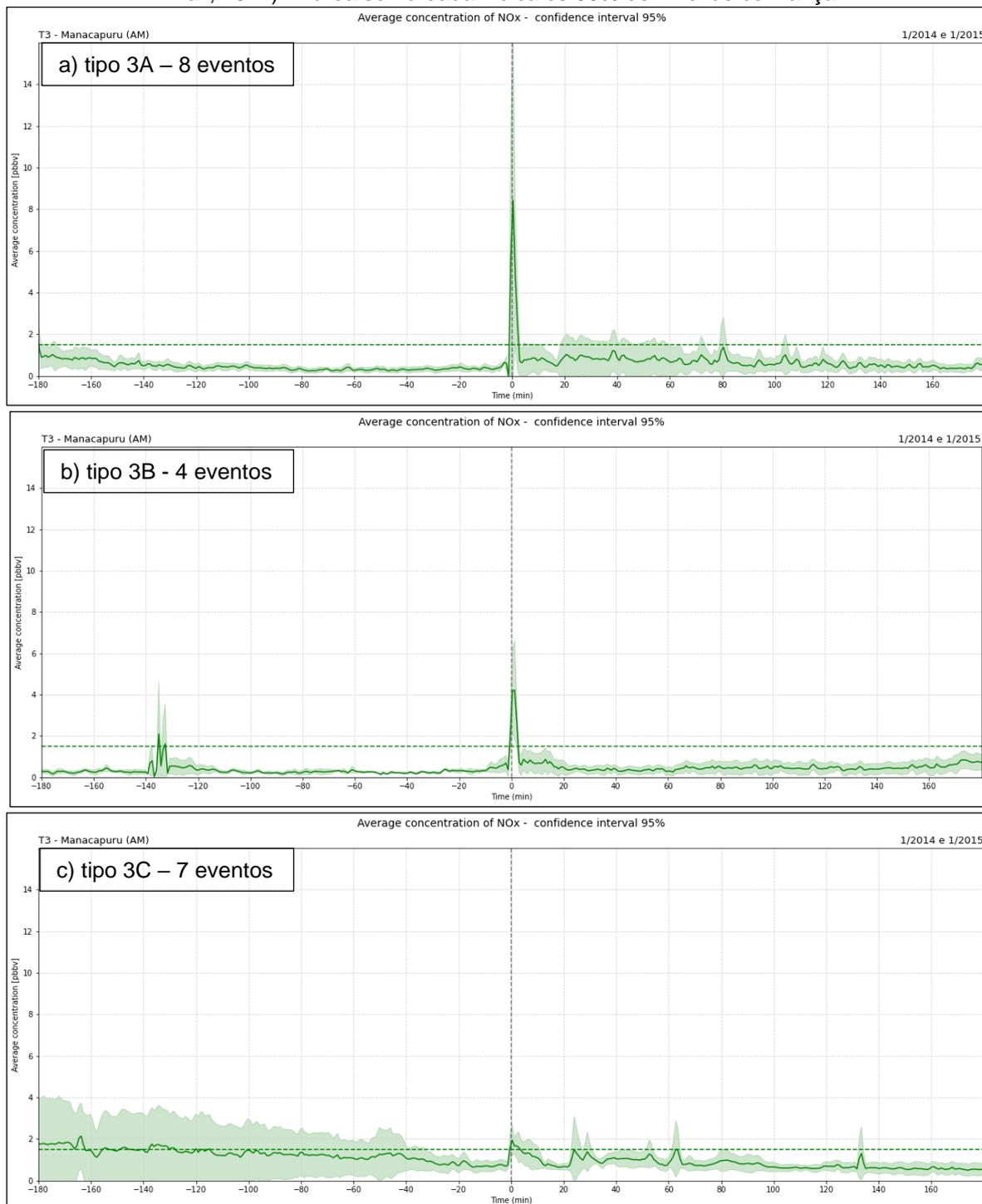
Tabela 6 - Eventos do tipo 3C identificados (aumento na concentração de ND50, ND50-100 e ND100)

Data (dd/mm/aa)	Número de raios GLD em 6h (50 km)	Número de raios GLD em 6h (100 km)	Número de raios TATHU em 6h (10 km)	Número de raios TATHU em 6h (50 km)	Picos NO _x (ppb) – horário (UTC) e concentração	Picos ND50 (cm ⁻³) relacionado aos picos de NO _x – horário (UTC) e concentração
01/04/2014	329	768	341	619	18:03 – 2,33	17:53 – 119256
13/03/2015	29	31	23	26	12:02 – 1,86	11:55 – 252
01/04/2015	257	360	63	264	19:56 – 2,04 20:18 – 6,36 20:38 – 1,63	19:56 – 1115 20:21 – 904 20:36 – 1465
08/04/2015	127	248	0	98	18:20 – 3,53 18:46 – 4,33 18:56 – 1,64 19:10 – 3,11 19:20 – 5,86 20:30 – 5,44 21:36 – 1,56	18:18 – 1555 18:43 – 3347 18:58 – 1652 19:13 – 2610 19:13 – 2610 - 21:33 – 4638
14/04/2015	11	324	0	50	20:42 – 4,45	20:36 – 1500
19/06/2015	2	344	0	42	20:34 – 1,85 21:32 – 1,7 22:00 – 1,88 22:14 – 2,49	20:39 – 3413 21:39 – 1895 21:59 – 1001 22:09 – 1371
27/06/2015	14	21	-	-	12:16 – 3,31 12:54 – 1,93 13:40 – 1,61	12:14 – 1105 12:54 – 288 13:39 – 348

Fonte: Autora.

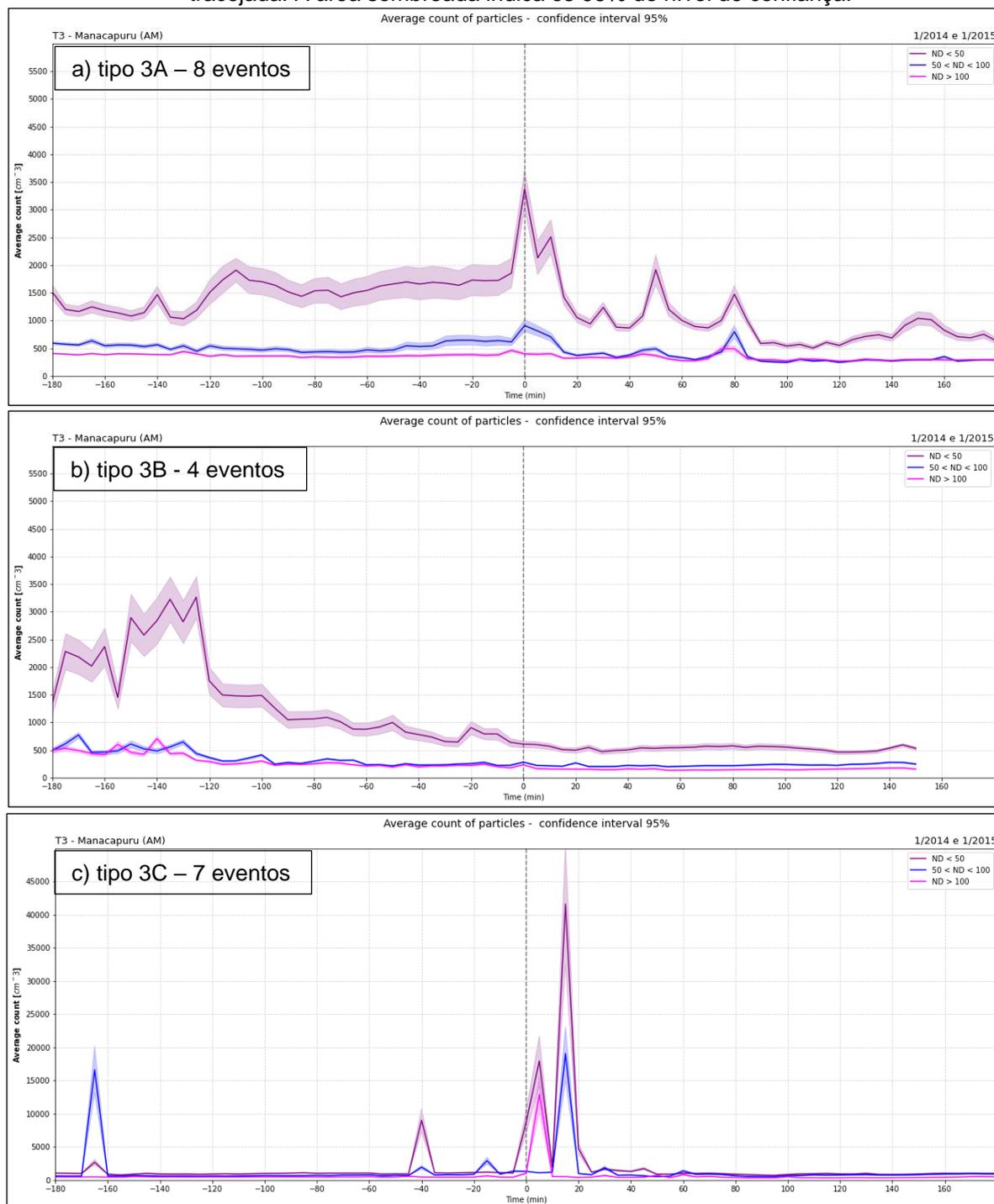
Na Figura 21 há o comportamento da concentração média de NO_x de todos os 19 eventos, 3 h antes e 3 h depois (06 h de análise) do primeiro pico de NO_x com o intervalo de confiança de 95%, para os eventos do tipo 3A no primeiro painel, tipo 3B no segundo painel e tipo 3C no terceiro painel. Na Figura 22 para as concentrações de partículas ND50, ND50-100 e ND100, e na Figura 23 para o número de raios contabilizados até 50 km de distância somados num intervalo de 12 min para coincidir com o produto do radar (Figura 23a) e os contabilizados pelo rastreamento do sistema precipitante pelo TATHU (Figura 23b).

Figura 21 - Comportamento médio das concentrações de NO_x dos casos (a) tipo 3A, (b) tipo 3B, e (c) tipo 3C entre 3h antes e 3h depois do primeiro pico de NO_x acima da condição de background. O primiero pico é o tempo 0, demarcado pela linha na vertical cinza tracejada, e a linha horizontal tracejada e verde demarca a concentração limite de background de 1, 5 ppb usada (Thalman *et al.*, 2017). A área sombreada indica os 95% de nível de confiança.



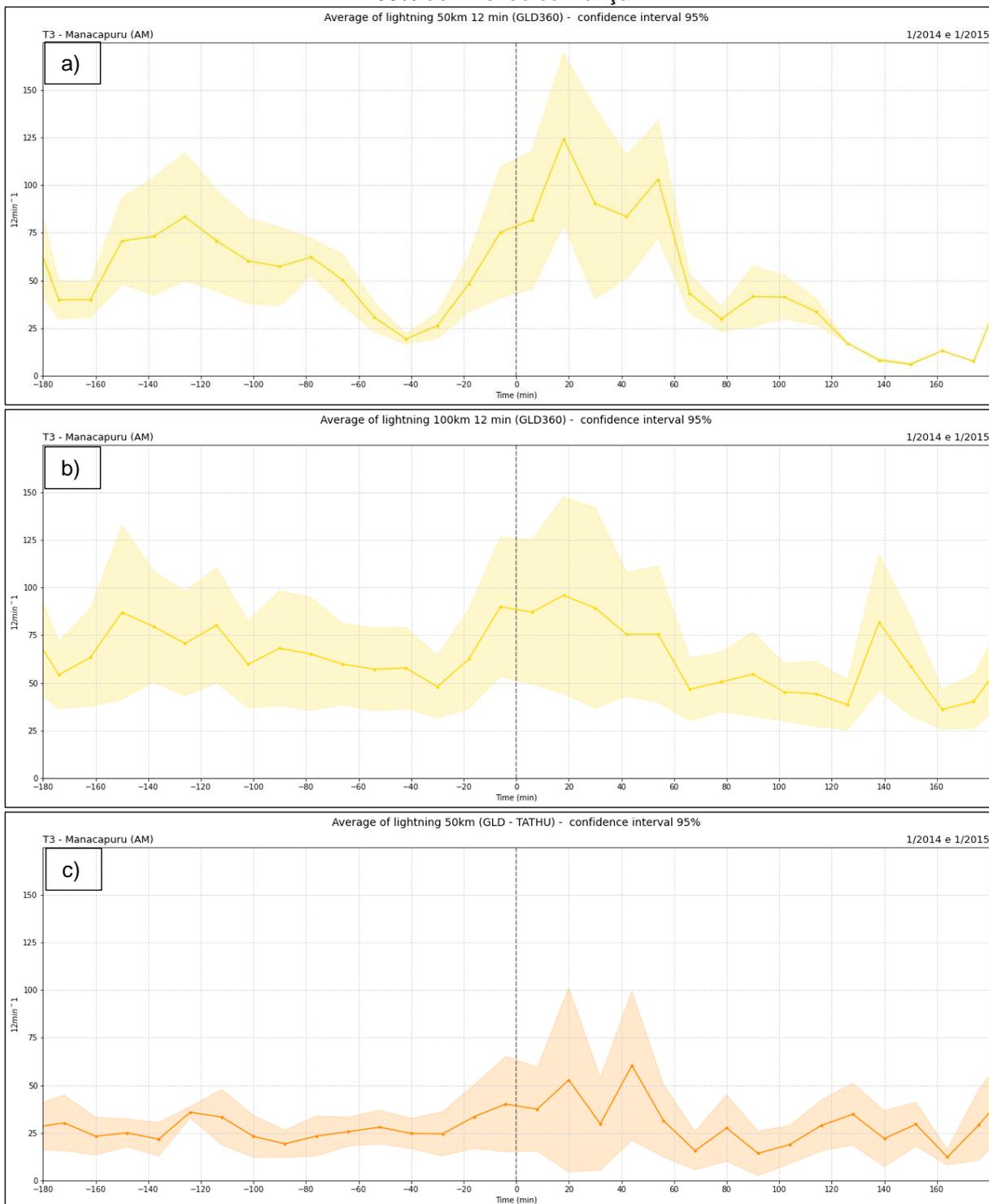
Fonte: Autora.

Figura 22 - Comportamento médio das concentrações de ND50, ND50-100 e ND100 dos casos (a) tipo 3A, (b) tipo 3B, e (c) tipo 3C entre 3h antes e 3h depois do primeiro pico de NO_x acima da condição de background. O primeiro pico é o tempo 0, demarcado pela linha na vertical cinza tracejada. A área sombreada indica os 95% de nível de confiança.



Fonte: Autora.

Figura 23 - Comportamento médio da (a) atividade elétrica com o GLD360 há 50 km e há (b) 100 km, e (c) dos contabilizados pelo TATHU há até 50 km de todos os eventos (19 dias, tipos 3A, 3B e 3C) 3h antes e 3h depois do primeiro pico de NO_x acima da condição debackground. O primeiro pico é o tempo 0, demarcado pela linha na verticalcinza tracejada. A área sombreada indica os 95% de nível de confiança. .



Fonte: Autora.

No que diz respeito às concentrações de NO_x , as 3 classes de eventos do tipo 3 foram semelhantes (Figura 21). Todos possuíram um pico no tempo 0 (primeiro pico de NO_x pós raios), sendo que os eventos do tipo 3A (Figura 21a) possuíram em média um pico (tempo 0) muito maior do que seu entorno, que se destacou dentro das 06h analisadas, e foram no geral, o maior valor registrado. Além disso houve uma variabilidade maior nas concentrações de NO_x pós primeiro pico, podendo ter outros picos depois que não necessariamente irão atingir o valor de background. Eventos do tipo 3B se mostraram com uma menor variabilidade dos dados, além de possuir em média apenas um pico central (tempo 0), menor que o dos eventos do tipo 3A. Já os eventos do tipo 3C, além de picos menores, tiveram uma variabilidade maior antes do pico principal.

Em relação às concentrações de partículas, ficou bem pronunciado a diferença em cada tipo. Do tipo 3A (Figura 22a) houve um pico bem pronunciado de partículas ultrafinas (ND50) coincidindo com o pico de NO_x no mesmo tempo (tempo 0), um pequeno aumento de partículas ND50-100 e quase nada de aumento de ND100. Além disso, os vários picos menores pós o tempo 0, foram relacionados com os picos de NO_x também (Figura 21a). Do tipo 3B (Figura 22b) não mostrou em média nenhum aumento, sendo as concentrações de ND50 maiores no início e diminuindo até o primeiro pico. Partículas de outros tamanhos (ND50-100 e ND100) praticamente não sofreram alterações. Já do tipo 3C (Figura 22c), além de picos com concentrações maiores, pós tempo 0 houveram aumento na concentração de todas as partículas e os picos também coincidiram com os picos de NO_x , como nos casos do tipo 3A, indicando que o aumento coincidente de ambos acontece em todos os eventos estudados.

Relacionando os resultados acima das três classes de eventos do tipo 3 com o que já foi reportado na literatura, em suma por Andreae *et al.* (2018), Wang *et al.* (2016, 2021) e Machado *et al.* (2021), podemos formular as seguintes hipóteses:

- **Hipótese A:** Eventos do tipo 3A podem estar relacionados com a formação de partículas pela oxidação de BVOCs dentro de sistemas convectivos e carregados para a superfície pelas correntes descendentes, em espaços de tempo de horas, como proposto por Wang *et al.* (2016, 2021) e observados em eventos meteorológicos na Amazônia por Machado *et al.* (2021).

- **Hipótese B:** Eventos do tipo 3B (aumento de NO_x mas não de partículas) podem estar associados a convecção muito recente, ou convecção com correntes ascendentes prévias fracas, que não são capazes de carregar altas concentrações de BVOCs para haver nucleação significativa de partículas ultrafinas. Uma alternativa é haver outros aspectos dinâmicos das tempestades para o transporte de LNO_x e partículas para a superfície ainda não reportados na literatura.
- **Hipótese C:** Eventos do tipo 3C, como teve aumento de partículas finas ND50-100 e ND100, podem ser uma evidência do ciclo proposto por Andreae *et al.* (2018), onde as partículas ultrafinas nucleadas na alta troposfera teriam tempo suficiente para crescer para o modo de Aitken e até para a moda da acumulação, e então serem transportadas para baixo, para a baixa troposfera e superfície pela corrente descendente do sistema convectivo. A diferença é que nesse último caso, os BVOCs seriam suspensos por um sistema convectivo anterior ou sistemas de larga escala e a nucleação das partículas ultrafinas aconteceriam dentro do sistema convectivo e/ou na alta troposfera após advecção pelo escoamento vertical (*outflow*) no topo da nuvem e ficariam mais tempo expostos até que outro sistema convectivo transportasse essas partículas (já maiores) novamente para a baixa troposfera, comprovando assim o ciclo proposto Andreae *et al.* (2018) e mostrado na Figura 2. Uma alternativa para esta hipótese é que tenha uma fonte de poluição próxima ao T3 e que não foi relatada, podendo assim ter influenciado na concentração das partículas.

Em relação à atividade elétrica, apesar dos métodos de contabilizá-los terem sido diferentes, percebeu-se uma semelhança no comportamento das curvas, quando analisados os raios espacialmente ou pelo rastreamento do TATHU, de todos os eventos juntos (3 tipos – 3A, 3B e 3C) (Figura 23). Houve um aumento na atividade elétrica nos 20 min que antecedem ao pico de NO_x , uma pequena queda depois disso, seguido de um outro aumento aproximadamente 20 min pós pico. Há um outro aumento entre 40 e 60 min pós pico, e depois a atividade elétrica diminui

gradativamente, podendo oscilar, mas nada tão significativo. A quantidade de raios foi maior quando considerado os raios espacialmente (Figura 23a e Figura 23b) ao invés de contabilizados pelo rastreamento com o TATHU (Figura 23c). A correlação considerando os raios há até 50 km e TATHU há 50 km, foi de 0,77 e dos raios há até 100 km com o rastreamento do TATHU há 50 km, 0,72. Com isso foi possível validar que escolher essas distâncias de 50 km e 100 km espacialmente, quando não for possível usar os dados do rastreamento do TATHU por exemplo (pela falta de dados do radar meteorológico), se mostrou efetiva neste tipo de análise. A maior variabilidade do intervalo de confiança nestes valores quando comparados com as outras variáveis analisadas, são esperadas, pois a quantidade de raios em cada evento foi bem diferente um do outro. Não obstante, os picos de NO_x não necessariamente estiveram relacionados às maiores frequências de atividade elétrica, sendo esta última sendo em média, entre 20 min e 40 min pós primeiro pico de NO_x . Isto pode se dever ao fato de que o LNO_x deve ser transportado para a baixa troposfera pela corrente descendente, e as principal região de correntes descendentes poderia não estar próxima ao T3. Apesar disso, observou-se uma concentração de raios nos 60 min antes e depois do pico inicial de NO_x .

Relacionando a atividade elétrica e a concentração de partículas ultrafinas, observou-se em todos os tipos de eventos que os picos das mesmas aconteceram no mesmo momento de aumento da incidência de raios, indo de acordo com o encontrado por Machado *et al.* (2021). Esses autores mostraram que há um grande aumento na concentração de UAPs, desde 100 minutos antes do máximo de atividade elétrica, que há um máximo de concentração de UAPs acontecendo cerca de 200 minutos depois, e que há remoção de partículas na moda de acumulação associado ao transporte convectivo. Aqui, também encontramos alta atividade elétrica entre 160 e 80 minutos antes dos picos de LNO_x e UAPs, mas também outros picos UAPs em 10, 30, 50 e 80 minutos (Figura 22 e Figura 23). Esses picos adicionais podem estar relacionados a formação de novas partículas *in-situ* algumas dezenas de minutos depois após a injeção de LNO_x pelas correntes descendentes na CLP (a passagem de novos sistemas convectivos não ocorreu em nenhum dos 19 eventos estudados). E aqui também foi observado a remoção de partículas na moda de acumulação até 20 minutos após o pico de LNO_x (Figura 22). Ademais, o aparecimento de partículas maiores (ND50-100 e ND100) após 1 hora (Figura 22a) sugere o crescimento das

novas partículas formadas que eventualmente podem atingir tamanhos de CCN, como relatado por Franco *et al.* (2022).

Por fim, comparando os valores de concentrações nos dias em análise com o encontrado por Andreae *et al.* (2018) na mesma época e região com medições em aeronaves, constatou-se que as concentrações de ND50-100 e ND100 foram dentro do esperado para um dia sem contaminação, de em média $1260 \pm 910 \text{ cm}^{-1}$ para a camada limite planetária, nos eventos do tipo 3A e 3B. Ainda pelo mesmo autor, estima-se que, numa situação normal, apenas uma fração de $0,23 \pm 0,19$ de todas as partículas encontradas na CLP sejam partículas ultrafinas, e que as mesmas são majoritárias apenas em médias e altas altitudes da troposfera. Na Figura 24 há a fração proposta por Andreae *et al.* (2018) e a achada neste estudo para cada tipo de evento encontrado (tipo 3A, 3B e 3C) em superfície, e foi o oposto do encontrado. Em superfície houve a predominância de partículas ultrafinas nos eventos do tipo 3A (Figura 24a) e 3B (Figura 24b) em todos os momentos do intervalo analisado, possivelmente, no caso, vieram do transporte vertical comprovado nas análises anteriores, mesmo os eventos do tipo 3B não tendo picos pronunciados na concentração média (Figura 22b). Os eventos do tipo 3C foram mais desornados e com as concentrações de UAPs variando, mas prevalecendo no pico do tempo 0, o que pode indicar que todas elas vieram do transporte vertical, como a hipótese A proposta, e não de alguma fonte de poluição (hipótese B). Ainda, do ciclo diurno de partículas ultrafinas mostrado por Machado *et al.* 2021, espera-se que durante a tarde haja uma diminuição principalmente na concentração de partículas ultrafinas e da moda de Aitken, mas que as mesmas podem ser afetadas pela atividade elétrica, aumentando a concentração de ultrafinas e diminuindo as de Aitken com o aumento da quantidade de raios. Por mais que aqui tenha-se estudado um período menor de horas, o aumento das partículas ultrafinas nos eventos estudados, que foram em sua maioria pela tarde mostra um comportamento fora do esperado, mas que como mostrado pelo mesmo autor, sofre alterações sob condições de atividade elétrica. As concentrações de partículas encontradas nesse estudo foram maiores que as encontradas por Machado *et al.* (2021) no sítio T0a (local contra o vento de Manaus), evidenciando a diferença no regime de partículas nos diferentes locais.

Com todo o exposto acima, afirmou-se que as partículas vieram do transporte vertical dentro de sistemas convectivos, trazendo consigo quantidade significativa de

NO_x, que se formou dentro da nuvem a partir da atividade elétrica, e de partículas ultrafinas formadas pela oxidação dos BVOCs presentes na atmosfera amazônica

Figura 24 - Fração de partículas ultrafinas para ND50 (linha azul), ND50-100 (linha vermelha) e ND100 (linha verde) encontradas neste estudo com os casos selecionados do (a) tipos 3A, (b) tipo 3B e (c) tipo 3C. A linha pontilhada horizontal e a área sombreada em azul representação a fração de partículas ultrafinas encontrada por Andreae et al. (2018): $0,23 \pm 0,19$.



Fonte: Autora.

5. CONCLUSÕES

Este estudo teve como objetivo estudar as possíveis relações entre as concentrações de NO_x , atividade elétrica e distribuição de partículas ultrafinas e finas, durante eventos de convecção profunda na Amazônia durante o projeto GoAmazon 2014/2015. Em suma, foram analisados dados de vento da estação e do modelo HYSPLIT para investigar a atuação da pluma de Manaus, dados de NO_x e atividade elétrica para identificação dos eventos, dados de concentração de partículas para relacionar com o transporte vertical de LNO_x , e dados de radar meteorológico e RWP para caracterização dos sistemas e das correntes ascendentes e descendentes dos sistemas precipitantes.

O estudo de caso do dia 9 de maio de 2014 (Seção 4.2) mostra uma evidência do levantamento dos BVOCs formados na CLP da floresta Amazônica pelas correntes ascendentes de sistemas convectivos, exposição dos mesmos à um ambiente altamente reativo pela presença de LNO_x e seus produtos oxidantes dentro desses sistemas com atividade elétrica, formação de partículas ultrafinas a partir de produtos oxidados mais estáveis, e descendência tanto das UAPs quanto do LNO_x para a superfície pelas correntes descendentes, ciclo proposto por Andreae *et al.* (2018) para um intervalo de tempo maior. A oxidação de VOCs normalmente demanda um tempo de poucas horas (Seinfeld; Pandis, 2006), e processos de formação de novas partículas a partir da oxidação de isoprenos e sua posterior condensação num ambiente sem atividade elétrica seria de aproximadamente 1h-2h (Bardakov *et al.*, 2021). Uma vez que o ambiente foi alimentado com partículas oxidantes e LNO_x provindos da atividade elétrica, criando um ambiente químico altamente reativo, e ainda exposta a um fluxo actínico extremamente alto como explicado anteriormente, o resultado é a rápida foto-oxidação e formação das UAPs, o que aconteceria em menos de 1 h pelo exposto acima, ou seja, totalmente plausível de serem formados dentro do sistema convectivo profundo e transportados para superfície.

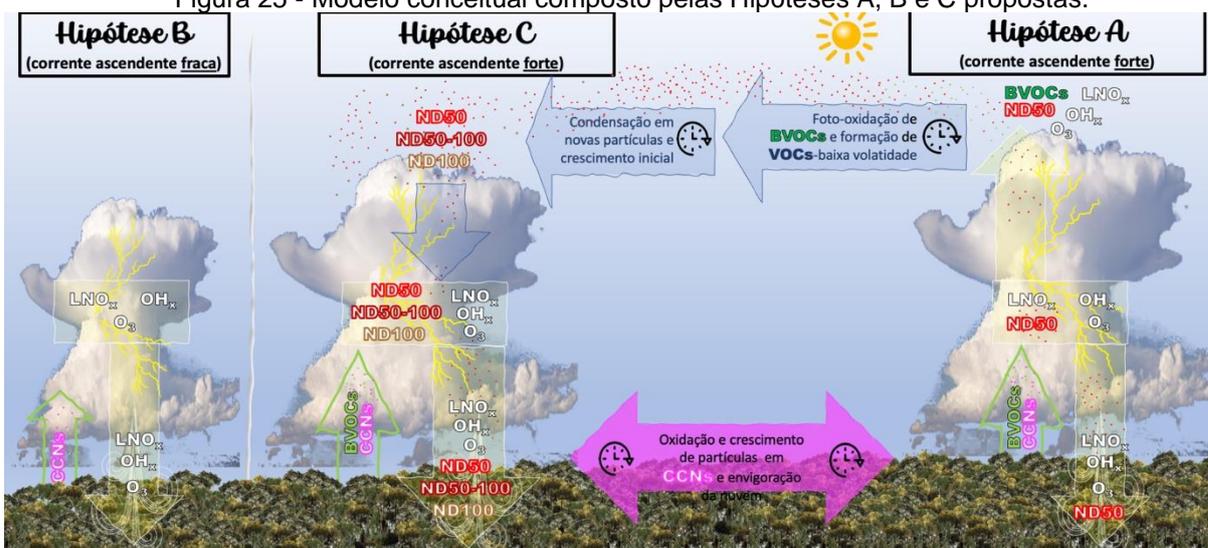
A presença dos picos de NO_x junto com os picos de concentração de UAPs (**Hipótese A** – Seção 4.3) é uma prova de que LNO_x estão sendo transportados da nuvem para a superfície, pois diversos trabalhos como Fan *et al.* (2018) e Wang *et al.* (2016, 2021) por exemplo, também mostram o transporte de UAPs para CLP nas correntes descendentes de sistemas convectivos na Amazônia. Sendo a atividade elétrica uma importante fonte de NO_x nessa região em cada caso, devido a exclusão

da pluma de Manaus, a alta concentração de NO_x em superfície, mesmo que momentânea, só pode ser proveniente dos LNO_x formados na alta troposfera durante o sistema convectivo atuante.

Adicionalmente, Fan *et al.* (2018) mostraram que as UAPs (< 50 nm) de origem antropogênica na CLP (formadas por interações de enxofre e NO_x antropogênico da cidade de Manaus com BVOCs) e não os CCNs (> 50 nm) são responsáveis pela envigoração da convecção profunda em eventos de precipitação registrados durante o experimento GoAmazon 2014/2015. Sendo essas UAPs aqui estudadas formadas naturalmente, ou seja, pelos BVOCs expostos ao LNO_x , evidencia a importância e contribuição do LNO_x e sendo esse um processo possível de retroalimentação do sistema convectivo e climático.

Além disso, identificou-se casos em que houve aumento de partículas maiores que ultrafinas, da moda de Aitken e acumulação. A hipótese aqui criada (**Hipótese C** – Seção 4.3), é que excluída a pluma de Manaus, essa seja uma confirmação do ciclo proposto por Andreae *et al.* (2018), que é mais longo, no qual as UAPs são produzidas na alta troposfera devido a algum sistema convectivo anterior e tiveram tempo para crescerem, e depois são transportadas para a CLP mais lentamente por movimentos de larga escala, ou relativamente mais rápido por entranhamento de ar da alta troposfera nas correntes descendentes dos sistemas precipitantes. Sugere-se uma análise semelhante em outro local se estudo, como por exemplo com dados do projeto Observatório da Torre Alta da Amazônia (ATTO), sítio T0a que opera desde GoAmazon 2014/2015 mas num ambiente contra o vento de Manaus, e têm um período maior de dados. Dessa forma será possível entender esse tipo de comportamento se repete na ATTO, e caso não se repita, se há alguma fonte de partículas finas próximo ao T3. Caso se repita, a hipótese de confirmação do ciclo de Andreae *et al.* (2018) prevalece. A Figura 25 ilustra o modelo conceitual composto pelas Hipóteses A, B e C, que sumarizam os resultados deste trabalho para a formação e o transporte de LNO_x e UAPs na baixa e alta troposfera.

Figura 25 - Modelo conceitual composto pelas Hipóteses A, B e C propostas.



Fonte: Autora.

Observou-se também que para que o NO_x e as UAPs sejam vistas em superfície, mostrou-se que a formação de LNO_x e o transporte dos mesmos não é somente local. Analisar a atividade elétrica e o sistema convectivo há até 50 km ou 100 km de distância do local em análise, mesmo que espacialmente devido à falta de dados de radar ou ao não uso de rastreamento com o TATHU, mostrou-se ser efetivo e que mesmo nessa distância os sistemas convectivos podem influenciar o ponto de interesse.

O uso de mais dias nas análises foi limitado pela falta e falha de dados, ressaltando aqui a dificuldade de se trabalhar com dados contínuos e que precisam de um olhar mais atento para a qualidade do mesmo. Apesar disso, mesmo que para a análise final a quantidade de dias analisados tenha sido pequena (19 dias), os resultados trouxeram a comprovação do esperado, o transporte de LNO_x e sua significância.

E, finalmente, respondendo às perguntas objetivas propostas neste trabalho (Seção 1), temos:

- a) *A produção de LNO_x é trazida em correntes descendentes de sistemas convectivos profundos? É possível relacionar quantitativamente a atividade elétrica das tempestades com a concentração de NO_x em superfície?*

Evidências de transporte vertical em sistemas convectivos profundos em cada caso analisado apontam que as correntes descendentes são capazes

de trazer os LNO_x formados dentro de uma tempestade para a superfície. No que diz respeito a uma relação entre ambos, foi encontrado uma correlação de 0,61 a 0,69 entre as concentrações de NO_x e os raios há 50 km e 100 km de distância do ponto de interesse, respectivamente. Mas é importante ressaltar que isso indica uma tendência, mas que cada caso é único e com suas características próprias, e por isso, não é uma regra que um sistema com muita atividade elétrica irá transportar muito LNO_x para a superfície, e um com pouca atividade elétrica irá transportar pouco LNO_x. Mostrou-se que uma atividade elétrica de 18 raios (10 de abril de 2014) ou de 734 raios (3 de maio de 2014) há 50 km por exemplo, podem ambos causar aumento na concentração de NO_x de pelo menos 4 vezes o valor de background (1,5 ppb).

- b) *Em caso positivo da pergunta anterior, seriam essas concentrações relevantes? Pode-se comparar os mesmos com regiões com maior influência antropogênica?*

Sim, foram encontradas grandes concentrações de NO_x que podem ser equiparadas às concentrações encontradas em regiões que sofrem influência antropogênica, como a região metropolitana de São Paulo. Dentre os casos expostos, o de maior valor foi de aproximadamente 45 ppb.

- c) *A concentração de NO_x em superfície tem relação com o comportamento de UAPs durante a atuação de sistemas convectivos profundos?*

Sim. Mostrou-se que diversos picos de NO_x, inclusive acima da condição de background, durante eventos convectivos profundos, estão relacionados à picos de partículas ultrafinas. Ambos cresceram juntos com um pico bem pronunciado. O transporte de UAPs já foi relado por diversos autores, e se ambos possuem picos praticamente concomitantes, é um indício de que foram carregadas juntas para a CLP. Uma vez que a corrente descendente foi comprovada e a pluma de Manaus descartada, não há como contestar o seu transporte

6. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Este trabalho apresentou evidências do transporte do LNO_x para a superfície e o quão relevante ele é, podendo ser equiparado á concentrações em ambientes com poluição urbana. Dessa forma é imprescindível repetir o estudo em outras regiões com um período maior de dados para ter uma amostra maior. Além disso, verificar se o comportamento se repete, para entender se foi algo local ou se é generalizado.

Assim, sugere-se que o estudo seja feito também no Observatório Torre Alta da Amazônica (ATTO), que opera desde o 2015 utilizando todos os dados possíveis para identificação dos sistemas, análise de NO_x, raios, e concentração de partículas. O local da ATTO fica contra o vento de Manaus, facilitando a exclusão da pluma de poluição proveniente deste último, além de ter um período grande de dados. Caso o padrão observado se repita, como dito na seção anterior, pode-se excluir a atuação de uma fonte desconhecida de poluição próximo ao T3, e a confirmação das hipóteses A, B e C (Seção 4.3) aqui propostas.

Ademais, modelos numéricos de resolução de nuvem (lagrangeanos e eulerianos) com parametrização de eletrificação e descargas elétricas e acoplados à módulos de química da atmosfera e formação de particulados podem ser úteis para a testar as hipóteses aqui levantadas. Com estes modelos é possível explorar o mecanismo conceitual de que as nuvens da Amazônia controlam tanto a remoção quanto a produção de partículas, e quantificar numericamente o papel da atividade elétrica das nuvens e LNO_x na “auto-regulação” da produção de partículas e posterior “uso” das mesmas como CCNs.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Albrecht, R., et al. Thunderstorms characteristics during ACRIDICON-CHUVA and GoAmazon field campaigns. **Workshop on Aerosol-cloud-precipitation Interaction** in Amazonia during ACRIDICON-CHUVA campaign, Ilhabela, Brazil, 2016a.

Albrecht, R., et al. Cloud-aerosol-precipitation interactions in cloud electrification over the Amazon. **17th International Conference on Clouds & Precipitation**, Manchester, UK, 2016b.

ALBRECHT, Rachel I.; MORALES, Carlos A.; SILVA DIAS, Maria AF. Electrification of precipitating systems over the Amazon: Physical processes of thunderstorm development. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 116, n. D8, 2011.

ALBRECHT, Rachel I. et al. WHERE ARE THE LIGHTNING HOTSPOTS ON EARTH? **Bulletin of the American Meteorological Society**, v. 97, n. 11, p. ES227-ES252, 2016.

ALVES, Célia. Aerossóis atmosféricos: perspectiva histórica, fontes, processos químicos de formação e composição orgânica. **Química nova**, v. 28, p. 859-870, 2005.

ANDREAE, M. O.; ROSENFELD, DJESR. Aerosol–cloud–precipitation interactions. Part 1. The nature and sources of cloud-active aerosols. **Earth - Science Reviews**, v. 89, n. 1-2, p. 13-41, 2008.

ANDREAE, Meinrat O.; HEGG, Dean A.; BALTENSBERGER, Urs. Sources and nature of atmospheric aerosols. In: **Aerosol Pollution Impact on Precipitation**. Springer, Dordrecht, 2009. p. 45-89.

ANDREAE, Meinrat O. et al. The Amazon Tall Tower Observatory (ATTO): overview of pilot measurements on ecosystem ecology, meteorology, trace gases, and aerosols. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 15, n. 18, p. 10723-10776, 2015.

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

ANSELMO, Evandro M. et al. Amazonian mesoscale convective systems: Life cycle and propagation characteristics. **International Journal of Climatology**, v. 41, n. 7, p. 3968-3981, 2021.

Atmospheric Radiation Measurement (ARM) user facility. 2014a. Radar Wind Profiler (1290RWPPRECIPMOM). 2014-03-05 to 2015-12-31, ARM Mobile Facility (MAO) Manacapuru, Amazonas, Brazil; AMF1 (M1). Compiled by R. Coulter, P. Muradyan and T. Martin. **ARM Data Center**. Data set accessed 2021, March at <http://dx.doi.org/10.5439/1256461>.

Atmospheric Radiation Measurement (ARM) user facility. 2014b. S-band radar (sbmn_cappi). 2014-01-03 to 2015-12-31, ARM Mobile Facility (MAO) Manacapuru,

Amazonas, Brazil; MAOS (S1). Compiled by C. Schumacher. **ARM Data Center**. Data set accessed 2021, March.

Atmospheric Radiation Measurement (ARM) user facility. 2014c. Scanning mobility particle sizer (AOSSMPS). 2014-01-01 to 2015-12-31, ARM Mobile Facility (MAO) Manacapuru, Amazonas, Brazil; MAOS (S1). Compiled by C. Kuang, A. Singh and J. Howie. **ARM Data Center**. Data set accessed 2021, March at <http://dx.doi.org/10.5439/1476898>.

Atmospheric Radiation Measurement (ARM) user facility. 2014d. Surface Meteorological Instrumentation (MET). 2014-01-01 to 2015-12-31, ARM Mobile Facility (MAO) Manacapuru, Amazonas, Brazil; AMF1 (M1). Compiled by J. Kyrouac and Y. Shi. **ARM Data Center**. Data set accessed 2021, March at <http://dx.doi.org/10.5439/1786358>.

Atmospheric Radiation Measurement (ARM) user facility. 2016. Nitrogen Oxides Monitor (AOSNOX). 2014-01-01 to 2015-12-31, ARM Mobile Facility (ASI) Ascension Island, South Atlantic Ocean; AMF1 (M1). Compiled by S. Springston. **ARM Data Center**. Data set accessed 2021, March at <http://dx.doi.org/10.5439/1095582>.

BARDAKOV, Roman et al. Transport and chemistry of isoprene and its oxidation products in deep convective clouds. **Tellus B: Chemical and Physical Meteorology**, v. 73, n. 1, p. 1-21, 2021.

BANERJEE, Antara et al. Lightning NO_x, a key chemistry–climate interaction: impacts of future climate change and consequences for tropospheric oxidising capacity. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 14, n. 18, p. 9871-9881, 2014.

BOLTON, David. The computation of equivalent potential temperature. **Monthly weather review**, v. 108, n. 7, p. 1046-1053, 1980.

BUCSELA, Eric J. et al. Lightning-generated NO_x seen by the Ozone Monitoring Instrument during NASA's Tropical Composition, Cloud and Climate Coupling Experiment (TC4). **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 115, n. D10, 2010.

BURDEN, Richard L.; FAIRES, Douglas J.; BURDEN, Annette M. **Análise numérica**. Cengage Learning, 3 ed (tradução da 10 ed norte americana), 896p, ISBN-10:8522123403, 2015.

CARLTON, A. G.; WIEDINMYER, Christine; KROLL, J. H. A review of Secondary Organic Aerosol (SOA) formation from isoprene. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 9, n. 14, p. 4987-5005, 2009.

CHAMEIDES, William L. The role of lightning in the chemistry of the atmosphere. **The Earth's Electrical Environment**, v. 70, p. 80, 1986.

CIRINO, Glauber et al. Observations of Manaus urban plume evolution and interaction with biogenic emissions in GoAmazon 2014/5. **Atmospheric Environment**, v. 191, p. 513-524, 2018..

COHEN, Jacob. Statistical power analysis. **Current directions in psychological science**, v. 1, n. 3, p. 98-101, 1992.

COHEN, Julia Clarinda Paiva et al. Radar-observed spatial and temporal rainfall variability near the Tapajós-Amazon confluence. **Revista Brasileira de Meteorologia**, v. 29, p. 23-30, 2014.

COORAY, Vernon. **An introduction to lightning**. Heidelberg: Springer, 2015.

CUMMINS, Kenneth L.; MURPHY, Martin J.; TUEL, Jeffrey V. Lightning detection methods and meteorological applications. In: **IV International Symposium on Military Meteorology**. 2000. p. 26-28.

D'ANDREA, S. D. et al. Understanding global secondary organic aerosol amount and size-resolved condensational behavior. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 13, n. 22, p. 11519-11534, 2013.

DANCEY, Christine; REIDY, John. **Estatística Sem Matemática para Psicologia-7**. Penso Editora, 2018.

DEMETRIADES, Nicholas WS; MURPHY, Martin J.; CRAMER, John A. Validation of Vaisala's global lightning dataset (GLD360) over the continental United States. In: **Preprints, 29th Conf. on Hurricanes and Tropical Meteorology, Tucson, AZ, Amer. Meteor. Soc. D**. 2010.

MENON, Surabi et al. **Couplings between changes in the climate system and biogeochemistry**. Lawrence Berkeley National Lab.(LBNL), Berkeley, CA (United States), 2007.

FABRY, Frédéric. **Radar meteorology: principles and practice**. Cambridge University Press, 2018.

FAN, Jiwen et al. Substantial convection and precipitation enhancements by ultrafine aerosol particles. **Science**, v. 359, n. 6374, p. 411-418, 2018.

FRANCO, Marco A. et al. Occurrence and growth of sub-50 nm aerosol particles in the Amazonian boundary layer. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 22, n. 5, p. 3469-3492, 2022.

FINLAYSON-PITTS, Barbara J.; PITTS JR, James N. **Chemistry of the upper and lower atmosphere: theory, experiments, and applications**. Elsevier, 1999.

FISCH, Gilberto; MARENGO, José A.; NOBRE, Carlos A. Uma revisão geral sobre o clima da Amazônia. **Acta amazônica**, v. 28, p. 101-101, 1998.

FITZJARRALD, David R. et al. Spatial and temporal rainfall variability near the Amazon-Tapajós confluence. **Journal of Geophysical Research: Biogeosciences**, v. 113, n. G1, 2008.

FORSTER, Piers et al. Changes in atmospheric constituents and in radiative forcing. Chapter 2. In: **Climate change 2007. The physical science basis**. 2007.

GERMANO, Michell Fontenelle et al. Analysis of the breeze circulations in Eastern Amazon: an observational study. **Atmospheric Science Letters**, v. 18, n. 2, p. 67-75, 2017.

GIANGRANDE, Scott E. et al. A summary of convective-core vertical velocity properties using ARM UHF wind profilers in Oklahoma. **Journal of Applied Meteorology and Climatology**, v. 52, n. 10, p. 2278-2295, 2013.

GIANGRANDE, Scott E. et al. Convective cloud vertical velocity and mass-flux characteristics from radar wind profiler observations during GoAmazon2014/5. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 121, n. 21, p. 12,891-12,913, 2016.

GRECO, Steven et al. Rainfall and surface kinematic conditions over central Amazonia during ABLE 2B. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 95, n. D10, p. 17001-17014, 1990.

HARTMANN, Dennis L. et al. Observations: atmosphere and surface. In: **Climate change 2013 the physical science basis: Working group I contribution to the fifth assessment report of the intergovernmental panel on climate change**. Cambridge University Press, 2013. p. 159-254.

HOUZE JR, Robert A. Mesoscale convective systems. **Reviews of Geophysics**, v. 42, n. 4, 2004.

HOUZE JR, Robert A. **Cloud dynamics**. Academic press, 2014.

IGUCHI, Toshio et al. Rain-profiling algorithm for the TRMM precipitation radar. **Journal of applied meteorology**, v. 39, n. 12, p. 2038-2052, 2000.

KANG, Daiwen et al. Significant ground-level ozone attributed to lightning-induced nitrogen oxides during summertime over the Mountain West States. **NPJ climate and atmospheric science**, v. 3, n. 1, p. 1-7, 2020.

KALBERER, M. et al. Aerosol formation in the cyclohexene-ozone system. **Environmental science & technology**, v. 34, n. 23, p. 4894-4901, 2000.

KOSHAK, William et al. The NASA Lightning Nitrogen Oxides Model (LNOM): application to air quality modeling. **Atmospheric Research**, v. 135, p. 363-369, 2014.

KUMAR, Vickal V. et al. Mass-flux characteristics of tropical cumulus clouds from wind profiler observations at Darwin, Australia. **Journal of the Atmospheric Sciences**, v. 72, n. 5, p. 1837-1855, 2015.

LABRADOR, L. J.; VON KUHLMANN, R.; LAWRENCE, M. G. The effects of lightning-produced NO_x and its vertical distribution on atmospheric chemistry: sensitivity

simulations with MATCH-MPIC. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 5, n. 7, p. 1815-1834, 2005.

LAWRENCE, M. G. et al. Lightning and atmospheric chemistry: The rate of atmospheric NO production. In: **Handbook of atmospheric electrodynamics**. CRC Press, 2017. p. 189-202.

LAWRENCE, Mark G. The relationship between relative humidity and the dewpoint temperature in moist air: A simple conversion and applications. **Bulletin of the American Meteorological Society**, v. 86, n. 2, p. 225-234, 2005.

LELIEVELD, Jos; CRUTZEN, Paul J. Role of deep cloud convection in the ozone budget of the troposphere. **Science**, v. 264, n. 5166, p. 1759-1761, 1994.

LENZI, Ervim; FAVERO, Luzia Otilia Bortotti. **Introdução à Química da Atmosfera: Ciência, vida e sobrevivência**. Grupo Gen-LTC, 2d, 2020.

MACGORMAN, Donald R.; RUST, W. David; RUST, W. David. **The electrical nature of storms**. Oxford University Press on Demand, 1998.

MACHADO, Luiz AT et al. The CHUVA project: How does convection vary across Brazil?. **Bulletin of the American Meteorological Society**, v. 95, n. 9, p. 1365-1380, 2014, <https://doi.org/10.1175/BAMS-D-13-00084.1>.

MARTIN, Scot T. et al. Sources and properties of Amazonian aerosol particles. **Reviews of Geophysics**, v. 48, n. 2, 2010.

MARTIN, Scot T. et al. Introduction: observations and modeling of the Green Ocean Amazon (GoAmazon2014/5). **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 16, n. 8, p. 4785-4797, 2016.

MARTIN, Scot T. et al. Supplement of Introduction : Observations and Modeling of the Green Ocean Amazon. **Atmos. Chem. Phys.**, 16, 4785–4797, 2016b.

MARTIN, Scot T. et al. The Green Ocean Amazon experiment (GoAmazon2014/5) observes pollution affecting gases, aerosols, clouds, and rainfall over the rain forest. **Bulletin of the American Meteorological Society**, v. 98, n. 5, p. 981-997, 2017.

MORALES, C. A. Tempestades Elétricas Na América Do Sul: Monitoramento, Climatologia E Propriedades Físicas. **Universidade de São Paulo**, 2018.

MURRAY, Lee T. Lightning NO_x and Impacts on Air Quality. **Current Pollution Reports**, v2, p. 115-133, 2016.

OLIVEIRA, Amauri O.; FITZJARRALD, David R. The Amazon river breeze and the local boundary layer: I. Observations. **Boundary-Layer Meteorology**, v. 63, n. 1, p. 141-162, 1993.

ORLANDO, John J.; TYNDALL, Geoffrey S.; BRASSEUR, Guy P. (Ed.). **Atmospheric chemistry and global change**. Oxford, UK: Oxford university press, 1999.

PEREIRA, R.F. de O. Propriedades física da precipitação e eletrificação dos sistemas precipitantes observados durante o projeto CHUVA-Manaus e GoAmazon. **Dissertação (Mestrado em Ciências Atmosféricas) – Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas**, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2019.

PETERSON, H. S.; BEASLEY, W. H. Possible catalytic effects of ice particles on the production of NO_x by lightning discharges. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 11, n. 19, p. 10259-10268, 2011.

PÖHLKER, Mira L. et al. Long-term observations of cloud condensation nuclei in the Amazon rain forest–Part 1: Aerosol size distribution, hygroscopicity, and new model parametrizations for CCN prediction. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 16, n. 24, p. 15709-15740, 2016.

PÖSCHL, Ulrich et al. Rainforest aerosols as biogenic nuclei of clouds and precipitation in the Amazon. **Science**, v. 329, n. 5998, p. 1513-1516, 2010.

PRICE, Colin G. Lightning applications in weather and climate research. **Surveys in Geophysics**, v. 34, n. 6, p. 755-767, 2013.

RAKOV, V. A.; UMAN, M. A. **Lightning: physics and effects**. Cambridge university press. 706p. ISBN 0-521-58327-6, 2005

RISSLER, Jenny 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. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 4, n. 8, p. 2119-2143, 2004.

DOS SANTOS, Mercel J.; SILVA DIAS, Maria A. F.; FREITAS, Edmilson D. Influence of local circulations on wind, moisture, and precipitation close to Manaus City, Amazon Region, Brazil. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 119, n. 23, p. 13,233-13,249, 2014.

SARAIVA, Ivan et al. Regional variability of rain clouds in the Amazon basin as seen by a network of weather radars. **Journal of Applied Meteorology and Climatology**, v. 55, n. 12, p. 2657-2675, 2016.

SCHIRO, Kathleen A.; NEELIN, J. David. Tropical continental downdraft characteristics: mesoscale systems versus unorganized convection. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 18, n. 3, p. 1997-2010, 2018.

SEINFELD, John H.; PANDIS, Spyros N. From air pollution to climate change. **Atmospheric chemistry and physics**, v. 13, p. 1326, 1998.

SCHUMANN, Ulrich; HUNTRIESER, Heidi. The global lightning-induced nitrogen oxides source. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 7, n. 14, p. 3823-3907, 2007.

SHRIVASTAVA, Manish et al. Recent advances in understanding secondary organic aerosol: Implications for global climate forcing. **Reviews of Geophysics**, v. 55, n. 2, p. 509-559, 2017.

SILVA DIAS, Maria Assunção F. da *et al.* Cloud and rain processes in a biosphere-atmosphere interaction context in the Amazon region. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 107, n. D20, p. LBA 39-1-LBA 39-18, 2002.

SILVA DIAS, Maria Assunção F. da; ROZANTE, José Roberto; MACHADO, Luiz Augusto. Complexos convectivos de mesoescala na América do Sul. **Tempo e Clima no Brasil**, 2009.

STEIN, A. F. et al. NOAA's HYSPLIT atmospheric transport and dispersion modeling system. **Bulletin of the American Meteorological Society**, v. 96, n. 12, p. 2059-2077, 2015.

STEINER, Matthias; HOUZE JR, Robert A.; YUTER, Sandra E. Climatological characterization of three-dimensional storm structure from operational radar and rain gauge data. **Journal of Applied Meteorology and Climatology**, v. 34, n. 9, p. 1978-2007, 1995.

THALMAN, Ryan et al. CCN activity and organic hygroscopicity of aerosols downwind of an urban region in central Amazonia: seasonal and diel variations and impact of anthropogenic emissions. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 17, n. 19, p. 11779-11801, 2017.

THOMPSON, Anne M. et al. Tropical deep convection and ozone formation. **Bulletin of the American Meteorological Society**, v. 78, n. 6, p. 1043-1054, 1997.

UBA, Douglas M., et al. TATHU – Software para rastreamento e análise do ciclo de vida de sistemas convectivos, 2022.

Disponível em: <http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34T/47AF772>.

VILA, Daniel Alejandro et al. Forecast and Tracking the Evolution of Cloud Clusters (ForTraCC) using satellite infrared imagery: Methodology and validation. **Weather and Forecasting**, v. 23, n. 2, p. 233-245, 2008.

WANG, Jian et al. Amazon boundary layer aerosol concentration sustained by vertical transport during rainfall. **Nature**, v. 539, n. 7629, p. 416-419, 2016.

WANG, Honglei et al. Observational Evidence of Lightning-Generated Ultrafine Aerosols. **Geophysical Research Letters**, v. 48, n. 14, p. e2021GL093771, 2021.

WENDISCH, Manfred et al. ACRIDICON-CHUVA campaign: Studying tropical deep convective clouds and precipitation over Amazonia using the new German research aircraft HALO. **Bulletin of the American Meteorological Society**, v. 97, n. 10, p. 1885-1908, 2016.

WILLIAMS, Christopher R.; ECKLUND, Warner L.; GAGE, Kenneth S. Classification of precipitating clouds in the tropics using 915-MHz wind profilers. **Journal of Atmospheric and Oceanic Technology**, v. 12, n. 5, p. 996-1012, 1995.

WILLIAMS, E. et al. Contrasting convective regimes over the Amazon: Implications for cloud electrification. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 107, n. D20, p. LBA 50-1-LBA 50-19, 2002.

WILLIAMS, E. R.; SÁTORI, G. Lightning, thermodynamic and hydrological comparison of the two tropical continental chimneys. **Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics**, v. 66, n. 13-14, p. 1213-1231, 2004.

WILLIAMSON, Christina J. et al. A large source of cloud condensation nuclei from new particle formation in the tropics. **Nature**, v. 574, n. 7778, p. 399-403, 2019.

YUTER, Sandra E.; HOUZE JR, Robert A. Three-dimensional kinematic and microphysical evolution of Florida cumulonimbus. Part II: Frequency distributions of vertical velocity, reflectivity, and differential reflectivity. **Monthly weather review**, v. 123, n. 7, p. 1941-1963, 1995.

ZHANG, Junfeng; WEI, Yongjie; FANG, Zhangfu. Ozone pollution: a major health hazard worldwide. **Frontiers in immunology**, v. 10, p. 2518, 2019.

ZHANG, Renyi; TIE, Xuexi; BOND, Donald W. Impacts of anthropogenic and natural NO_x sources over the US on tropospheric chemistry. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 100, n. 4, p. 1505-1509, 2003.