

JUAN MALDONADO

**CARACTERIZAÇÃO DO AEROSSOL ATMOSFÉRICO SOBRE
O ATLÂNTICO SUL E REGIÃO AUSTRAL**

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Geoquímica da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor em Geociências. Área de Concentração: Geoquímica Ambiental.

ORIENTADOR: DR. WILLIAM ZAMBONI DE MELLO

CO-ORIENTADOR: DR. HEITOR EVANGELISTA

Niterói
2007

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

JUAN MALDONADO

CARACTERIZAÇÃO DO AEROSSOL ATMOSFÉRICO SOBRE O ATLÂNTICO SUL E
REGIÃO AUSTRAL

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Geoquímica da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor em Geociências. Área de Concentração: Geoquímica Ambiental.

Aprovada em Outubro de 2007

BANCA EXAMINADORA

Prof Dr. William Zamboni de Mello – Orientador/UFF

Prof Dr. Heitor Evangelista – Co-Orientador/UERJ

Prof Dr. Ricardo H. M. Godoi /UNICENP

Prof Dr. Enio B. Pereira/INPE

Prof Dr. Emmanoel Barbosa/UFF

Prof Dr. John L. Maddock/UFF

Niterói
2007

Dedicatória

- Aos meus pais que sempre me incentivaram mesmo nos momentos mais difíceis.

**“O que faz andar o barco não é a vela
enfunada, mas o vento que não
se vê”.**

Platão

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela bolsa de estudos;

À Universidade Federal Fluminense pela formação acadêmica;

Ao Dr. William Zamboni pela orientação no trabalho;

Ao Dr. Heitor Evangelista da Silva, co-orientador e amigo, pelas sugestões e discussões fundamentais para o desenvolvimento deste projeto;

Ao Dr. Ricardo Godoi, pela formação da banca de avaliação, pelos resultados das análises e pela grande ajuda nas discussões;

Ao Dr. Ênio Bueno Pereira do INPE pela formação da banca de avaliação;

Ao Dr. Emmanoel Barbosa pela contribuição nas discussões;

Á Dra. Silvia Maria Sella pela ajuda nas análises químicas;

À Patrícia de Souza e Andréa Rocha pela paciência de ensinar as técnicas e ajudas no laboratório;

Ao Renato careca pela amizade e grande ajuda nas análises;

Ao Laboratório de radioecologia e mudanças globais (LARAMG), pela estrutura montada de apoio ao projeto;

A equipe do LARAMG pelo apoio dado nas coletas de amostras;

Ao INPE pelo apoio com dados meteorológicos;

Ao Navio Ary Rongel e toda a sua tripulação pelo fundamental apoio à pesquisa;

À estação na Estação Comandante Ferraz na Antártica, pelo apoio dado na pesquisa;

Ao Dr. Kenny Tanizaki pelas inestimáveis participações em todas as etapas entre coleta discussões e geração de dados;

Aos amigos da UERJ sempre preocupados com o bom andamento do trabalho;

Aos amigos da UFF pelos quatro anos de bom convívio e amizade;

Ao grande amigo Gustavo Sette pelo indispensável e irrestrito apoio à pesquisa;

Ao Nivaldo da UFF pela ajuda incondicional nos tramites burocráticos;

À Lú, funcionária da UFF, pelo cafezinho de todas as manhãs;

A meus pais, Lislote Popper e José Maria Maldonado por todos os valores, a educação e o amor que me foram dados.

À Renata Lima, meu amor, minha mulher e minha amiga, pelos melhores momentos que vivi;

RESUMO

Os aerossóis atmosféricos são de suma importância para a manutenção do clima da Terra uma vez que atuam como forçantes climáticos para a Terra. De acordo com sua composição são capazes de absorver ou refletir a radiação solar incidente causando efeitos de aquecimento ou resfriamento atmosférico. A região do Oceano atlântico Sul e região Austral possuem grande influência sobre o clima no hemisfério sul. Este trabalho engloba o estudo do transporte atmosférico e caracterização aerossóis e *black carbon* na região do Atlântico Sul, assim como um estudo da composição iônica da neve na Península Keller, Ilha Rei George (Península Antártica). Os resultados do monitoramento de *black carbon* mostraram a influência de fontes industriais e de queima de biomassa no continente sul americano. Os resultados das análises elementares aliado à aquisição de retro trajetórias de massas de ar mostraram a influência de aerossóis gerados em diferentes regiões continentais, entre áreas urbanas de grandes cidades e o deserto da Patagônia. A mesma tendência seguiu-se para o resultado das análises de partículas individuais, mostrando a influência de aerossóis marinhos misturados a aerossóis de fontes crustais e biogênicas. O estudo da composição iônica da neve na Ilha Rei George aliado ao uso da modelagem de retrotrajetórias demonstrou excessos para os íons K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} de provável origem crustal na América do Sul e no interior do continente antártico. Além disso, na amostragem de neve, observou-se o excesso do íon SO_4^{2-} de provável origem biogênica. O uso da retrotrajetórias de massas de ar do modelo HYSPLIT, mostrou-se de grande valia para o melhor entendimento dos processos de transporte de longas distâncias de aerossóis na atmosfera.

Palavras- chave: Black carbon. Atlântico Sul. Aerossóis. Antártica. Química de neve.

ABSTRACT

Atmospheric aerosols are very important for the Earth climate balance maintenance. According to their composition they are capable to absorb or to spread the solar incident radiation acting as climate forcing. The South Atlantic Ocean and Austral region get influence in the south hemisphere climate. To investigate this influence this work joins the study of atmospheric transportation and aerosols and black carbon characterization in the South Atlantic region, as well as an study of snow/rain ionic composition in the Keller Peninsula, King George Island (Antarctica Peninsula). The results of black carbon monitoring showed the influence of industrial and biomass burning sources from South America at the studied area. The elementary composition results and the purchase of air masses backward trajectories showed the influence of aerosol generated in different continental regions, including urban areas of big cities and Patagonia deserts. The same trend was followed for the individual result of particle analyses showing the influence of marine aerosols mixed with crustal and biogenic sources. The study of snow/rain ionic composition in the King George Island associated on the air mass back trajectories model, showed excesses of ions, K^+ , Mg^{2+} and Ca^{2+} , that probably came from crustal source in the South America and Antarctic continent inland. Moreover, in the snow/rain sampling was observed the excess of ion SO_4^{2-} that probably came from biogenic source. The use of air mass back trajectories model revealed it great value for the best understanding of the long range transport processes of atmospheric aerosols.

Key-words: Black carbon; South Atlantic; Aerosol; Antarctica; Snow Chemistry.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	21
1. 1	ASPECTOS GERAIS.....	21
1. 2	AEROSSÓIS ATMOSFÉRICOS.....	23
1. 2. 1	Efeitos climáticos associados aos aerossóis na atmosfera.....	24
1. 2. 2	O aerossol <i>black carbon</i>.....	24
1. 2. 3	Efeitos climáticos associados ao aerossol "<i>black carbon</i>".....	26
1. 3	TRANSPORTE DE AEROSSÓIS E POLUENTES NA ATMOSFERA.....	28
1. 4	CIRCULAÇÃO GLOBAL DA ATMOSFERA.....	29
1. 4. 1	Classificação de massas de ar na América do Sul.....	30
1. 4. 2	Aspectos climáticos na América do Sul.....	32
1. 4. 3	Circulação de superfície na América do Sul.....	33
1. 5	AEROSSÓIS NA ATMOSFERA EM ÁREAS REMOTAS.....	34
1. 5. 1	O papel do transporte de aerossóis como fonte de ferro para o oceano.	37
1. 6	METEOROLOGIA ANTÁRTICA.....	38
1. 7	QUÍMICA DA NEVE NA ANTÁRTICA.....	39
2	ÁREA DE ESTUDO.....	41
2. 1	O CONTINENTE ANTÁRTICO.....	42

2.	2	GEOGRAFIA ANTÁRTICA.....	42
2.	2.	1 Relevo	43
2.	2.	2 Clima	43
2.	2.	3 Geologia	44
3		MOTIVAÇÕES E OBJETIVOS	45
4		METODOLOGIA	46
4.	1	AMOSTRAGEM DE AEROSSÓIS ATMOSFÉRICOS NO ATLÂNTICO SUL.....	46
4.	1.	1 Campanha 2002 - 2003 (Operação Antártica XXI)	46
4.	1.	2 Algoritmo para medição de <i>black carbon</i>	47
4.	1.	3 Campanha 2003-2004 (Operação Antártica XXII)	48
4.	2	AMOSTRADORES DE AEROSSÓIS NO NAVIO.....	49
4.	2.	1 Impactador em Cascata - <i>May cascade impactor</i>	49
4.	2.	2 Amostrador de particulado Fino e Grosso (AFG)	50
4.	2.	3 Controle de qualidade da amostragem – Sistema de amostragem discriminada	50
4.	4	AMOSTRAGEM NA ILHA REI GEORGE.....	51
4.	4.	1 Amostragem de aerossóis na Península Keller, Ilha Rei George, Antártica (PM₁₀)	51
4.	4.	2 Amostragem de neve/chuva na Península Keller	52

4. 4. 3	Coleta de chuva e neve por deposição em Béqueres.....	53
4. 5	AQUISIÇÃO DE RETRO-TRAJETÓRIAS DE MASSAS DE AR.....	53
4. 5. 1	Base de dados de satélites para clorofila-a e atenuação ótica da atmosfera.....	54
4. 6	TÉCNICAS ANALÍTICAS.....	56
4. 6. 1	Técnicas de análise elementar dos aerossóis – EDXRF (“Energy-Dispersive X-ray Fluorescence”).....	56
4. 6. 2	Electron Probe Micro Analysis - EPMA (“May impactor”).....	56
4. 6. 3	Análises químicas da neve: pH, condutividade, NH₄⁺.....	57
4. 6. 4	Cromatografia iônica e absorção/emissão atômica	57
4. 6. 5	Metodologia de análise dos filtros PM₁₀ por solubilização.....	58
4. 6. 6	Teste de precisão das análises químicas.....	58
4. 7	TRATAMENTOS ESTATÍSTICOS.....	59
4. 7. 1	Análise de Componentes Principais (ACP).....	59
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	61
5. 1	APORTE DO <i>BLACK CARBON</i> CONTINENTAL PARA O ATLÂNTICO SUL.....	61
5. 2	MONITORAMENTO DE AEROSSOL <i>BLACK CARBON</i> NO ATLÂNTICO SUL.....	66
5. 2. 1	Monitoramento do aerossol <i>Black carbon</i>: Estudos de casos.....	66
5. 2. 2	Dispersão de queima de biomassa na América do Sul: Modelo de	70

	simulação.....	
5. 3	ESTUDO DA COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DO AEROSSOL SOBRE O OCEANO ATLÂNTICO SUL.....	75
5. 3. 1	Estudo de caso: O aporte de ferro do continente para o oceano via atmosfera.....	97
5. 3. 2	Análise de componentes principais (ACP) da composição elementar no oceano Atlântico Sul.....	107
5. 4	CORRELAÇÃO DO <i>BLACK CARBON</i> COM ENXOFRE E POTÁSSIO NO OCEANO ATLÂNTICO SUL.....	108
5. 4. 1	Análise de partículas individuais no aerossol sobre o Atlântico Sul.....	112
5. 5	COMPOSIÇÃO IÔNICA DA NEVE NA PENÍNSULA KELLER, ILHA REI GEORGE, ANTÁRTICA.....	114
5. 6	RETROTRAJETÓRIAS DE MASSAS DE AR PARA AMOSTRAGEM DE NEVE, ESTUDOS DE CASO.....	130
6	CONCLUSÕES.....	140
7	BIBLIOGRAFIA.....	143

1. INTRODUÇÃO

1.1 ASPECTOS GERAIS

A definição de poluição atmosférica mais comum é a presença ou lançamento no ambiente atmosférico de substâncias em concentrações suficientes para interferir direta ou indiretamente na saúde, segurança e bem estar do homem. Os seus principais causadores são a emissão de resíduos por indústrias e a queima de combustíveis fósseis por usinas termoelétricas, automóveis e sistemas de aquecimento doméstico. Além disso, há a contribuição significativa da queima de biomassa vegetal que ocorre principalmente em períodos secos em regiões tropicais e subtropicais da América do Sul, África e Ásia. O aumento das concentrações atmosféricas destas substâncias e sua deposição nos solos, nos oceanos, nos vegetais e nos materiais são responsáveis por danos na saúde humana, redução da produção agrícola, danos nas florestas, degradação de construções e obras de arte e de uma forma geral, origina desequilíbrios nos ecossistemas. Entre os diversos tipos de poluição ambiental a poluição atmosférica é considerada a principal causadora do efeito estufa e está relacionada a inúmeros problemas ambientais.

Segundo Seinfeld (1986), o termo poluição do ar refere-se a qualquer condição atmosférica em que substâncias estejam presentes em concentrações acima dos níveis normais no ambiente, de forma a induzir um efeito mensurável no homem e no meio ambiente. Como substância entende-se qualquer elemento ou composto químico, de origem natural ou antrópica. Estas substâncias podem existir na atmosfera como gases, líquidos, ou partículas sólidas.

Partículas e gases poluentes, quando emitidos para a atmosfera, participam em diversos processos químicos e fotoquímicos envolvendo seus componentes majoritários. Atuam também em processos físicos, como formação de núcleos de condensação, que conseqüentemente, determinarão seus tamanhos característicos e alcance geográfico, até serem depositados na superfície. Em muitos casos seu tempo de permanência e transporte na atmosfera são responsáveis não só por afetar diretamente a população humana, mas também por causar

alterações de propriedades óticas e processos de formação de nuvens, podendo, portanto, estar associado a alterações climáticas locais ou de escala global (CASTANHO; ARTAXO, 2001).

A preocupação mundial com o tema da poluição do ar ganhou maior destaque, quando foi discutido em Dezembro de 1997 no Japão, a assinatura de um tratado global (Protocolo de Quioto), que prevê a redução das emissões dos gases do efeito estufa, numa tentativa de adiar e amenizar as conseqüências dos efeitos postulados do aquecimento global.

No Brasil, assim como em outros países, uma das principais fontes de poluentes atmosféricos está localizada nos grandes centros urbanos, sendo constituídos por parques industriais e a frota automotiva. Segundo Castanho e Artaxo (2001) as emissões de veículos automotores são importantes contribuintes de poluentes atmosféricos em muitas cidades da América Latina como, por exemplo, São Paulo, Cidade do México e Santiago no Chile. Além das fontes automotivas, as queimadas agrícolas e florestais também são consideradas fontes significativas, principalmente na América do Sul e na África. No caso do Brasil as regiões centro-oeste e norte são as que mais contribuem para os eventos de queimadas, principalmente durante a estação seca, quando as condições de umidade do ar são favoráveis. Segundo Reid *et al.* (1998), a América do Sul contribui com cerca de 30 % do total de biomassa queimada nos trópicos. E segundo Kaufman *et al.* (1998), a queima de biomassa vegetal nas regiões tropicais compreende cerca de 80% do total de biomassa queimada globalmente.

No decorrer das últimas décadas a crescente injeção de poluentes na atmosfera devido às atividades de caráter antropogênico e a conseqüente mudança na composição química da mesma, têm estimulado estudos científicos sobre gases, material em suspensão no ar (aerossóis) e águas de chuva em regiões remotas do globo (NORDEMANN *et al.*, 1989; CASTANHO; ARTAXO, 2001; LEAL ANDRADE, 2004).

Este trabalho se propõe investigar a dispersão e a composição elementar de aerossóis sobre a região do Atlântico Sul e região austral compreendendo a extensão oceânica entre o Rio de Janeiro (Brasil) e a Ilha Rei George (Península Antártica).

1.2 AEROSSÓIS ATMOSFÉRICOS

Segundo Hinds (1982), o termo aerossol é definido como um sistema bifásico formado por partículas líquidas ou sólidas suspensas num meio gasoso. As partículas de aerossol são constituídas por uma mistura de partículas de origem primária (emissão direta da fonte) e secundária, formados, por exemplo, a partir de reações químicas de gases e partículas na atmosfera (ARTAXO *et al.* 1990a). Aerossóis na atmosfera podem ter origens diversas. Os naturais são provenientes de processos tais como a ação dos ventos sobre as superfícies de vegetais (biogênica), a re-suspensão de partículas do solo, “spray” marinho, erupções vulcânicas e queimadas naturais. Os aerossóis biogênicos consistem de muitos tipos diferentes de partículas primárias, incluindo pólenes, esporos, bactérias, algas, protozoários, fungos, fragmentos de folhas e insetos. Uma significativa fração destes compreende os aerossóis secundários, formados a partir da conversão gás – partícula de gases orgânicos (ARTAXO *et al.* 1998). Os aerossóis de origem antropogênica são gerados pela atividade industrial, por queimadas provocadas (agrícolas ou florestais) e pela queima de combustíveis fósseis, principalmente emitidos por veículos automotivos. Em São Paulo, uma das regiões mais industrializadas e desenvolvidas da América do Sul, um estudo de Castanho e Artaxo, (2001) demonstrou, que emissões ocasionadas por veículos automotores representam aproximadamente 28% do total de aerossóis da moda fina no inverno, e aproximadamente 24% no verão. Segundo o estudo citado a principal diferença entre os períodos de inverno e verão, foi devido à concentração do particulado atmosférico, significativamente maior no inverno em consequência da maior dificuldade de dispersão de poluentes neste período, devido a fenômenos como a inversão térmica. As altas emissões de gases e aerossóis de origem automotiva e industrial, a suspensão de poeira do solo, além de aerossóis secundários, aliados as condições naturais desfavoráveis à dispersão, são os grandes responsáveis pelas altas concentrações de poluentes na área urbana de São Paulo.

1.2.1 Efeitos climáticos associados aos aerossóis na atmosfera

Os efeitos climáticos associados aos aerossóis podem ser divididos em diretos ou indiretos. O efeito direto é a capacidade do aerossol de absorver ou refletir parte da radiação solar. Alguns aerossóis têm a capacidade de refletir a radiação solar, dissipando o calor na atmosfera. Os aerossóis de sulfato de origem antropogênica são formados primariamente a partir de reações de oxidação do dióxido de enxofre (SO₂) pelo radical hidroxil (OH) em fase gasosa e pelo peróxido de hidrogênio (H₂O₂) em fase aquosa. O equilíbrio radiativo da Terra é de certa forma, dependente da presença das partículas de sulfato pelo seu potencial de espalhamento radiativo. Em contrapartida os aerossóis ricos em carbono elementar têm a capacidade de absorver a radiação solar, portanto, acumulam calor na atmosfera ao absorver a radiação solar incidente e a radiação refletida pela superfície da Terra (PEREIRA *et al.*, 1999 e 2000). Desta maneira, a presença dos aerossóis de sulfato e dos carbonáceos na atmosfera exercem um papel importante para o equilíbrio térmico e radiativo da terra. Os efeitos indiretos dos aerossóis sobre o clima envolvem, por exemplo, a capacidade dos aerossóis de formarem núcleos de condensação de nuvens, interferindo nos processos de formação das mesmas (VENKATARAMAN *et al.*, 1999). Assim podem exercer grande influência sobre o padrão de chuvas em determinadas regiões. Do ponto de vista ambiental o impacto dos aerossóis sobre o clima pode ocorrer em escala local, regional ou global, dependendo dos condicionantes climáticos e da eficácia dos mecanismos de transporte na atmosfera.

1.2.2 O Aerossol *Black carbon* (BC)

O aerossol BC ou carbono elementar é uma partícula sólida originada pela queima incompleta de combustíveis fósseis (indústrias, automóveis e aquecimento doméstico) e biomassa vegetal. Assim sendo, seus principais termos fontes são os centros urbanos, pelo uso generalizado de combustível de origem fóssil; as áreas rurais, onde se pratica a queima da biomassa como metodologia de exploração agrícola; e as áreas florestais durante incêndios (EVANGELISTA, 1998). Exceto pelas queimadas naturais de biomassa vegetal, todas as fontes deste particulado são

antropogênicas (HITZENBERGER *et al.*, 2001). Por este motivo, este aerossol pode ser considerado um importante indicador de atividades antropogênicas no ambiente urbano e rural, sendo muito empregado em monitoramentos atmosféricos de áreas metropolitanas (LIU *et al.*, 2002; REDDY; VENKATARAMAN, 2002; BHUGWANT *et al.*, 2001; CASTANHO; ARTAXO, 2001; DERWENT *et al.*, 2001; KRIVÁCSY *et al.*, 2001; BIZJAK *et al.*, 1999; RAUNEMAA *et al.*, 1995).

Diversos estudos têm utilizado o aerossol BC como elemento traçador em diferenciações das origens de massas de ar (DERWENT *et al.* 2001; JENNINGS *et al.* 1993; IM *et al.* 2001; BIZJAK *et al.* 1993; CHÝLEK *et al.* 1999). No Brasil, estudos na região amazônica mostraram a influência das queimadas na produção local de aerossóis atmosféricos, principalmente durante o período seco da região. As concentrações da maioria dos aerossóis atmosféricos, principalmente o BC, são maiores no período de junho a outubro, quando ocorrem muitas queimadas naquela região. Alguns estudos demonstraram a significativa contribuição do aerossol BC para os aerossóis totais, em eventos de queima de biomassa vegetal (ARTAXO *et al.* 1998; YAMASOE *et al.* 2000).

Estruturalmente o aerossol BC é formado por partículas sub-milimétricas contendo átomos de carbono em um arranjo cíclico. Muitos termos têm sido utilizados para descrever este particulado, tais como: carbono grafítico, carbono elementar, carbono polimérico, carbono livre e na terminologia inglesa, “black carbon” ou “soot”. Entretanto, ainda não foi estabelecido um consenso para esta terminologia. Neste estudo será utilizado o termo: *black carbon* por ter sido o mais comum encontrado na literatura científica.

Liu *et al.* (2002) e Chýlek *et al.* (1999) demonstraram que o BC está presente na atmosfera em diâmetros aerodinâmicos entre 0,06 e 0,12 μm . O tempo de residência na atmosfera é de aproximadamente 4,5 dias, podendo persistir até semanas. Desta forma este composto pode ser relacionado ao transporte de meso e larga escala planetária (JENNINGS *et al.*, 1993).

Neste trabalho o BC foi abordado como elemento diagnóstico de transporte em virtude de resultados promissores obtidos em muitos trabalhos, pelas facilidades logísticas disponíveis e pela

possibilidade de medição deste composto em tempo quase real.

1.2.3 Efeitos climáticos associados ao aerossol BC

Em relação ao clima da Terra os aerossóis possuem importante papel, principalmente no que se refere ao balanço térmico e radiativo do planeta. A crescente emissão de partículas de origem antropogênica remete a questões como o aquecimento global, associado ao crescimento dos grandes centros urbanos e ao mau uso dos recursos naturais.

Estudos recentes que relacionam aerossóis atmosféricos (incluindo o aerossol BC) e mudanças climáticas indicam que os constituintes minoritários da atmosfera podem afetar, de forma relevante, o albedo e o balanço radiativo terrestre uma vez que atuam como núcleos absorvedores e espalhadores da radiação solar de curto comprimento de onda (CHARSON *et al.* 1992; KIEHL; BRIEGLEB. 1993; BOX; TRAUTMAN. 1994; SCHNEIDER. 1994; *apud* ROOD. 1997). No Hemisfério Sul, especialmente, o interesse sobre a pesquisa atmosférica tem sido direcionado para o impacto global associado aos eventos de queima de biomassa em larga escala, como as que ocorrem no Brasil (ARTAXO *et al.*, 1998; ECHALAR *et al.*, 1998), em outros países da América do Sul e na África.

O aerossol BC pode ter influência determinante em eventos climáticos associados ao balanço radiativo. Quando associado aos demais aerossóis (principalmente aos sulfatos), o aerossol BC altera uma de suas propriedades inerentes de maior relevância, associada à reflexão e espalhamento da radiação solar incidente, fazendo com que esta fração originalmente devolvida ao espaço livre, seja absorvida na própria atmosfera. Os resultados desse processo são o aumento de temperatura na atmosfera, a redução do albedo e a redução da porção de radiação solar que atinge a superfície do planeta. Além disso, como efeito indireto, o BC pode alterar as propriedades higroscópicas de núcleos de condensação de nuvens e afetar o albedo planetário e em superfícies onde esteja incorporado (LIU *et al.*, 2002; STREETS *et al.*, 2001). Segundo Kirkevåg *et al.* (1999), em estudo sobre o balanço radiativo da atmosfera, aerossóis originados em queimadas na África possuem um “forçante climático” de $+2 \text{ W m}^{-2}$. Para o sulfato de origem

antrópica, o valor foi de -5 W m^{-2} . Segundo Reddy e Venkataraman (2002), o balanço radiativo para o carbono orgânico e sulfatos na atmosfera foi de $-0,69 \pm 0,55 \text{ W m}^{-2}$ e $-1,1 \pm 1,0 \text{ W m}^{-2}$, respectivamente. Para o aerossol BC foi observado o valor de $+0,27 \pm 0,17 \text{ W m}^{-2}$ devido a sua capacidade de absorção de luz e calor. Liu *et al.* (2002) observaram a diminuição do albedo de nuvens devido à presença do BC incorporado a elas. Neste contexto, modelo desenvolvido nos Estados Unidos pelo “*Atmospheric and Geophysical Sciences Division / Lawrence Livermore National Laboratory*, que leva em conta a relação entre BC/SO₂, observou uma atenuação óptica global da atmosfera em torno de 0,13 devido à presença do aerossol BC. O estudo, conclui que o balanço radiativo global poderia se alterar de um resfriamento natural de $-1,2^\circ\text{C}$ para um aquecimento de $+0,5^\circ\text{C}$, unicamente devido à emissão do BC para a atmosfera” (Penner *et al.*, 1993).

Recentemente, Menon e Hansen (2002) demonstraram que significativas quantidades de poluentes, e principalmente o aerossol BC, emitidos na atmosfera da China poderiam estar causando mudanças de temperatura e de precipitação na região. Como consequência, foi observado na região, o aumento de alagamentos e secas, nos últimos anos. O estudo indica que o aerossol BC pode afetar o clima regional, pela absorção da radiação solar e aquecimento atmosférico, provocando alteração no ciclo hidrológico. O aerossol BC absorve parte da radiação solar na própria atmosfera, portanto, menos radiação solar e calor alcançam à superfície da Terra. Em algumas regiões da China foi observada a influência do aerossol BC na diminuição da temperatura na superfície durante os meses de verão do hemisfério norte (junho–agosto) resultando em um resfriamento de $0,5^\circ$ a $1,0^\circ \text{C}$ (MENON; HANSEN, 2002).

Segundo o painel intergovernamental para a mudança do clima (IPCC, 2001), o BC tem sido colocado numa posição de destaque frente à questão do aquecimento global. Estima-se que o aerossol (BC) contribua com $+0,8 \pm 0,4 \text{ W m}^{-2}$ para o aumento global da temperatura atmosférica, o que é comparável à contribuição do metano. Entretanto o aerossol BC em relação ao metano é mais associado aos efeitos do clima na escala local e continental, do que na escala global, devido ao seu curto período de permanência na atmosfera (WANG, 2004).

1.3 TRANSPORTE DE AEROSSÓIS E POLUENTES NA ATMOSFERA

Durante muitas décadas considerava-se que os impactos sobre o homem e ecossistemas gerados por poluentes nas grandes cidades estariam restritos aos seus limites. Porém alguns estudos têm demonstrado que a atmosfera é capaz de dispersar o material particulado a grandes distâncias, fazendo com que os poluentes gerados nos grandes centros urbanos, possam ser transportados em escala regional e global (ARTAXO *et al.*, 1998; REMER *et al.*, 1998). O transporte de poluentes atmosféricos, tanto em escala regional quanto em escala global, depende basicamente de fatores associados à estrutura de turbulência na atmosfera, de ventos, da temperatura e da pressão atmosférica, de forma bastante complexa (FREITAS *et al.*, 1996).

Em monitorações de aerossóis atmosféricos na Amazônia brasileira foram encontrados elementos crustais originados de solos de savanas africanas caracterizando o transporte de particulado a longas distâncias (TALBOT *et al.*, 1990). Segundo os autores houve evidências, através da observação de imagens de satélite, de aerossóis crustais gerados em solos do Sahara Africano movendo-se da costa oeste africana, atravessando o oceano Atlântico e chegando até a região amazônica brasileira cerca de cinco dias depois. Outros trabalhos desenvolvidos na Amazônia brasileira também demonstraram a dinâmica do transporte e a composição de aerossóis derivados de queima de biomassa vegetal durante o período seco na região (ARTAXO *et al.*, 1998; TROSNIKOV; NOBRE, 1998; ECHALAR *et al.*, 1998; FREITAS *et al.*, 1996; PICKERING *et al.*, 1996; PEREIRA *et al.*, 1996). Um modelo de trajetórias de massas de ar demonstrou o transporte, em longas distâncias, desses aerossóis gerados nas queimadas durante o período seco na Amazônia. As altas emissões de aerossóis, gerados em eventos de queimadas na região, estariam afetando significativamente o equilíbrio radiativo de grandes áreas da América do Sul e do Oceano Atlântico (FREITAS *et al.*, 1996).

De um modo geral, as monitorações de emissões de aerossóis atmosféricos são empregadas para fins de saúde pública (índice de qualidade do ar); para o melhor entendimento dos processos dinâmicos da atmosfera, tais como o tempo de residência dos aerossóis e suas velocidades de deposição e aglutinação; e para a calibração de modelos numéricos relacionados à circulação atmosférica global.

1.4 CIRCULAÇÃO GLOBAL DA ATMOSFERA

O Sol aquece a Terra como um todo, porém há uma distribuição desigual de energia na superfície do planeta. As regiões equatoriais e tropicais recebem mais energia solar que as latitudes polares. Este desequilíbrio térmico é que induz a circulação da atmosfera e dos oceanos.

A transferência da energia do equador para os pólos poderia ser explicada por uma célula de circulação com movimento ascendente nos trópicos, movimento na direção dos pólos em altitude, movimento descendente sobre os pólos e em direção ao equador à superfície. Este modelo básico de circulação de uma única célula foi proposto por Hadley no século XVIII.

Como a Terra possui o movimento de rotação em torno de seu eixo, o eixo de rotação é inclinado, e existe mais superfície coberta por solo no hemisfério Norte que no hemisfério Sul o padrão de circulação é muito mais complexo. Em vez de uma circulação caracterizada por uma célula única, o modelo de circulação global consiste em três células em ambos os hemisférios. Estas três células são: a célula tropical (também denominada de célula de Hadley), a célula das latitudes médias e a célula polar, Figura 1. (<http://www.atmosphere.mpg.de>).

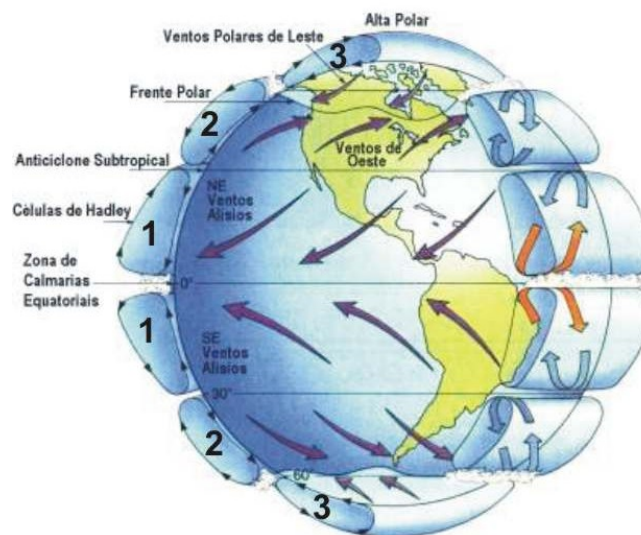


Figura 1 – Modelo simplificado da Circulação global com três células.

1 - **Célula Tropical** (célula de Hadley) – Nas baixas latitudes, o movimento do ar para o equador com o aquecimento, com movimento no sentido dos pólos nos níveis superiores da atmosfera (Figura 1). Esta circulação forma a célula convectiva que domina o clima tropical e subtropical.

2 - **Célula das Latitudes médias** (célula de Ferrel) – É uma célula de circulação atmosférica média nas latitudes médias, denominada por Ferrel no século XIX. Nesta célula, o ar move-se para os pólos e para o leste junto à superfície e no sentido do equador e para oeste nos níveis mais altos (Figura 1).

3 - **Célula Polar** – O ar ascende, diverge e desloca-se para os pólos. Uma vez sobre os pólos o ar descende, formando as zonas de alta pressão polares. Na superfície o ar diverge para o exterior da região de alta pressão (Figura 1).

Este modelo de três células é bastante útil para a compreensão, porém é bastante simplificado, porém, oferece um bom ponto de partida para descrever as características principais da circulação atmosférica global.

De uma forma geral este padrão de circulação global da atmosfera vai determinar os padrões observados em menor escala como será observado a seguir.

1.4.1 Classificação das massas de ar na América do Sul

O ar atmosférico está sempre em movimento, na forma de massa de ar ou de vento. Se uma massa de ar possui características particulares de temperatura e umidade, torna-se responsável pelo tempo, e, portanto pelo clima de uma área. Dependendo da estação do ano, as massas avançam para o continente ou dele recuam. Seus avanços ou recuos é que vão determinar o clima regional. Do ponto de vista da climatologia, o território da América do Sul (AS) é controlado tanto por massas de ar tropicais e equatoriais quanto por massas de ar polares. As massas de ar originam-se nos centros de ação e desenvolvem-se adquirindo as características de temperatura e

umidade das regiões por onde se deslocam. A configuração do relevo e a proximidade do mar vão influenciar nas propriedades das massas de ar, definindo suas principais características (NETO; NERY. 2005).

Cinco massas de ar e dois grandes sistemas atuam na AS, configurando o clima da região, incluindo o Brasil. Na tabela 1 pode-se observar estes sistemas e suas principais características. Na Figura 2, é possível observar as áreas de domínio e as trajetórias dos sistemas atmosféricos atuantes no Brasil e na AS. Na Figura 2a está representada a posição média anual em que prevalecem as correntes de ar em toda a costa atlântica da AS. Na Figura 2b está representado o exemplo típico de verão, quando as massas de ar continentais (Equatorial continental “Ec” e Tropical continental “Tc”) avançam sobre as regiões nordeste, centro-oeste, sudeste e sul do Brasil. As frentes polares restringem-se à porção sul e a ZCIT (Zona de Convergência Intertropical) aproxima-se do litoral norte brasileiro. Na Figura 2c está representado uma situação de inverno, observa-se o desaparecimento da Massa Tropical continental (Tc), o encolhimento da “Ec” e a expansão da Massa Tropical atlântica “Ta” sobre o sudeste e nordeste, e o avanço da Massa Polar atlântica “Pa” sobre a região sul, chegando até as regiões sudeste e centro-oeste do Brasil. Essa disposição geral dos sistemas de circulação atmosférica é bastante freqüente, porém as trajetórias e as intensidades desses sistemas variam significativamente. De uma forma geral são estas massas que vão determinar a distribuição das correntes de vento sobre o continente e o transporte de gases e particulados em diferentes escalas.

Tabela 1 – Massas de ar atuantes na América do Sul e suas principais características (fonte: este estudo).

Massas	Características
Massa Equatorial (Ea)	Quente e úmida, dominando a parte litorânea da Amazônia e do Nordeste em alguns momentos do ano, tem seu centro de origem no Oceano Atlântico.
Massa Equatorial Continental (Ec)	Quente e úmida, com centro de origem na parte ocidental da Amazônia, que domina a porção noroeste da Amazônia durante quase todo ano.
Massa Tropical Atlântica (Ta)	Quente e úmida originária do Oceano Atlântico nas imediações do trópico de Capricórnio e exerce enorme influência sobre a parte litorânea do Brasil.
Massa Tropical Continental (Tc)	Quente e seca, que se origina na depressão do Chaco, e abrange uma área de atuação muito limitada, permanecendo em sua região de origem durante quase todo o ano.
Massa Polar Atlântica (Pa)	Fria e úmida forma-se nas porções do Oceano Atlântico próximas à Patagônia. Atua mais no inverno quando entra no Brasil como uma frente fria, provocando chuvas e queda de temperatura.

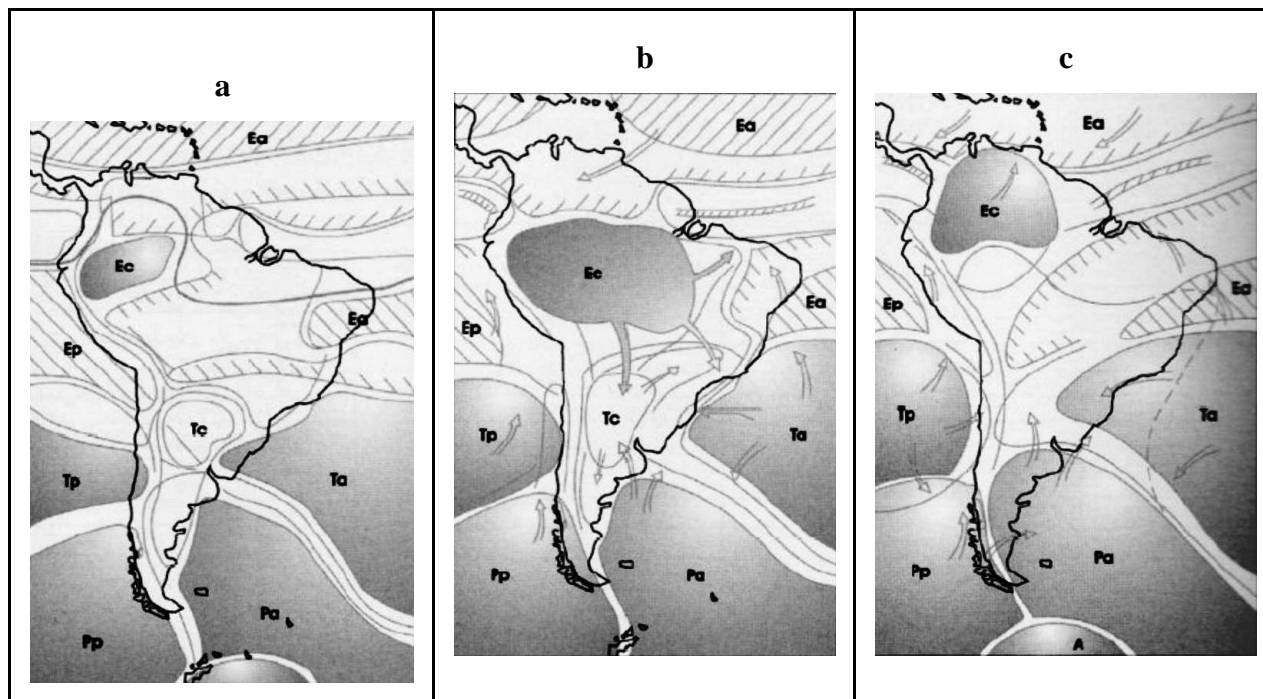


Figura 2 - Principais trajetórias dos sistemas atmosféricos na América do Sul. a – padrão médio anual; b – padrão de verão; c – padrão de inverno (adaptado de Neto e Nery, 2005).

1.4.2 Aspectos climáticos na América do Sul

Estendendo-se meridionalmente de 10° N a 60° S, a AS apresenta aspectos de clima tropical, subtropical e extra tropical. Este continente é situado entre dois grandes oceanos, o Pacífico e o Atlântico e, portanto possui significativa influência destes oceanos sobre a meteorologia do continente. A característica da circulação regional sobre a AS pode ser apreciada apenas levando-se em conta os efeitos provocados por estes dois oceanos. Um importante e distinto aspecto geográfico é a presença de uma íngreme e estreita cadeia de montanhas estendendo-se da extremidade norte até a extremidade sul ao longo da costa oeste. Outro importante aspecto é a floresta tropical amazônica, ocupando cerca de 35% do total da área continental e 65% da região tropical. Além disso, a região apresenta desertos e algumas regiões áridas, como o do deserto do Atacama no norte do Chile e nordeste do Brasil (SATYAMURTY *et al* 1998).

A circulação regional da atmosfera sobre a AS apresenta características interessantes, como a alta da Bolívia, a Zona de Convergência do Atlântico Sul (ZCAS), a baixa do Chaco no verão, e o frio surgindo na região equatorial conhecida como as friagens no inverno. No oceano Atlântico tropical, a Zona de Convergência Intertropical (ITCZ) apresenta ventos de oeste-sudeste para leste-nordeste estendendo-se com uma migração meridional sazonal com seu fim na direção sul. A América do sul é também a região de fortes interações meridionais entre os trópicos e extratropicais. O trópico da América do sul e sub-trópico sofrem uma influência direta do El Niño (EN) e do fenômeno de oscilação sul (SO) (SATYAMURTY *et al* 1998).

A ZCAS é uma corrente de fluxo de ar anticiclônica que transporta umidade e ar das regiões central, norte e sudeste para a região sul do Brasil, até a costa sudoeste atlântica. Sua ocorrência é relacionada a circulação do centro de alta pressão do atlântico subtropical, identificada anteriormente como tropical atlântica (Ta). O centro da Ta tende a mover-se sazonalmente para o leste (sobre o oceano atlântico) no verão e para oeste (em direção ao continente) durante o inverno, quando a Ta aumenta do centro para as bordas, provocando ventos na direção leste nas regiões leste, central e norte do Brasil (NOBRE *et al.*, 1998). De acordo com Nobre *et al.* (1998) pelo fim de agosto, a convecção começa a migrar da bacia amazônica na direção oeste próximo a fronteira entre Brasil e Peru, e em seguida toma a direção sul, no fim de setembro. Neste momento uma convecção moderada pode ser observada na região sudeste do Brasil. No fim de setembro os dois sistemas convergem estabelecendo uma banda de convecção orientada no sentido noroeste-sudeste. Durante esse período o sistema de circulação típico de verão no hemisfério sul é estabelecido: o jato subtropical no sul e a alta da Bolívia é formada, assim como a ZCAS, favorecendo o transporte de umidade (e conseqüentemente aerossóis) da Amazônia para as regiões subtropicais da AS.

1.4.3 Circulação de superfície na América do Sul

As condições da atmosfera atuante em uma região são correlacionadas com a circulação geral da atmosfera. Neste caso serão visualizadas as principais características sobre a América do Sul e Oceano Atlântico Sul a fim de compreender os principais padrões de circulação do vento em superfície para esta área. Na Figura 3 A e B observa-se respectivamente, as correntes predominantes sobre a América do Sul no nível de 1000hPa (superfície) para os períodos de

Outono/Inverno do hemisfério sul (entre os meses de abril a agosto) e de Primavera/Verão (entre os meses de Setembro a Março), baseado em Lemos, (2006). No caso do monitoramento de aerossóis deste trabalho apenas o padrão da Figura 3B deve ser considerado, uma vez que as campanhas de amostragem ocorreram durante este período do ano. As linhas de corrente médias a superfície sobre a América do Sul e os oceanos Pacífico e Atlântico, mostram a presença de anticiclones do Atlântico Sul e do Pacífico Sul, responsáveis pelas condições de tempo sobre o continente sulamericano. Suas posições e intensidades são ligeiramente alteradas entre os períodos de verão e inverno (LEMOS, 2006) Figura 3A e B. Outro destaque sobre o continente é o centro de baixa pressão do Chaco, localizada sobre o Chaco paraguaio, representada pela confluência intensa de ventos. Esta pode ser vista na Figura 3B, durante os meses de verão. Em relação as correntes de vento, observa-se nos dois casos uma componente oceânica adentrando o continente nas proximidades da região sudeste do Brasil, em movimento anti-ciclônico e retornando ao Oceano Atlântico nas proximidades da região sul do Brasil. Mais ao sul (do território argentino até a passagem do Drake) observa-se claramente a componente de vento oeste do continente para o Oceano Atlântico. Estes padrões de correntes de vento são, em geral, responsáveis pelo escoamento do aerossol oriundo da América do Sul para o Oceano Atlântico Sul.

1.5 AEROSSÓIS NA ATMOSFERA EM ÁREAS REMOTAS

No continente antártico o estudo de aerossóis atmosféricos tem sido objeto de grande interesse devido à importância deste continente sobre a climatologia global e por sua baixa influência antropogênica. Segundo Shaw (1988), as principais fontes de aerossóis antárticos incluem: (1) produtos de intemperismo físico da crosta terrestre, tanto do próprio continente, principalmente durante os afloramentos de rocha que ocorrem no verão (SHAW, 1979), como também procedente dos continentes ao redor da Antártica (CHUANG *et al*, 1986; ROSE *et al*, 1984); (2) aerossóis marinhos, originados pelo *spray* na superfície do mar (HOGAN; BARNARD, 1978; HOGAN, 1979; HOGAN *et al*. 1982, 1984; PARUNGO *et al*.1979, 1981; BODHAINE *et al.*, 1987; CUNNINGHAM; ZOLLER, 1981); (3) produtos derivados de poluição antrópica (WOLFF; PEEL, 1985); (4) aerossóis de origem estratosférica derivados de explosões nucleares no hemisfério norte e de erupções vulcânicas; e (5) particulados representando “enriquecimentos

anômalos” de Zn, Br, Cu, Cd, e Pb cujas origens não foram claramente identificadas (ZOLLER *et al.*, 1974; DUCE *et al.*, 1975).

Um estudo realizado por Mishra *et al.* (2004) observou a contribuição atmosférica de aerossóis de áreas de latitudes médias como a América do Sul em eventos de transporte de massas de ar provenientes deste continente. Naquele estudo, o aumento de metais e íons durante o verão indicou a possível contribuição de fontes locais, devido ao aumento das atividades antrópicas nas estações de pesquisa na região. A análise de componentes principais indicou grupos bem definidos como: metais crustais, sal marinho, e poluentes antropogênicos. Apesar da composição metálica da matéria particulada na Antártica estar longe dos níveis de concentrações medidas no restante do globo, as evidências sugerem que as concentrações neste continente sejam resultado, tanto de influências locais, quanto de transporte atmosférico dos continentes adjacentes.

Correia (1998) analisando partículas de aerossóis coletadas entre 1985 a 1993 na Estação Antártica Comandante Ferraz (EACF), indicou as prováveis fontes contribuintes: sal marinho, sulfatos, ressuspensão de poeira do solo, zinco+bromo e atividades antropogênicas. Tais fontes sendo identificadas com base em sua variabilidade e impacto relativo diferenciado. O sal marinho representando a fonte de partículas de aerossol mais importante junto aos sulfatos, originada da atividade metabólica de algas e fitoplâncton na superfície do oceano; enquanto as fontes de poeira de solo e de aerossóis antropogênicos apresentam pequena influência sobre as concentrações atmosféricas totais dos aerossóis na Ilha Rei George.

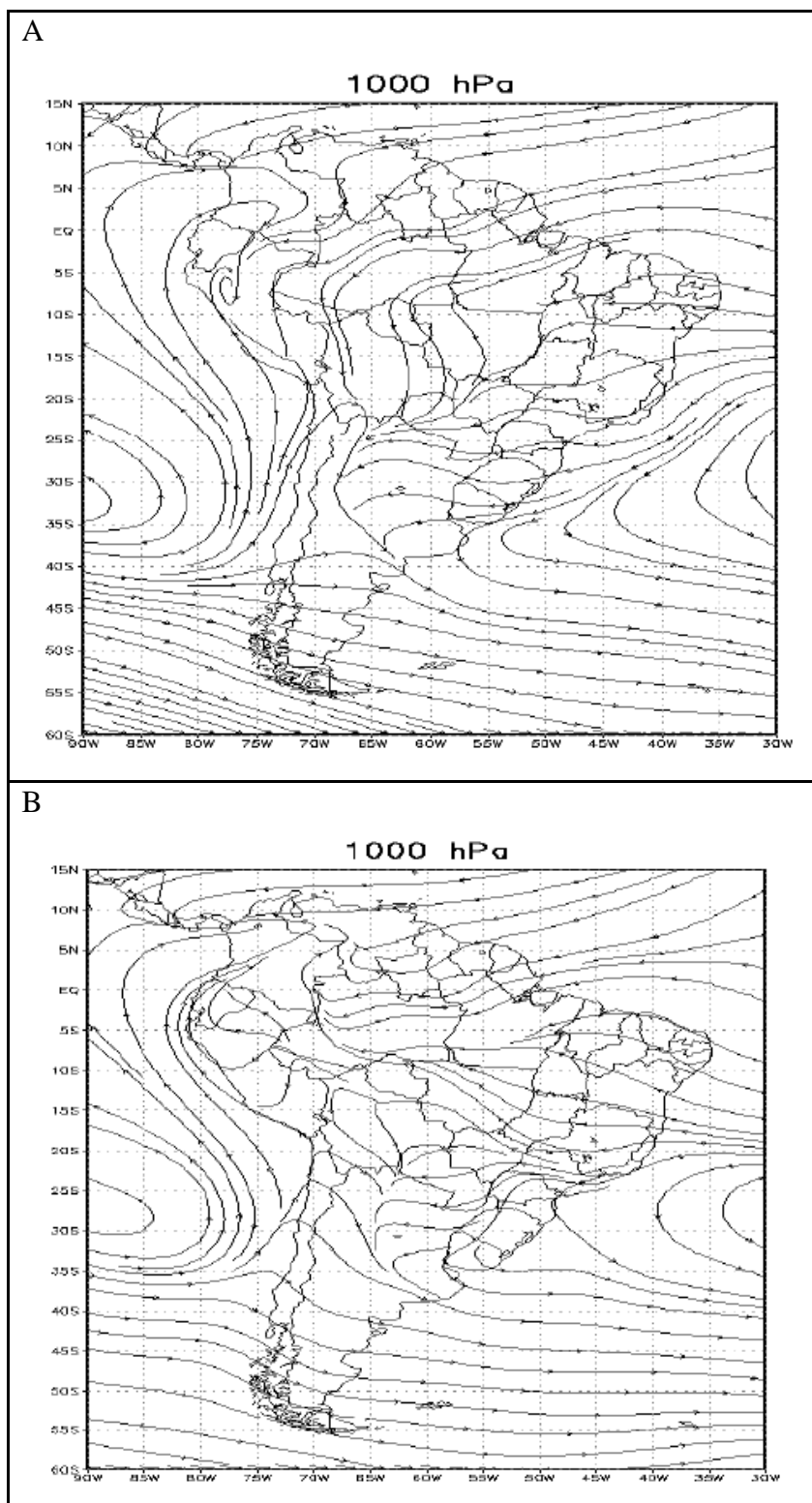


Figura 3 - Linhas de corrente de ventos para o nível 1000hPa para a América do Sul. A - Outono/Inverno; - Primavera/Verão, baseado em Lemos, (2006).

1.5.1 O papel do transporte de aerossóis como fonte de ferro para o oceano

A produtividade primária do oceano é a base da manutenção da vida marinha e está diretamente relacionada a disponibilidade de alimento e do equilíbrio ecológico. Evidências recentes sugerem que o fitoplâncton é o parâmetro mais sensível em relação às mudanças ambientais (GRAEME *et al*, 2005). Em uma escala global o fitoplâncton é o principal produtor de biomassa no ecossistema aquático (HADER *et al*, 1998). As mudanças na estrutura da comunidade fitiplanctônica dependem da disponibilidade de nutrientes na água induzidas (às vezes por condições de clima locais) pela circulação global do oceano (DANDONNEAU *et al*, 2006). Recentemente, propôs-se que o nutriente ferro (Fe) exerce um papel importante ao limitar taxas de crescimento do fitoplâncton (MOORE *et al*, 2002). Os cálculos teóricos predizem que a maioria do ferro requerido pelo fitoplâncton é usado no transporte fotossintético de elétrons.

O vento na superfície exerce um importante papel no transporte de material crustal do continente para o oceano, representando a fonte externa dominante de elementos traço como o Fe para a maioria das áreas remotas dos oceanos (SARTHOU *et al*, 2003). Recentemente demonstrou-se que elevadas taxas de deposição de Fe estão relacionadas ao aumento de produção do fitoplâncton no norte e no sul da África, Península arábica, no leste da Ásia, na Austrália e na Patagônia (MOORE *et al*, 2002).

Estudos sobre aerossóis em regiões remotas do Pacífico e Atlântico mostram que muitos metais são enriquecidos em regiões remotas por fontes crustais (ARIMOTO *et al*, 1987). Retrotrajetórias de massas de ar indicam a Europa e a América do Norte com principais fontes para os enriquecimentos (HUANG *et al.*, 1996), Figura 4.

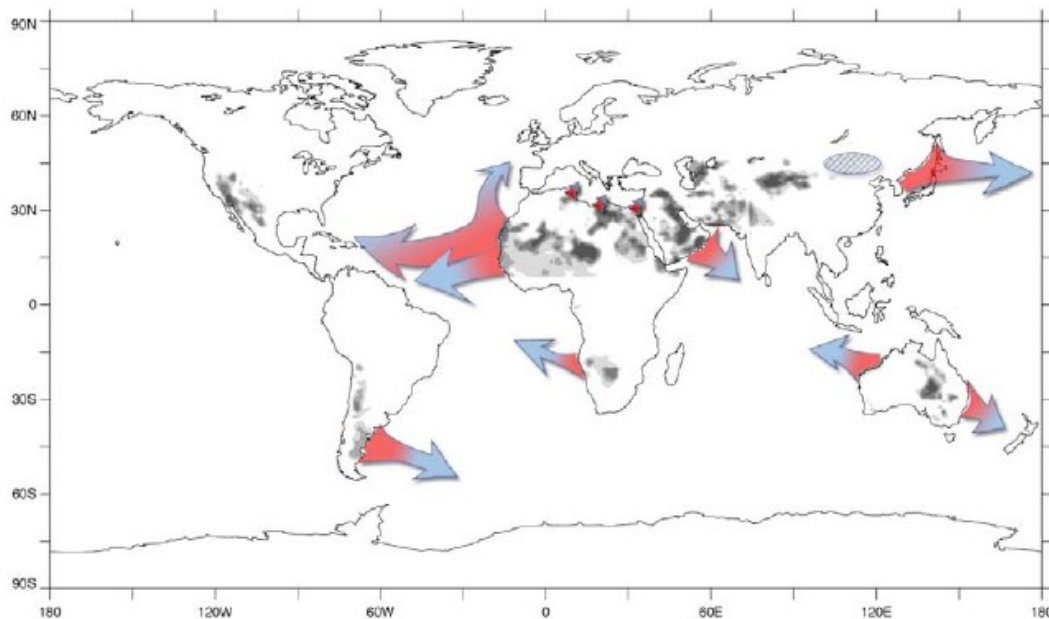


Figura 4 - Fontes minerais de aerossóis e suas zonas de influência por Prospero *et al* (2002).

Recentemente estudos científicos têm discutido a importância da região da Patagônia servindo como significativa fonte de particulados crustais para o oceano Atlântico sul e Antártica. No passado, durante o Pleistoceno superior no último período glacial, a Patagônia foi identificada como importante fonte de material transportado pela atmosfera e depositado sobre a Antártica ocidental (BASILE *et al* 1997). Segundo Gaiero *et al.*, (2003) a Patagônia pode ter sido fonte de Ferro biodisponível, via transporte atmosférico para regiões do Atlântico Sul.

1.6 METEOROLOGIA ANTÁRTICA

A Antártica é considerada o continente mais frio e severo entre todos. Possui temperaturas significativamente baixas e uma componente de vento termal de oeste para leste. Estes ventos chamados de “*westerlies*” são bastante fortes e circulam sobre o continente na alta troposfera. Além disso, é bem estabelecida uma circulação entre o continente antártico e as latitudes mais ao norte. Um exemplo disso é o regime de ventos catabáticos na região, a ubiquidade da baixa atmosfera sobre o continente e o transporte de massas de ar frias para a direção norte. O terreno

elevado (média de 2.400 metros) também serve como barreira para a progressão de ciclones extra-tropicais que freqüentam a periferia do continente. O declive suave no interior do continente e a feição mais íngreme próxima à costa são meteorologicamente significantes e controlam os ventos superficiais e a temperatura através do ano (BROMWICH; PARISH, 1998). Segundo Radock (1981), a intensidade dos ventos catabáticos é proporcional à disposição do relevo, e consequentemente os mais intensos são observados próximo à região costeira. Contudo, os ventos catabáticos resultam em trocas significantes de massas de ar entre altas e médias/baixas latitudes.

1.7 QUÍMICA DE NEVE NA ANTÁRTICA

Assim como a chuva, a composição química da neve está diretamente relacionada com a composição atmosférica local e a influência de diversas fontes de aerossóis trazidos pela ação dos ventos. Alguns estudos recentes em regiões polares e subpolares têm demonstrado esta influência através do monitoramento da composição química da neve e dos principais mecanismos de transporte de aerossóis atmosféricos.

Na Antártica, uma região isolada do planeta que, portanto, tem sido muito procurada para novos projetos neste contexto, estudos têm demonstrado que entre as principais fontes de aerossóis para a neve estão: o oceano, as áreas de rochas expostas no continente antártico (principalmente no verão), a atividade biogênica marinha, o vulcanismo e até fontes de continentes próximos como a América do Sul e África (IRIONDO, 2000; BASILE, 1997) Estudos efetuados em testemunhos de sondagem de gelo correlacionam a composição de neve com as condições atmosféricas no momento da precipitação (LEGRAND; DELMAS, 1988). Estes trabalhos demonstraram que havia excesso de Cl^- na neve, e que valores máximos de SO_4^{2-} e NO_3^- foram observados durante o verão, embora o comportamento destes íons não seja síncrono. Excessos de SO_4^{2-} e NO_3^- (DELMAS *et al.* 1982) nas neves da Antártica foram atribuídos a fontes marinhas e também a erupções vulcânicas. Porém segundo Boutron e Leclerc (1984), as concentrações de 22 elementos e compostos determinados em um bloco de gelo antigo de 1200 anos são similares às concentrações obtidas em precipitações recentes, sugerindo que o pólo sul não tem sofrido maiores conseqüências devido à moderna poluição observada em outras regiões do globo.

Segundo Barrie e Delmas (1994), a composição química da atmosfera antártica e precipitação consiste várias impurezas solúveis e insolúveis. Estas impurezas são introduzidas na atmosfera diretamente (como aerossóis) ou produzidas na atmosfera ao longo de vários processos de oxidação envolvendo gases traços principalmente derivados do ciclo do enxofre, nitrogênio, halogênios e do carbono. Nas condições climáticas atuais, segundo Kreutz e Mayewski (1999), espécies solúveis dominam o conteúdo das impurezas da neve antártica:

- Íons de sal marinho (Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-}). No aerossol e superfície da neve geralmente com pico no inverno devido ao aumento das tempestades e velocidade e frequência dos ventos.

- H_2SO_4 e ácido metanosulfônico (MSA), ambos derivados da oxidação da emissão biogênica marinha do sulfeto de dimetila (DMS). O ciclo anual de ambos tem pico no verão, correspondendo a produtividade da máxima atividade biológica (WAGENBACH, 1996). Adicionalmente emissões vulcânicas produzem *inputs* esporádicos de H_2SO_4 (e podem contribuir para os valores de fundo para determinadas áreas).

- HNO_3 , derivado da estratosfera. Fontes de outro composto nitrogenado (NH_4^+) são menos claras, mas pode envolver a combinação de fontes biogênicas locais (pingüineiras) e continentais como queimadas e combustíveis fósseis. Na maioria das regiões antárticas os picos acontecem no verão para ambas as espécies.

- Sais de origem crustal (Ca^{2+} , Mg^{2+} e Na^+). Depositadas em regiões do interior como aerossóis crustais bem trabalhados, porém áreas de rochas expostas podem afetar a química da neve superficial local (WELCH, 1993).

2. ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo deste projeto englobou a região sudoeste do Oceano Atlântico, compreendida entre o extremo norte da Península Antártica (Península Keller, na Ilha rei George) e a Baía de Guanabara (Figura 5). O estudo compreendeu amostragem e aerossóis nesta porção do Atlântico Sul e a amostragem de aerossóis e neve de depósitos recentes na Ilha Rei George.



Figura 5 – Área de estudo na região sul do oceano Atlântico. As linhas tracejadas em vermelho indicam uma aproximação do trajeto realizado pelo navio.

2.1 O CONTINENTE ANTÁRTICO

A Antártica é o mais meridional dos continentes, com quatorze milhões de quilômetros quadrados. Circunda o Pólo Sul, e por esse motivo está quase completamente coberto por geleiras, com exceção para algumas zonas de declive elevado nas cadeias montanhosas e a extremidade norte da Península Antártica. Sua formação se deu pela separação do antigo supercontinente Gondwana e seu resfriamento aconteceu nos últimos 40 milhões de anos.

Devido à baixa precipitação no interior, pode ser considerada o maior deserto do planeta. Portanto, apenas espécies muito adaptadas como pingüins, musgos, líquens e alguns gêneros de gramíneas conseguem sobreviver.

Juridicamente a Antártica está sujeita ao Tratado da Antártica, pelo qual, as várias nações que reivindicavam territórios no continente (Argentina, Austrália, Chile, França, Noruega, Nova Zelândia e Reino Unido) concordam em suspender as suas reivindicações, abrindo o continente à exploração científica (IZAGUIRRE; MATALONI, 2000).

2.2 GEOGRAFIA ANTÁRTICA

A maior parte do continente antártico está localizado ao sul do Círculo Polar Antártico, circundada pelo Oceano Antártico. Fisicamente a Antártica é dividida em duas partes pelos Montes Transantárticos, próximo do estreitamento entre o Mar de Ross e o Mar de Weddell: a Antártica oriental, e a Antártica ocidental, correspondendo aproximadamente aos hemisférios ocidental e oriental em relação ao meridiano de Greenwich.

Cerca de 98% da Antártica estão cobertos por uma camada de gelo. Esta camada de gelo tem em média dois quilômetros compreendendo 70% de toda a água doce do planeta (IZAGUIRRE; MATALONI, 2000).

O gelo forma barreiras que se estendem para além da costa, formando plataformas. A Antártica tem mais de 70 lagos que se encontram sob a superfície de gelo continental. O lago Vostok,

descoberto abaixo da estação Vostok Russa em 1996, é o maior deles. Há também alguns rios no continente, o maior dos quais é o rio Onyx com 30 quilômetros que deságua no lago Vanda a 75 metros de profundidade.

2.2.1 Relevô

Na Antártica oriental encontram-se os Montes Transantárticos (ou Cadeia Transantártica) que se estende por 4800 quilômetros. Na porção ocidental está a Península Antártica, ao sul da qual se encontram os Montes Ellsworth e o Maciço Vinson, ponto mais elevado do continente com 5.140 metros.

Embora a Antártica possua muitos vulcões, apenas uma cratera na Ilha Decepção e o Monte Erebus expelem lava atualmente, a primeira desde 1967. O Monte Erebus de 4023 metros localizado na Ilha de Ross é o vulcão ativo mais ao sul do mundo. Pequenas erupções são comuns e fluxos de lava foram observados em anos recentes.

2.2.2 Clima

A Antártica é o continente mais frio e seco da Terra. A precipitação média anual fica entre 30 e 70 mm. Além disso, as temperaturas médias em sua região central ficam entre -30°C e -65°C, sendo a menor temperatura do mundo, -89,2°C, documentada na base russa de Vostok. Devido à influência das correntes marítimas, as zonas costeiras apresentam temperaturas mais amenas, entre os -10°C e -20°C (IZAGUIRRE; MATALONI., 2000).

A Antártica oriental é mais fria que a ocidental por ser mais elevada. As massas de ar raramente penetram no interior do continente, deixando seu interior frio e seco. A precipitação de neve é bastante comum no litoral, onde já se registrou a queda de 1,22 metros em 48 horas. Também é um continente com ventos fortes, registrando-se velocidades superiores a 140 km/h nas zonas costeiras. No interior, entretanto, as velocidades são tipicamente moderadas (IZAGUIRRE; MATALONI, 2000).

2.2.3 Geologia

Geologicamente, a Antártica ocidental é semelhante aos Andes (STONEHOUSE, 2002) A Península Antártica foi formada pela elevação e metamorfismo de sedimentos do leito do mar durante o final das eras Mesozóica e Paleozóica. Esta elevação de sedimentos foi acompanhada de intrusões ígneas e vulcanismo. As rochas mais comuns na Antártica ocidental são o andesito e o riolito formadas durante o período Jurássico. Existem também evidências de vulcanismo, mesmo depois da formação do manto de gelo.

A Antártica oriental é geologicamente muito antiga, datando do pré-cambriano, com algumas rochas formadas há mais de três bilhões de anos. É formada de uma plataforma metamórfica e ígnea. Acima desta base estão várias rochas mais modernas, como arenito, calcário, carvão e xisto. O principal recurso mineral conhecido no continente é o carvão. Além disso, existem depósitos significativos de minério de ferro entre outros recursos como campos petrolíferos e gás natural. A exploração de todos os recursos minerais está proibida até 2048 pelo protocolo de proteção ambiental do tratado da Antártica. Ainda que o carvão, os hidrocarbonetos, o minério de ferro, a platina, o cobre, o cromo, o níquel, ouro e outros minerais tenham sido encontrados, eles existem em quantidades consideradas pequenas para a exploração comercial (TREWBY, 2002).

3. MOTIVAÇÕES E OBJETIVOS

Motivações:

As principais motivações para o desenvolvimento deste trabalho foram a importância da região do Atlântico Sul e da região austral para a manutenção do clima da América do Sul; e a escassez de estudos sobre a caracterização e transporte de aerossóis atmosféricos principalmente na região do Atlântico Sul.

Objetivos:

- Realizar a caracterização dos aerossóis atmosféricos sobre o Atlântico Sul e região Austral, entre a faixa latitudinal aproximada 22°S a 62°S, indagando sobre suas possíveis origens e mecanismos de transporte;
- Realizar o monitoramento de BC no Atlântico Sul apontando suas principais fontes e mecanismos de transporte;
- Investigar a composição iônica da neve e da chuva na região austral e sua contextualização regional.

4. METODOLOGIA

Este estudo foi dividido em duas etapas principais. A primeira etapa consistiu de amostragem de aerossóis totais e BC no Atlântico Sul com o apoio do navio oceanográfico Ary Rongel da marinha brasileira. A amostragem foi realizada no trecho entre o porto do Rio de Janeiro e o extremo norte da Península Antártica. A etapa seguinte foi realizada nas proximidades da Estação Antártica Comandante Ferraz, localizada na Ilha Rei George, Península Antártica. Esta última consistiu da amostragem de PM_{10} , BC e coleta de chuva e neve recente para análises iônicas.

4.1 AMOSTRAGEM DE AEROSSÓIS ATMOSFÉRICOS NO ATLÂNTICO SUL

Foram realizadas duas campanhas de amostragem de aerossóis no Ary Rongel. A primeira foi realizada entre 29 de outubro de 2002 e 04 de março de 2003 e segunda entre 29 de outubro de 2003 e 05 de março de 2004. Em ambas as campanhas, abaixo especificadas, a amostragem ocorreu em duas etapas considerando o trajeto de ida e volta do navio no trecho anteriormente citado.

4.1.1 Campanha 2002-2003 (Operação Antártica XXI)

A primeira campanha teve início em 2002 e consistiu de amostragem de aerossol BC através de um *Aethalometer AE10* (MAGEE SCIENTIFICS, 1991), cujo funcionamento é detalhado por Magee Scientifics, (1991). O equipamento foi instalado no passadiço do navio com a entrada de ar (“*inlet*”) disposta sobre o tijupá a uma altura aproximada de 15 metros do nível do mar. A vazão de entrada de ar foi fixada em 15 L/min, com intervalo de coleta de dados de 30 minutos, sem separação por diâmetro aerodinâmico. Os filtros de microfibras de vidro (“*quartz fiber*”) utilizados no *Aethalometer* foram substituídos em intervalos latitudinais pré-determinados, tanto no trajeto de ida como no trajeto de volta das campanhas. A entrada do aerossol foi feita sem separação de tamanho de partícula. Uma bomba de vácuo, instalada no interior do equipamento, faz o ar circular da atmosfera livre ao *Aethalometer*, desta forma, as partículas são depositadas

diretamente num filtro de microfibras de quartzo, instalado numa câmara escura no interior do equipamento. Neste compartimento uma lâmpada emite luz na frequência da radiação visível a cada 30 minutos sobre o filtro, contendo o material depositado (conseqüentemente o BC). O equipamento é conectado a um computador dedicado, que emprega um algoritmo para a concentração do BC expresso em ng m^{-3} . Um dispositivo ótico mede continuamente a taxa de diminuição de transmissão da luz através do filtro, enquanto as partículas de aerossol são depositadas numa área de 0.8 cm^2 em sua superfície. Esta taxa de diminuição na transmissão de luz dividida pela vazão de entrada de ar no sistema é diretamente proporcional ao coeficiente de absorção de luz pelo aerossol. A absorção ótica do BC é de 100 a 1000 vezes maior que outras espécies de aerossóis encontradas na atmosfera, conseqüentemente a atenuação da luz é praticamente toda devida às partículas de BC, depositadas sobre o filtro de coleta.

4.1.2 Algoritmo para medição de *black carbon*

O algoritmo aplicado para derivar a concentração de massa BC, expresso em ng m^{-3} , pela técnica de atenuação ótica pode ser descrito da seguinte maneira: a atenuação, *attn*, pelo filtro é dada pela Equação 1:

$$attn = \ln \left(\frac{I_R - i_R}{I_S - i_S} \right) \quad \text{Equação (1)}$$

Onde I_R é o sinal do sensor principal sob área da porção amostrada do filtro, quando na incidência do feixe de luz; i_R é o sinal do sensor principal sob área da porção amostrada do filtro, quando na ausência do feixe de luz; I_S é o sinal do sensor de referência sob área da porção não amostrada do filtro, quando na incidência do feixe de luz; e i_S é o sinal do sensor de referência sob área da porção não amostrada do filtro, quando na ausência do feixe de luz. O aumento da atenuação da luz é proporcional ao aumento da presença de BC no filtro. A continuidade das medidas é feita de forma que o aerossol depositado não ultrapasse o limite de saturação, a partir

do qual a dependência linear da concentração e da atenuação ótica não é válida. O intervalo de dependência linear é calculado através da Equação 2:

$$\Delta atn = \sigma_{BC} \times \Delta [BC]_{sup} \quad \text{Equação (2)}$$

Onde $[BC]_{sup}$ é a concentração de BC na superfície do filtro, e σ_{BC} é a seção de choque de absorção de luz na frequência do visível pelo BC depositado no filtro. Por outro lado, o aumento de BC no filtro, medido pelo $[BC]_{sup}$, pode ser expresso através da Equação 3:

$$\Delta [BC]_{sup} = \frac{[BC]_{vol}}{S} \times \phi \times \Delta t \quad \text{Equação (3)}$$

Onde $[BC]_{vol}$ é a concentração de massa para o BC na atmosfera, S é área de depósito de BC no filtro, e ϕ é o fluxo de ar que passa através do filtro, em um tempo Δt . Assim, a quantidade de BC na atmosfera é dada pela Equação 4:

$$[BC]_{vol} = \frac{S}{\phi \times \sigma_{BC}} \times \frac{\Delta atn}{\Delta t} \quad \text{Equação (4)}$$

4.1.3 Campanha 2003-2004 (Operação Antártica XXII)

Na segunda campanha, além do monitoramento de BC, foi utilizada a amostragem de aerossóis por dois sistemas distintos: um impactador em cascata e um amostrador de particulado fino e grosso. Ambos os sistemas utilizaram bombas de vácuo independentes, modelo “Gast”, com vazão constante de 16 L/min. As substituições de filtros ou lâminas com superfície de prata para o depósito do particulado, (no caso do impactador de cascata) ocorreram simultaneamente em intervalos latitudinais predeterminados na primeira campanha do navio. Os detalhes para cada amostrador utilizado podem ser vistos a seguir.

4.2 AMOSTRADORES DE AEROSSÓIS NO NAVIO.

4.2.1 Impactador em Cascata – *May cascade impactor*

O dispositivo de amostragem de aerossóis utilizado neste caso foi o impactador de cascata (MAY, 1975), com separação de diâmetro aerodinâmico nos intervalos de 0,5 até 2,0 e 2,0 até 8,0 μm , representando respectivamente os estágios 6 e 3, segundo a tabela 2.

Tabela 2: Corte de diâmetro Aerodinâmico do *May cascade impactor*.(Fonte: este estudo)

Estágios	Corte aerodinâmico - diâmetro (μm)
1	16
2	8
3	4
4	2
5	1
6	0,5
Filtro	0,3

O impactador é um dispositivo multi-estágio que classifica as amostras do aerossol em faixas (aerodinâmicas) com diâmetros conhecidos. Neste equipamento o fluxo de ar, carregando as partículas do aerossol, passa em torno das superfícies impactadoras/coletoras. O fluxo de ar é forçado a girar 90° entre o primeiro e o segundo estágio e entre o segundo e terceiro estágio. Então, o fluxo é bifurcado, com uma deflexão do fluxo de ar de 180°, antes de entrar no estágio seguinte. As partículas com inércia elevada são incapazes de seguir esta mudança repentina no sentido do fluxo e aderem à superfície do coletor. As partículas cujas inércias são baixas o bastante para seguir o fluxo de ar não impactam e passam ao estágio seguinte do impactador. Com a diminuição do tamanho dos estágios seguintes, o fluxo de ar é acelerado e a inércia das partículas restantes é aumentada. Desta maneira as partículas menores podem ser coletadas na segunda superfície coletora (lâminas de vidro com superfície coletora de prata).

4.2.2 Amostrador de particulado Fino e Grosso (AFG)

O AFG consiste de uma base plástica onde foram adicionados filtros para a coleta de material particulado na atmosfera. Maiores detalhes deste dispositivo foram descritos por Correia., 1998. As partículas em suspensão na atmosfera são bombeadas para o interior da estrutura e impactadas na superfície dos filtros, onde ficam aderidas. Neste estudo foram utilizados 2 tipos de filtros de policarbonato da marca Nuclepore de 47mm de diâmetro. Os filtros para coleta de particulado “grosso” possuem poros com diâmetro de 8,0 μm enquanto que os filtros para coleta de particulado “fino” possuem poros de 0,4 μm . Maiores detalhes sobre o sistema AFG podem ser vistos em Correia (1998).

4.2.3 Controle de qualidade da amostragem – Sistema de amostragem discriminada

Um sistema de amostragem discriminada foi utilizado a partir do ano de 2003 para garantir a qualidade dos dados coletados. Como pode ser visto na Figura 6, foi evitada a influência direta da chaminé de exaustão do navio na coleta de amostras de aerossóis. Uma vez que o anemômetro indicava a posição em que o vento estivesse predominando do setor proveniente da exaustão do navio em direção aos coletores de aerossóis (entre “a1” e “a2”, Figura 6B), o sistema automaticamente interrompia o fluxo de ar, minimizando a influência da exaustão do navio. Uma vez que o anemômetro deixava de apontar o ângulo crítico por mais de 10 segundos, a amostragem era continuada.

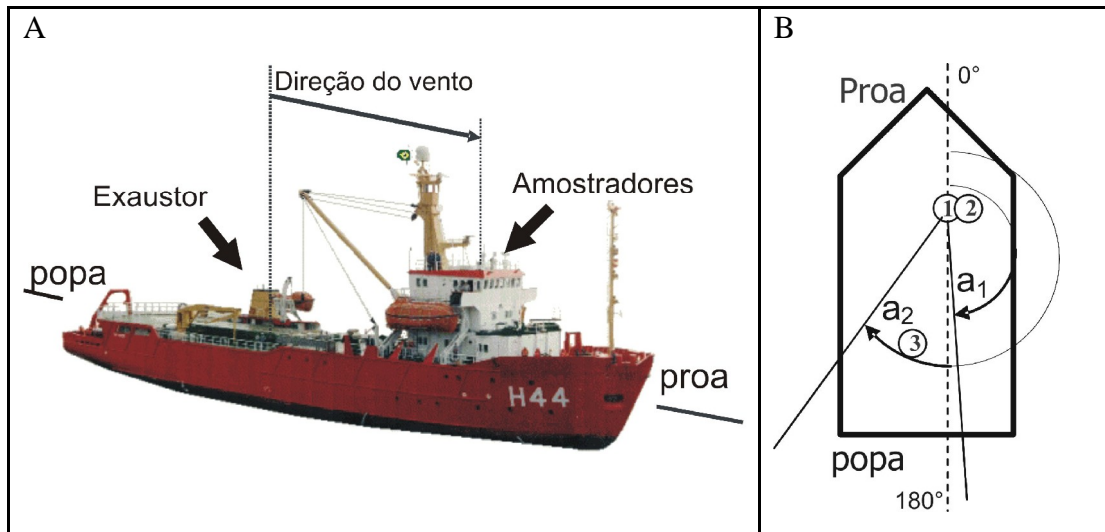


Figura 6 – Detalhe do sistema de amostragem discriminada instalado no navio para minimizar a influência da exaustão do navio na amostragem.

Detalhes do sistema de amostragem discriminada podem ser vistos na Figura 6A e B, onde: “1” representa a posição do anemômetro; “2” representa a posição dos amostradores de ar; “3” representa a posição da chaminé do navio. “ a_1 ” representa o limite inferior do setor angular crítico; e “ a_2 ” representa o limite superior do setor angular crítico.

4.4 AMOSTRAGEM NA ILHA REI GEORGE

4.4.1 Amostragem de aerossóis na Península Keller, Ilha Rei George, Antártica (PM₁₀)

O PM₁₀ (Wedding e Associates, inc.) é um equipamento destinado a coleta de aerossóis com diâmetro aerodinâmico inferior a 10 μm . O princípio de coleta neste sistema baseia-se na sucção do ar atmosférico para interior do equipamento e uma posterior filtragem deste, por meio de um motor tipo aspirador-compressor. Neste processo os aerossóis ficam retidos num filtro e representam o objeto principal de investigação. As amostragens ocorreram entre 19 de novembro de 2003 e 4 de fevereiro de 2004, nas proximidades do refúgio “Ipanema” pertencente à Estação Antártica Comandante Ferraz (EACF), amostrando em intervalos regulares de acordo com as condições de logística local. A substituição de filtros foi realizada em intervalos não maiores que

uma semana. A vazão variou entre 1,1 e 1,2 m³ min⁻¹ durante as amostragens e seu cálculo foi baseado na tabela “Look-up Table for use in determination of volumetric flow rate for the wedding e associates” fornecida no manual do equipamento. Esta tabela é aplicada utilizando os dados de pressão atmosférica e temperatura do ar durante o tempo de amostragem (dados fornecidos pelo INPE/CPTEC) e também um contador de tempo de funcionamento (minutímetro) acoplado ao equipamento. Além disso um manômetro, fornece o dado de pressão atmosférica local e é checado no início e fim da coleta. O cálculo é baseado na pressão atmosférica (P_{atm}) e pressão manométrica (P_{manom}), através da Equação 1:

$$[P_{atm} - P_{manom})/ P_{atm}] \quad \text{Equação (5)}$$

A partir desta equação obtêm-se o resultado de P_1 / P_0 , onde P_1 e P_0 representam respectivamente o numerador e o denominador da Equação 1. Este dado serve de consulta na tabela citada anteriormente em conjunto com o valor da temperatura do ar durante a amostragem resultando na determinação da taxa de fluxo volumétrico do equipamento.

Os filtros amostrados foram acondicionados devidamente e armazenados em freezer para análises no laboratório.

4.4.2 Amostragem de neve/chuva na Península Keller, Ilha Rei George

As amostras de neve foram realizadas no entorno da EACF na Península Keller em duas campanhas: a primeira compreendendo os meses de novembro e dezembro de 2003 e a segunda compreendendo os meses de fevereiro a dezembro de 2004. Foram utilizados frascos tipo Corning de 50 e 250 ml para a coleta de neve recém depositada (0-2 cm profundidade). Antes do uso os frascos foram descontaminados com solução de extran (proporção extran/água destilada = 1:20) e posteriormente com água destilada. Os pontos de amostragem de neve foram escolhidos com base na direção do vento evitando a influência da EACF. Antes da amostragem os frascos foram identificados quanto ao local da coleta, a data e número de frascos por ponto coletado utilizando códigos. Na coleta, foi utilizado o procedimento de raspar o frasco aberto sobre a neve

englobando um raio de no máximo 2,5 metros. Após a coleta os frascos foram armazenados em freezer na EACF e em seguida enviados ao Laboratório de Biogeoquímica de Ambientes Tropicais, do Departamento de Geoquímica da Universidade Federal Fluminense, onde foram efetuadas as análises químicas.

4.4.3 Coleta de chuva e neve por deposição em béqueres

Além da coleta manual de neve, foi utilizado o método de coleta passiva, por deposição atmosférica em béqueres colocado num ponto fixo da península Keller nas proximidades do módulo “refúgio Ipanema”. Neste método foram utilizadas duas bandejas suspensas como superfície para quatro béqueres de vidro de capacidade de 2 litros cada. Em intervalos de aproximadamente uma semana o conteúdo depositado era vertido em frascos previamente descontaminados, seguindo a mesma metodologia anteriormente descrita para a amostragem manual de neve.

4.5 ANÁLISES DE RETROTRAJETÓRIAS DE MASSAS DE AR

Todas as etapas de amostragem no navio e na Ilha Rei George, foram acompanhadas pela aquisição de imagens de retrotrajetórias Hysplit – “*Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated*” (NOAA ARL HYSPLIT *Model*) oferecidas no site: <http://www.arl.noaa.gov>. O Modelo Hysplit (DRAXLER; HESS, 1997) é um sistema completo para computar trajetórias de dispersões complexas e simulações de deposição. O Hysplit é projetado para suportar uma escala larga das simulações relacionadas ao transporte de longo alcance, dispersão, e deposição dos poluentes. As retrotrajetórias fornecem informações sobre o trajeto das massas de ar antes de alcançar o navio em uma coordenada geográfica específica. A análise das retrotrajetórias de massas de ar utiliza dados interpolados de campos de vento para estimar o trajeto mais provável do centro da massa em trânsito até um dado receptor.

As aplicações do modelo podem variar da necessidade de responder a emergências atmosféricas, variando no caráter das liberações radiológicas acidentais aos perigos apresentados às operações de aviões, de erupções de cinzas vulcânicas, ou qualidade rotineira do

ar, como aquelas associadas com as emissões de poluentes antropogênicos. Os resultados das simulações podem variar de trajetórias simples a resultados mais complexos das concentrações padrões do ar. Os cálculos podem ser executados como arquivos ou em dados meteorológicos de previsão, ou a combinação de ambos. O método de cálculo do modelo é um híbrido entre as aproximações Euleriana e Lagrangiana. Os cálculos de advecção e da difusão foram feitos em uma estrutura Lagrangiana enquanto que as concentrações são calculadas em uma grade fixa. O transporte e a dispersão de poluentes são calculados supondo a liberação de uma única pluma com distribuição horizontal Gaussiana ou a partir da dispersão de um número fixo inicial de partículas. O modelo combina métodos de pluma e partícula supondo uma distribuição horizontal da pluma e vertical para a partícula. A limitação preliminar é que o tempo de integração menor que 1 minuto não é permitido, Assim a definição e os cálculos espaciais são limitados a um domínio de aproximadamente 300 metros. O Modelo utiliza dados de 3 projeções de mapas (Polar, Lambert, Mercator). A taxa de dispersão é calculada pelo perfil de difusão vertical de vento e da deformação horizontal do campo de vento. Maiores detalhes sobre o modelo podem ser vistos em Draxler e Hess, (1997). No caso desta tese foi utilizado o período mínimo de 8 dias (do presente para datas anteriores) para o cálculo das retrotrajetórias.

4.5.1 Base de dados de satélites para clorofila-a e atenuação ótica da atmosfera

Foram utilizadas imagens derivadas de satélite para clorofila-a (resolução 9km x 9km) usadas com proxies de produtividade primária. As imagens foram obtidas pelo SeaWiFS (*Sea Viewing Wide Field of View Sensor*) para comparação com a respectiva série temporal do fluxo de ferro no oceano. Os dados de clorofila-a estão disponíveis na NASA Goddard Space Flight Center (GSFC)/Distributed Active Archive Centers (DAAC) na página da internet: <http://reason.gsfc.nasa.gov/OPS/Giovanni/ocean.aqua.shtml>. Na mesma página da internet foi realizada a série temporal de atenuação ótica da atmosfera (*Atmospheric Optical Thickness - AOT*), em 850 nm, definidos para o mesmo intervalo de local e tempo do resultado de clorofila-a.

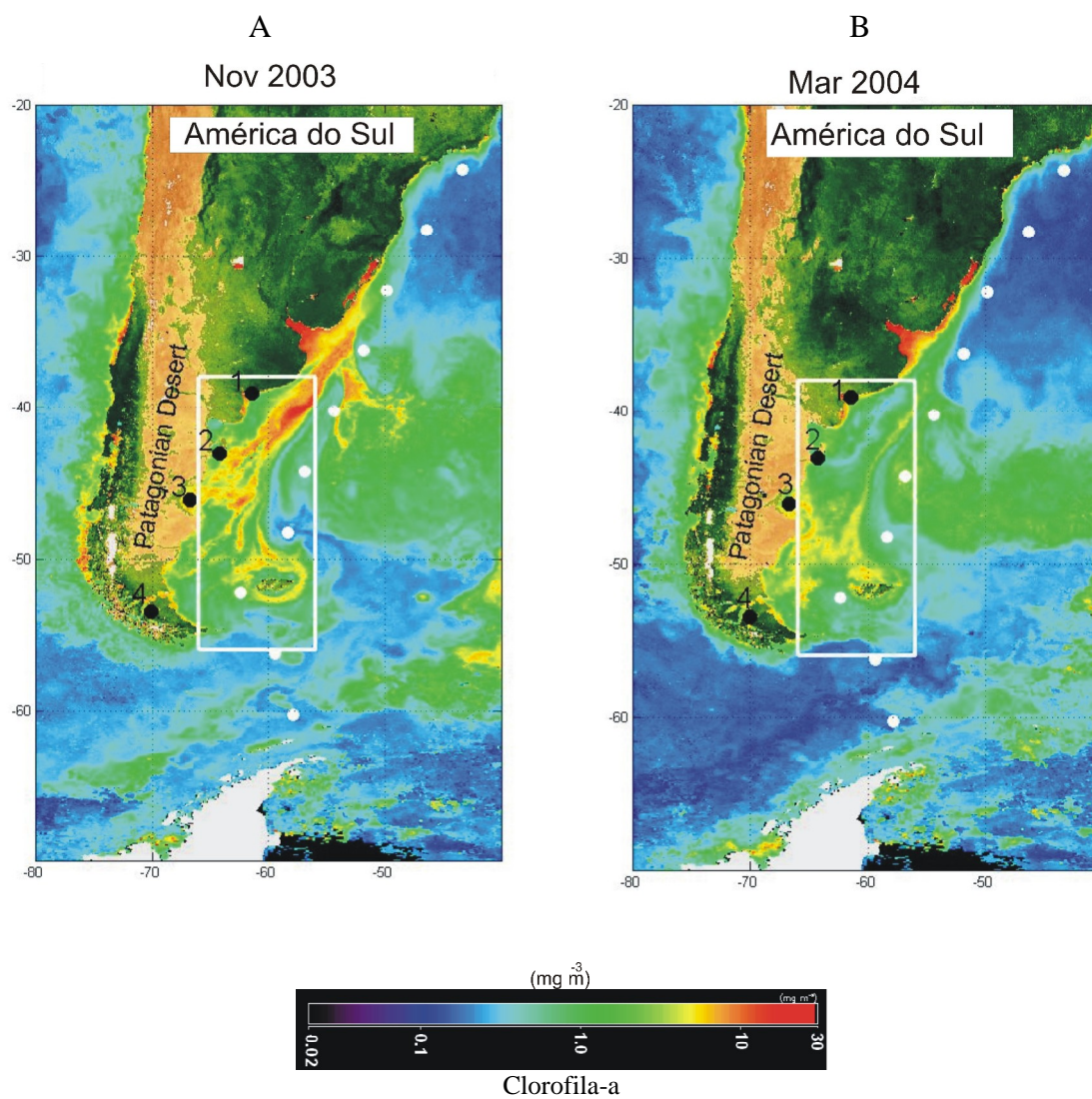


Figura 7 - Imagem de composição (SeaWiFS) para clorofila-a para área de estudo válida para os meses de Novembro 2003 (A) e Março 2004 (B). Pontos em negrito indicam a localização das estações no continente: 1. Bahía Blanca; 2. Puerto Madryn; 3. Comodoro. Rivadavia; 4. Punta Arenas. Pontos brancos indicam o trajeto do navio, do Rio de Janeiro até a Península Antártica. O quadro branco em destaque mostra a área utilizada para a análise de série temporal de clorofila-a e atenuação óptica da atmosfera (AOT).

4.6 TÉCNICAS ANALÍTICAS

Algumas técnicas analíticas específicas foram utilizadas no desenvolvimento do projeto, principalmente referente a análise multi-elementar de aerossóis atmosféricos e a análise iônica da neve local. Maiores detalhes sobre os procedimentos analíticos são descritos a seguir.

4.6.1 Técnicas de análise elementar dos aerossóis – EDXRF (“Energy-Dispersive X-ray Fluorescence”)

O particulado total dos aerossóis contidos nos filtros do sistema AFG (filtros nuclepore) e do *aethalometer* (microfibra de vidro) coletados nas campanhas do navio, foram analisados por EDXRF por colaboradores no departamento de química da Universidade de Antuérpia, Bélgica. As concentrações foram obtidas para até 16 elementos. As análises foram realizadas com uma unidade Spectrae-5000 empregando um tubo Rh-anôdo Raio-X (17.5W) com uma faixa operacional entre 6 and 50kV e uma intensidade de corrente até 0,35mA. Para a determinação de K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Sr and Pb, foram selecionados, uma tensão do tubo de 35kV, uma corrente de 0,35mA e um tempo de aquisição de 10000 s. O Al, Si, P, S e o Cl foram medidos com 10kV e com 0,35mA com um tempo da aquisição de 4000 segundos.

4.6.2 Electron Probe Micro Analysis - EPMA (“May impactor”)

Técnicas micro-analíticas podem ser bastante úteis para caracterizar a composição de partículas individuais. Neste estudo foi utilizado o método “*low-Z EPMA*” para a amostragem realizada no impactador em cascata. Por esta técnica a composição química de partículas individuais pode ser quantificada, incluindo elementos de baixo número atômico (“*Low-Z*”) (RO *et al* 1999 *apud* GODOI *et al*, 2004). Foi utilizado um equipamento JEOL 733 *electron probe micro analyser* com um detector Oxford, com uma janela atmosférica ultrafina de 0,2 μm . Foi utilizada uma tensão de aceleração de 10kV, uma corrente do feixe de 1.0 nA e um tempo de medição de 10 segundos. Para evitar absorção adicional e interferência espectral, nenhum revestimento condutor foi aplicado nas amostras. Foi possível refrigerar a amostra à temperatura de nitrogênio líquido, o

que permitiu reduzir os danos do feixe na amostra. Aproximadamente 300 partículas foram medidas em cada estágio, dessa forma, foram analisadas quase 1200 partículas individuais em cada amostra. Os espectros de raio-x foram processados utilizando o software AXIL para EDXRF e EPMA (ESPEN *et al*, 1986, *apud* GODOI *et al*, 2004). Cálculos quantitativos para a composição da partícula (incluindo elementos leves, tais como C, N e O) foram realizados por um método baseado nas simulações interativas de Monte Carlo (RO *et al*, 2003, *apud* GODOI *et al*, 2004). A interpretação dos dados foi feita para cada amostra individualmente pela análise hierárquica do conjunto, utilizando o sistema integrado de dados – IDAS (BONDARENKO *et al*, 1996, *apud* GODOI *et al*, 2004). Este procedimento também foi realizado por colaboradores do departamento de química da Universidade de Antuérpia, Bélgica.

4.6.3 Análises químicas da neve: pH, condutividade, NH_4^+

Foram realizadas as análises de NH_4^+ , pH e condutividade em alíquotas não filtradas. Para o NH_4^+ utilizou-se o método espectrofotométrico de formação do complexo de azul de indofenol. A absorbância foi medida num espectrofotômetro *Hitachi* modelo U-1100. As medições de pH e condutividade foram efetuadas em aparelhos WTW (*Wissenschaftlich-Technische Werkstätten*) modelos pH330 e LF330, respectivamente. O eletrodo de pH usado foi do tipo combinado e os padrões utilizados para calibração foram de 4,00 e 6,86 (APHA, 1985). Esta análise foi realizada no Laboratório de Biogeoquímica de ambientes tropicais do Instituto de Química da Universidade Federal Fluminense.

4.6.4 Cromatografia iônica e absorção/emissão atômica

Para a análise dos ânions Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-} e dos cátions Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} foram utilizadas alíquotas de 100 mL filtradas em membranas de acetato de celulose de 0,22 μm de porosidade. Os ânions Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-} foram analisados numa cromatografia líquida (*Shimadzu*, modelo LC-10AD) equipada com detector de condutividade (CDD-6A) e *loop* de 0,5 mL. Uma solução de biftalato de potássio 1,2 $\mu\text{mol L}^{-1}$ foi usada como fase móvel, com fluxo de 1,4 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ e

temperatura de operação da coluna cromatográfica de 40 °C. A espectrometria de emissão de chama foi utilizada nas medições de Na⁺ (c.o. 589nm; fenda 0,5mm) e K⁺ (c.o. 766,5 nm; fenda 1mm), e a absorção atômica foi utilizada para Mg²⁺ (c.o. 285,2 nm; fenda 0,5mm) e Ca²⁺ (c.o. 422,7 nm; fenda 0,5mm). As análises foram realizadas no Laboratório de Química Analítica da Universidade Federal Fluminense e o equipamento utilizado foi um SpectrAA 300, com chama de ar – acetileno. Os limites de detecção dos íons analisados foram (em µmol L⁻¹): Na⁺ (1,0), K⁺ (1,4), Mg²⁺ (1,0), Ca²⁺ (0,2), NH₄⁺ (0,2), Cl⁻ (1,7), NO₃⁻ (0,2) e SO₄²⁻ (0,2). Esta análise foi realizada no Laboratório de Biogeoquímica de ambientes tropicais do Instituto de Química da Universidade Federal Fluminense.

4.6.5 Metodologia de análise dos filtros PM₁₀ por solubilização

Os filtros utilizados no PM₁₀ foram colocados em frascos com 200 ml de água deionizada. Em seguida os frascos contendo a solução com os filtros foram levados ao ultra-som por aproximadamente uma hora e trinta minutos (1h:30) para total solubilização das amostras. A solução final foi filtrada em membranas de acetato de celulose de 0,22 µm de porosidade e seguida a mesma metodologia empregada nas análises de amostras líquidas (Cromatografia iônica e absorção/emissão atômica). Esta análise foi realizada no Laboratório de Biogeoquímica de ambientes tropicais do Instituto de Química da Universidade Federal Fluminense.

4.6.6 Teste de precisão das análises químicas

A exatidão das análises dos íons Cl⁻, SO₄²⁻, Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ e K⁺ foi verificada por meio de diluição 1/2000 de água do mar padrão (*IAPSO Standard Seawater*; salinidade = 34,996; *Ocean Scientific International Ltd., UK*) em água destilada/deionizada. A exatidão verificou-se na faixa de 10%, variando entre 9 e 13%.

4.7 TRATAMENTOS ESTATÍSTICOS

4.7.1 Análise de Componentes Principais (ACP)

A análise de componentes principais consiste em reescrever as coordenadas das amostras em outro sistema de eixo mais conveniente para a análise dos dados, ou seja, substituir um grupo de variáveis inter-correlacionadas por uma variável independente. Portanto, as n-variáveis originais geram, através das combinações lineares, n-componentes principais, cuja principal característica, além da ortogonalidade, é que são obtidos em ordem decrescente de máxima variância. Este tipo de análise são comumente utilizadas em estudos de sobre fontes e composição de aerossóis atmosféricos (LARA *et al* 2005, ARTAXO *et al.* 1999c).

Este método permite a diminuição da dimensionalidade dos pontos representativos das amostras pois, embora a informação estatística presente nas ns-variáveis originais seja a mesma a dos ns-componentes principais, é comum obter em apenas 2 ou 3 das primeiras componentes principais mais que 90% desta informação. A ACP também pode ser usada para julgar a importância das próprias variáveis originais escolhidas, ou seja, as variáveis originais com maior peso na combinação linear dos primeiros componentes principais são as mais relevantes do ponto de vista estatístico (NETO; CIARAMELLA, 1998).

A ACP inicia-se com o cálculo dos autovalores e seus correspondentes autovetores de uma matriz de variâncias-covariâncias ou de correlações entre variáveis. Os autovetores correspondem às componentes principais e são resultados do carregamento das variáveis originais em cada um deles. Tais carregamentos podem ser considerados como uma medida da importância relativa de cada variável em relação às componentes principais, e os respectivos sinais, se positivos ou negativos, indicam relações diretamente e inversamente proporcionais.

As variáveis expressas em termos de vetores num sistema de coordenadas ortogonais, em que o comprimento representa a magnitude, agrupar-se-ão conforme o relacionamento entre si. Por esses agrupamentos de vetores poderão passar eixos, denominados fatores, que acusarão, pelo valor da projeção dos vetores sobre os eixos, a carga fatorial (*factor loading*) das variáveis sobre

si. Esses fatores representam o número mínimo de causas que condicionam um máximo de variabilidade existente. A comunualidade (*communality*), h^2 , isto é, a soma dos quadrados das cargas fatoriais das variáveis sobre cada fator indica a eficiência dos mesmos na explicação da variabilidade total.

A matriz de carregamentos de cada variável nos componentes principais ao ser multiplicada pela matriz original de dados fornecerá a matriz de contagens (*scores*) de cada caso em relação às componentes principais. Esses valores poderão ser dispostos num diagrama de dispersão, em que os eixos são os dois componentes mais importantes, e mostrar o relacionamento entre os casos condicionados pelas variáveis medidas.

Uma das dificuldades resultantes deste procedimento é que o padrão de carregamento para cada componente pode não fornecer dimensões facilmente interpretáveis. Por exemplo, em uma matriz de coeficientes de correlação em que nenhum dos coeficientes é particularmente alto, o padrão de carregamento que pode ocorrer com respeito ao primeiro fator pode ser da mesma ordem relativa de magnitude que o existente em relação ao segundo fator, ao terceiro fator, etc. Haverá necessidade, então, de uma rotação ortogonal dos eixos. A finalidade dessa rotação é maximizar as variâncias, colocando os eixos numa única posição de forma que cada fator possa ser interpretado pelos maiores carregamentos possíveis relacionados com o menor número de variáveis possíveis. O procedimento mais utilizado é o da rotação VARIMAX (RODRIGUES, 2006; ARTAXO *et al.* 1999a ;1999c).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 APORTE DO BC CONTINENTAL PARA O ATLÂNTICO SUL

Em relação ao continente sulamericano, especialmente o Brasil, ambos os termos fonte para o aerossol BC (combustíveis fósseis e queima de biomassa) foram significativos durante as últimas décadas, como consequência do aumento da urbanização e o aumento do deflorestamento da Amazônia, Cerrado e da Mata Atlântica. De uma forma geral o padrão interanual de aerossol BC continental, apresenta um mínimo durante o verão (dezembro, janeiro e fevereiro) devido principalmente ao regime de chuvas e a elevação da tropopausa nesta estação. As concentrações máximas mostram um padrão bimodal devido as suas duas diferentes fontes. O primeiro termo fonte predomina durante julho e agosto (inverno), quando o aerossol BC emitido por fontes urbanas/industriais tende a se concentrar nas camadas atmosféricas mais próximas à superfície (CASTANHO; ARTAXO, 2001). Este representa o principal processo do aumento das concentrações do aerossol BC na atmosfera da costa oeste atlântica, que engloba os maiores centros urbanos do Brasil, Uruguai e Argentina, na faixa latitudinal entre 22°S – 35°S. A partir de agosto as concentrações atmosféricas do aerossol BC começam a apresentar uma pequena redução nos domínios urbanos (CASTANHO; ARTAXO, 2001).

O segundo termo fonte inicia-se durante o final do inverno e no início da primavera (agosto - novembro) sendo caracterizado pelo clima seco na região central da América do Sul, quando a maioria dos eventos de queimadas ocorrem (KAUFMAN *et al*, 1998). Alguns dos grandes eventos de queima de biomassa podem exportar o aerossol BC para a costa oeste atlântica e a eficácia desse processo depende da formação da ZCAS (FREITAS *et al.*, 1996).

A Figura 8 mostra um evento relacionado ao mecanismo descrito acima. Neste exemplo observa-se o modelo de transporte de pluma de concentração inferida de monóxido de carbono (CO) para o período entre 29 de novembro de 2001 e 01 de dezembro de 2001 (MASTER IAG). Neste exemplo o aerossol BC foi continuamente monitorado por este trabalho, na Ilha Grande/RJ, localizada na costa atlântica (22° 11'S; 44° 12'W).

A série temporal de aerossol BC mostrou um aumento na média de 315 ng m^{-3} para 1050 ng m^{-3} , com um pico de 2200 ng m^{-3} , durante a passagem da pluma sobre o local de amostragem. Neste episódio a predominância da influência oceânica (durante 29 de novembro) foi alterada para a influência continental (entre 29 de novembro - 01 de dezembro). Tanto o aerossol BC, quanto o CO aumentaram durante eventos de queima de biomassa e suas concentrações são usualmente bem correlacionadas. Com um intervalo de uma estação Chen *et al.* (2001) mostrou níveis de correlação entre $r \sim 0,7 - 0,9$ para estes dois traçadores.

5.2 MONITORAMENTO DE AEROSSOL BC NO OCEANO ATLÂNTICO SUL

As principais incertezas nos cálculos das emissões do aerossol BC nas grandes regiões urbanas do globo são devido a heterogeneidade espacial das emissões e a amplitude das mudanças nas concentrações atmosféricas diurnais e interanuais. Em relação a América do Sul, onde a maioria das áreas urbanas são localizadas na área costeira atlântica, medidas realizadas a bordo de navios, (fora da costa) podem fornecer dados do aporte de aerossol BC, próximos da média das emissões das áreas urbanas, apesar das suas fontes não homogêneas. Para minimizar a influência de condições meteorológicas particulares durante a campanha do navio, foram realizados monitoramentos de aerossol BC durante três campanhas. A Figura 9 (direita) mostra a trajetória do navio entre a cidade do Rio de Janeiro e a Ilha Rei George na Antártica, indicando a posição dos mais importantes centros urbanos na região costeira. Na Figura 9 (esquerda) observa-se a estimativa da NASA GISS (Godard Institute for Space Studies) (HANSEN *et al.* 2005) de emissão de aerossol BC para a América do Sul, onde “A” é relacionada ao componente de queima de biomassa e “B” à fontes industriais/urbanas. Levando em conta que nossa base de dados foi realizada no período entre novembro-fevereiro, durante os dois primeiros anos de observações, e no período entre fevereiro e março no último ano, consideramos que deve existir uma predominância de influência de fonte urbana, comparada com a fonte de queima de biomassa, que predomina nos meses de agosto-novembro.

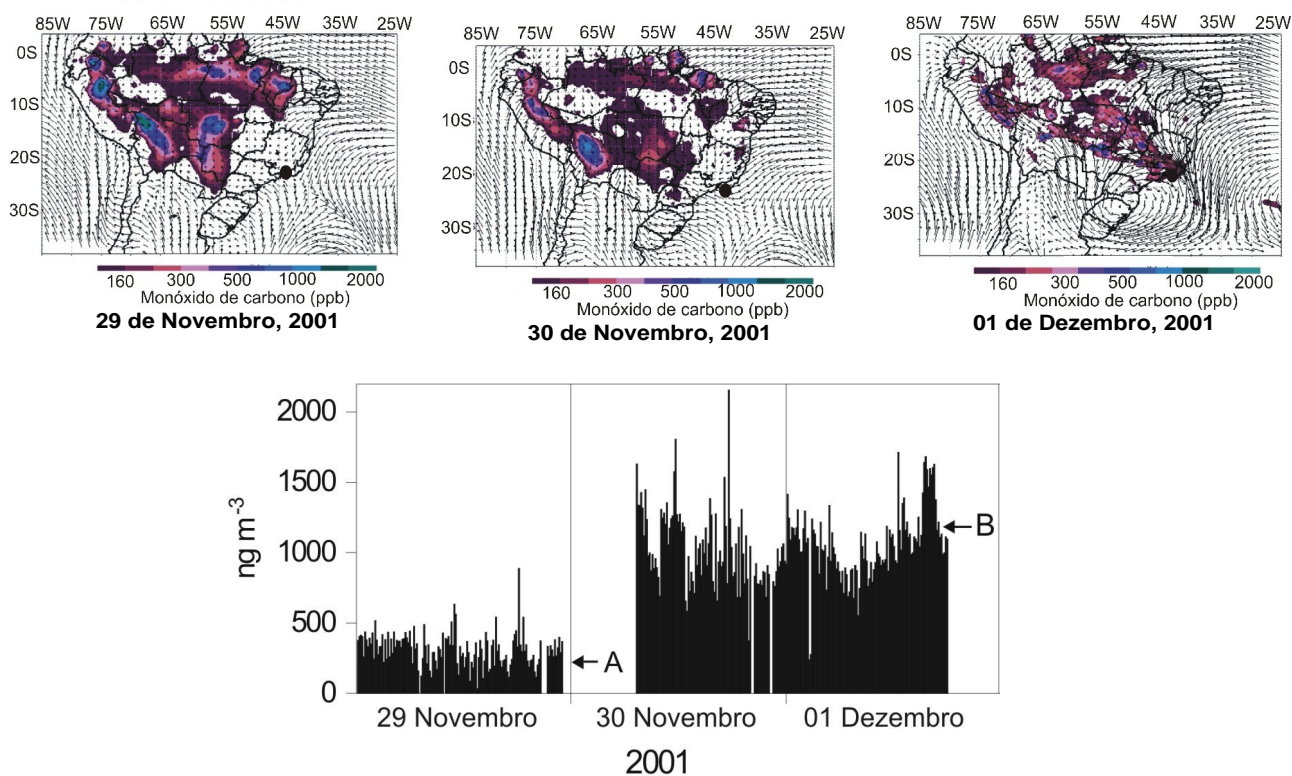


Figura 8 – (acima) Pluma de queima de biomassa inferida pelo modelo de dispersão de monóxido de carbono (MASTER – IAG/Universidade de São Paulo); (abaixo) Série temporal de aerossol BC realizada neste trabalho, durante os dias correspondentes (A: 315 ng m^{-3} e B: 1050 ng m^{-3} níveis médios). O círculo negro indica o local de monitoramento na Ilha Grande/RJ.

Os perfis médios obtidos para o aerossol BC monitorado nos anos de 2002, 2003 e 2004 mostraram uma tendência de diminuição exponencial, seguindo o aumento do grau de latitude sul em direção às latitudes subpolares, Figura 10. O padrão básico de decréscimo das concentrações atmosféricas em relação à latitude pode ser descrito pelo arranjo logarítmico apresentado pelas equações 6, 7 e 8:

$$\log_n C_{bc,2002} (\text{ng m}^{-3}) = 14,06 - 2,76 \log_n x, r^2=0,56 \quad \text{Equação (6)}$$

$$\log_n C_{bc,2003} (\text{ng m}^{-3}) = 15,93 - 3,19 \log_n x, r^2=0,90 \quad \text{Equação (7)}$$

$$\log_n C_{bc,2004} (\text{ng m}^{-3}) = 15,59 - 2,95 \log_n x, r^2=0,83 \quad \text{Equação (8)}$$

Onde “x” representa a latitude em graus. A análise não paramétrica Kruskal-Wallis indica que existe diferença estatística significativa entre os resultados das três campanhas ($p < 0,05$). As concentrações de BC tendem a ser maiores nas sucessivas campanhas entre os anos de 2002 e 2004. Este fato não pode ser explicado pela ocorrência de queimadas na América do Sul, uma vez que foi observada uma diminuição do número de focos de queimadas para os meses de outubro e novembro (período de amostragem) entre os anos de 2002 e 2003. A amostragem realizada em 2004 ocorreu nos meses de fevereiro e março, período de menos ocorrência de queimadas na América do Sul em comparação com o período amostrado nos anos anteriores (Figura 11). Portanto o aumento sucessivo das concentrações de BC ao longo dos três anos, provavelmente não está associado diretamente aos eventos de queimadas na América do Sul e sim ao aporte de subprodutos da queima de combustíveis fósseis.

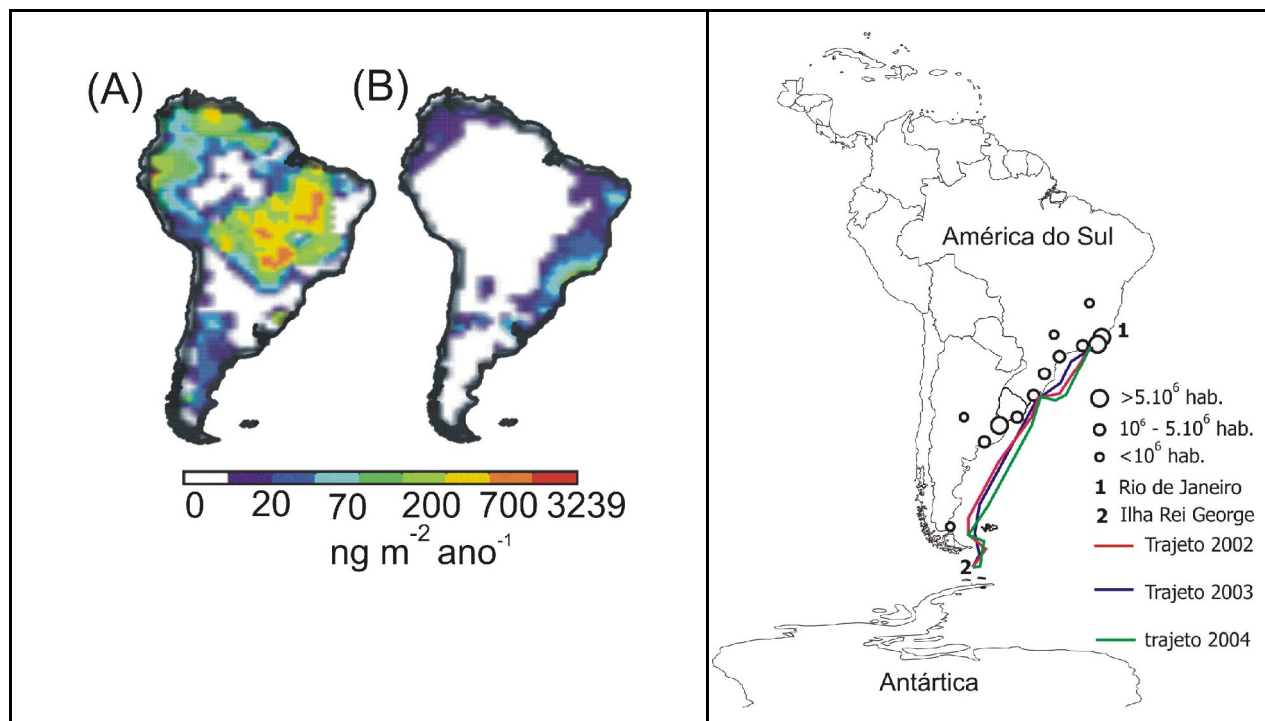


Figura 9 – (esquerda) emissões de BC estimadas pela NASA (Hansen et al., 2005) para a América do Sul.

“A” queima de biomassa e “B” de combustíveis fósseis; (direita) trajetos do navio ao longo do Oceano Atlântico e os principais centros urbanos da região.

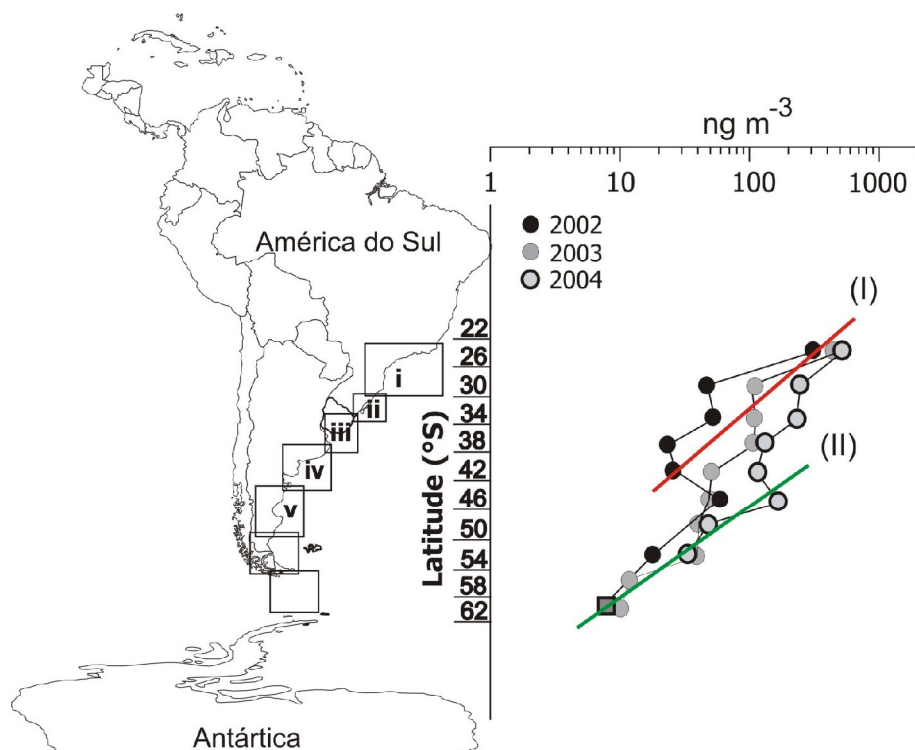


Figura 10 – Perfil médio das concentrações do aerossol BC na região do Oceano Atlântico Sul. (■) Valor médio ($8,7 \text{ ng m}^{-3}$) obtido na Ilha Rei George/ Península Antártica (PEREIRA *et al.*, 2006).

A diferença mais significativa ocorreu na faixa latitudinal entre 30°S - 50°S (Figura 10). Os valores máximos foram observados próximos a latitude 25°S , o que sugere uma significativa influência do BC proveniente do complexo urbano, composto pelas cidades do Rio de Janeiro e São Paulo, que na resolução da Figura 9, representa um único termo fonte. Um segundo incremento foi observado logo abaixo da latitude 35°S e pode representar a influência de atividades urbanas na Argentina. As concentrações entre a faixa latitudinal 40°S a 62°S decresceram rapidamente, até um nível mínimo como observado na Península Antártica desde 1990 (PENNER *et al.*, 1993; EVANGELISTA, 1998; WOLFF; CACHIER, 1998; PEREIRA *et al.*, 2006).

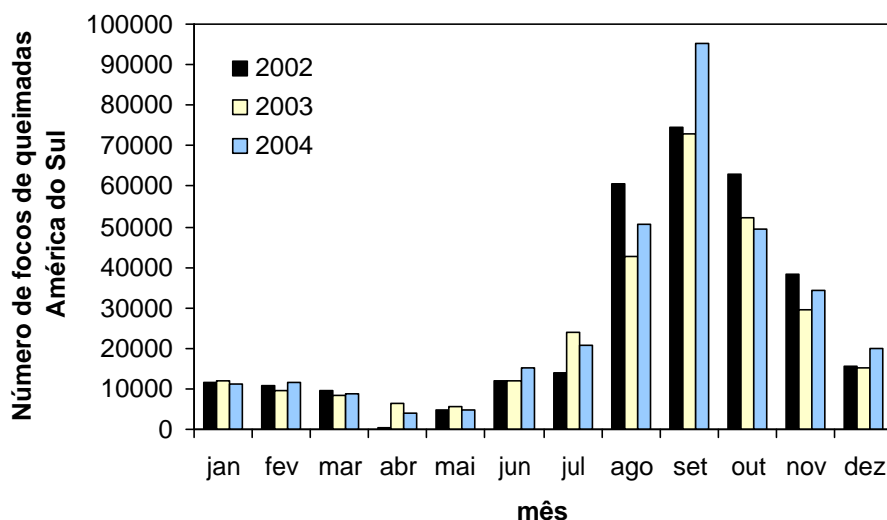


Figura 11 – Número mensal de focos de queimadas na América do Sul entre os anos de 2002 e 2004, segundo os dados do CPTEC/INPE (Centro de Previsão de Tempo e Clima/Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais).

As duas curvas na Figura 10 (I e II) representam os efeitos devido às fontes de BC no Brasil (I) e com acréscimo de fontes da Argentina e Uruguai (II). Apesar deste comportamento não contínuo, os resultados das três campanhas são relacionadas ao aerossol BC médio em longo prazo observado na Estação Antártica Brasileira Comandante Ferraz na Ilha Rei George ($8,7 \text{ ng m}^{-3}$), (PEREIRA *et al.*, 2006).

5.2.1 Monitoramento do aerossol BC - Estudos de Casos

A Figura 12 mostra a posição geográfica dos picos representados na tabela 3 com suas respectivas referências na área costeira. As legendas na Figura 12 representam os estados brasileiros localizados na costa atlântica (RJ: Rio de Janeiro, SP: São Paulo, PR: Paraná, SC: Santa Catarina, RS: Rio Grande do Sul). A Figura 13 mostra as retrotrajetórias para os picos selecionados, obtidos no modelo HYSPLIT de transporte e dispersão de massas de ar (<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>). As trajetórias foram calculadas através da

combinação de dados de coordenadas do navio e as datas de interesse, contendo os picos de aerossol BC ao nível do mar.

Tabela 3 – Identificação e coordenadas dos eventos de pico de BC no Oceano Atlântico

Sul. (Fonte: este estudo)

Data	Identificação dos eventos	Latitude° (S)	Longitude° (O)	Hora (h)* (GMT)
30 Out, 2002	a	23° 49'	044° 42'	03:40
13 Nov, 2002	e	44° 16'	056° 13'	23:50
16 Nov, 2002	g	54° 20'	061° 40'	08:00
31 Out, 2003	b	30°56'	049° 51'	21:00
09 Nov, 2003	c	35° 30'	053° 40'	22:30
12 Nov, 2003	f	46° 47'	058° 25'	13:10
14 Nov, 2003	h	54° 00'	060°40'	08:30
15 Nov, 2003	i	60° 30'	059° 30'	08:20
22 Fev, 2004	d	43° 09'	058° 12'	22:00

* referente à hora do pico observado.

Na Figura 12 observa-se a diminuição das concentrações do aerossol BC ao longo do trajeto do navio, saindo do porto do Rio de Janeiro. Este comportamento é típico do afastamento do navio do principal termo fonte e da dispersão da pluma de poluentes desta cidade. O evento “a” representa um pico de alta concentração dentro desta tendência de diminuição. A trajetória correspondente a este evento, observada na Figura 13, mostra a ocorrência de uma massa de ar sub-polar originada na região da Península Antártica ocidental antes do evento de pico. A frente sub-polar moveu-se para nordeste sobre o Oceano Atlântico, alcançando a costa tropical da América do Sul no Brasil. Nas proximidades do Uruguai começou a desenvolver um movimento anti-ciclônico que atingiu a região litoral do Brasil em área urbana. O pico do aerossol BC foi observado nas latitudes que correspondem à região de fronteira entre os estados de São Paulo e Paraná. O evento em questão pode ser identificado como um exemplo típico do transporte advectivo de aerossóis de regiões urbanas do Brasil para a região do Atlântico Sul.

Diferentemente do caso anterior, o evento “b” foi influenciado por massas de ar derivadas do Oceano Atlântico, migrando pela região costeira sob influência da Zona de Convergência do Atlântico Sul (ZCAS). A massa de ar desenvolveu uma movimentação de leste para oeste alcançando a região continental do Brasil. Inicialmente a massa de ar percorreu a linha costeira,

provavelmente induzida pela topografia da cadeia montanhosa da Serra do Mar, em seguida percorreu áreas urbanizadas sobre o Brasil, antes de chegar ao ponto de coordenada indicada para o navio. O aerossol BC no evento “b” possui o mesmo termo fonte que o evento “a”. Ambos os eventos foram caracterizados pela curta duração do pico, o que corresponde ao rápido transporte advectivo devido à influência de fortes ventos associados aos sistemas meteorológicos acima. O evento “c” também apresenta características similares ao evento “a”, sendo influenciado pela advecção de sistemas frontais subpolares. A massa de ar originada na Península Antártica, moveu-se na direção norte sobre o Oceano Atlântico e nas proximidades da latitude 50°S desenvolveu um movimento anti-ciclônico, afetando a região sul do Brasil e o Uruguai. Depois disso a massa de ar alcançou o ponto de coordenada do navio. Estas duas regiões podem ser prováveis termos fonte para o pico de aerossol BC. Embora o evento “c” seja significativamente alto comparado com a linha base de fundo, este não possui uma definição bem marcada comparável, como aquelas observadas durante os eventos “a” e “b”. As condições de estabilidade atmosférica durante o evento “c” bem como os termos fonte urbanos menos significativos na região continental, podem ser as causas da forma de pico mais alongada observado no evento. O evento “d” foi caracterizado pela sua significativa curta duração. As retrotrajetórias correspondentes apontam para um termo fonte localizado no Oceano Atlântico na sua porção sudoeste e a região da passagem do Drake, o que não é considerado razoável. Portanto este tipo de evento pode representar alguma contaminação proveniente do navio. Os eventos “e”, “f”, “g” e “h” são caracterizados por pequenos aumentos nas concentrações do aerossol BC comparados com a linha base e também pela migração de massa de ar sub-antártica polar sobre regiões urbanas não significativas na América do Sul. Na Figura 9 (lado esquerdo) observa-se que na latitude 35°S no Chile (Terra del Fuego) as emissões do aerossol BC são mais controladas pelos processos de queima de biomassa vegetal do que por atividades urbanas/industriais. Embora de menor intensidade, os processos de atividades urbanas/industriais, podem ser, potencialmente, os termos fonte de aerossol BC para os últimos eventos descritos. O evento “i” foi associado a uma massa de ar de origem relacionada a América do Sul. Este movimento anti-ciclônico na passagem do Drake, paralelamente a Península Antártica provavelmente transportou o aerossol BC para o ponto de coordenada do navio.

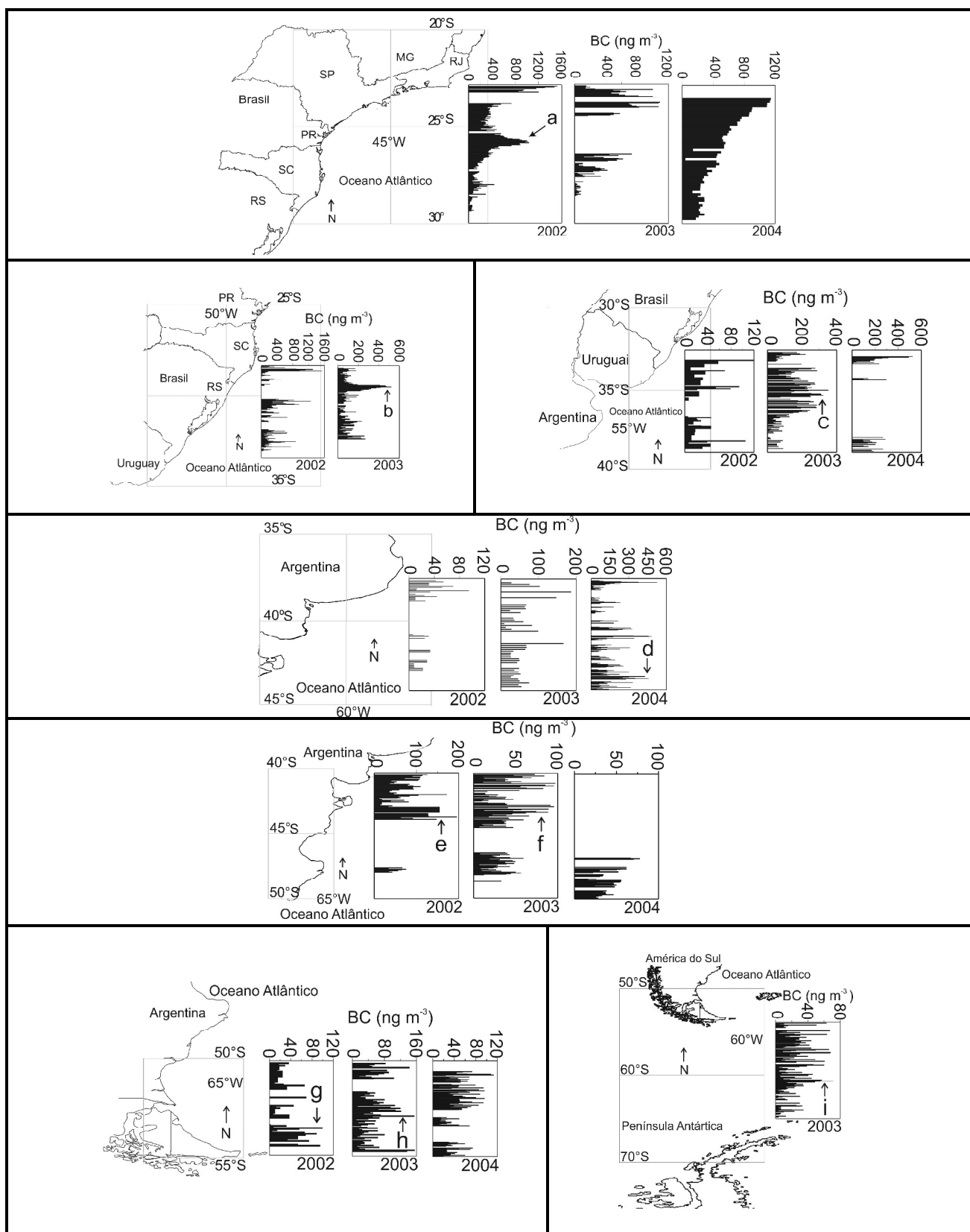


Figura 12 – Série temporal das concentrações de BC pela latitude (°S) e identificação dos principais picos de concentração de BC (a, b, ..., i).

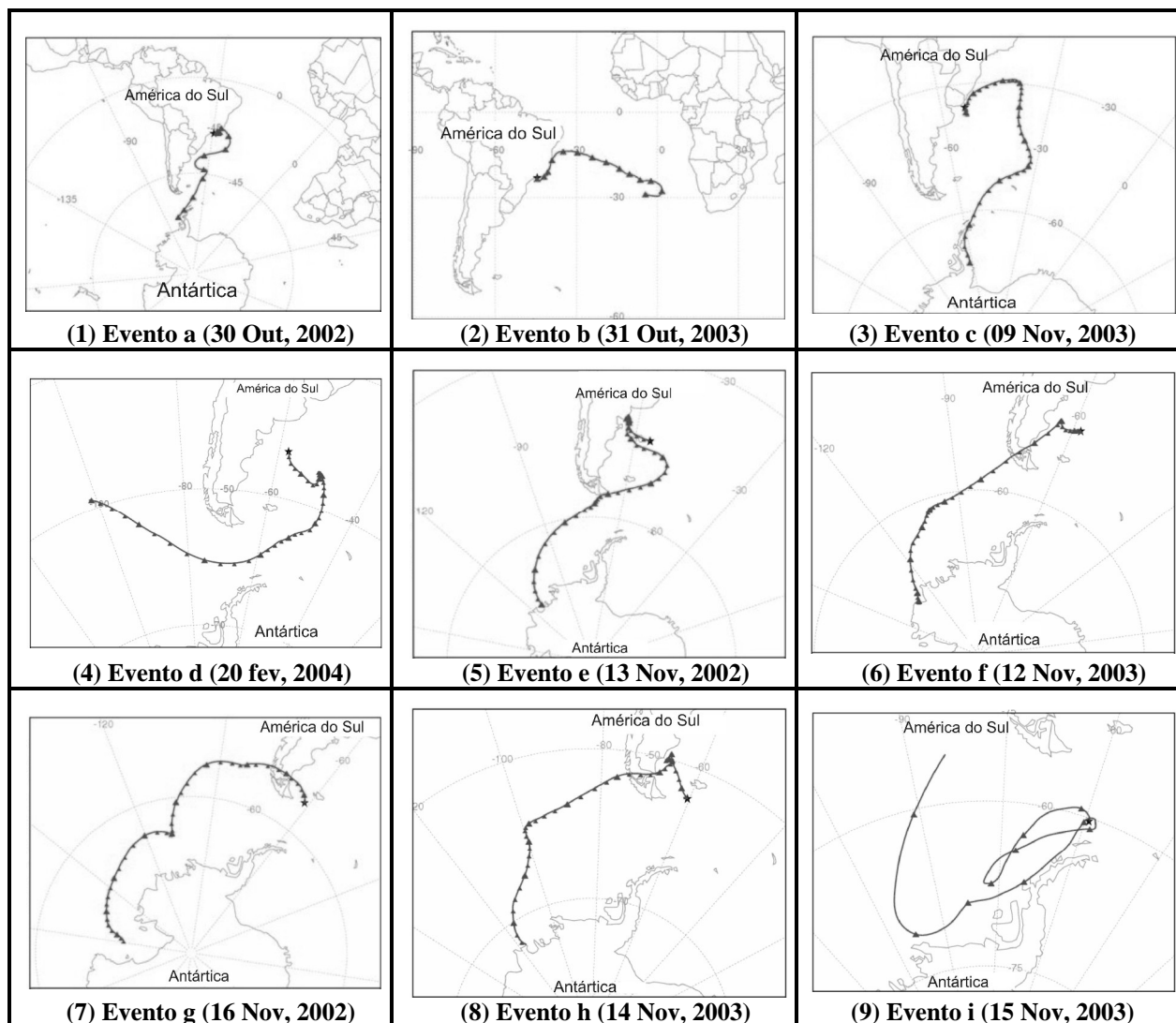


Figura 13 – Retrotrajetórias (HYSPLIT) de massas de ar correspondendo aos picos de aerossol BC na Figura 12.

5.2.2 Dispersão de queima de biomassa na América do Sul: Modelo de Simulação

Para investigar a importância dos aerossóis originados pela queima de biomassa na América do Sul em relação a outras fontes de BC, foi utilizado um modelo global de simulação: *The Goddard Institute for Space Studies general circulation model (GISS/GCM) BC simulation* (KOCH;

HANSEN, 2005; KOCH *et al.*, 2005). Koch e Hansen (2005) utilizaram este modelo para isolar as várias regiões fonte e para identificar as origens do aerossol BC no Ártico. Koch *et al.* (2005, 2006) investigaram as origens dos aerossóis em outras regiões, incluindo o hemisfério sul. Para isso foram realizadas múltiplas simulações isolando as fontes (industriais) provenientes da Ásia, América do norte e Europa e fontes da África e América do Sul, incluindo todas as emissões.

Neste trabalho foi utilizada esta simulação feita especificamente para o Hemisfério Sul, para estudar a dispersão do aerossol BC de biomassa queimada da América do Sul. O modelo inclui o transporte de todas as espécies de aerossol, embora consideremos somente o aerossol BC para fim deste estudo. Para uma descrição do modelo mais completa consultamos Koch e Hansen (2005) e Koch *et al.* (2005, 2006). As emissões industriais de aerossol BC foram baseadas em Bond *et al.* (2004). Emissões de queima de biomassa foram baseadas no modelo Global Fire Emissions Database (GFED) para os anos de 1997 a 2001 (VAN DER WERF *et al.*, 2003, 2004). De acordo com estes inventários, 8,2 Tg de BC são emitidos anualmente. 3,7 Tg de BC de queima de biomassa e o restante de fontes industriais. A América do Sul emite 1,2 Tg (cerca de 1/3 do valor global) de BC de biomassa e aproximadamente de 0,2 Tg de BC proveniente de outras fontes. Assim, de acordo com estas estimativas aproximadamente 84% do BC da América do Sul é proveniente de queima de biomassa.

A parte superior da Figura 14 mostra a contribuição percentual para a concentração na superfície do aerossol BC de três fontes, segundo o modelo descrito acima: (A) queima de biomassa na América do Sul, (B) queima de biomassa na África e (C) fontes industriais e residenciais na Índia. No Atlântico Sul aproximadamente a metade do BC é proveniente da queima de biomassa vegetal da América do Sul, dominados pelas fontes da região centro-oeste. Mais ao norte, as queimas de biomassa da África são dominantes. Mais ao sul, diversas fontes contribuem, porém a fonte da América do Sul é significativamente maior. Portanto, observa-se que de 10 a 30% do BC nos oceanos do sul são provenientes das queimadas de biomassa na África e de fontes indianas. A poluição atmosférica nestas regiões é levada para atmosfera e por processos advectivos entram na circulação atmosférica geral em direção aos pólos. (KOCH *et al.*, 2006).

Na Figura 14 (parte de baixo) observa-se, segundo a simulação do modelo, a média anual para o

BC na superfície (incluindo todas as fontes). No hemisfério sul a maioria significativa do aerossol BC é proveniente de queima de biomassa da América do Sul e África. As experiências do modelo que isolam a poluição de biomassa da América do Sul e da África e a poluição industrial de outras regiões permitem discernir as fontes de aerossol BC para o Atlântico Sul.

A comparação realizada entre o aerossol BC na costa atlântica estimada pelo modelo GISS e a média de aerossol BC medida durante as três campanhas no navio, apresentou uma discrepância significativa. Os valores medidos nas campanhas são mais elevados, quando comparados aos dados produzidos pelo modelo. As principais diferenças foram observadas entre dois trechos latitudinais: entre as latitudes 26°S e 42°S, com um fator de 1,2 a 2,1 de diferença, e entre as latitudes 42°S e 62°S com um fator entre 5,2 e 8,8 de diferença.

A Figura 15 mostra a correlação entre os valores previstos pelo modelo e os valores de aerossol BC medidos na costa atlântica. Nesta Figura as letras (a, b, ...,i) indicam os trechos latitudinais: a (26-30°S;45-49°W); b (30-34°S;49-52°W); c (34-38°S;52-53°W); d (38-42°S;53-57°W); e (42-46°S;57-58°W); f (46-50°S;58-60°W); g (50-54°S;60-61°W); h (54-58°S;61-59°W) e; i (58-62°S;59-58°W).

O aporte do produto de emissões de queima de biomassa na costa atlântica é dependente do regime continental de ventos, que é mais favorável ao transporte atmosférico do continente em direção a linha costeira; da intensidade e da frequência dos focos de queimadas; e do regime climático com relação ao nível de precipitação. Durante condições favoráveis de transporte atmosférico a migração de plumas de biomassa queimada em direção à costa atlântica foi responsável pelo aumento de concentração do aerossol BC com um fator de 3,3 maior do que o *background* para fontes industriais. O modelo GISS considera a base de dados com emissões englobando o período entre 1997 e 2001, que corresponde a um período de relativamente baixa incidência de queimadas. Em contraste com o período de monitoramento atmosférico deste estudo entre 2002 e 2004, quando a frequência de queimadas foi aproximadamente 50% maior (1997-2001: média anual de queimadas na América do Sul foi 113.782; e 2002-2004: média anual de queimadas na América do Sul foi 225.987; (www.dpi.inpe.br/proarco/bdqueimadas)). Apesar da base de dados apresentada aqui corresponde ao período inicial de decréscimo do

número de queimadas (tabela 3), seus efeitos sobre o continente da América do Sul provavelmente ainda permanecem. Se considerarmos que o posicionamento da ZCAS na costa atlântica ocorre entre as latitudes 15°S e 45°S, a discrepância entre o modelo e os valores medidos no trecho latitudinal entre 26°S e 42°S pode ser melhor explicada. Além disso, também deve-se considerar a contribuição de fontes industriais, que são demonstradas pelo modelo HYSPLIT (retro-trajetórias de massas de ar “a”, “b” e “c” na Figura 13) indicando o transporte atmosférico para o oceano provocado pela dinâmica de frentes frias, que ingressam no continente sulamericano. Maiores discrepâncias observadas para o trecho latitudinal entre 42°S e 62°S provavelmente não podem ser meramente deduzidas por incertezas dos inventários de queima de biomassa e emissões industriais. Liousse (1993) demonstrou que a atenuação óptica específica (*cross-section*) para o aerossol BC (σ_{BC}) pode ser alterada de 20 m²/g para queima de biomassa em savanas, para 5 m²/g para aerossol BC em regiões remotas da Terra. A técnica de atenuação óptica empregada para as medidas de BC utilizando o *Aethalometer* utiliza um algoritmo em que as concentrações são inversamente proporcionais ao valor de σ_{BC} . Portanto se as diferenças entre o modelo e as nossas medidas (da Patagônia para a Península Antártica) foram devido à instrumentação, espera-se uma discrepância maior entre os mesmos. Além da redução das incertezas nos inventários das emissões, para as latitudes medias e altas no Atlântico Sul, melhorias nas características do modelo e nas técnicas de medidas ainda são necessárias.

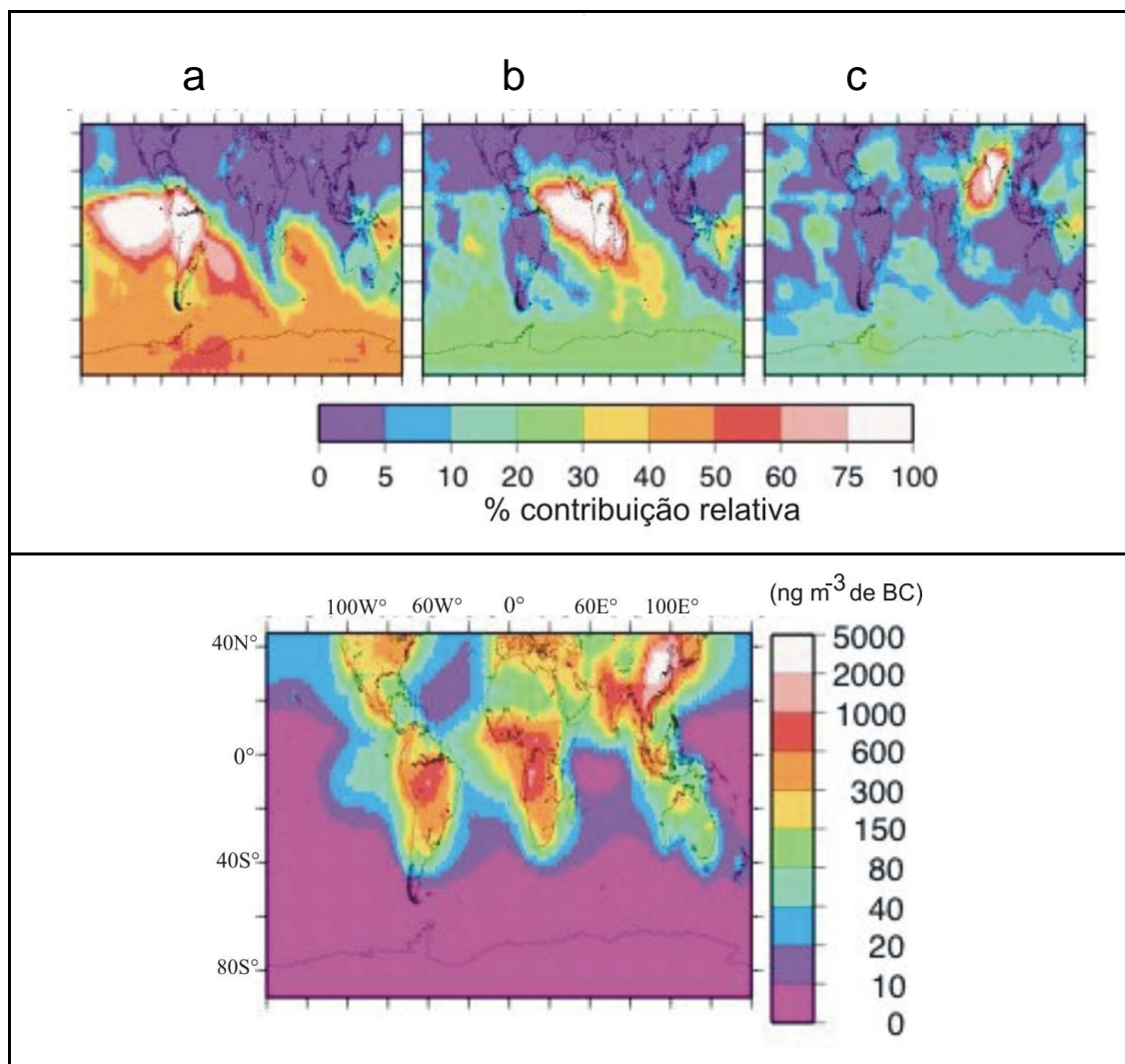


Figura 14 - (acima) Contribuição percentual do aerossol BC na superfície, provenientes da queima de biomassa na América do Sul (A), queima de biomassa na África (B) e indústrias do sul da Ásia e fontes residenciais (C) segundo o modelo GISS; (abaixo) resultados do modelo GISS para a concentração do aerossol BC na superfície (ng m^{-3}) (KOCH *et al.*, 2006).

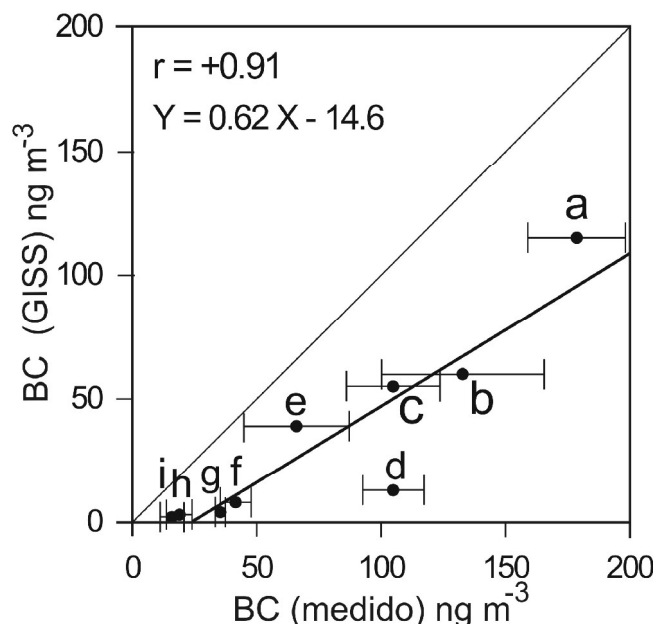


Figura 15 – Correlação entre os valores previstos pelo modelo GISS para aerossol BC e valores medidos ao longo da costa da América do Sul (este trabalho). As letras (a, b, c, ..., i.) indicam os trechos latitudinais (vide texto).

5.3 ESTUDO DA COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DO AEROSSOL SOBRE O OCEANO ATLÂNTICO SUL

O resultado das análises de composição elementar dos filtros (por EDXRF) amostrados nas campanhas do navio no Atlântico Sul pode ser observado nas Tabelas 4, 5, 6, 7 e 8, que contêm o resumo estatístico de todos os elementos analisados (média, mediana, desvio padrão, mínimo, máximo e número de amostras). Os dados são referentes aos anos de 2002, 2003 e 2004. No ano de 2002 os dados foram denominados como aerossóis totais, ou seja, sem separação entre moda fina e moda grossa. Em relação aos anos seguintes (2003 e 2004) houve separação pelo sistema de amostragem utilizado, entre moda fina e moda grossa.

Na Tabela 9 observa-se a comparação entre os dados amostrados no Atlântico Sul (este trabalho) e os dados obtidos da literatura para o diversas regiões, entre áreas remotas e urbanas. Em relação aos dados da literatura, foram considerados apenas os valores médios para cada moda, desconsiderando diferentes estações do ano.

Tabela 4 - Resumo estatístico da composição elementar do aerossol no Atlântico Sul em 2002, fonte: este estudo

Aerossol total 2002 (ng m⁻³)						
Elemento	Média	Mediana	Desvio padrão	Mínimo	Máximo	n
K	37,9	26,4	35,8	3,8	113,9	12
Ca	31,4	28,2	22,8	2,4	65,0	12
Ti	1,6	1,6	-	1,6	1,6	1
V	0,6	0,6	0,6	0,2	1,0	2
Cr	3,4	1,0	5,3	0,3	11,3	4
Mn	0,8	0,8	0,5	0,4	1,2	2
Fe	20,6	8,5	31,8	0,8	100,1	9
Ni	1,0	0,9	1,0	0,01	2,6	6
Cu	1,2	0,9	1,4	0,03	3,0	4
Zn	2,8	1,0	4,4	0,02	12,7	8
Se	0,1	0,05	0,1	0,02	0,2	4
Br	1,8	1,3	0,9	0,9	3,5	12
Rb	0,5	0,3	0,4	0,1	1,5	11
Sr	1,1	1,1	0,7	0,1	2,1	12
Pb	1,5	1,1	1,6	0,1	5,5	11
Al	23,7	21,1	23,1	2,5	65,5	7
Si	3,1	3,2	2,5	0,4	7,9	11
P	7,2	6,1	5,1	1,6	15,7	12
S	203,0	104,3	248,7	31,1	759,6	12
Cl	247,3	137,0	302,1	0,7	882,7	12

Tabela 5 - Resumo estatístico da composição elementar medida no Atlântico Sul em 2003 (este estudo)

Moda Fina 2003 (ng m⁻³)						
Elemento	Média	Mediana	Desvio padrão	Mínimo	Máximo	n
K	83,7	73,3	38,2	43,5	144,2	6
Ca	108,8	90,8	56,7	45,0	209,0	6
Ti	2,8	2,0	2,9	0,4	6,8	4
V	-	-	-	-	-	-
Cr	3,8	3,8	2,9	1,7	5,9	2
Mn	1,8	1,8	0,4	1,5	2,1	2
Fe	21,3	12,9	25,9	4,3	72,1	6
Ni	-	-	-	-	-	-
Cu	1,6	1,5	1,3	0,4	2,9	3
Zn	2,0	1,3	1,5	0,7	4,2	5
Se	0,4	0,4	-	0,4	0,4	1
Br	5,7	5,4	3,1	2,6	9,9	6
Rb	1,2	1,4	0,7	0,0	2,1	6
Sr	2,6	2,2	1,5	1,5	5,2	5
Pb	2,1	1,3	2,6	0,4	7,4	6
Al	-	-	-	-	-	-
Si	28,2	29,5	22,9	4,1	49,8	3
P	9,4	9,4	7,7	6,6	17,3	4
S	128,4	142,5	72,2	20,9	209,5	5
Cl	1735,3	1825,5	583,9	956,2	2486,6	5

Tabela 6 - Resumo estatístico da composição elementar medida no Atlântico Sul em 2004 (este estudo)

Moda fina 2004 (ng m ⁻³)						
Elemento	Média	Mediana	Desvio padrão	Mínimo	Máximo	n
K	69,8	80,1	22,9	33,0	87,1	5
Ca	86,3	97,3	32,9	33,7	120,4	5
Ti	2,5	0,6	3,7	0,2	6,7	3
V	-	-	-	-	-	-
Cr	0,9	0,5	1,0	0,3	2,6	5
Mn	1,1	1,1	1,0	0,4	1,8	2
Fe	19,3	8,6	28,2	0,3	68,9	5
Ni	-	-	-	-	-	-
Cu	0,3	0,2	0,3	0,1	0,7	4
Zn	2,0	0,6	3,3	0,3	7,9	5
Se	-	-	-	-	-	-
Br	6,8	4,9	4,3	3,1	13,9	5
Rb	1,4	1,3	0,8	0,5	2,7	5
Sr	1,7	1,5	0,7	0,8	2,7	5
Pb	0,5	0,3	0,5	0,1	1,3	5
Al	51,8	51,8	-	51,8	51,8	1
Si	111,2	27,1	157,5	13,5	292,9	3
P	21,8	16,1	13,2	7,4	41,0	5
S	188,8	185,4	61,5	97,1	265,8	5
Cl	2012,8	2184,0	726,1	885,1	2881,4	5

Tabela 7 - Resumo estatístico da composição elementar medida no Atlântico Sul em 2003 (este estudo)

Moda grossa 2003 (ng m ⁻³)						
Elemento	Média	Mediana	Desvio padrão	Mínimo	Máximo	n
K	25,4	21,8	13,6	13,4	50,2	6
Ca	17,2	15,1	8,7	9,1	33,2	6
Ti	0,6	0,6	-	0,6	0,6	1
V	1,1	1,0	0,3	0,9	1,5	3
Cr	4,7	4,7	4,8	1,3	8,1	2
Mn	-	-	-	-	-	0
Fe	3,1	2,2	3,8	0,4	10,4	6
Ni	0,8	0,7	0,4	0,4	1,5	6
Cu	1,7	1,7	1,8	0,4	3,0	2
Zn	1,0	0,9	0,3	0,7	1,5	5
Se	1,0	1,0	-	1,0	1,0	1
Br	4,1	4,4	1,5	2,4	5,7	6
Rb	0,9	0,9	0,4	0,4	1,5	5
Sr	1,0	1,0	0,5	0,4	1,5	3
Pb	1,2	0,7	0,8	0,7	2,1	3
Al	23,9	28,2	7,9	14,7	28,8	3
Si	9,4	7,0	9,3	1,8	25,6	5
P	7,4	7,4	-	7,4	7,4	1
S	129,8	116,9	53,8	74,4	210,2	6
Cl	190,2	205,8	63,6	73,8	250,4	6

Tabela 8 - Resumo estatístico da composição elementar medida no Atlântico Sul em 2004 (este estudo).

Moda grossa 2004 (ng m ⁻³)						
Elemento	Média	Mediana	Desvio padrão	Mínimo	Máximo	n
K	13,7	15,8	7,0	6,2	21,4	5
Ca	12,1	15,8	5,7	5,3	16,6	5
Ti	0,4	0,3	0,2	0,2	0,6	3
V	0,3	0,1	0,5	0,0	1,3	5
Cr	-	-	-	-	-	-
Mn	-	-	-	-	-	-
Fe	3,1	1,3	3,9	0,1	9,3	5
Ni	0,4	0,1	0,5	0,1	1,3	5
Cu	0,1	0,1		0,1	0,1	1
Zn	0,4	0,4	0,3	0,1	0,7	4
Se	-	-	-	-	-	5
Br	2,8	2,6	1,3	1,2	4,3	5
Rb	0,7	0,4	0,4	0,3	1,3	5
Sr	0,3	0,2	0,3	0,1	0,7	4
Pb	0,4	0,3	0,2	0,1	0,7	4
Al	12,8	12,8	-	12,8	12,8	1
Si	21,5	3,7	28,0	0,6	62,4	5
P	2,8	2,3	1,0	2,1	3,9	3
S	106,3	109,4	60,8	42,0	193,4	5
Cl	116,6	81,7	92,6	19,8	247,1	5

As maiores concentrações observadas no Atlântico Sul foram para os elementos Cl, Al, Si, S, K, Ca e Fe uma mistura de elementos de origem crustal e oceânica. Os elementos P, Ti, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Pb, Se, Br, Rb, Sr e V apresentaram concentrações médias significativamente mais baixas em relação ao primeiro grupo citado. Este grupo engloba elementos de origem antropogênica-industrial e oceânica. Estes últimos elementos apresentaram concentrações bastante próximas daquelas observadas em outros estudos em áreas consideradas remotas (CORREIA, 1998, ARTAXO *et al* 1990b; MISHRA *et al* 2004). A comparação dos dados do Atlântico Sul, em 2002, com dados da Ilha Rei George, Estação King Sejong e do Pólo Sul (MISHRA *et al* 2004), também sem separação entre moda fina e moda grossa, mostraram que as concentrações observadas no Atlântico Sul são em média uma ordem de grandeza maiores em relação aos valores encontrados nestes estudos. O mesmo pode ser observado ao comparar os valores obtidos no Pólo Sul com os valores de moda fina e moda grossa em 2003 e 2004 no Atlântico Sul.

A comparação dos dados de 2003, no Atlântico Sul, com dados obtidos por Correia (1998) na Ilha Rei George, mostrou que houve uma diferença entre as concentrações obtidas para ambas as modas. Para os elementos K, Ca, Ti, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Pb, Br, Rb e Sr, as maiores concentrações foram observadas, por Correia (1998), na moda grossa, enquanto que para o Atlântico Sul (este trabalho) as maiores concentrações foram observadas na moda fina, com exceção dos elementos Cr, Cu e Se que seguiram a mesma tendência da observada no estudo de Correia (1998). Em comparação com o estudo de Artaxo (1990b) situação semelhante foi observada, ou seja, com exceção dos elementos Si e Cl todos os outros elementos analisados pelo autor, apresentaram concentrações mais elevadas na moda grossa diferentemente dos dados obtidos neste estudo. Houve exceções para os elementos Cr, Cu e Se, que apresentaram maiores concentrações na moda grossa como no estudo de Artaxo (1990b).

Em relação a comparação dos dados obtidos em 2004 com a literatura, foi visto que, em nossos dados, as maiores concentrações, sem exceção, foram observadas na moda fina. No estudo de Correia (1998) apenas o elemento Cr mostrou maior concentração na moda fina. No estudo de Artaxo (1990b), apenas os elementos Si e Cl apresentaram este comportamento.

A comparação dos nossos dados com dados coletados sobre região oceânica, no Atlântico Norte e Mediterrâneo (Anikiev et al, 1998), mostrou alguma semelhança, com exceção para os dados de Fe e Zn, que para o estudo supracitado apresentaram concentrações mais de uma ordem de grandeza maior. Esta observação, provavelmente, foi devida a maior influência de aerossóis continentais-urbanos para a amostragem no Atlântico Norte e Mediterrâneo.

A comparação dos dados coletados no Atlântico Sul (este trabalho) com dados amostrados em Piracicaba, São Paulo (LARA *et al*, 2005), entre 1997 e 1998 mostrou diferenças significativas. Piracicaba é uma cidade do interior de São Paulo, dominada pela atividade de plantação de cana e pastagens, além de áreas urbanas com pequenas indústrias (LARA *et al*, 2005). Neste estudo os autores mostram a composição de aerossóis atmosféricos na região, oriundos de emissões de queima de biomassa, principalmente queima de cana de açúcar. As concentrações dos elementos crustais como Fe, Si e Al foram pelo menos uma ordem de grandeza maiores em relação aos nossos dados. O mesmo ocorreu em relação aos elementos de origem antropogênica-industrial

como V, Pb, Ni, Mn, Ti e S. Em relação ao K foi observada a mesma tendência, uma vez que o estudo se concentrou nos períodos de queima de biomassa na região. O contrário foi observado nas concentrações do elemento Cl, que apresentou valores significativamente menores em Piracicaba em relação aos nossos dados. Este fato está provavelmente associado a grande influência oceânica nos dados coletados neste estudo para o Atlântico Sul.

Na comparação realizada entre este estudo (Atlântico Sul) e o trabalho desenvolvido na área metropolitana de São Paulo (CASTANHO; ARTAXO, 2001), observou-se algumas diferenças significativas. Em relação ao Cl as concentrações no Atlântico Sul (este trabalho) foram significativamente maiores, do que em relação a área urbana de São Paulo, uma vez que se trata de área oceânica. Para a maioria dos outros elementos analisados, o contrário foi observado, ou seja, as concentrações na área urbana de São Paulo foram significativamente maiores do que o observado no Atlântico Sul, principalmente em relação aos elementos de origem antropogênica como V, Pb, Zn e Ni.

Na Tabela 10 observa-se a comparação entre os valores das razões para alguns elementos medidos por este trabalho no Atlântico Sul, com outras fontes da literatura, em locais considerados urbanos e remotos. Com estas razões é possível observar com maior clareza os principais termos fontes que influenciam os dados deste trabalho. As razões apresentadas foram obtidas a partir dos dados médios dos autores, não considerando a separação entre as modas. Em nossos dados, em relação a razão Br/Fe os valores foram 0,45 e 0,38 para os anos de 2003 e 2004 e 0,08 em 2002. Os valores referentes aos anos de 2003 e 2004 foram bastante próximos daqueles observados na Ilha Rei George por Artaxo (1999b) e Correia (1998). Esta observação pode ser explicada pela influência oceânica nos locais de amostragem tanto para nosso trabalho (sobre o Atlântico Sul) quanto para os estudos realizados na Ilha Rei George. Situação distinta foi observada em áreas urbanas como São Paulo (capital) e Piracicaba com as razões Br/Fe variando entre 0,016 e 0,003 respectivamente. A razão entre Pb/Fe apresentou variação significativa em nossos dados: 0,07 em 2002; 0,16 em 2003 e 0,03 em 2004, obtendo o mesmo valor, no caso do ano de 2004, que o observado em São Paulo (capital). Este resultado pode ser explicado pela influência de aerossóis antropogênicos de áreas urbanas no Atlântico Sul. O mesmo pode ser observado em relação a razão V/Fe que variou entre 0,03 a 0,11 neste trabalho. Este valor é

significativamente maior quando comparado com a razão observada no Pólo Sul (0,004) por Mishra, (2004). Além disso a razão V/Fe observada para o ano de 2004 neste trabalho (0,03) é bastante próxima daquela observada em Piracicaba (0,04), por Lara *et al* (2005), sugerindo a influência urbana no aerossol monitorado no Atlântico Sul.

As Figuras 16, 17 mostram os resultados referentes a distribuição entre modas fina e grossa para os elementos analisados para os anos de 2003 e 2004 individualmente. A Figura 18 mostra a distribuição, entre moda fina e moda grossa, em referência aos de 2003 e 2004 analisados conjuntamente. Comparando os resultados obtidos neste trabalho entre os anos (2003 e 2004), observou-se as maiores concentrações na moda fina para os dois anos, com exceção dos elementos Cr e Cu, que apresentaram maiores concentrações na moda grossa em 2003. Esta tendência pode ser explicada pela formação recente desses aerossóis, uma vez que estas estão, na sua maioria, concentrados na moda fina. A grande variedade na composição elementar pode explicar a influência de diversas fontes, como aerossóis crustais, marinhos e antropogênicos, provavelmente oriundos do continente sul-americano e do próprio Oceano Atlântico.

Apesar de haver diferença significativa entre as concentrações o coeficiente de correlação (r) obtido entre os dados do Atlântico Sul (este trabalho) e os dados obtidos na literatura apresentou valores significativos, variando entre 0,73 a 1,0 (Tabela 11 e Figuras 19 e 20). Esta observação nos permite identificar as prováveis fontes dos aerossóis atmosféricos encontrados na região da Península Antártica, indicando que esta última é um testemunho das emissões atmosféricas geradas na América do Sul. Estes dados são corroborados por autores de estudos recentes, que demonstram que a Patagônia é um das principais áreas fonte de aerossóis crustais para a Península Antártica (BASILE *et al* 1997; IRIONDO, 2000).

Tabela 9 - Comparação dos dados obtidos no Atlântico Sul (este estudo), com dados obtidos na literatura.

(ng. m ⁻³)	Ilha Rei George Correia (1998) M. fina	Ilha Rei George Correia (1998) M. grossa	Ilha Rei George Artaxo (1990b) M. fina	Ilha Rei George Artaxo (1990b) M. grossa	Ilha Rei George Mishra (2004) TSP	Pólo Sul Mishra (2004) TSP	São Paulo Castanho e Artaxo (2001) M. fina	São Paulo Castanho e Artaxo (2001) M. grossa	São Paulo Lara et al, (2005) M. fina	São Paulo Lara et al, (2005) M. grossa	Oceano Indico e Atlântico norte Anikiev et al (1998)	Aerossol Total (2002)	M. Fina (2003)	M. Grossa (2003)	M. Fina (2004)	M. Grossa (2004)
Al	4,46	11,48	3,37	9,94	1,87	0,32	437,0	1017	237,9	1782,0	-	23,7	0	22,7	51,8	12,8
Si	31,13	32,16	83,70	20,08	-	-	345	1586	407,9	3134,0	-	3,1	28,2	7,7	85,6	19,3
P	-	3,92	-	3,82	-	-	14,3	23,55	5,4	61,6	-	7,2	9,4	7,4	18,4	2,8
S	80,25	99,98	-	-	-	-	1374,0	584,0	1417	641,4	-	203,0	128,4	127,3	172,4	96,8
Cl	618,47	1351,33	386,0	81,01	-	-	52,0	48,5	12,0	84,8	-	247,3	1735,3	188,3	1821,8	113,7
K	16,41	37,40	11,60	28,51	-	0,13	263,0	345,0	361,4	463,6	-	37,9	78,6	23,7	62,9	12,7
Ca	18,67	43,99	14,10	36,55	-	-	107,0	875,5	75,1	688,7	-	31,4	100,3	17,2	77,6	11,3
Ti	0,56	1,61	0,28	1,09	-	0,18	22,85	148	32,4	278,1	-	1,6	2,2	0,6	1,9	0,3
Cr	1,06	0,67	0,46	0,48	0,11	0,011	9,6	14,1	2,9	3,5	4,0	3,4	3,9	4,7	0,8	0
Mn	0,12	0,37	0,15	0,40	-	0,18	9,6	23,6	12,3	36,1	-	0,8	1,7	0	1,0	0
Fe	1,00	8,80	1,25	12,94	-	0,25	355,5	1327,5	336,7	2147	1160	22,0	17,8	2,6	20,5	2,6
Ni	0,09	0,21	0,10	0,18	0,82	-	3,5	5,45	11,3	12,1	-	1,0	0	0,8	0	0,3
Cu	0,36	2,80	0,13	0,62	0,14	0,079	12,2	27,1	4,4	5,2	-	1,2	1,7	1,9	0,2	0,1
Zn	1,33	3,98	3,09	10,67	0,13	0,077	88,5	141,5	88,5	58,1	69,78	2,8	1,7	1,0	1,3	0,4
Pb	0,25	0,96	0,17	0,63	0,04	-	32,5	27	20,5	12,0	-	1,5	2,2	1,0	0,4	0,3
Se	0,06	0,06	0,06	-	-	0,069	3,0	3,0	-	-	0,63	0,1	0,4	1,0	0	0
Br	3,65	5,21	2,27	-	-	-	14,3	13,8	4,9	3,1	9,56	1,8	5,1	4,1	6,4	2,5
Rb	0,20	0,49	0,18	0,51	0,006	0,003	4,6	7,6	-	-	-	0,5	1,3	0,9	1,3	0,6
Sr	0,33	0,77	0,24	0,67	0,68	0,15	2,4	6,0	-	-	-	1,1	2,3	1,0	1,6	0,3
V	-	-	-	-	0,037	0,0009	10,3	10,0	54,8	57,9	-	0	0	1,1	0	0,3

TSP – Total Suspended Particulate.

Tabela 10 – Comparação entre as razões para alguns elementos medidos no Atlântico Sul (este trabalho) e dados da literatura.

Fonte	V/Fe	Pb/Fe	Br/Fe
Este trabalho 2002	-	0,07	0,08
Este trabalho 2003	0,11	0,16	0,45
Este trabalho 2004	0,03	0,03	0,38
Pólo Sul. Mishra (2004)	0,004	-	-
Rei George. Correia (1998)	-	-	0,90
Rei George. Artaxo (1990b)	-	0,05	0,32
Piracicaba. Lara et al (2005)	0,04	0,01	0,003
São Paulo (capital) Castanho e Artaxo 2001	0,01	0,03	0,016

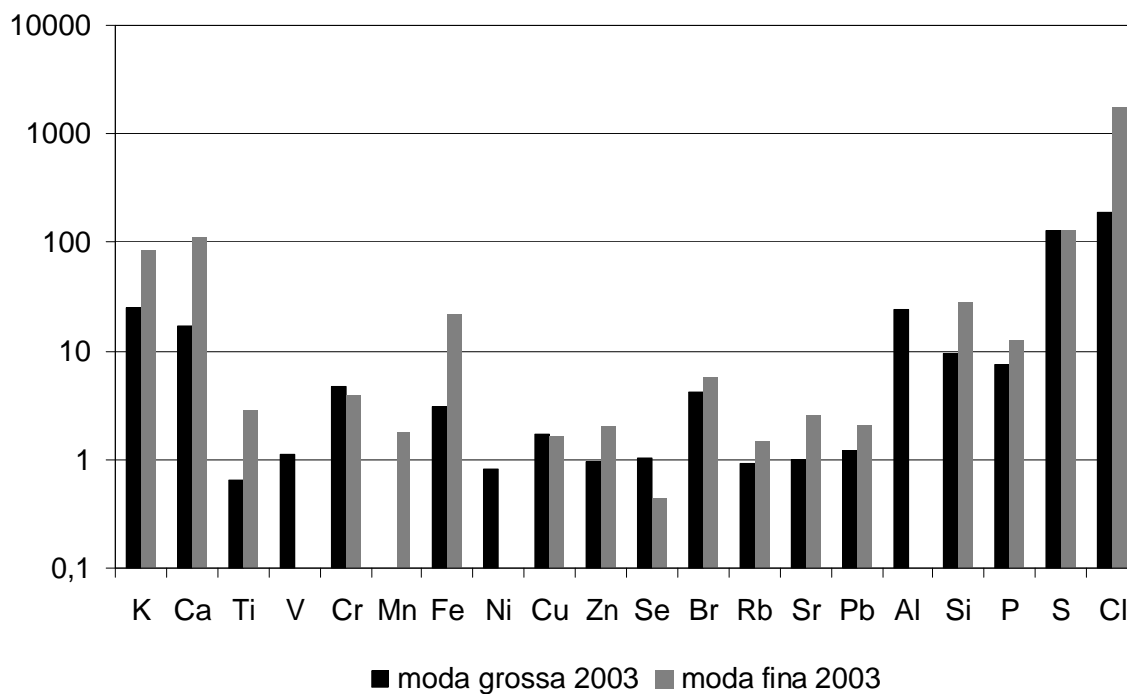


Figura 16 - Distribuição das concentrações médias (2003) no Atlântico Sul entre moda fina e moda grossa.

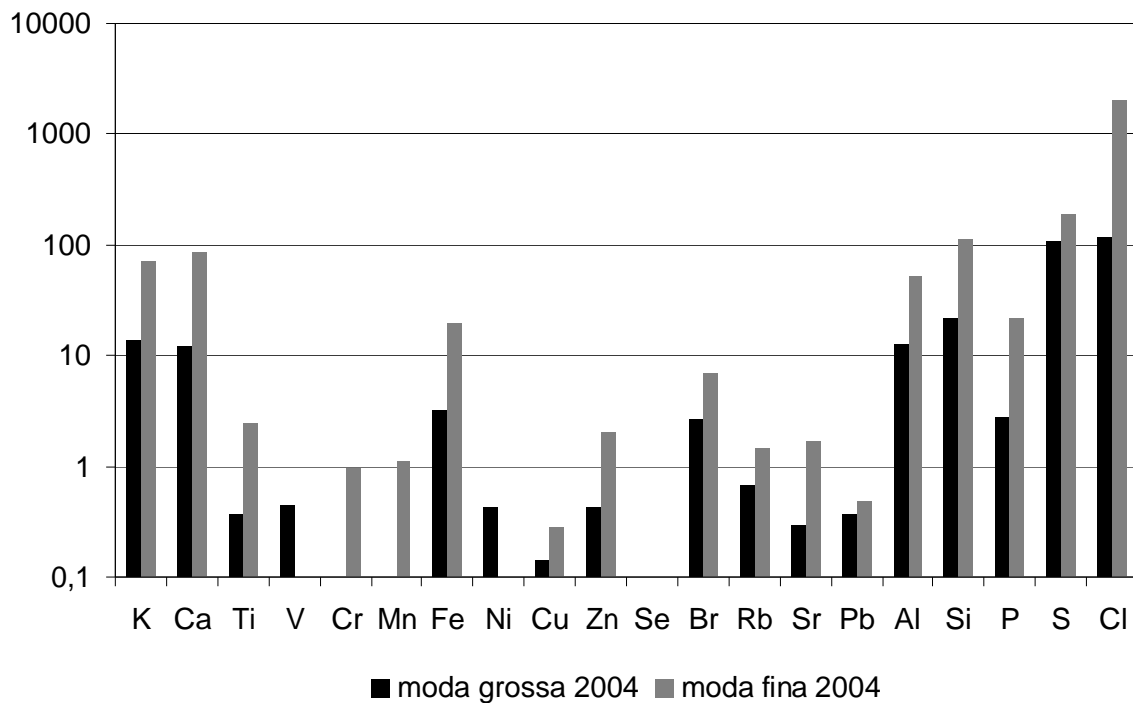


Figura 17 - Distribuição das concentrações médias (2004) no Atlântico sul entre moda fina e moda grossa.

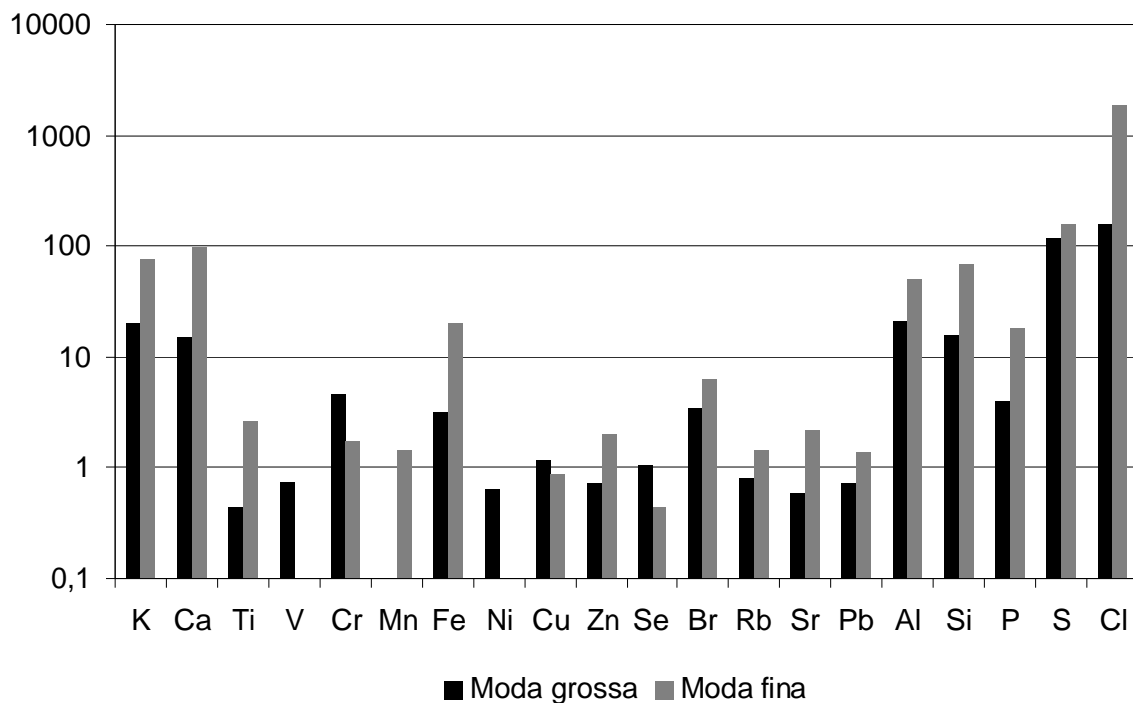


Figura 18 - Distribuição das concentrações médias (2003 e 2004) no Atlântico Sul entre moda fina e moda grossa.

Tabela 11 – Coeficiente de correlação (*r* de *Pearson*) entre os dados medidos no Atlântico Sul (este estudo) e os dados da literatura para a Península Antártica.

Literatura	Este trabalho				
	(2002) total	(2003) moda fina	(2003) moda grossa	(2004) moda fina	(2004) moda grossa
Correia (1998) moda fina	0,83	0,85	0,88	1,0	0,82
Correia (1998) moda grossa	0,80	0,73	0,86	1,0	0,78
Artaxo (1990b) moda fina	0,96	0,84	0,97	0,98	0,99
Artaxo (1990b) moda grossa	0,92	0,73	0,90	0,88	0,92

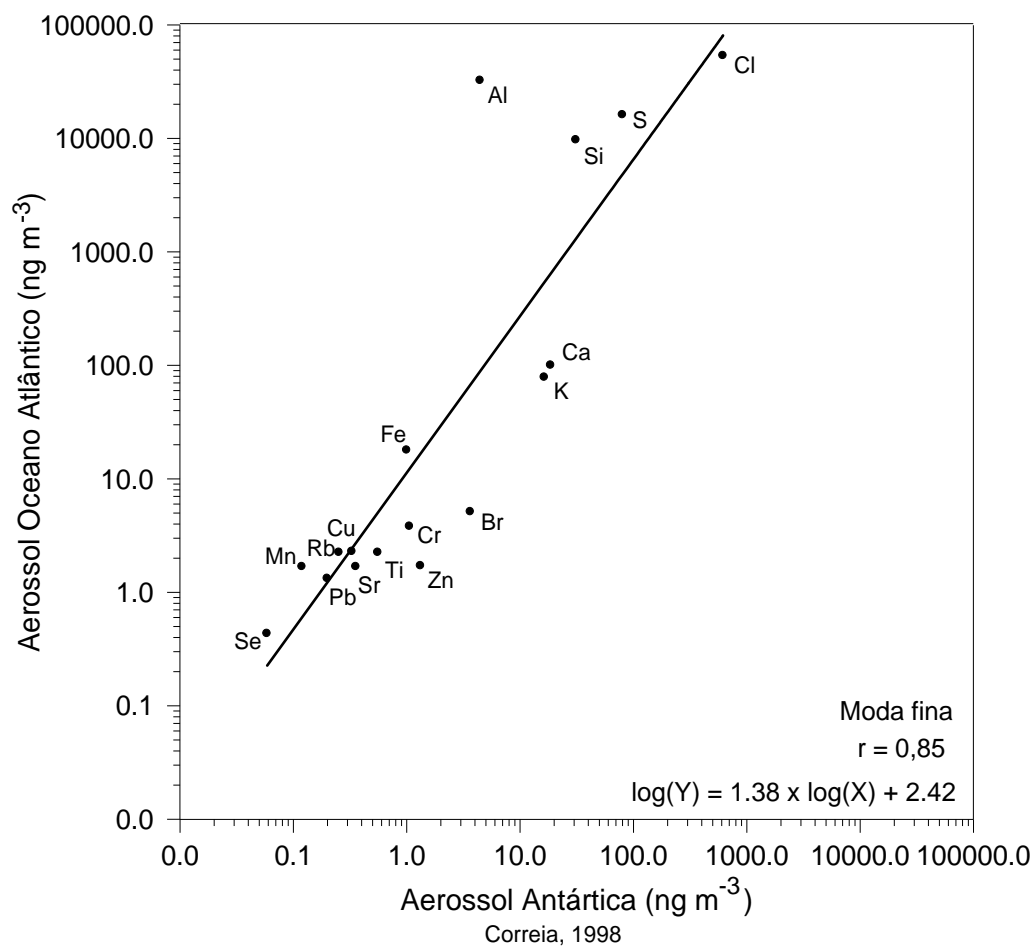


Figura 19 – Correlação entre as médias das amostras do Atlântico Sul na moda fina (este trabalho) e os dados de concentração na moda fina na Ilha Rei George, por Correia (1998).

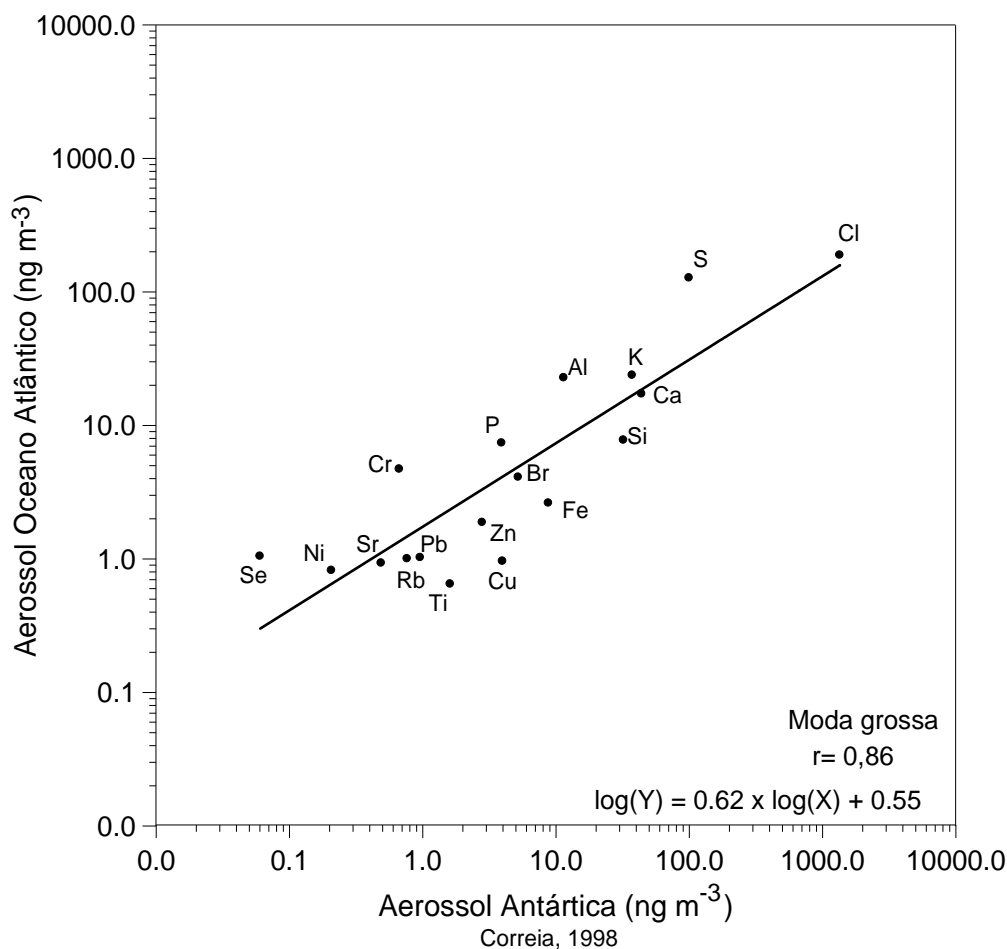


Figura 20 – Correlação entre as médias das amostras do Atlântico Sul na moda grossa (este trabalho) e os dados de concentração na moda grossa na Ilha Rei George, por Correia, (1998).

Na Figura 21A e 21B observa-se as concentrações elementares para o monitoramento de aerossóis na região do Atlântico Sul em 2002, no material particulado total. Foi observada a mesma tendência de decréscimo das concentrações com o aumento de grau de latitude sul, daquela observada no monitoramento de BC realizado na mesma campanha. Foram observados incrementos nas concentrações dos elementos Mn, Cu, Zn, Se, Sr, Al, Si e P, entre as faixas latitudinais 30 e 35°S, prevalecendo a tendência de decréscimo das concentrações com o aumento do grau de latitude sul. A retrotrajetória de massas de ar referente ao mesmo período indica a influência do aporte de material de origem continental (evento “d” – Figura 21), de provável origem na região sul do Brasil e Uruguai. É importante ressaltar que de uma forma geral as maiores concentrações observadas, foram

próximas aos grandes centros urbanos da região sudeste do Brasil. Para este trecho, as retrotrajetórias de massas de ar indicam o transporte no sentido continente-oceano, indicando os centros urbanos como principais fontes para as concentrações observadas. Não foi observada correlação significativa entre as concentrações dos elementos de origem crustal e a distância média do navio da costa da América do Sul para cada trecho latitudinal.

A mesma tendência foi seguida no ano de 2003 (entre moda fina e moda grossa) ou seja, diminuição das concentrações com o aumento do grau de latitude sul. Como o esperado, para a maioria dos elementos as maiores concentrações foram observadas no primeiro trecho de navegação (próximo aos centros urbanos do sudeste brasileiro). Apesar disso, as retrotrajetórias de massas de ar (Figura 22 “a” e “b”) mostraram o transporte atmosférico de massas de ar do sul da Argentina (deserto da Patagônia) como principal região fonte. Em relação a moda fina nenhum incremento significativo nas concentrações foi identificado durante o trajeto do navio. De uma forma geral, as retro-trajetórias de massas de ar para este período de amostragem, indicam um padrão definido de influência continental durante o trajeto do navio, principalmente da região sul da América do Sul (Patagônia), Figura 22 e Figura 23A e 23B. Assim como foi observado no ano anterior, não houve correlação significativa entre as concentrações dos elementos crustais e a distância média do navio da costa para cada trecho latitudinal.

Em relação à moda grossa também observou-se, para a maioria dos elementos, a tendência de diminuição das concentrações com o aumento do grau de latitude sul. Assim como foi observado na moda fina, as maiores concentrações foram obtidas no trecho latitudinal próximo aos grandes centros urbanos do sudeste brasileiro. Apesar disso as retrotrajetórias indicadas para este trecho (“a” e “b”) mostraram a influência do deserto da Patagônia como principal fonte para os valores apresentados. Incrementos de Zn, Br, Ca, Fe e S foram observados no trecho latitudinal entre 55° e 62°S. Duas retrotrajetórias representam este trecho, Figura 24 (A e B) e 25, eventos “g” e “h”. A retrotrajetória “g” iniciada na zona costeira da Antártica ocidental migrou sobre o oceano Pacífico na direção leste, passando sobre o extremo sul da América do Sul, chegando ao ponto indicado sobre o Oceano

Atlântico. A retrotrajetória “h” apresentou movimentação semelhante ao observado no evento anterior, com a diferença de não ter passado sobre região continental, apresentando uma trajetória exclusivamente oceânica. Os incrementos nas concentrações elementares observados podem estar relacionados a mistura destas duas influências oceanica/continental, indicadas pelas retrotrajetórias.

Em relação a campanha realizada em 2004 algumas observações podem ser feitas em relação as concentrações latitudinais nas duas modas (Figuras 26, 27, 28 e 29). De forma geral foi seguida a mesma tendência de decréscimo das concentrações com o aumento latitudinal para as duas modas. Porém, em relação às concentrações de Ca, Ti, Mn, Fe e Si (moda fina) foi observado um incremento nas concentrações entre as faixas latitudinais 25° e 35°S. Na faixa latitudinal entre 55° e 60°S (moda fina), foi observado um incremento das concentrações para os elementos: K, Ca, Br, Rb, Sr, P, S, Cl. Na moda grossa foi observado um incremento do elementos Ti, Fe, Si, Zn e Cl na faixa latitudinal entre 30° e 35°S. A retrotrajetória de massa de ar “e” (Figuras 26 e 28) mostrou a massa de ar de origem no Oceano Atlântico, migrando na direção leste em direção ao continente, passando sobre a região sudeste do Brasil, antes de alcançar a coordenada do navio. Esta massa de ar é provavelmente a causadora das maiores concentrações observadas para os elementos Cr, Pb, P, Cu e Zn, na moda fina, e os elementos Pb, S, Zn, e Rb na moda grossa no trecho entre as latitudes 20 a 25°S, mais próximo ao centro urbanos do sudeste brasileiro. A faixa latitudinal entre 30 e 35°S é representada pela retrotrajetória “d”, iniciada sobre o oceano Pacífico, migrando para oeste, passando sobre o continente da America do Sul, sobre o Chile e a Argentina (Patagônia) . Esta massa de ar é a provavel causadora das concentrações observadas neste trecho, tanto para a moda fina, quanto para a moda grossa. As outras retrotrajetórias observadas em 2004, possuem trajeto exclusivamente oceânico. Neste caso as concentrações observadas no trecho latitudinal, entre 55° e 60°S não podem ser explicadas pela influência da massa de ar observada na retrotrajetória “a”. Estas concentrações provavelmente são oriundas de algum evento de transporte de longas distâncias não identificado, ou algum efeito de contaminação do próprio navio.

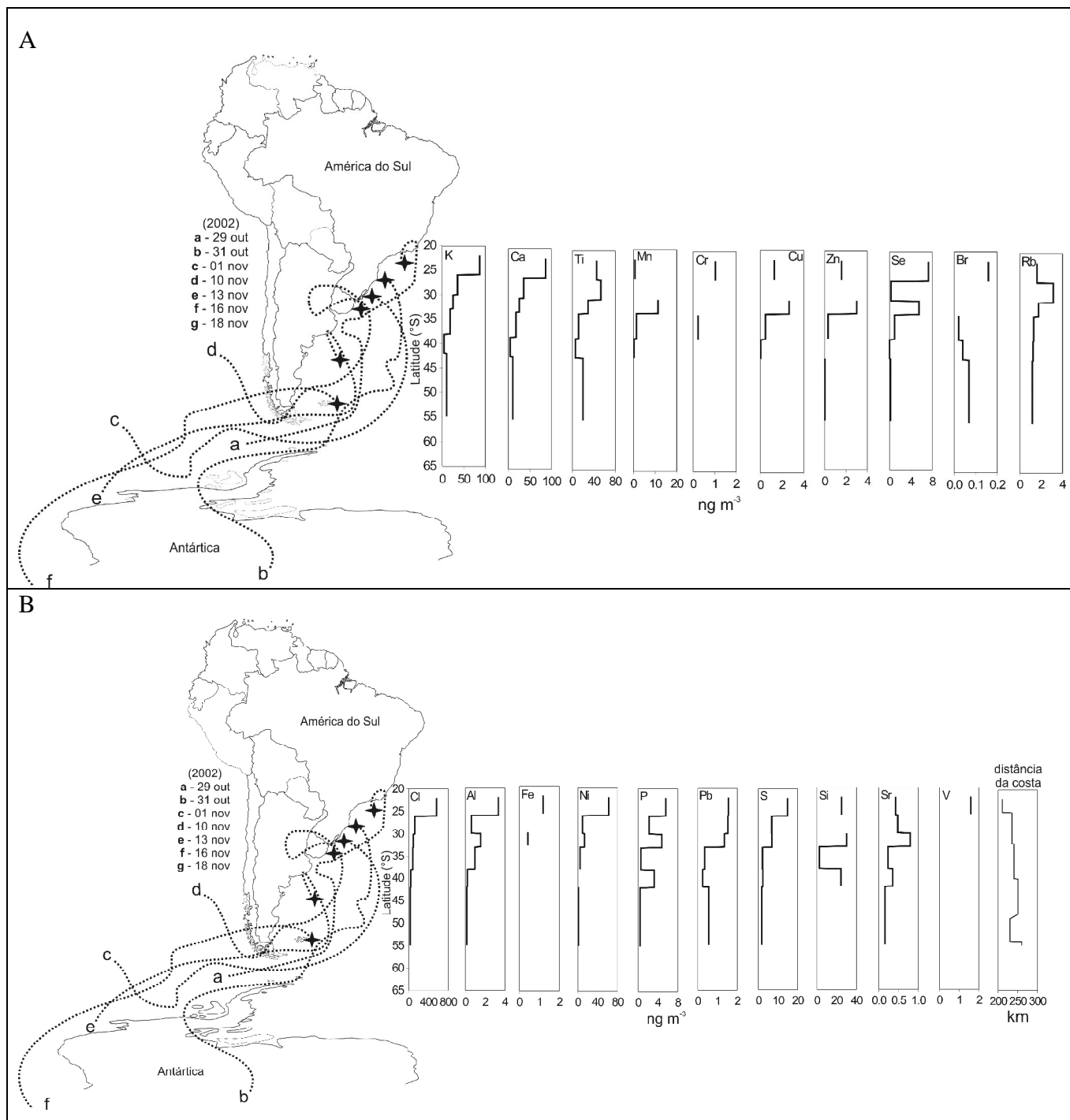


Figura 21 – Distribuição latitudinal da composição elementar de aerossóis totais no Atlântico Sul e retrojetórias de massas de ar, em outubro e novembro de 2002 e fevereiro e março de 2003; “A” - (K, Ca, Ti, Mn, Cr, Cu, Zn, Se, Br e Rb); “B” - (Cl, Al, Fe, Ni, P, Pb, S, Si, Sr, V) e distância média do navio da costa para cada trecho latitudinal.

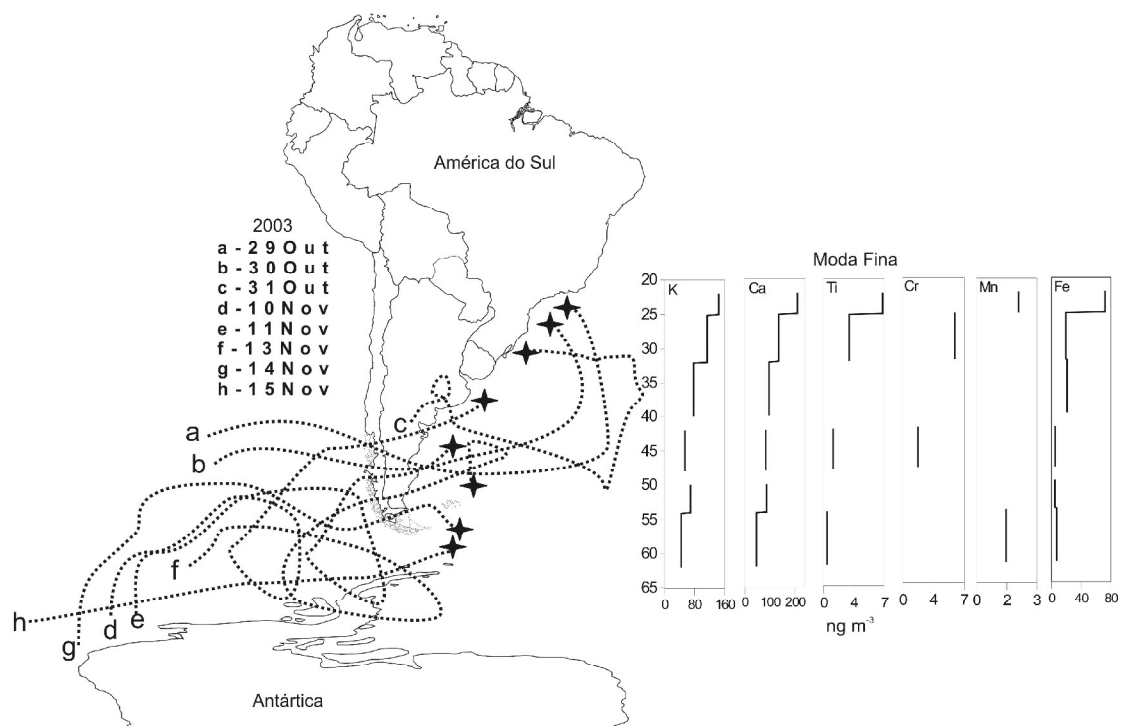


Figura 22 – Distribuição latitudinal da composição elementar na moda fina do aerossol e retrotrajetórias de massas de ar em 2003, (K, Ca, Ti, Cr, Mn e Fe).

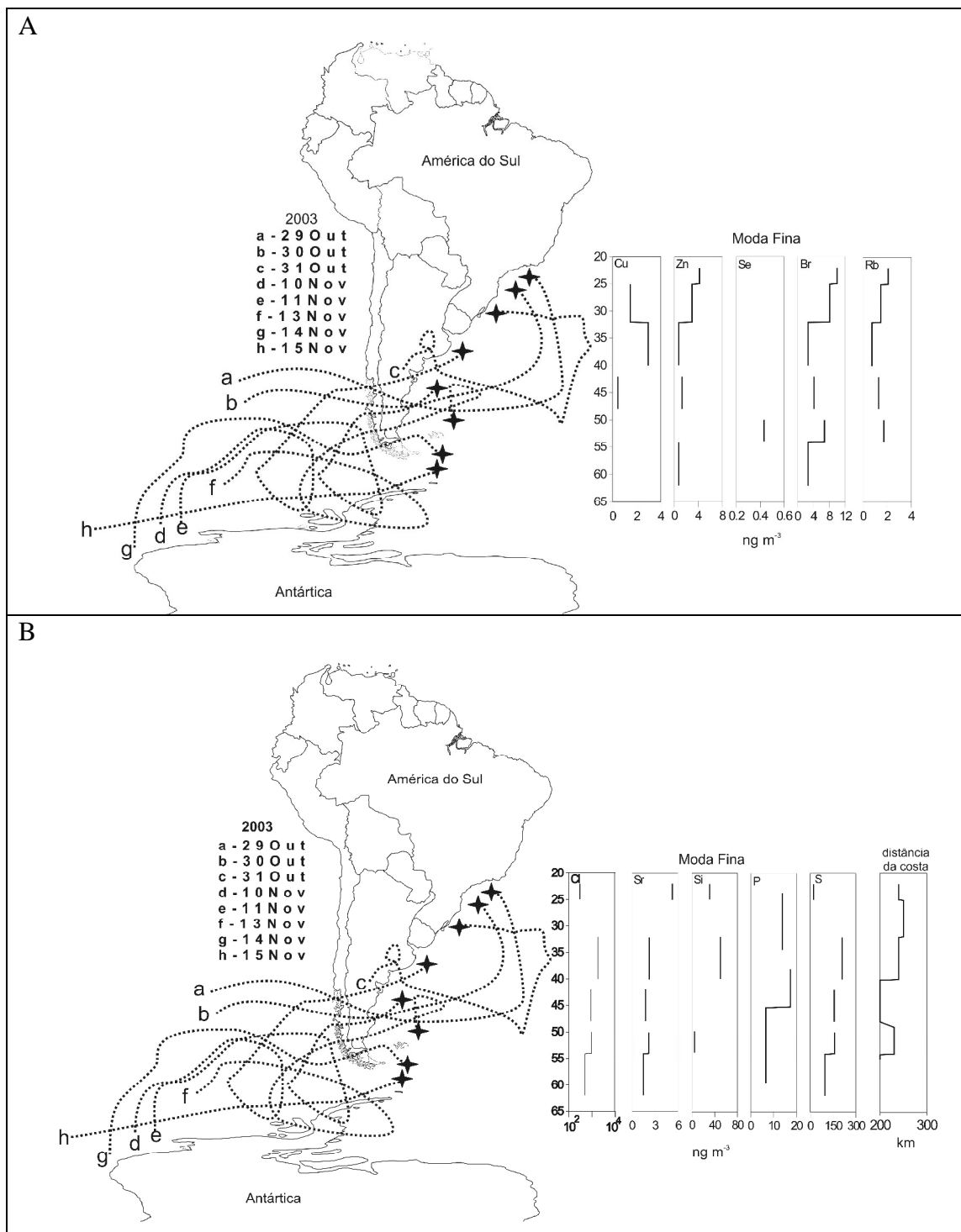


Figura 23 - Distribuição latitudinal da composição elementar na moda fina do aerossol e retrotrajetórias de massa de ar em 2003; “A” - (Cu,Zn, Se, Br, Rb); “B” - (Cl, Sr, Si, P, S) e distância média do navio da costa para cada trecho latitudinal.

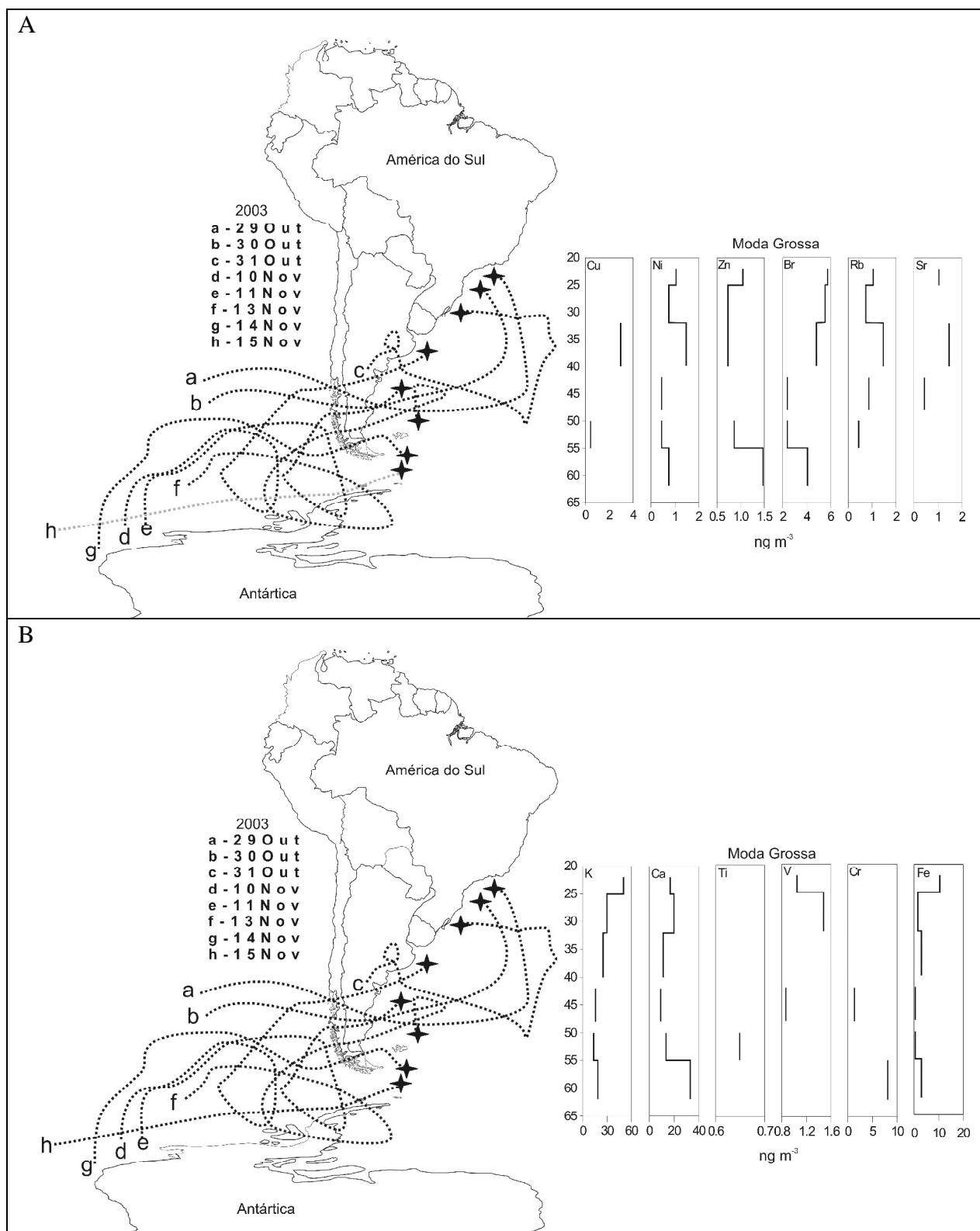


Figura 24 - Distribuição latitudinal da composição elemental na moda grossa do aerossol e retrojetórias de massa de ar em 2003; “A” - (Cu, Ni, Zn, Br, Rb, Sr); “B” - (K, Ca, Ti, V, Cr, Fe).

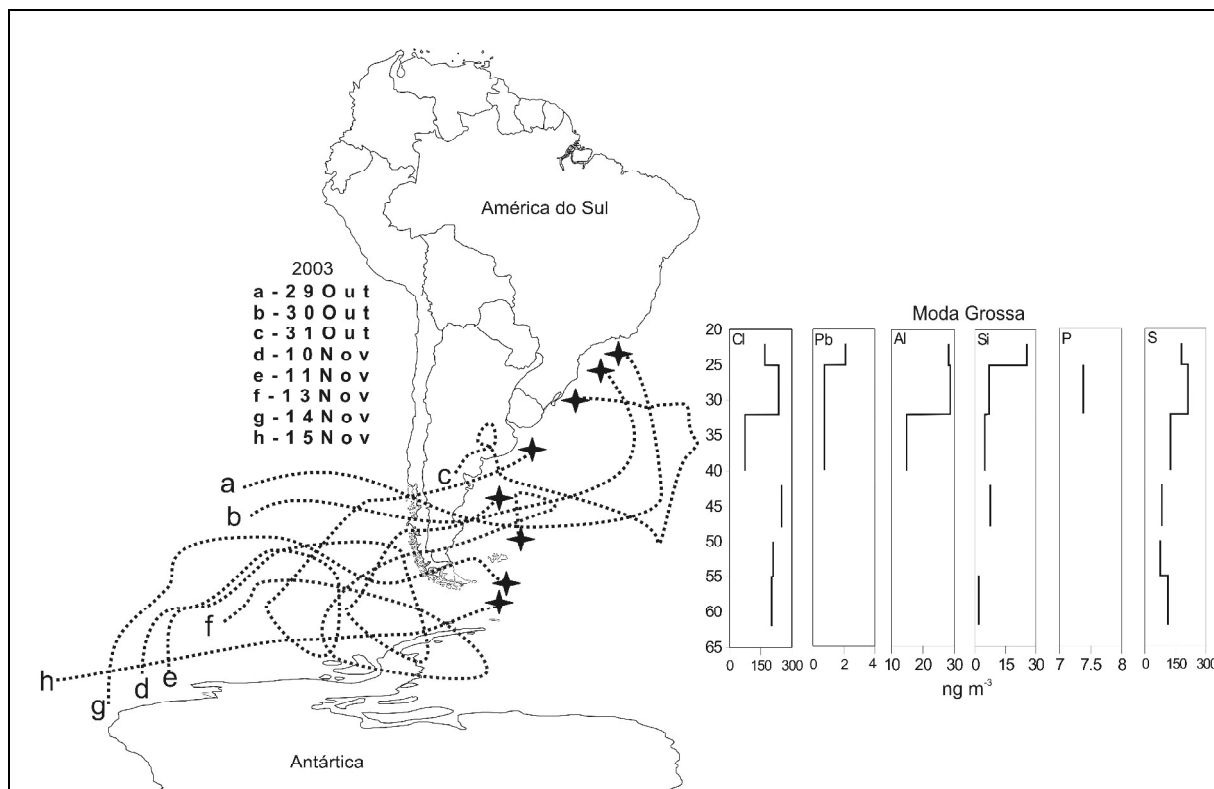


Figura 25 - Distribuição latitudinal da composição elementar na moda grossa do aerossol e retrotrajetórias de massas de ar em 2003 (Cl, Pb, Al, Si, P, S).

Assim como para os anos anteriores (2002 e 2003), não foi observada nenhuma correlação entre a distância do navio em referência a costa da América do Sul e as concentrações dos elementos de origem crustal para o ano de 2004.

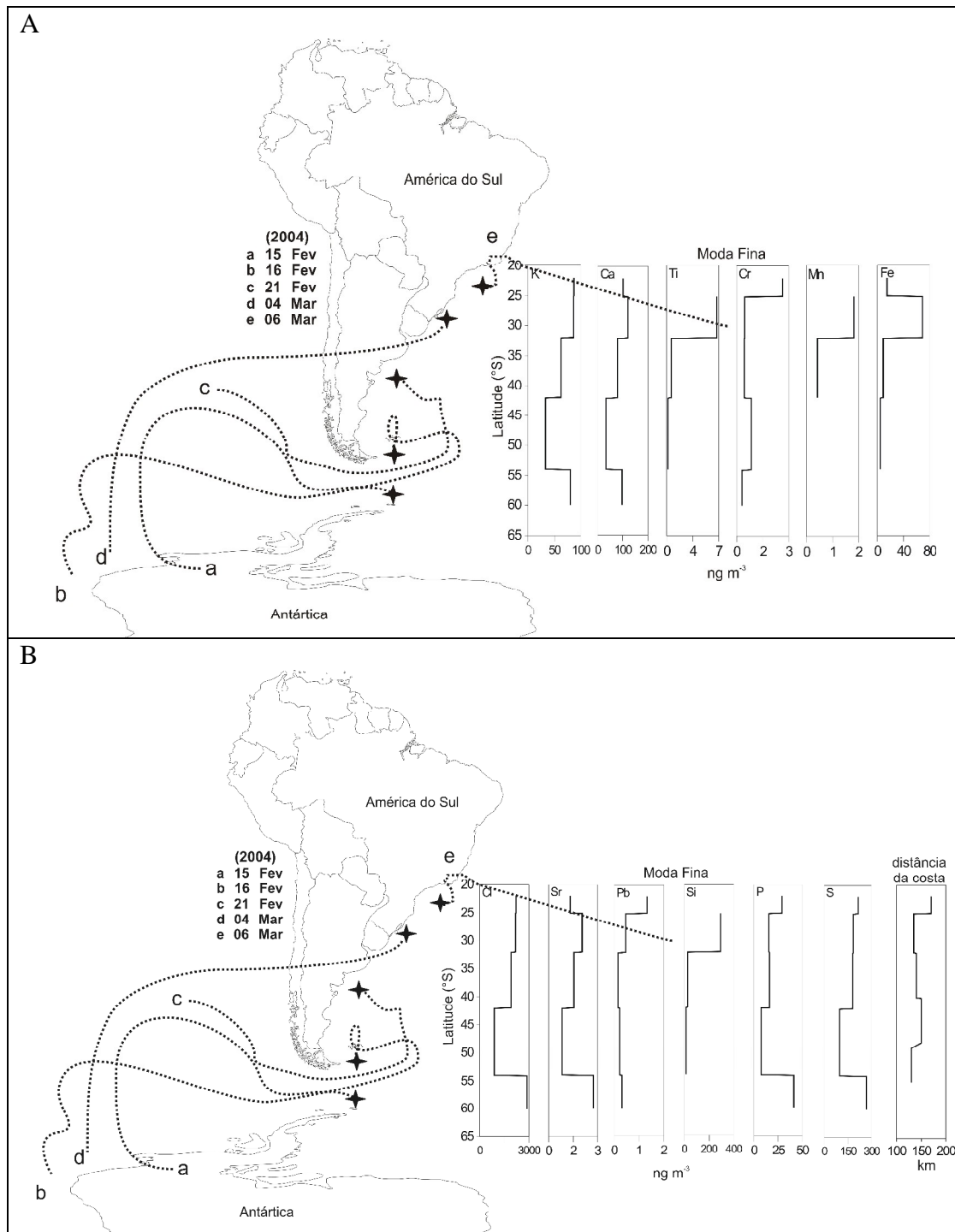


Figura 26 - Distribuição latitudinal da composição elementar na moda fina do aerossol e retrotrajetórias de massas de ar em 2004; “A”- (K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe); “B” - (Cl, Sr, Pb, Si, P, S) e distância do navio da costa para cada trecho latitudinal.

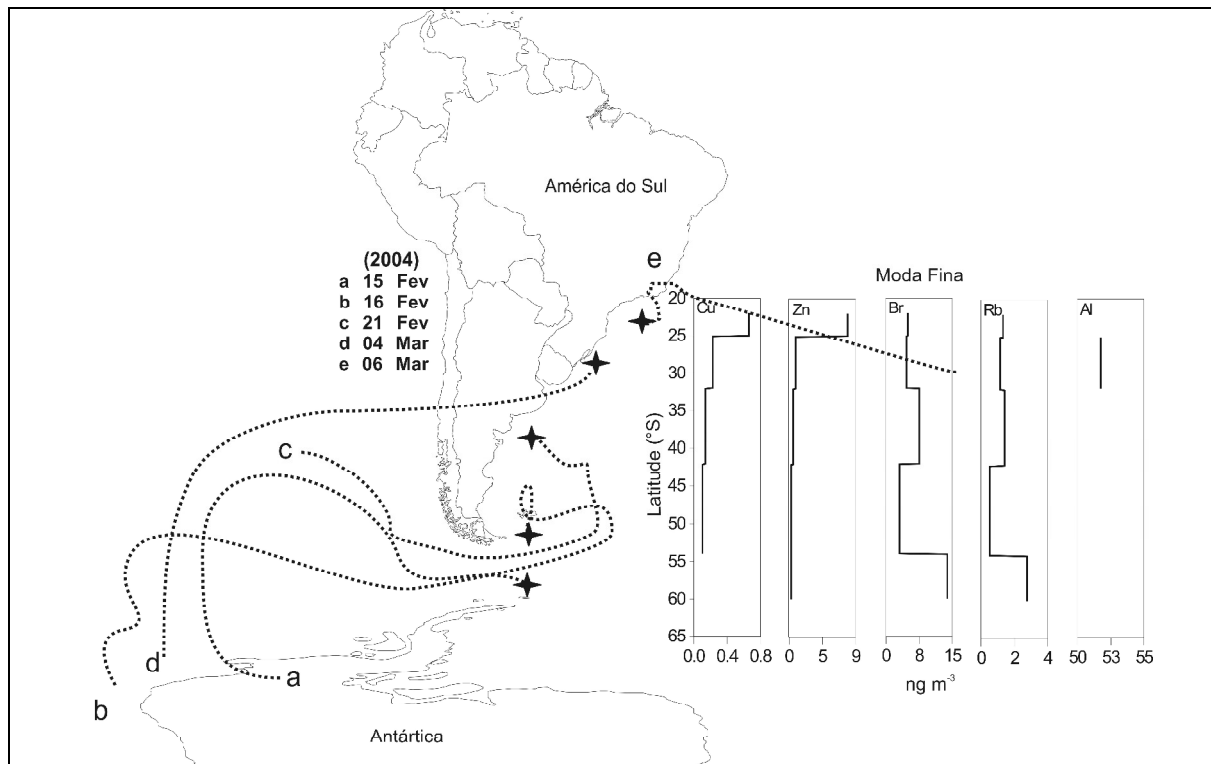


Figura 27 - Distribuição latitudinal da composição elemental na moda fina do aerossol e retrotrajetórias de massas de ar em 2004 (Cu, Zn, Br, Rb, Al).

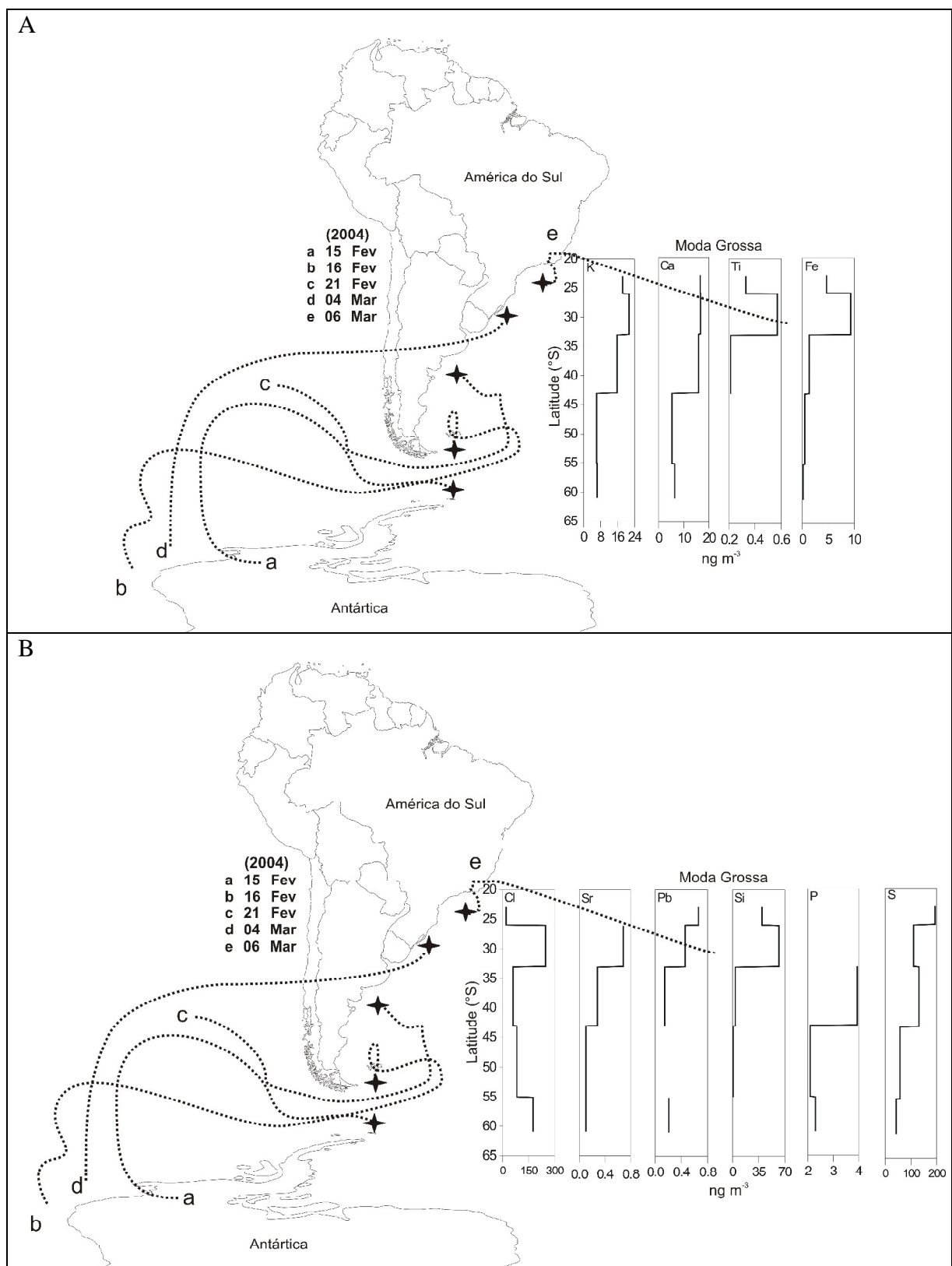


Figura 28 - Distribuição latitudinal da composição elementar na moda grossa do aerossol e retrotrajetórias de massas de ar em 2004; “A” - (K, Ca, Ti, Fe); “B” (Cl, Sr, Pb, Si, P, S).

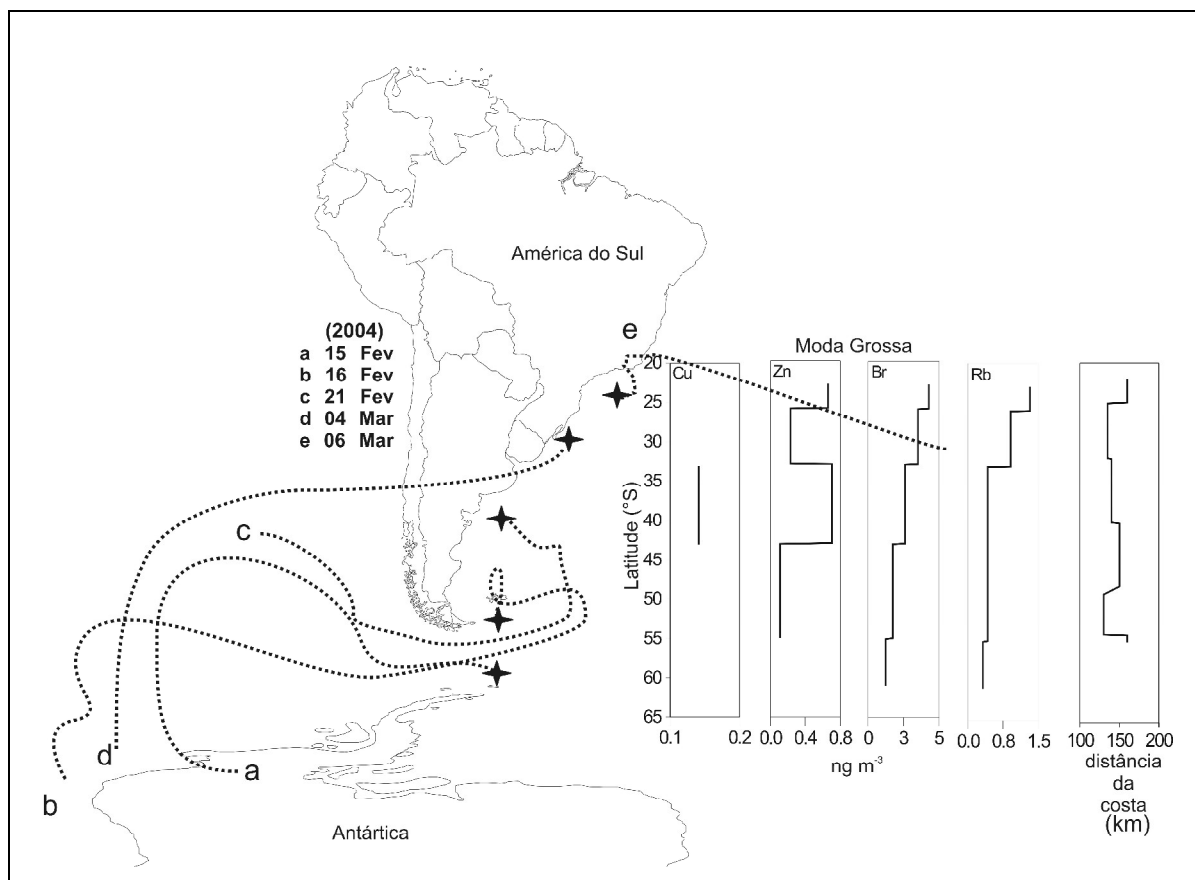


Figura 29 - Distribuição latitudinal da composição elementar na moda grossa do aerossol e retrojetórias de massas de ar em 2004 (Cu, Zn, Br e Rb) e distância média da costa (km).

5.3.1 Estudo de caso: O aporte de Ferro do continente para o oceano via atmosfera

Recentemente, propôs-se que o nutriente ferro (Fe) exerce um papel importante ao limitar taxas de crescimento do fitoplâncton (MOORE *et al*, 2002). No oceanos (incluindo o Oceano Atlântico Sul) o principal termo fonte para o crescimento do fitoplâncton é o Fe dissolvido no oceano. Recentemente demonstrou-se que elevadas taxas de deposição de Fe estão relacionadas ao aumento de produção do fitoplâncton no norte e no sul da África, Península arábica, no leste da Ásia, na Austrália e na Patagônia (MOORE *et al*, 2002). Devido a dada importância o elemento Fe será analisado separadamente neste trabalho.

As concentrações de ferro na campanha de 2003 mostraram dois padrões distintos. Entre as latitudes 25°S - 30°S, as concentrações na moda fina decresceram rapidamente, enquanto que a moda grossa apresentou concentrações constantes ao longo da faixa latitudinal total, entre 25°S e 62°S. Em ambas as modas, um pico foi observado nas proximidades da latitude 25°S, com as concentrações da moda fina, aproximadamente oito vezes maiores do que na moda grossa, Figura 30A. Apesar do pico observado na latitude 25°S, na moda fina, uma diferença estatística foi observada entre 25°S - 40°S e 42°S - 62°S. Tomando como base a trajetória de massas de ar, foi visto que na faixa latitudinal entre 25°S - 40°S houve maior influência de massas de ar que passaram sobre áreas continentais significativas na América do Sul, particularmente sobre o deserto da Patagônia. A faixa latitudinal entre 42°S - 62°S foi influenciada somente pelo extremo sul do deserto da Patagônia. A descrição acima sugere que o aporte de ferro no Atlântico Sul é associado a trajetória da massa de ar e provavelmente, ao seu tempo de residência sobre a região do deserto da Patagônia. Nossos dados mostram uma discrepância entre a faixa latitudinal que engloba a região do deserto da Patagônia (fonte potencial de poeira) e o enriquecimento de ferro observado na atmosfera, sobre oceano. Trajetórias de massas de ar nas latitudes menores que 55°S são claramente no sentido anti-horário, seguindo a influência da zona de alta pressão do Atlântico Subtropical. Da latitude 55°S até 62°S o vento predominante rumo continuamente do Oceano Pacífico Sul para o Oceano Atlântico Sul. Parâmetros não monitorados neste trabalho, como a deposição úmida durante o transporte do aerossol do continente para a localização do navio, podem ser importantes para a explicação da variabilidade dos dados. Na Figura 30B observa-se uma grande abundância da partícula FeOx-NaCl coincidindo com o evento de pico de ferro observado aproximadamente na latitude 25°S. Esta associação normalmente indica um processo de combinação, ocorrido sobre áreas oceânicas, em consequência da atividade marinha sobre o particulado gerado sobre regiões continentais.

A Figura 30B eventos “a”, “b” e “c” descrevem a abundância relativa dos aerossóis para a campanha 2003 (moda fina e moda grossa) para a poeira e partículas enriquecidas em ferro. A mais alta relação moda fina / moda grossa foi observada entre as latitudes 50°S - 62°S (Figura 30B evento “a”), embora a concentração de ferro seja baixa (aproximadamente 5ng

m^{-3}). O componente moda fina para a poeira total aumenta das mais altas latitudes $\sim 55^\circ\text{S}$ para as baixas latitudes $\sim 25^\circ\text{S}$ seguindo o perfil da moda fina do ferro contido no aerossol. Isto corrobora com os estudos de Gaiero *et al* (2003), que mostra que o fluxo de poeira fina e o fluxo de ferro são correlacionados significativamente na região próxima da região da Patagônia argentina. De forma similar à ocorrência de poeira fina entre 55°S - 62°S , um pico de poeira fina associada à compostos orgânicos foi observado somente nessa faixa latitudinal (Figura 30B evento “b”). A ocorrência de tais compostos orgânicos de origem em latitudes elevadas, pode ser atribuída a partículas derivadas da atividade biológica marinha, como o sulfetodimetila (DMS: CH_3SCH_3), o qual, os fluxos atmosféricos são mais elevados em regiões de elevada produção primária como nos oceanos do sul (MESKHIDZE *et al.* 2006).

Resultados da campanha de 2004 mostram uma clara evidência de transporte atmosférico de poeira da região patagônica para o Atlântico Sul. Entre 25°S – 32°S um pico de ferro foi observado para ambas as modas, associado com trajetórias de massas de ar sobre áreas consideravelmente grandes do continente, sobre o Chile e a Argentina (evento “d”, Figura 31A). A razão das concentrações de ferro nas modas fina e grossa foi equivalente em relação a campanha de 2003. A migração das massas de ar, inferidas pelas retrotrajetórias, durante os eventos “a”, “b”, “c”, e “e” não mostram a passagem sobre áreas continentais antes de alcançar o navio. Baixas concentrações de ferro foram observadas. De forma similar à campanha de 2003, os picos de concentração de ferro foram observados aproximadamente da latitude 32°S , o que é relativamente distante do deserto da Patagônia, situado aproximadamente entre 40°S – 55°S .

Erickson e Hernandez (2003) encontraram uma diferença latitudinal entre a deposição de ferro estimada e a clorofila-a, baseando-se em uma correlação temporal do fluxo de ferro, derivada de um modelo global de erosão e transporte, para ferro e dados obtidos por sensores de satélites para clorofila-a. Os autores sugerem que as correntes de superfície podem deslocar o sinal da clorofila-a, alimentada pelo *input* de ferro de fonte atmosférica. Os autores inferiram que o deslocamento máximo foi aproximadamente 4 graus de latitude, durante a estação do verão austral. Nossos resultados experimentais indicam que as

diferenças latitudinais significativas podem ocorrer. Apesar das concentrações baixas de ferro observadas entre 42°S – 54°S (Figura 31A) confirmou-se uma associação entre a abundância de ferro nos aerossóis e a poeira, na campanha realizada em 2004, Figura 31A e 31B. O aumento da abundância da poeira também foi observado para a faixa latitudinal onde a composição elementar do ferro foi observada, entre as latitudes 26°S – 34°S. Em relação ao evento “d” a estrutura de partícula FeO_x - NaCl também foi observada.

O fato de que foram observadas baixas concentrações de ferro na prateleira continental da Argentina e altas concentrações entre as latitudes 25°S – 30°S, durante as duas campanhas do navio, não pode ser estabelecida como padrão de transporte. É sabido que o regime predominante de vento nessa região é governado pelos ventos de oeste em baixos níveis da atmosfera. Portanto é evidente que as concentrações atmosféricas do ferro sobre a plataforma continental no Atlântico Sul estão moduladas pela dinâmica de vento e a fertilização do ferro pode ocorrer relativamente distante do deserto da Patagônia. Similarmente, porém para a região subantártica, Gassó e Stein (2007) seguiram a emissão de um evento de transporte de poeira da Patagônia para o Oceano Atlântico (latitude 57°S) empregando o detector MODIS dos satélites Terra. Para os resultados experimentais deste trabalho, o ferro atmosférico total, variou de aproximadamente 10 ng m⁻³ a 90 ng m⁻³ em vista do condicionamento meteorológico observado durante 2003-2004.

Durante a campanha de 2004 também foi detectado as partículas formadas de CaCO₃ no aerossol entre as latitudes 42°S – 54°S. Esta ocorrência pode refletir a presença dos coccolitofóros (plânctons) cuja carapaça é composta por calcita e a “floração” ocorre de novembro a março (SIGNORINI *et al.* 2006). A presença de CaCO₃ na atmosfera, próximo da superfície do mar, pode ser atribuída à questão da diminuição do pH da água do mar provocado pelo aumento das concentrações de CO₂ na atmosfera das últimas décadas. A acidificação da água do mar facilita a dissociação da carapaça dos coccolitofóros e conseqüente maior disponibilização do CaCO₃ para a atmosfera. A presença de CaCO₃ na faixa latitudinal acima está de acordo como a ocorrência geográfica de carbono inorgânico particulado ou calcita, calculado pelos dados do MODIS/Terra para os Oceanos do Sul como proposto por Balch *et al* (2005).

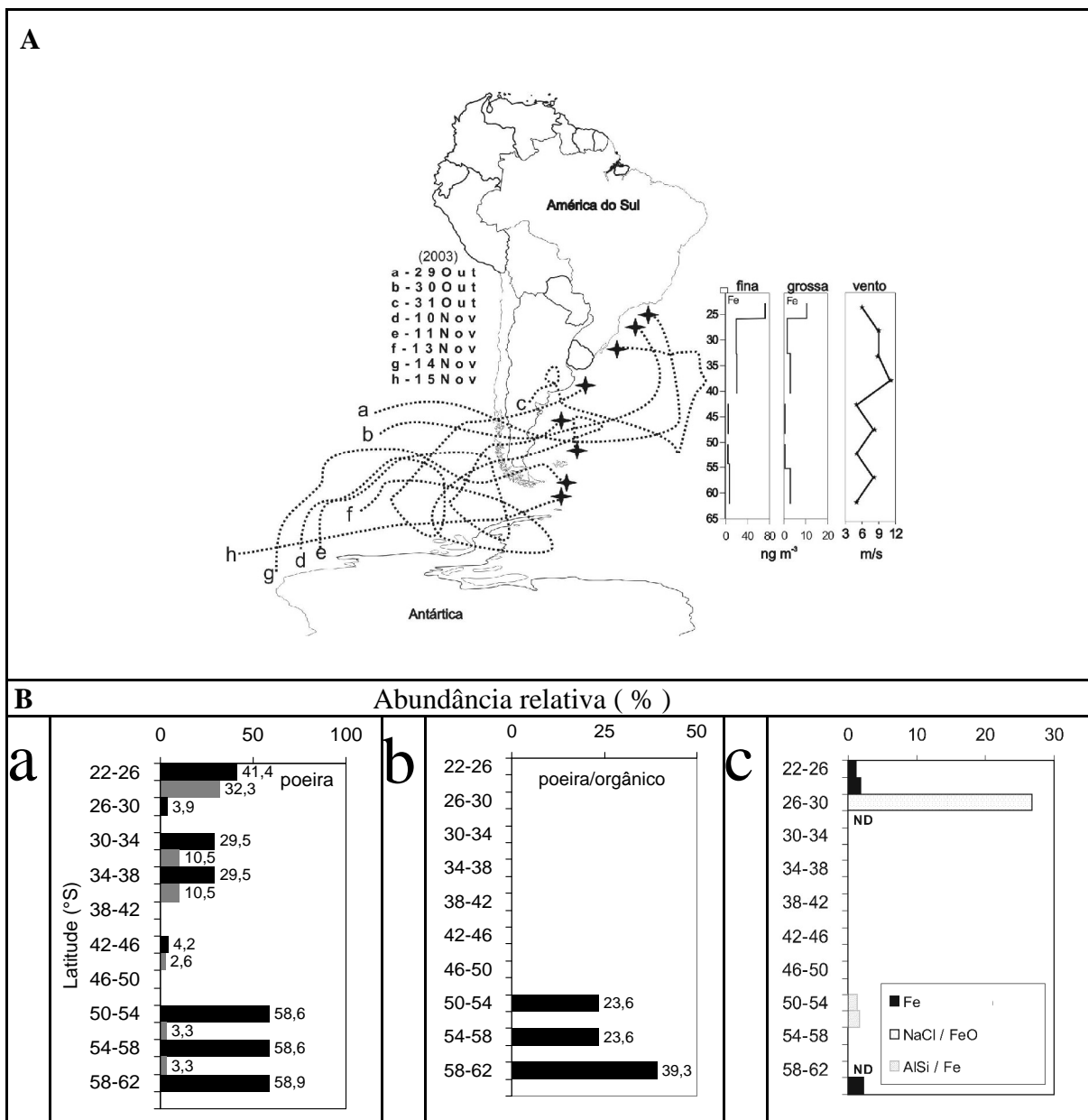


Figura 30 – (A) - Concentração de ferro no Atlântico Sul e retrotrajetórias de massas de ar para a campanha de 2003; (B) Resultado da análise de partículas individuais: “a”, “b” e “c” mostram a abundância relativa do aerossol. Em “a” e “b”, as barras horizontais cinzas indicam a moda grossa e as barras negras a moda fina.

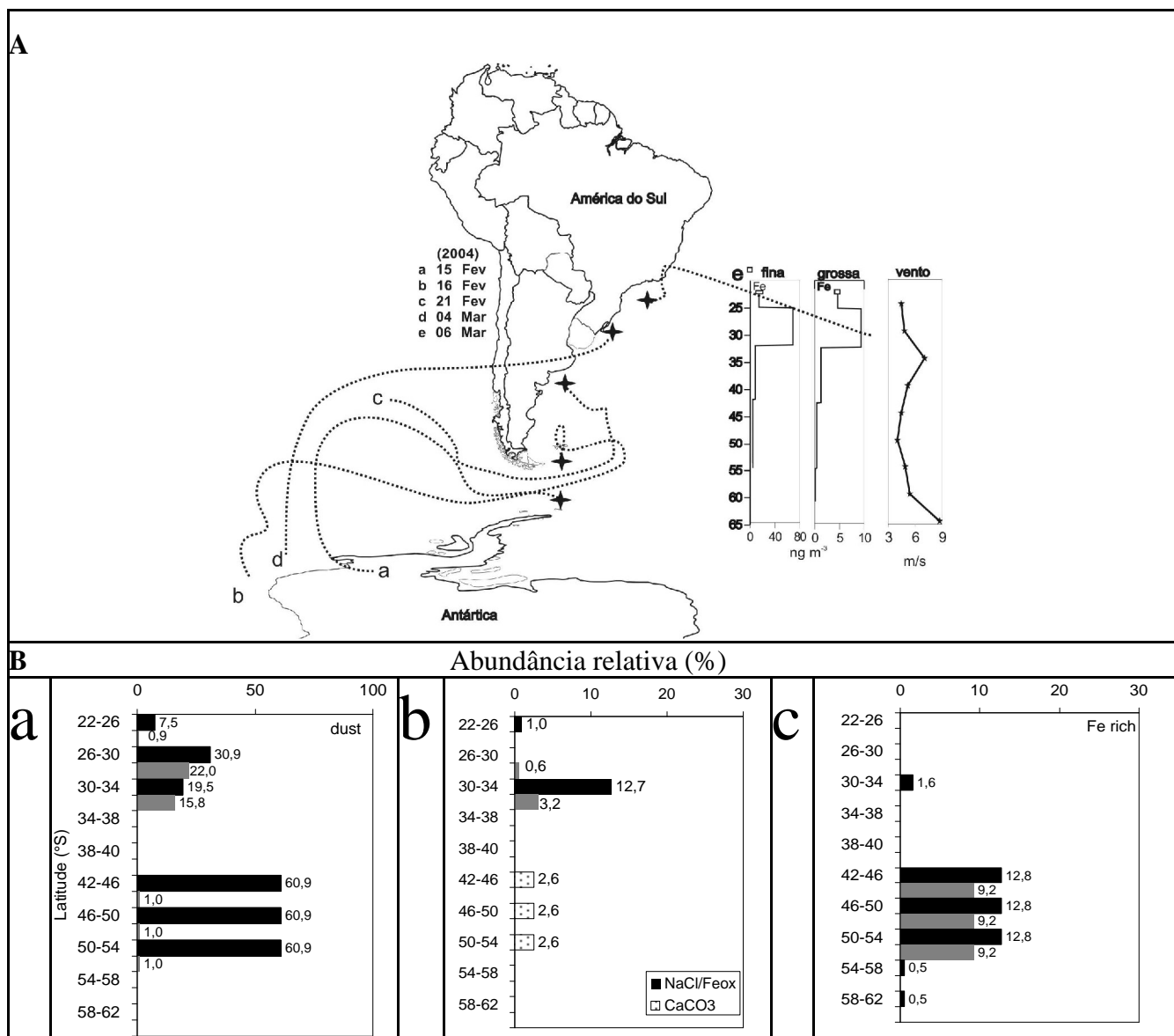


Figura 31 - (A) - Concentração de ferro no Atlântico Sul e retrotrajetórias de massas de ar para a campanha de 2004; (B) Resultado da análise de partículas individuais: “a”, “b” e “c” mostram a abundância relativa do aerossol. Em “a” e “b”, as barras horizontais cinzas indicam a moda grossa e as barras negras a moda fina.

Para efeito de comparação com este trabalho foram levantados os dados do monitoramento atmosférico de Bahía Blanca, Puerto Madryn and Comodoro Rivadavia realizados por Gaiero *et al* (2003). Além disso foi realizada a amostragem de aerossóis totais na

Patagônia Chilena entre os meses de janeiro de 1998 a dezembro de 2000. Cada amostra, coletada a 15 m acima do solo integrou um tempo de 30 dias utilizando filtros de microfibras de quartzo com poros de 0,45 μm . As médias mensais e o fluxo eólico de poeira foram convertidos em fluxo de ferro pela regressão linear: $Y_{\text{Fe}} (\text{g m}^{-2} \text{ mês}^{-1}) = 40,3X_{\text{poeira eólica}} (\text{g m}^{-2} \text{ mes}^{-1}) - 4,2$ ($R^2 = 0,95$) de acordo com Gaiero et al. (2003).

Seguindo a base de dados de Gaiero *et al* (2003) para três regiões costeiras (Bahía Blanca, Puerto Madryn e Comodoro Rivadavia) foi calculado o fluxo de ferro e calculado a média mensal. Para o período correspondente, foi gerada uma série temporal de clorofila-a e de *atmospheric optical thickness* (AOT). Uma relação significativa foi observada entre estes parâmetros, como mostrado na Figura 32. A resposta de AOT em 850 nanômetros é sensível às plumas de poeira e uma similaridade foi encontrada com fluxo calculado do ferro. Isso indica que o ferro é transportado provavelmente na poeira da Patagônia. O fluxo médio do ferro apresenta uma variabilidade inter-anual modulado por condições meteorológicas com máximo no verão e mínimo durante o inverno. A precipitação é concentrada na estação do inverno para a maioria de regiões de Patagônia. No centro e na parte ocidental, ~ 46% da precipitação ocorre durante o inverno e somente 11% no verão (JOBÁGY *et al.*, 1995).

Seguindo um padrão similar, a intensidade de ventos é máxima entre setembro e janeiro, com o mínimo durante o inverno. O vento médio varia de 15 a 22 km h^{-1} na região centro-oeste da Patagônia (PARUELO *et al.*, 1998). As estações da primavera e do verão também são caracterizadas por períodos de déficit de águas nos solos (PARUELO *et al.*, 1998). Consequentemente a associação entre fluxo de ferro e clorofila-a, visto na Figura 32 tendem a ser favorecidas pelo regime climático específico que ocorre na Patagônia. Durante a estação do verão, na plataforma continental da Argentina, a água do mar é caracterizada por altas concentrações de clorofila-a uma baixa disponibilidade de nutrientes (NO_3 , PO_4 e SiO_2), comparada com outras estações do ano (SIGNORINI *et al.* 2006). Além disso, coincide com uma estação de grande intensidade de ventos e seca em grandes áreas do domínio do deserto da Patagônia. Isso representa um cenário favorável para o fluxo de poeira de solo para o oceano. O fato de que há uma associação significativa entre estes

parâmetros, não é uma prova definitiva de que o fluxo de ferro da Patagônia fertilize a plataforma continental da Argentina. Estudos detalhados a respeito da solubilização do ferro no oceano, sua biodisponibilidade, de uma base de dados mais consistentes de medidas *in situ* de fluxo de ferro e do conhecimento de respostas biológicas de organismos marinhos, em relação ao ferro dissolvido na água do mar ainda são necessários.

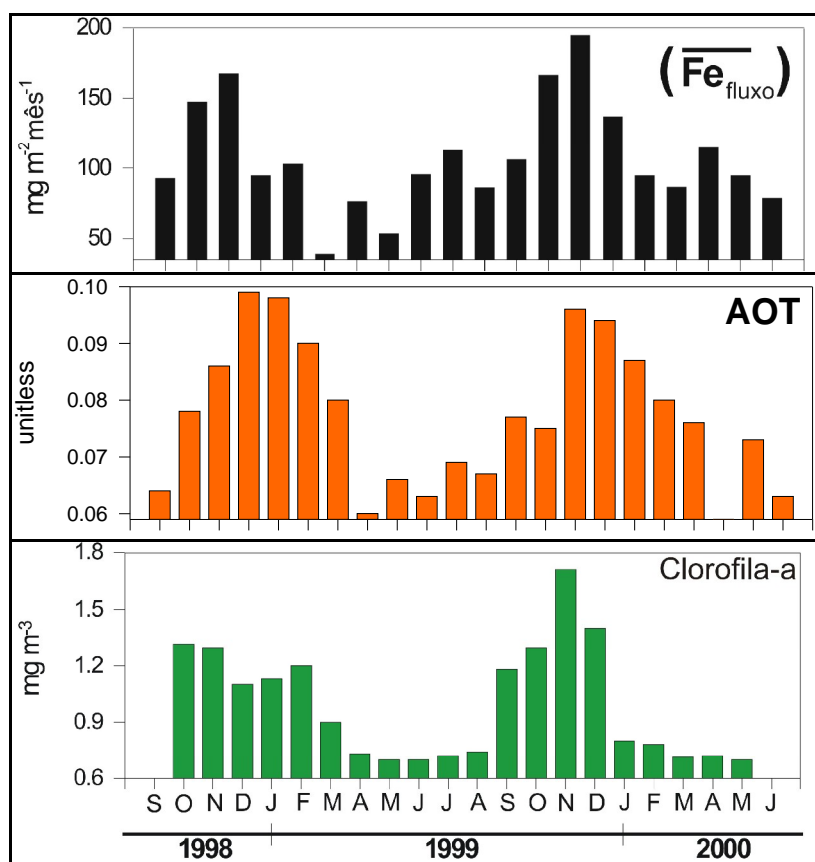


Figura 32 – Fluxo médio de ferro na área costeira do deserto da Patagônia, AOT (*atmospheric optical tickness*) e clorofila-a na plataforma continental da Patagônia (GAIERO *et al.*, 2003).

O fluxo de ferro foi estimado a partir das concentrações de ferro fracionado, obtidas pelo impactador em cascata de 5 estágios utilizado durante um experimento na campanha de 2002. Para este experimento, ao longo do trajeto do navio somente um jogo de filtros foi empregado. Para a área da plataforma continental Argentina, a comparação dos nossos dados com a literatura pode apenas ser realizada com os dados de modelos disponíveis para

esta região (DUCE; TINDALE, 1991; TEGEN; FUNG, 1994.1995; MAHOWALD *et al.*, 1999). Durante as campanhas do navio nenhuma precipitação foi observada, conseqüentemente o fluxo estimado corresponde à deposição seca. A velocidade gravimétrica do depósito das partículas no mar geralmente difere do depósito sobre área continental, devido a suas características de superfície distintas e ao ganho de água pela superfície do aerossol durante o transporte sobre o mar, provocando seu crescimento. Em nosso experimento, o fluxo do ferro foi calculado pela equação 6:

$$\varphi_{Fe} = \sum_{i=1}^k v_i C_{Fe,i} \quad \text{Equação (6)}$$

Onde o “ φ_{Fe} ” é o fluxo de ferro total devido ao depósito seco; o “ v_i ” é a velocidade de deposição seca para o diâmetro aerodinâmico “ i ”; $C_{Fe,i}$ é a concentração de ferro no diâmetro aerodinâmico do $i-1$; e k é o número de estágios usados para separar o aerossol total amostrado. A Figura 33 mostra os resultados de concentrações de ferro e a velocidade de deposição seca das partículas com relação aos diâmetros correspondentes.

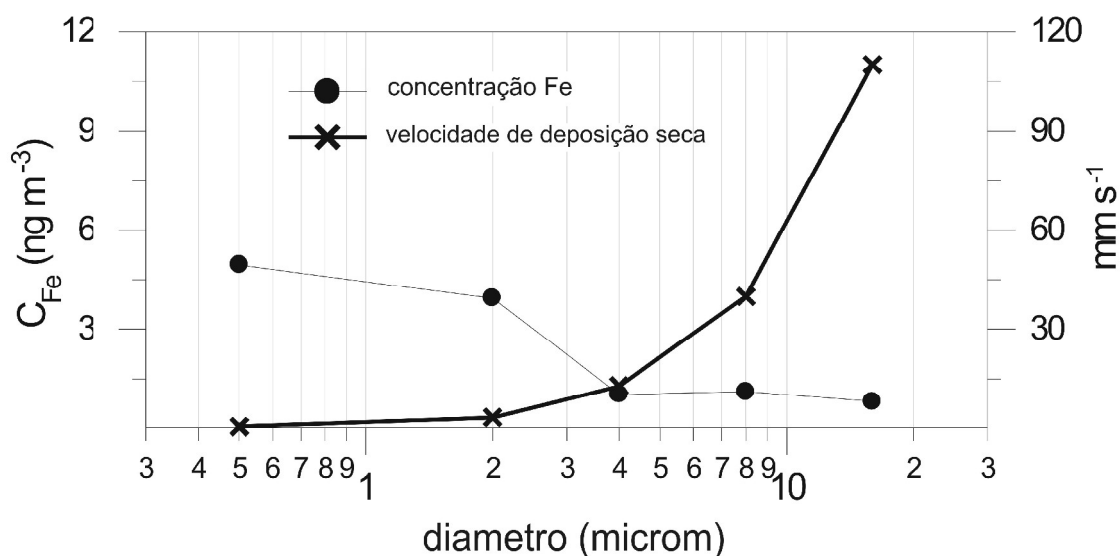


Figura 33 – Velocidade de deposição seca e concentração atmosférica de ferro para diferentes diâmetros do aerossol, medidos sobre o Oceano Atlântico Sul, durante a campanha de 2002.

As velocidades de deposição seca foram calculadas, de acordo com Slinn e Slinn (1980), considerando a velocidade média do vento de 5 m s^{-1} sobre a superfície do mar (um valor próximo da velocidade medida *in situ* vistos nas Figuras 30A e 31A).

A partir da equação 6, o fluxo médio de ferro para o Atlântico Sul foi estimado em $\sim 0.1 \text{ mmolFe} / \text{m}^2 / \text{ano}$. Se considerarmos os episódios de *input* de ferro como os descritos nas Figuras 30A trajetória “a” e 31A trajetória “d”, esta estimativa pode alcançar um valor de aproximadamente $0,25 \text{ mmolFe} / \text{m}^2 / \text{ano}$. Este resultado está de acordo com o limite inferior dos dados gerados pelos modelos, que no geral predizem valores entre ~ 0.2 to $10 \text{ mmolFe} / \text{m}^2 / \text{ano}$. A Tabela 12 mostra os fluxos esperados de ferro na plataforma continental argentina, incluindo os resultados deste trabalho. Zhuang *et al.* (1990) define ferro dissolvido, como a fração que passa através de um filtro de $0.4 \mu\text{m}$ de poro. Em nosso experimento isso corresponde a aproximadamente 42% do total da concentração do ferro nos aerossóis. Este valor é equivalente às estimativas de outras regiões oceânicas remotas, como no Pacífico Norte ($56\% \pm 32\%$), Zhuang *et al.* (1990). Se assumirmos a definição acima, levando em conta somente o primeiro diâmetro aerodinâmico do impactador em cascata, o fluxo de ferro dissolvido é aproximadamente $2 \mu\text{molFe} / \text{m}^2 / \text{ano}$. Para o episódio de *input* de ferro esta estimativa pode chegar a valor de aproximadamente $40 \mu\text{molFe} / \text{m}^2 / \text{ano}$.

Tabela 12 –Dados de fluxo de ferro entre atmosfera-oceano medido e modelado, sobre a plataforma continental do Atlântico Sul.

Fluxo total de ferro (mmol Fe/ m²/ ano)	Tipo de dado	Local	Referência
$\sim 0.20 - 0.90$	modelo	próximo à costa, sobre a plataforma continental	Duce e Tindale, 1991
$\sim 0.50 - 0.75$	modelo	próximo à costa, sobre a plataforma continental	Mahowald <i>et al.</i> , 1999
$\sim 1 - 10$	modelo	próximo à costa, sobre a plataforma continental	Tegen e Fung (1994;1995)
$\sim 21 - 64$	Medido (<i>diam. < 0.45 μm</i>)	área continental	Gaiero <i>et al.</i> , 2003
$\sim 0.10 - 0.25$	medido	próximo à costa, sobre a plataforma continental	Este trabalho

5.3.2 Análise de componentes principais (ACP) da composição elementar no oceano Atlântico Sul

A análise de componentes principais é uma ferramenta muito utilizada em estudos ambientais e pode fornecer informações importantes sobre as principais fontes de particulados atmosféricos para a área de estudo. Com esta análise foi possível observar a formação de grupos com diferentes níveis de importância para explicar a variância dos dados amostrados. Foram realizadas separadamente as análises para moda fina e moda grossa. A ACP foi realizada considerando apenas a série de dados completa para todos os parâmetros analisados, ou seja, não foram consideradas as variáveis com lacunas em branco (sem dados) durante algum momento da amostragem. Portanto, a ACP apresentada excluiu alguns elementos que apresentavam lacunas durante a série temporal.

Em relação à moda fina ocorreu a separação em dois fatores principais, Tabela 13: O primeiro fator (1) inclui os elementos K, Ca, Ti, Fe, Cu, Zn, Sr, Pb e Si, sendo responsável por 77% da variância global. Este fator incluiu uma mistura de elementos gerados antropogenicamente com elementos naturais, provavelmente de origem crustal. O segundo fator (2) responsável por explicar 22% da variância global dos dados, incluiu os elementos Br, P, S e Cl que são predominantemente de fonte marinha.

Tabela 13 – Análise dos componentes principais para a moda fina do aerossol (este estudo)

Elemento	Fator 1 (crustal + urbano)	Fator 2 (oceânico)
<i>K</i>	0,77	0,63
<i>Ca</i>	0,79	0,60
<i>Ti</i>	0,98	0,16
<i>Fe</i>	0,98	0,15
<i>Cu</i>	0,92	0,38
<i>Zn</i>	0,86	0,50
<i>Br</i>	-0,26	0,96
<i>Rb</i>	0,12	0,39
<i>Sr</i>	0,74	0,66
<i>Pb</i>	0,99	-0,10
<i>Si</i>	0,98	0,14
<i>P</i>	0,33	0,94
<i>S</i>	0,45	0,89
<i>Cl</i>	0,59	0,80
% variância global	77,33	22,67

Em relação à moda grossa ocorreu a separação em 3 fatores principais (tabela 14): O primeiro fator (1) inclui os elementos: K, Zn, Br, Pb e S, sendo responsável por 45% da variância global dos dados. Este fator, pode ser considerado uma mistura de elementos de origens naturais (oceânicos) e antropogênicas. O segundo fator (2) responsável por 37% da variância global do dados incluiu os elementos Ni e Rb de provável origem antropogênica-industrial. O terceiro fator, incluindo os elementos Si e Fe foi responsável por 18% da variância global do dados. Estes elementos são de origem crustal, provavelmente oriundos do continente sulamericano.

De uma forma geral, tanto para moda fina, quanto para a moda grossa, observou-se uma grande variedade na composição elementar dos aerossóis, o que reflete a influência de diversas fontes (biogênica, crustal, marinha e antropogênica) e a mistura destes elementos gerados em diferentes fontes e sendo transportados via atmosfera por longas distâncias até regiões mais remotas do Oceano Atlântico Sul.

Tabela 14 – Análise dos componentes principais para a moda grossa do aerossol (este estudo)

elemento	Factor 1 (urbano + oceânico)	Factor 2 (urbano)	Factor 3 (crustal)
<i>K</i>	0,96	0,01	0,27
<i>Ca</i>	0,25	-0,96	-0,06
<i>Fe</i>	0,19	-0,07	0,98
<i>Ni</i>	0,31	0,90	-0,31
<i>Zn</i>	0,93	0,28	-0,23
<i>Br</i>	0,90	0,01	-0,42
<i>Rb</i>	-0,07	0,99	0,01
<i>Pb</i>	0,92	0,12	0,34
<i>Al</i>	0,85	-0,42	-0,30
<i>Si</i>	-0,43	-0,36	0,82
<i>S</i>	0,70	-0,49	-0,50
<i>Cl</i>	-0,15	-0,97	0,19
% variância global	45,27	36,69	18,02

5.4 CORRELAÇÃO DO BC COM ENXOFRE E POTÁSSIO NO OCEANO ATLÂNTICO SUL

As medidas de BC realizadas no Oceano Atlântico Sul (este trabalho), apresentaram correlações significativas, quando comparados com as medidas de S, K em 2002. Nas

Figuras 34 e 35 observa-se os coeficientes de correlação entre BC/S ($r = 0,94$) e BC/K ($r = 0,96$) obtidos para os dados medidos em 2002. A correlação significativa do aerossol BC com o elemento K, indica a provável influência da queima de biomassa vegetal, como as que ocorrem em queimadas agrícolas e florestais no Brasil, uma vez que este elemento é liberado para atmosfera em eventos deste tipo. Entretanto, a correlação do aerossol BC com o elemento S, indica sua provável fonte em processos de queima de combustíveis fósseis.

Como descrito anteriormente, no caso do América do Sul existem contribuições para os dois casos descritos acima: queimadas agrícolas e florestais (muito comuns no território brasileiro), e queima de combustíveis fósseis, principalmente nos grandes centros urbanos. Portanto, como obtivemos uma significativa correlação do BC com estes dois elementos (K e S), é possível que haja a influência das duas fontes para o aerossol BC em nosso monitoramento oceânico em 2002. Apesar dos períodos de amostragem (outubro – novembro) não representarem um período de significativa influência de queimadas no Brasil, ainda pode se esperar uma pequena contribuição desses eventos. Por conta disso, espera-se uma maior contribuição do BC oriundo dos grandes centros urbanos em relação aos eventos de queimadas.

Assim como em 2002 observou-se o mesmo no ano subsequente (2003), ou seja, uma correlação significativa entre aerossol BC e K e BC e S (Figura 36). Neste contexto o estudo de Andreae (1983) observou concentrações significativas de BC sobre o Oceano Atlântico. Neste estudo as retrotrajetórias e a relação do aerossol BC com o excesso de potássio na fração fina do aerossol, mostraram a contribuição relativa de origem continental, da queima de biomassa e queima de combustíveis fósseis para os eventos amostrados.

Diferentemente que no anos anteriores, em 2004 observou-se a correlação significativa somente entre o BC e S (0,92). A correlação entre BC e K não apresentou valor significativo. Este fato deve-se provavelmente a maior influência de fontes urbanas de BC, uma vez que o período de amostragem para este ano (fevereiro e março) representa um período de baixa incidência de queimadas para a América do Sul.

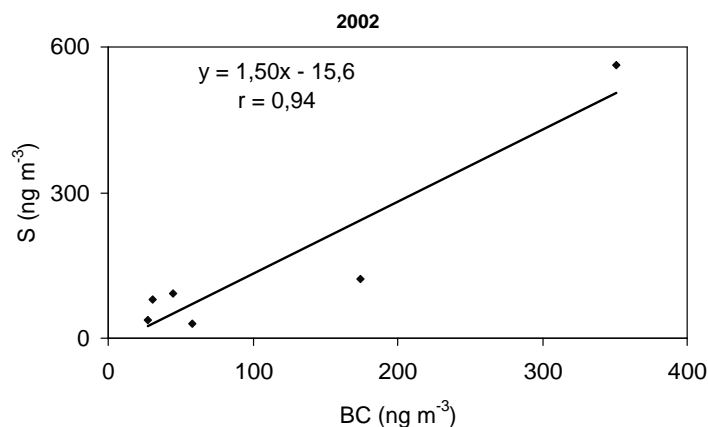


Figura 34 – Correlação entre BC e S no Atlântico Sul em 2002.

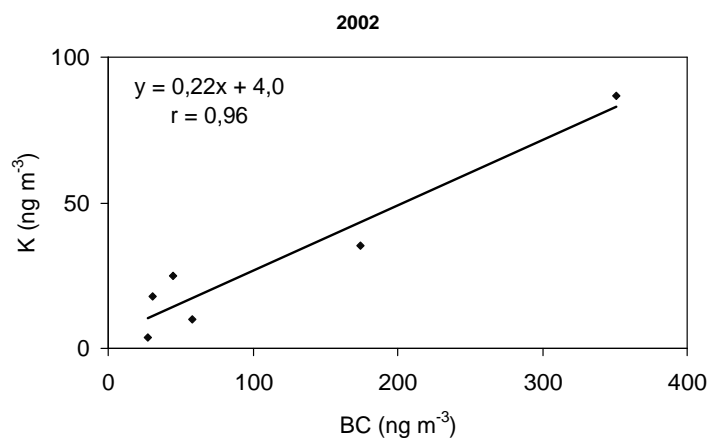


Figura 35 – Correlação entre BC e K no Atlântico Sul em 2002.

Estas observações feitas para os três anos de amostragem permitem concluir que existe uma mistura de fontes distintas para o BC amostrado no Atlântico Sul, tanto de combustíveis fósseis, representado pelos grandes centros urbanos, quanto de queima biomassa, representado pelos eventos de queimadas na América do Sul. Porém, espera-se que haja uma contribuição maior do BC oriundo de combustíveis fósseis, devido a proximidade geográfica dos centros urbanos da área costeira (favorecendo o transporte para a região oceânica) e do período de amostragem corresponder a um período de baixa incidência de eventos de queimadas na América do Sul. A contribuição de BC oriundo da queima de biomassa fica mais evidente durante os meses de inverno, quando o clima favorece os eventos de queimada.

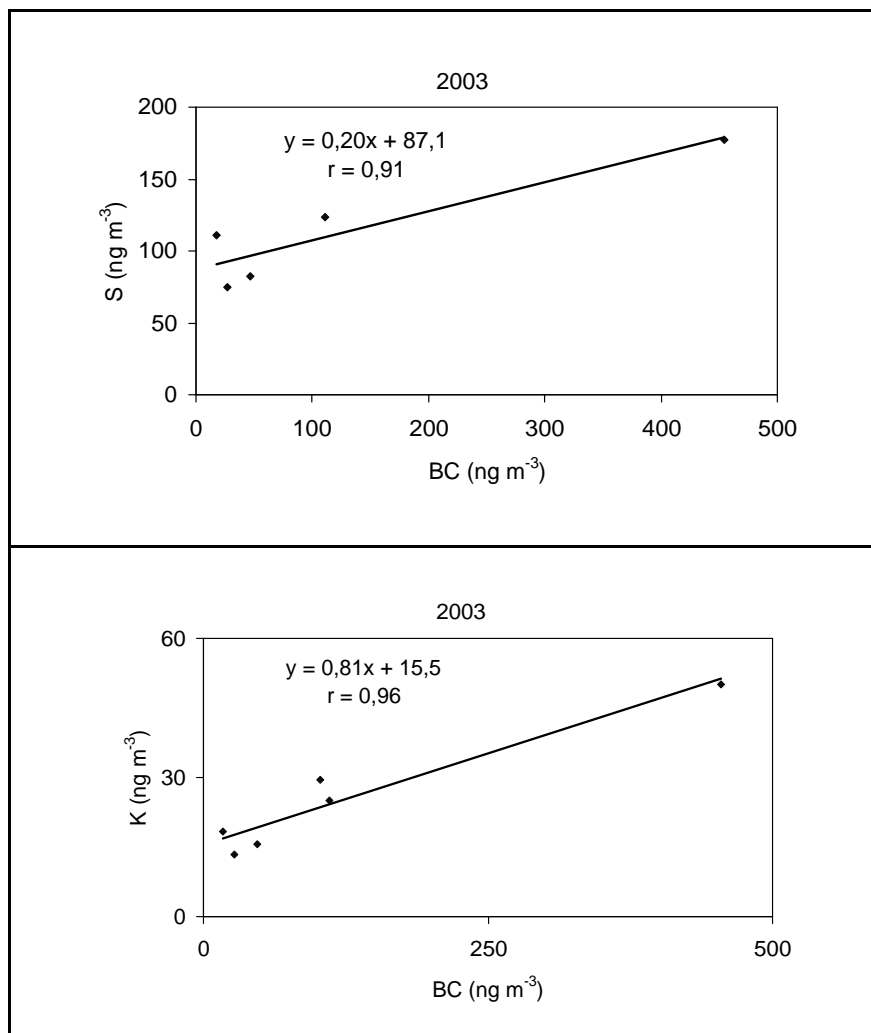


Figura 36 - Correlações entre BC/K e BC/S em 2003.

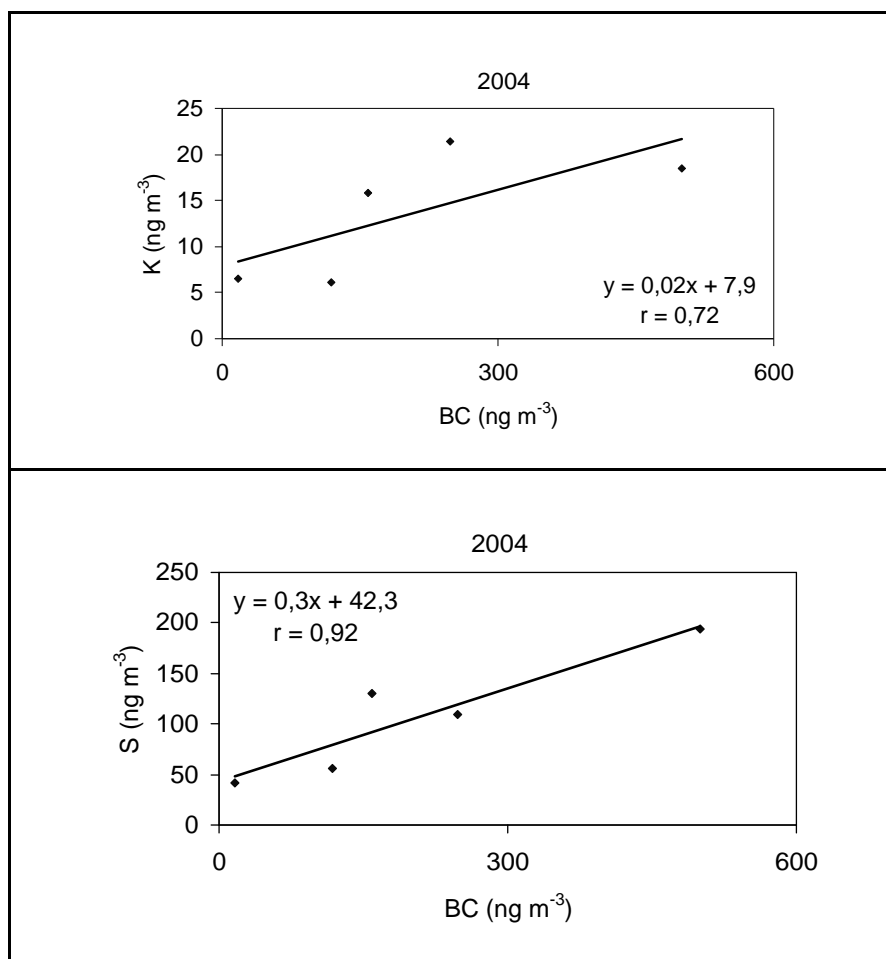


Figura 37 - Correlação entre BC/K e BC/S em 2004.

5.4.1 Análise de partículas individuais no aerossol sobre o Atlântico Sul

As Tabelas 15 e 16 e as Figuras 38, 39, 40 e 41 mostram a distribuição latitudinal da análise de partículas individuais, na moda fina e na moda grossa, segundo a abundância relativa percentual em 2003 e 2004. A análise numérica dos resultados de partículas individuais feitas por grupamentos hierárquicos, mostrou a contribuição de partículas contendo enxofre (as quais poderiam ser formadas através de reações gás-partícula), sal marinho, aluminossilicatos, partículas ricas em ferro e pequenas quantidades de fuligem (BC). De uma forma geral foi observada uma grande variedade na composição das partículas distribuídas entre todo o trecho navegado, com a influência provável de fontes

oceânicas, crustais e biogênicas. O sal marinho predominou na maioria das amostras, fato que era esperado devido a grande influência oceânica. Muitas vezes o sal marinho esteve associado a partículas de origem crustal e biogênicas, indicando o estado de mistura do aerossol. A concentração elementar do particulado revelou a influência de fontes naturais e de fontes antropogênicas, estas provavelmente associadas ao transporte de longas distâncias desses aerossóis. Esta observação reforça o fato do transporte de material continental migrando, via atmosfera, para o Oceano Atlântico Sul. A Tabela 17 mostra a como foi realizada a classificação das partículas individuais segundo a abundância relativa dos elementos.

As Figuras 38 e 39 representam os dados contidos na Tabela 15 e mostram a distribuição latitudinal das partículas (para ambas as modas, especificamente para o ano de 2003) durante o trajeto no oceano atlântico com suas respectivas retrotrajetórias de massas de ar. As retrotrajetórias apresentadas mostram a predominância de massas de ar originadas em áreas oceânicas que atravessaram o continente sulamericano no trecho correspondente a região da Patagônia. Tanto para moda fina quanto para a moda grossa foi observado a presença de partículas de origem continental (provavelmente originadas em fenômenos de ressuspensão de poeira de solo) e oceânica. Neste caso também foi observado na composição das partículas a combinação destas duas fontes.

As Figuras 40 e 41 representam os dados contidos na tabela 16 e mostram a distribuição latitudinal das partículas (para ambas as modas, especificamente para o ano de 2004) durante o trajeto no Oceano Atlântico com suas respectivas retrotrajetórias de massas de ar. As retrotrajetórias apresentadas para o ano de 2004 possuem um padrão distinto em relação ao ano anterior. Foi possível observar trajetórias exclusivamente oceânicas e também trajetórias que passaram sobre áreas continentais e oceânicas. Da mesma forma que no ano anterior foi observada a presença de partículas de diversas origens, como crustais, oceânicas e biogênicas, assim como partículas que representam a mistura de diferentes fontes.

Tabela 15 - Classificação das partículas individuais segundo a abundância relativa dos principais elementos em 2003 (este estudo)

Os valores se referem a abundância total (%)

Ano 2003	Faixa latitudinal											
	22° - 25°		25° - 30°		30° - 38°		42° - 50°		50° - 54°		54° - 62°	
<i>Diâmetro (µm)</i>	0,5 - 2	2 - 8	0,5 - 2	0,5 - 2	2 - 8	0,5 - 2	2 - 8	0,5 - 2	2 - 8	0,5 - 2	2 - 8	
<i>Poeira (AlSi Fe)</i>	41,0	32,0	3,9	30,0	11,0	7,1	7,8	60,0	5,0	59,0	0,0	
<i>orgânico</i>	34,0	1,9	0,0	0,0	1,9	1,0	4,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
<i>NaCl</i>	16,6	22,0	37,0	3,2	17,0	71,0	16,0	0,0	23,0	0,0	0,0	
<i>NaSO₄</i>	5,3	7,0	11,0	23,0	31,0	22,0	1,2	17,0	5,0	0,0	3,8	
<i>NaCl/ orgânico</i>	0,8	35,4	15,0	11,0	14,0	0,0	0,0	0,0	68,0	0,0	0,0	
<i>Poeira/ orgânico</i>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	24,0	0,0	39,0	0,0	
<i>Fe enriquecido</i>	1,2	1,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,3	
<i>NaCl+FeOx</i>	0,0	0,0	27,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
<i>Cu+ óxidos</i>	0,0	0,0	6,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,8	0,0	
<i>Ca/Na + óxidos</i>	1,0	0,0	0,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	3,8	
<i>NaCl - NaCO₃</i>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	24,4	
<i>Cl enriquecido</i>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	8,6	0,0	0,0	0,0	16	
<i>CaCO₃</i>	0,0	0,0	0,0	7,7	21,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
<i>NaCl - MgCl</i>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	50	
<i>CaCO₃ - SiO₂</i>	0,0	0,0	0,0	1,8	3,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
<i>MgCO₃</i>	0,0	0,0	0,0	24,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
<i>NaCl - MgCO₃</i>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	43,0	0,0	0,0	0,0	0,0	

5.5 COMPOSIÇÃO IÔNICA DA NEVE NA PENÍNSULA KELLER, ILHA REI GEORGE, ANTÁRTICA

Neste trabalho também foi realizado um estudo da composição iônica da neve e do aerossol na Península Keller, Ilha Rei George, Antártica. Estes resultados foram comparados com outras fontes de estudos na mesma área e fornecem importantes informações sobre os principais termos fonte para a composição da neve no local. Neste sentido as tabelas 18 e 19 apresentam a estatística descritiva relativo às concentrações dos íons inorgânicos presentes na neve e no aerossol PM₁₀ respectivamente. Em relação às amostras de neve os valores de pH variaram entre 4,0 e 6,8 com média aritmética de 5,20. As concentrações dos íons apresentaram grande variação, com diferenças, em média, de uma ordem de grandeza entre os valores mínimos e máximos. As concentrações iônicas decresceram na seguinte ordem: Cl⁻ > Na⁺ > Mg²⁺ > SO₄²⁻ > Ca²⁺ > K⁺ > H⁺ > NH₄⁺ > NO₃⁻ > Br⁻. Para as amostras de aerossol PM₁₀ observou-se uma variação de pH entre 5,01 e 6,12 com média aritmética de 5,57. As

concentrações iônicas decresceram na seguinte ordem: $H^+ > Cl^- > Na^+ > Mg^{2+} > SO_4^{2-} > Ca^{2+} > K^+ > NO_3^- > NH_4^+$, mostrando equivalência com os dados de química de neve, com exceção para os íons NO_3^- , H^+ e NH_4^+ que apresentaram ordens diferentes das observadas anteriormente.

Tabela 16 - Classificação das partículas individuais segundo a abundância relativa dos principais elementos em 2004 (este estudo)

Ano 2004	Faixa latitudinal											
	22° - 25		25° - 30		30° - 38		42° - 50		50° - 54		54° - 62°	
<i>Diâmetro (μm)</i>	0,5 - 2	2 - 8	0,5 - 2	2 - 8	0,5 - 2	2 - 8	0,5 - 2	2 - 8	0,5 - 2	2 - 8	0,5 - 2	2 - 8
<i>Poeira</i>	7,5	0,9	31	22	20	16	61	1,0	61	1,0	0,0	0,0
<i>NaCl</i>	42,1	23,0	54	9,3	0,0	0,0	25,8	9,1	25,8	9,1	24,0	0,0
<i>NaCl + óxidos</i>	18	74	11	60	26	72	0,0	0,0	0,0	0,0	62	90
<i>NaCl - FeOx</i>	1,0	0,0	0,0	0,6	13	3,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>Na Mg + óxidos</i>	0,0	2,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>Cl + óxidos</i>	0,0	0,0	0,0	0,0	1,6	1,1	0,0	22	0	22	0,5	1,5
<i>CaCO₃ + NaCl</i>	0,0	0,0	0,0	0,0	14	1,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>CaSO₄</i>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,5	0,0
<i>MgSO₄</i>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	6,5	0,0
<i>NH₄Cl</i>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4	7,2	0,4	7,2	0,0	0,0
<i>Si-enriquecido</i>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	10,5	0,0	11	0,0	0,0
<i>Ca/NaSO₄</i>	13,8	0,0	4,10	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	4,0	8,8
<i>Fe-enriquecido</i>	0,0	0,0	0,0	0,0	1,6	0,0	13	9,2	13	9,2	0,5	0,0
<i>Black carbon</i>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	28,9	0,0	28,9	0,0	0,0

Os valores se referem a abundância total (%)

Os coeficientes de correlação (r de *Pearson*) entre os íons Cl^-/Na^+ ; SO_4^{2-}/Na^+ ; Mg^{2+}/Na^+ ; K^+/Na^+ ; Ca^{2+}/Na^+ , foram significativas ($p < 0,01$; $n = 52$) (Figura 42), apresentando valores de r entre de 0,99 e 0,65 sugerindo uma grande influência fontes oceânicas para a região, uma vez que estes íons são os principais constituintes da água do mar (RILEY; CHESTER, 1971).

Em relação aos dados de aerossol PM_{10} os coeficientes de correlação (r de *Pearson*) entre os íons Cl^-/Na^+ ; SO_4^{2-}/Na^+ ; Mg^{2+}/Na^+ ; K^+/Na^+ foram significativas ($p < 0,01$; $n = 13$) (Figura 43), apresentando valores de r entre 0,99 e 0,95. Estes valores são equivalentes com os dados observados anteriormente nas amostras de neve e corroboram o fato de haver uma grande influência oceânica para a composição da atmosfera local.

Tabela 17 - Exemplo de classificação de partícula segunda abundância relativa média (%) dos elementos.

Classificação	Abundância (%) dos elementos												
	C	N	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ca	Fe	Cu
NaCl	6,0	4,3	30,0	18,2	3,2	0,0	3,7	0,0	7,6	22,0	0,0	0,0	4,9
NaCl+FeOx	4,9	3,0	28,4	17,5	4,7	0,0	0,0	0,0	8,4	8,7	3,3	28,1	3,9
NaSO₄	8,5	2,0	37,7	31,4	1,1	0,9	1,0	0,0	16,9	1,6	0,0	0,0	3,5
NaCl/orgânico	32,4	3,0	24,0	13,7	3,8	3,0	3,1	0,0	5,5	11,8	0,0	0,0	0,0
NaCl + óxidos	10,4	1,6	26,2	11,9	7,7	0,0	2,4	0,0	6,3	32,6	0,0	0,0	2,3
NaCl/MgCO₃	20,7	2,2	38,5	14,7	11,3	0,0	0,0	0,0	0,0	12,2	0,0	0,0	0,0
NaCl/NaCO₃	24,3	0,0	29,0	19,2	0,0	0,0	0,0	0,0	4,2	19,3	0,0	0,0	4,5
NaCl/MgCl	14,8	0,0	4,4	12,3	7,0	0,0	0,0	0,0	0,0	62,4	0,0	0,0	0,0
Cl enriquecido	10,0	6,0	5,0	6,0	3,8	0,0	0,0	0,0	3,3	65,7	0,0	0,0	0,0
MgCO₃	16,3	0,0	52,6	2,5	13,6	1,8	3,6	0,0	1,9	3,4	1,7	0,0	2,2
MgSO₄	2,3	1,2	59,7	2,1	22,1	0,0	0,0	0,0	12,0	3,5	0,2	0,0	0,0
Ca/Na+óxidos	4,8	2,0	54,9	13,1	1,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	29,8	0,0	0,0
CaCO₃-SiO₂	14,0	3,2	44,3	5,5	1,6	0,0	10,4	0,0	4,5	0,9	18,1	0,0	1,6
CaCO₃	12,2	3,7	44,4	12,0	6,5	1,8	4,3	0,0	6,9	2,8	2,8	0,0	2,6
CaSO₄	0,6	1,4	17,8	8,8	4,7	0,0	0,0	0,0	41,1	3,1	27,8	0,0	1,0
CaCO₃+NaCl	1,0	1,5	44,1	9,0	3,1	0,8	1,4	0,0	15,0	6,1	16,6	3,0	0,0
Ca/Na SO₄	0,7	1,7	45,2	12,3	3,3	2,2	2,0	0,0	19,2	3,3	13,7	2,7	0,0
Poeira AlSi-Fe	6,5	10,9	17,7	6,5	1,4	20,5	2,0	9,5	0,0	5,3	0,9	14,4	4,4
Cu+óxidos	2,2	2,3	8,7	1,3	0,0	5,8	2,0	0,0	0,0	4,2	0,0	4,6	76,0
Fe enriquecido	13,5	0,0	26,0	7,7	2,9	0,0	0,0	0,0	0,0	7,1	10,9	32,4	0,0
Si enriquecido	1,1	1,3	48,3	3,4	4,7	8,3	27,3	0,7	2,3	2,1	3,7	6,6	1,1
Orgânico	50,8	13,2	10,0	0,0	5,3	0,0	0,0	0,0	13,4	7,4	0,0	0,0	0,0
Poeira	6,7	2,8	36,8	6,2	1,6	14,0	21,9	0,0	2,8	2,2	5,3	11,8	1,8
Poeira+orgânico	53,2	12,6	7,0	0,0	0,0	22,6	2,4	2,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Cl+ óxidos	2,0	6,0	13,8	6,0	3,8	0,0	0,0	0,0	3,3	65,7	0,0	0,0	0,0
NaMg+óxidos	12,0	2,2	38,5	14,7	22,3	0,0	0,0	0,0	0,0	11,0	0,0	0,0	0,0
NH₄Cl	36,8	20,0	8,9	5,0	5,9	7,8	1,5	0,0	0,0	14,1	0,0	0,0	0,0
black carbon	90,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	9,4	0,0	0,0	0,0	0,0

Os valores das razões diretas (Cl/Na^+) observadas nas amostras de neve e aerossol PM_{10} foram respectivamente 1,22 e 1,15. Estes valores são significativamente próximos da razão observada para estes íons na água do mar (1,2), o que corrobora a afirmação de que na região de estudo a fonte principal desses íons é oceânica. A concentração de Na^+ foi usada como indicador de aerossol marinho (LEGRAND; DELMAS, 1988), pois considera-se que todo o Na^+ depositado na neve da região possui como fonte exclusiva a água do mar. Tomando como base essa informação o cálculo do excesso (não marinho) em percentual

para os principais íons (Cl^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ e SO_4^{2-}) foi realizado como visto no estudo de De Souza *et al* (2006), obtendo-se o excesso a partir da concentração do Na^+ .

A comparação entre as amostras de neve/chuva e as amostras de PM_{10} , mostrou uma correlação significativa ($r = 0,98$) entre estes parâmetros analisados (Figura 44). A equação da reta desta correlação $\log (y) = 1,01 \log (x) - 10,19$ representa portanto, a relação atmosfera/gelo para nossas amostras na região de estudo, uma vez que estas amostras foram coletadas simultaneamente. Este resultado foi gerado a partir das concentrações médias analisadas em cada caso.

O percentual estimado de excesso ou déficit dos íons Cl^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ e SO_4^{2-} , foram em média respectivamente 2; 42; 20; 60 e 9% (neve) e -2; 44; 9; 56 e 10% (aerossol PM_{10}). Estes resultados podem ser comparados com resultados encontrados na literatura em algumas regiões da Antártica (Tabela 20). Como foi visto anteriormente, em relação ao íon Cl^- pode se considerar como de fonte exclusivamente marinha, assim como o Na^+ . O excesso e o déficit de 2 e -2% observado para o íon Cl^- , pode ser desconsiderado uma vez que este valor é bastante próximo da faixa de erro analítico do Cl^- ($\pm 9\%$). Os excessos dos íons Mg^{2+} , Ca^{2+} e K^+ podem estar relacionados ao aporte de aerossóis crustais, oriundos de rochas expostas na região, principalmente durante o verão e também originados no continente sulamericano via transporte atmosférico em larga escala, uma vez que também foram observados em outras regiões da Antártica, incluindo o Pólo Sul. Em relação ao íon SO_4^{2-} , o seu excesso (EXC SO_4^{2-}) pode estar relacionado à emissão de aerossóis biogênicos marinhos como o sulfeto de dimetila (CH_3SCH_3) emitido da superfície do mar Kreutz e Mayewski, (1999). Segundo o estudo de Mishra *et al.*, (2004) (realizado na estação coreana King Sejong na Ilha Rei George) o aumento das atividades antropogênicas, principalmente no verão (com o funcionamento das bases científicas), pode contribuir, significativamente, para o *input* de material particulado na região, podendo gerar contaminações locais. Em adição as fontes locais, o *input* do continente sulamericano, pode ser importante para o aumento das concentrações elementares. Isso por que os ventos nesse período prevalecem na direção noroeste, favorecendo a chegada de massas de ar da América do Sul, ou de regiões próximas, e conseqüentemente, o aporte de aerossóis e

poluentes dessas regiões para a região antártica. Portanto, as principais influências para a composição iônica na neve da Ilha Rei George são: Os aerossóis de origem oceânica, os de fontes crustais (oriundos de rochas expostas, principalmente durante o verão), as contaminações locais, referentes às estações de pesquisa e a contribuição de transporte de longas distâncias, principalmente representado pelo continente sul-americano.

A Tabela 21 mostra a comparação dos resultados obtidos neste trabalho (amostras de neve) com a literatura referente a outros trabalhos de química de neve na Antártica. O resultado, para o cálculo de $EXC\ SO_4^{2-}$, foi calculado a partir do valor médio para todas as amostras. Observa-se que de forma geral os valores obtidos (para todas as espécies iônicas) neste estudo são significativamente maiores em relação aos valores obtidos por outros autores em diferentes localidades na Antártica. Uma exceção pode ser vista em comparação com o estudo na Ilha Rei George realizado por Nordemann *et al*, (1989). É importante ressaltar que neste último os valores das concentrações iônicas são referentes a amostras de água de chuva e não para neve depositada como em nosso caso.

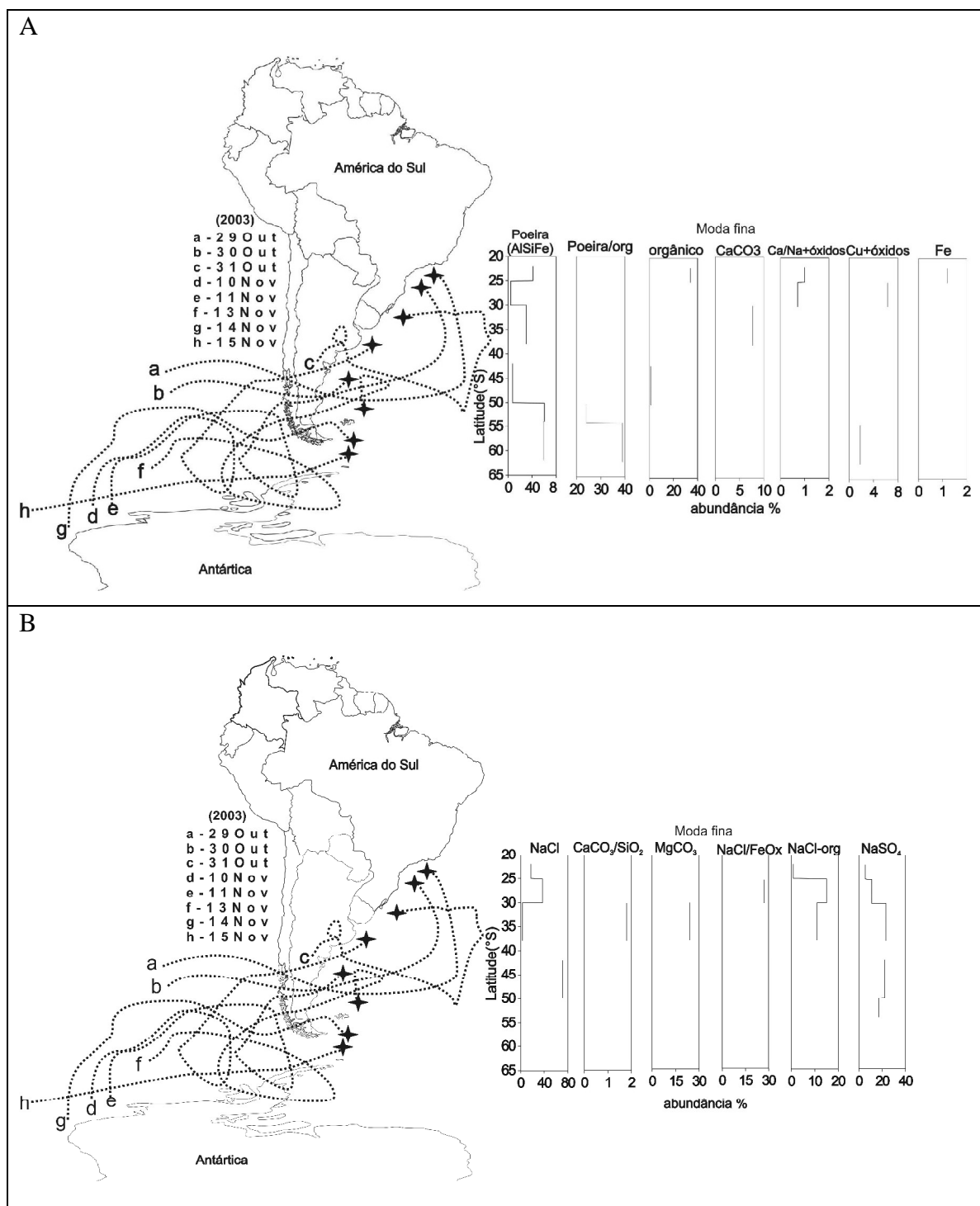


Figura 38 – Distribuição latitudinal das partículas individuais (abundância %) na moda fina do aerossol e retrotrajetórias de massas de ar em 2003; “A” – (Poeira, poeira/orgânico; orgânico; CaCO₃; Ca/Na+óxidos; Cu + óxidos; Fe); “B” – (NaCl; CaCO₂/SiO₂; MgCO₂; NaCl/NaCO₂; NaCl/FeOx; NaCl/orgânico; NaSO₄).

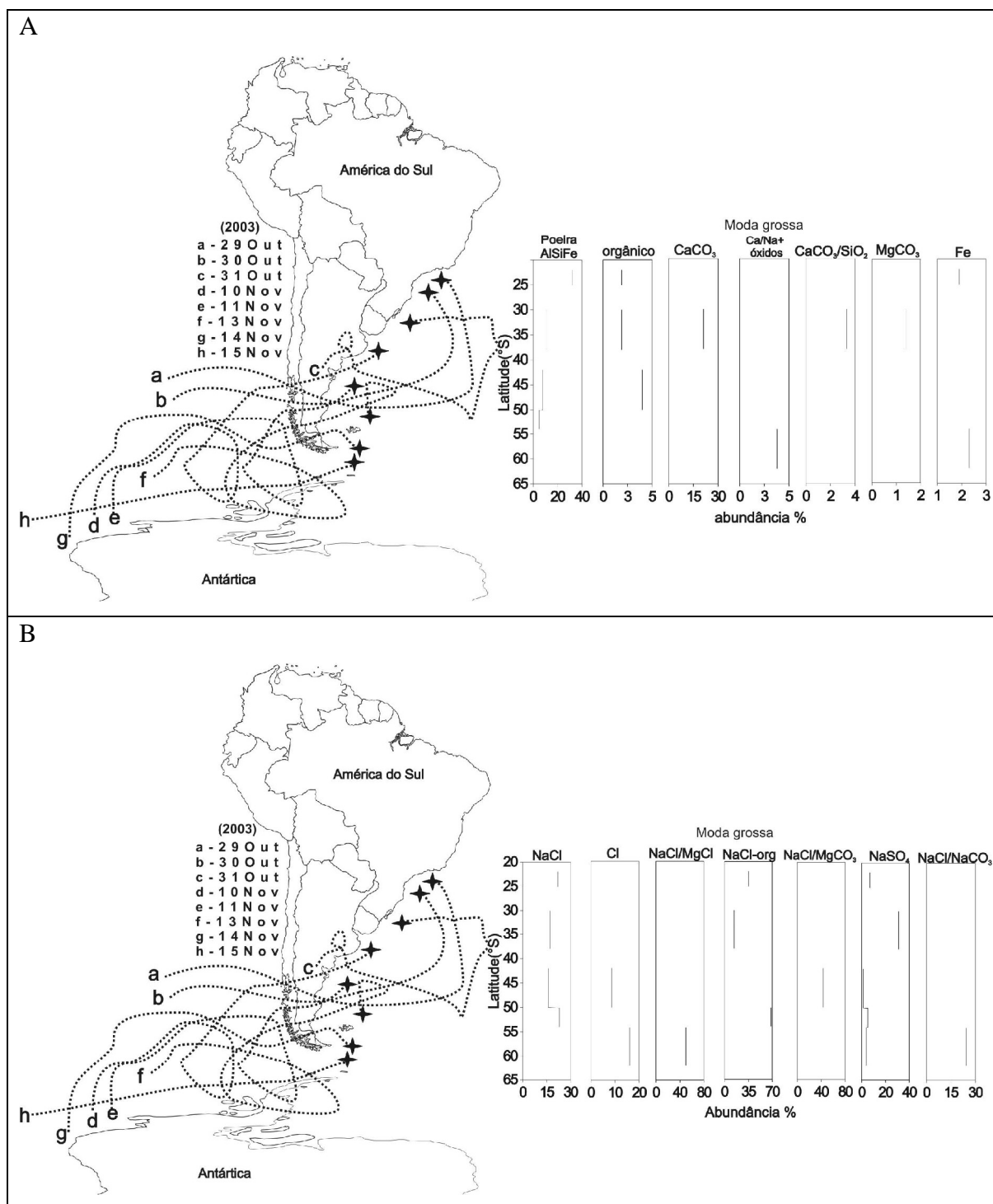


Figura 39 - Distribuição latitudinal das partículas individuais (abundância %) na moda grossa do aerossol e retrojetórias de massas de ar em 2003; “A” – (Poeira(AlSiFe); orgânico; CaCO₃; Ca/Na+óxidos; CaCO₃/SiO₂; MgCO₃; Fe); “B” – (NaCl; Cl; NaCl/MgCl; NaCl/orgânico; NaCl/MgCO₃; NaSO₄; NaCl/NaCO₃)

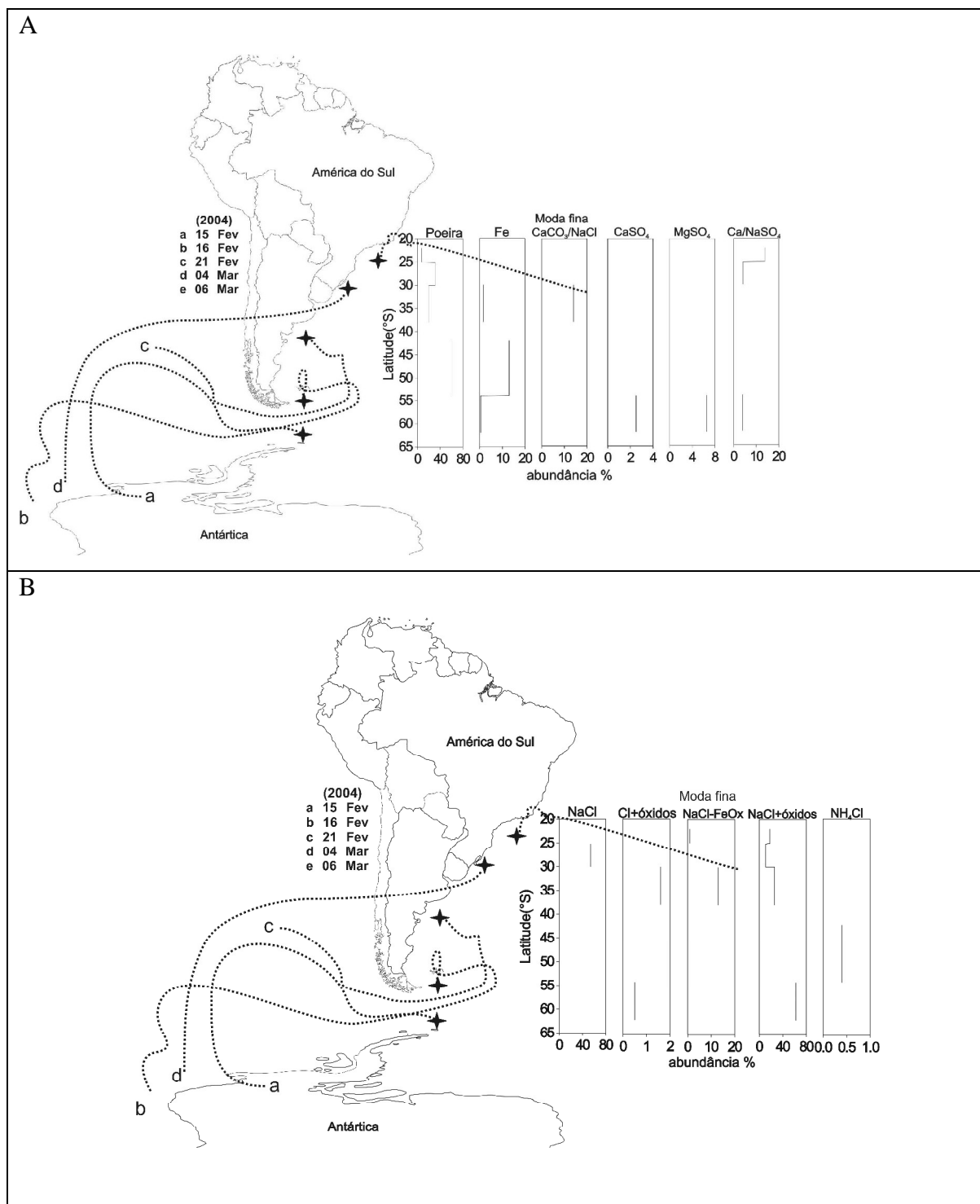


Figura 40 – Distribuição latitudinal das partículas individuais (abundância %) na moda fina do aerossol e retrotrajetórias de massas de ar em 2004; “A” – (Poeira; Fe; CaCO₃/NaCl; CaSO₄; MgSO₄; CaNaSO₄); “B” – (NaCl; Cl+óxidos; NaCl/FeOx; NaCl+óxidos; NH₄Cl).

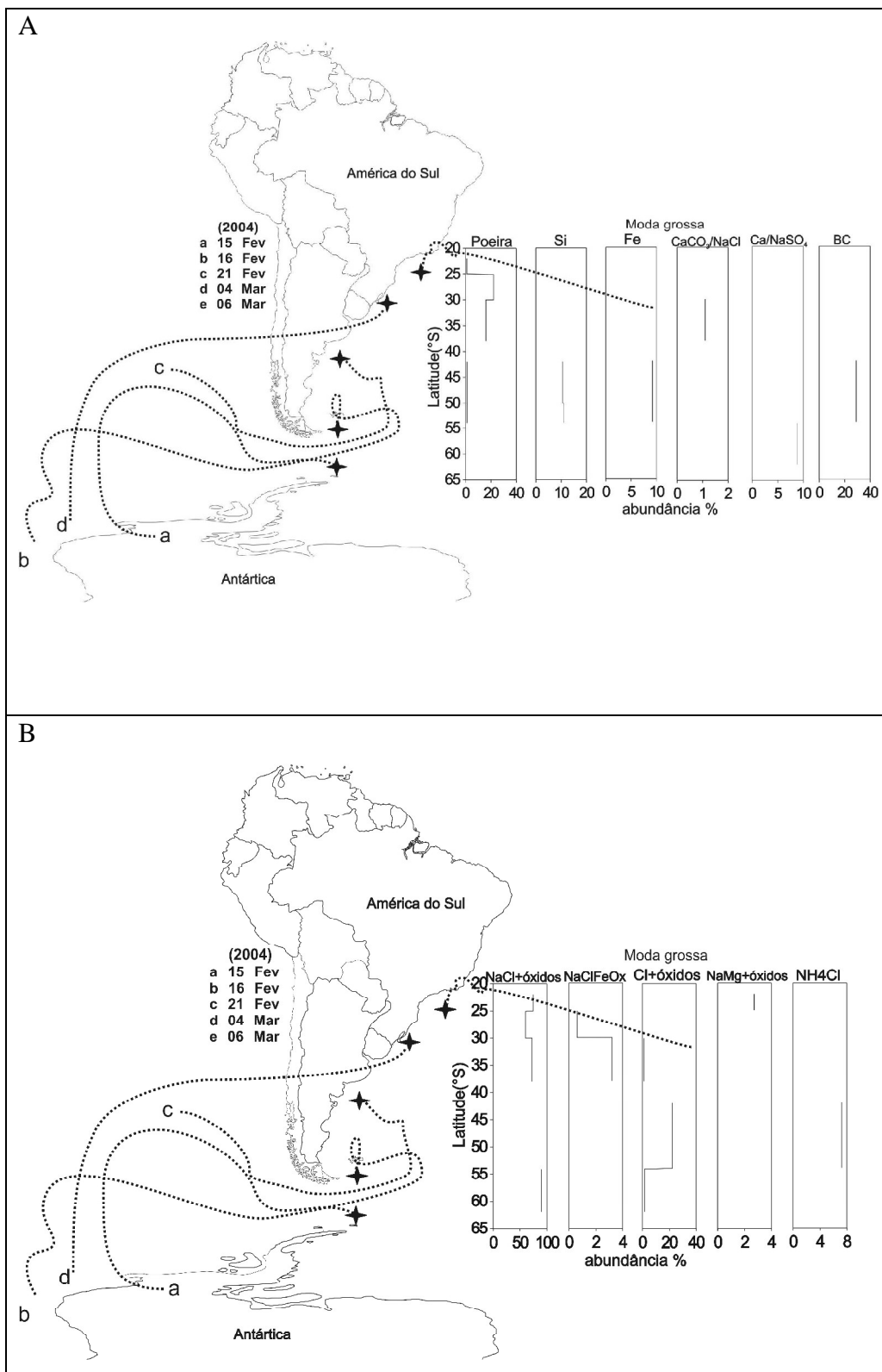


Figura 41 - Distribuição latitudinal das partículas individuais (abundância %) na moda grossa do aerossol e retrotrajetórias de massas de ar em 2004; “A” – (Poeira; Si; Fe; CaCO₃/NaCl; Ca/NaSO₄; BC); “B” – (NaCl+óxidos; NaCl/FeOx; Cl+óxidos; NaMg+óxidos; NH₄Cl).

Tabela 18 - Composição iônica da neve (concentrações em $\mu\text{Eq/L}^{-1}$) nas proximidades da EACF, Península Keller, Ilha Rei George (este estudo).

Neve / Chuva												
Parâmetro	Cond $\mu\text{S/cm}$	pH	H ⁺	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Br ⁻	Cl ⁻
MA	156,13	5,2	21,8	6,7	989,4	46,9	352,9	51,4	1,8	129,0	0,7	1144,7
Mediana	80,20	5,45	3,56	6,01	527,2	31,9	209,1	27,8	1,5	68,3	0,6	599,4
Mínimo	7,0	4,0	0,1	0,5	47,5	5,1	27,8	2,6	0,5	9,4	0,2	55,7
Máximo	1683	6,8	95,5	17,8	11611,9	371,7	2908,7	480	4,38	1328,3	1,72	12811,5

MA – Média aritmética

Tabela 19 - Composição iônica do aerossol PM₁₀ (concentrações em $\mu\text{Eq/m}^{-3}$) nas proximidades da EACF, Península Keller, Ilha Rei George (este estudo).

Aerossol PM ₁₀												
Parâmetro	Cond $\mu\text{S/cm}$	pH	H ⁺	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Br ⁻	Cl ⁻
MA	6,59	5,5 7	3,68	0,00	0,053	0,002	0,02	0,004	0,002	0,007	-	0,06
Mediana	3,20	5,5 0	2,85	0,00	0,0221	0,001	0,01	0,001	0,001	0,004	-	0,02
Mínimo	1,23	5,0 1	0,75	0,00	0,0059	0,0002	0,0019	0,0002	0,0001	0,0006	-	0,007
Máximo	20	6,1 2	9,72	0,002	0,44	0,016	0,21	0,017	0,01	0,05	-	0,50

MA – Média aritmética

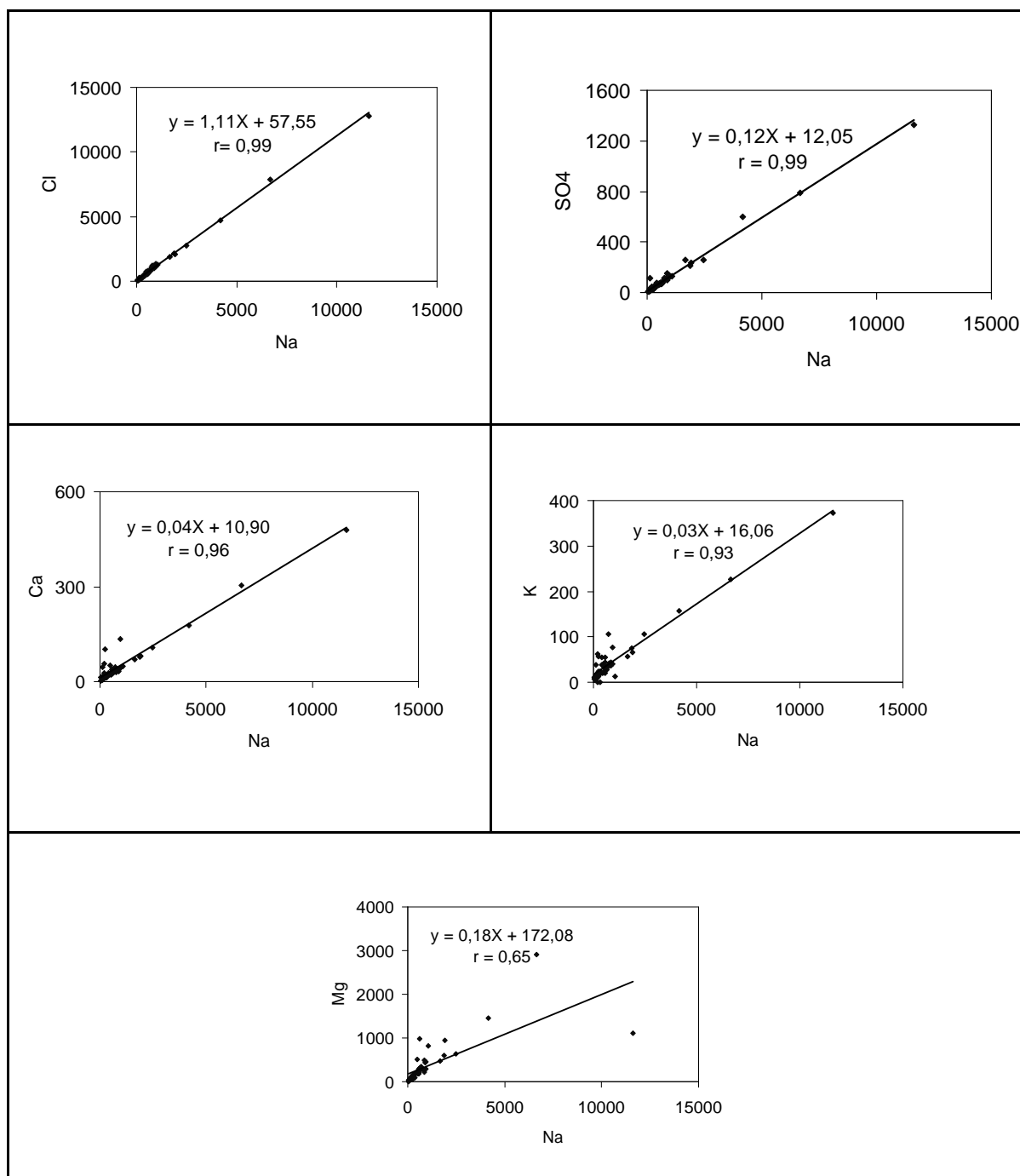


Figura 42 – Correlação entre os íons para as amostras de neve.

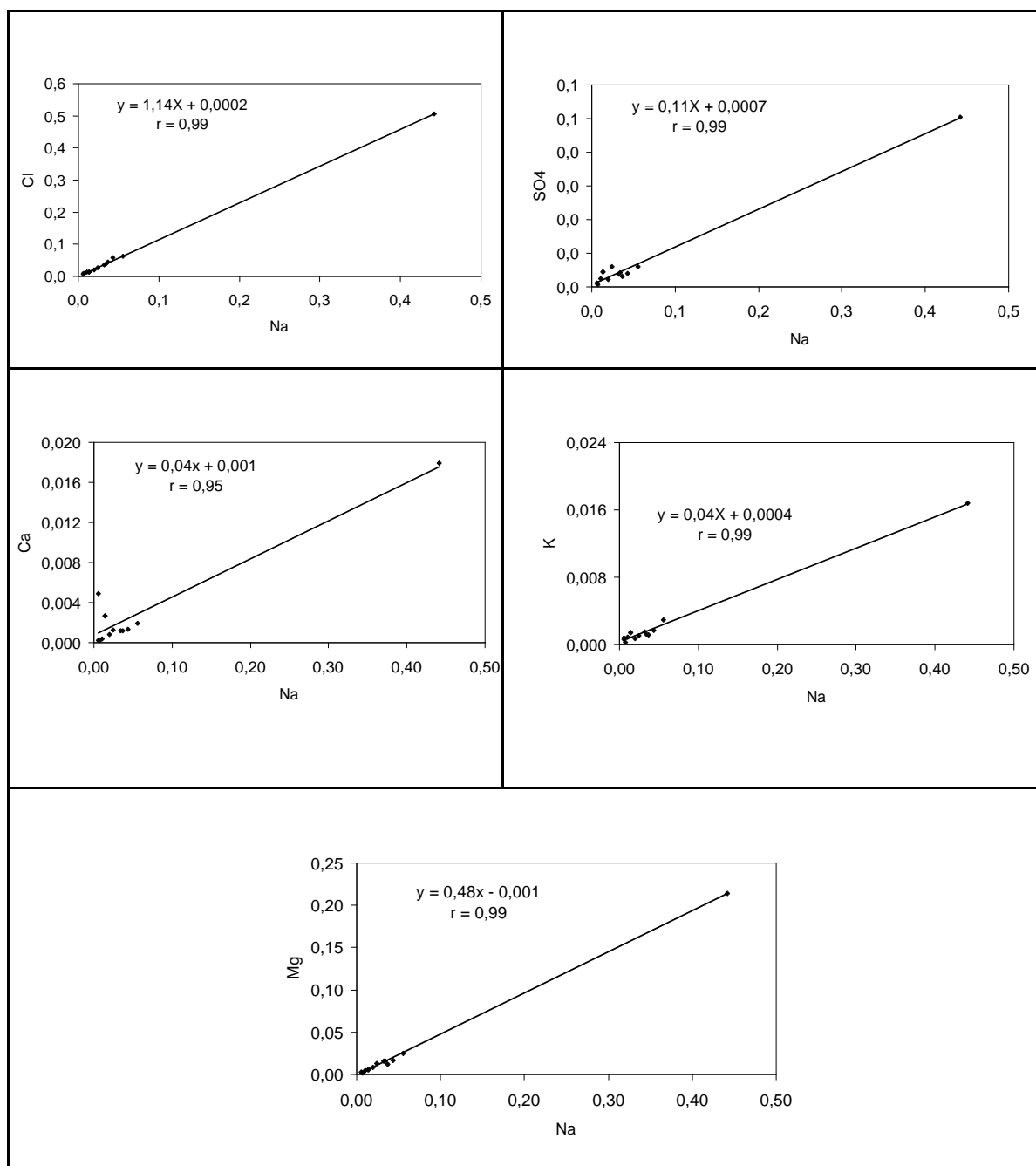


Figura 43 – Correlação entre os íons para as amostras de PM₁₀.

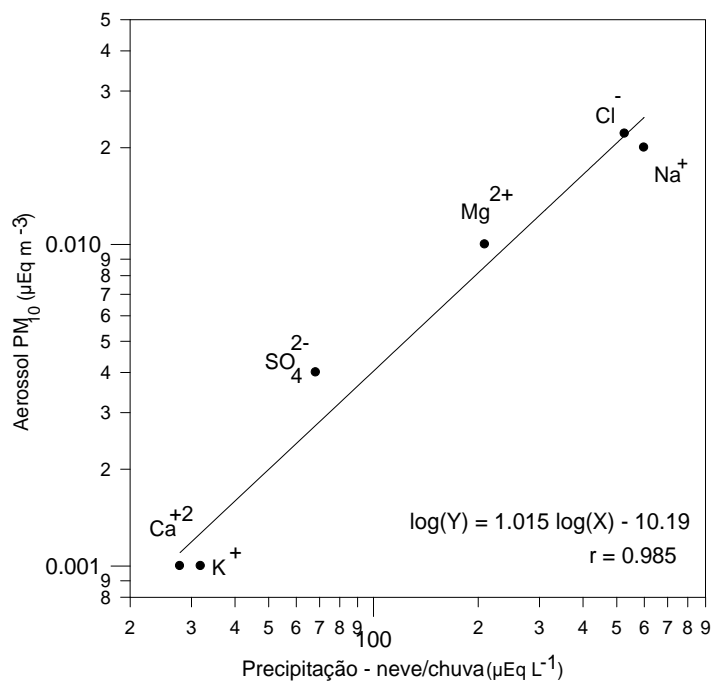


Figura 44 – Correlação entre íons de amostras coletadas simultaneamente entre neve/chuva e aerossol PM₁₀.

Tabela 20 – Percentual de excesso médio para as amostras de neve e aerossol PM₁₀ (este estudo)

Este trabalho	Excesso (%)				
	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻
Neve e chuva	60,6	42,0	20,4	9,2	1,9
Aerossol PM ₁₀	56,1	44,4	8,7	9,6	-2,5
Outros trabalhos	Excesso (%)				
Monte Vinson	97,1	54,7	96,5	90,7	10,4
Pólo Sul	99,1	86,4	98,9	97,2	73,1
Siple Dome	25,7	80,9	2,1	-	27,9
Estação Bird	46,3	23,8	45,9	-	20,1
Rei George	-	12,4	-	8,7	16,4
Law Dome	86,9	-19,7	86,5	45,5	12,1

Dados calculados a partir dos valores da Tabela 21.

As referências (autores) de cada localidade encontram-se na tabela 21 a seguir.

Tabela 21 - Comparação dos dados de neve/chuva com outras localidades. (Todos os dados foram normalizados para a unidade $\mu\text{Eq.L}^{-1}$).

Local	pH	H ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ⁺	Ca ⁺²	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Br ⁻	Exc SO ₄ ²⁻	Exc K ⁺	condição	fonte
Rei George	5,2	21,8	989,4	46,9	352,9	51,4	6,7	1,8	129	1144,7	0,7	12	28,4***	Neve e chuva	Este trabalho
Monte Vinson	-	-	2,0	1,5	1,0	2,5	-	10,7	2,60	2,60	-	2,36*	1,46**	Entre 2400 e 4897 m	López-Martinez <i>et al</i> 1992
Base siple	-	-	-	-	-	-	-	0,40	0,70	2,30	-	-	-	1000 m	Herron, 1982
Pólo Sul	-	-	0,60	-	-	-	-	2,0	1,50	1,20	-	1,43*	-	2850 m	Delmas e Legrand, 1989
Siple Dome	-	-	5,81	0,17	6,88	0,26	0,15	0,65	-	9,37	-	2,03	0,04**	Neve recente	Kreutz e Mayewski, 1999
Estação Bird	-	-	0,74	0,03	0,22	0,06	0,09	0,73	-	1,08	-	0,98	0,01**	Neve recente	Kreutz e Mayewski, 1999
Ilha Rei George	-	-	1054,25	-	272,5	-	-	71,21	139,25	1468,75	-	12,18*	-	chuva	Nordemann <i>et al</i> , 1989
James Ross	-	-	7,9	-	-	-	-	-	2,5	9,9	-	1,6	-	1640 m	Aristarain e Delmas, 2002
Law Dome	-	-	44,90	7,44	8,50	14,62	-	8,50	3,72	59,50	-	-1,69*	6,46**	Neve recente	Curran e Palmer, 2001

* Re-analisados neste trabalho a partir da equação: $\text{nss (Excesso de SO}_4^{2-}) = [\text{SO}_4^{2-}] - 0,12053 \times [\text{Na}^+]$.

** Re-analisados neste trabalho a partir da equação: $\text{(Excesso de K}^+) = [\text{K}^+] - 0,02178 \times [\text{Na}^+]$.

*** Calculado a partir da média dos excessos nas amostras

A tabela 22 mostra a comparação feita entre os dados obtidos neste trabalho (PM_{10}) com dados encontrados na literatura em diferentes regiões da Antártica e também em área urbana no Rio de Janeiro. Como esperado as concentrações observadas do Mariani e Mello (2007) foram significativamente maiores do que as observadas neste trabalho, apresentando valores até três ordens de grandeza maiores como no caso do íon NH_4^+ .

Em relação a outros estudos realizados na Antártica observou-se concentrações bastante próximas ao nosso estudo.

Tabela 22 - Comparativo dos resultados (PM_{10}) obtidos neste trabalho ($\mu Eq.m^{-3}$).

Localidade (MA)	Cond $\mu S/cm$	pH	H ⁺	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Fontes
Ilha Rei George Antártica	3,5	5,6	3,7	0,0004	0,053	0,002	0,024	0,004	0,002	0,006	0,0611	este trabalho
Rio de Janeiro	-	-	-	0,070	0,094	0,012	0,045	0,0155	0,028	0,019	0,094	Mariani e Mello 2007;
Mc Murdo Station (Antártica)	-	-	-	0,026	0,10	-	-	-	0,124	0,076	-	Mishra <i>et al</i> 2004
Queen Maud land (Antártica) TSP	-	-	-	0,02	0,011	-	-	-	0,035	-	0,005	Mishra <i>et al</i> 2004
King Sejong station (Antártica) TSP	-	-	-	0,0006	0,7	0,014	0,13	0,032	0,0004	0,102	0,41	Mishra <i>et al</i> 2004

MA – Média Aritmética; TSP – *Total Suspended Particulate*

A análise dos componentes principais (ACP) nas amostras de neve e aerossol PM_{10} foram realizadas utilizando o programa STATISTICA 6.0 separadamente para cada série de dados amostrados. A ACP realizada para as amostras de neve mostrou a separação em três fatores principais (Tabela 23). O fator 1 que contém os íons Cl, Na, Mg e SO₄ explicando 53% da variação dos dados apresentados neste trabalho. Este grupo de íons é fortemente relacionado à fonte oceânica da região. No fator 2 estão presentes os íons de provável fonte crustal, K⁺ e Ca²⁺, explicando cerca de 32% da variação dos dados. O fator 3 é composto

pelos íons NO_3^- e NH_4^+ que apesar das suas baixas concentrações e de não ser detectado na maioria das amostras, pode estar relacionado a fontes biogênicas como as pingüineiras, muito comuns na região.

Tabela 23 – Análise dos componentes principais para os dados de neve/chuva (este estudo)

cátion/ânion (neve)	Fator 1	Fator 2	Fator 3
Cl^-	0,94	0,32	0,26
Na^+	0,92	0,45	0,26
Mg_2^+	0,84	0,32	0,34
SO_4^{2-}	0,82	0,36	0,28
K^+	0,69	0,89	-0,24
Ca^{2+}	0,59	0,89	-0,60
NO_3^-	0,27	0,27	0,71
NH_4^+	-0,07	-0,07	0,76
(%) variância global	52,93	32,93	11,77

Tabela 24 – Análise dos componentes principais para os dados de PM_{10} (este estudo)

cátion/ânion (PM_{10})	Fator 1	Fator 2
Cl^-	0,95	0,18
Na^+	0,93	0,19
Mg^{2+}	0,88	0,11
SO_4^{2-}	0,87	0,09
K^+	0,57	0,81
NO_3^-	0,57	-0,50
Ca^{2+}	0,25	0,90
Br^-	0,35	0,08
NH_4^+	-0,06	-0,43
(%) variância global	59,89	23,45

Em relação à amostragem de aerossóis PM_{10} houve a separação em dois fatores principais (Tabela 24): o fator 1 explicando 60% da variação das amostras é composto pelos íons Cl^- ,

Na^+ , Mg^{2+} , e SO_4^{2-} associados a origem oceânica. O fator 2 explicando 23% da variância é constituído por K^+ e Ca^{2+} , assim como na ACP das amostras de neve. Estes íons foram encontrados em excesso (não marinho) em algumas amostras e podem ser associados a fontes continentais, tanto da própria Antártica como dos continentes mais próximos como a América do Sul. Nesta análise não foi formado o terceiro grupo, como visto na análise de ACP de amostras de neve.

5.6 RETROTRAJETÓRIAS DE MASSAS DE AR PARA AMOSTRAGEM DE NEVE, ESTUDOS DE CASO

Foram identificados alguns eventos de transporte atmosférico de massas de ar, segundo o modelo HYSPLIT, para amostras de coleta de neve na região de estudo. Desta forma foi possível identificar alguns padrões de transporte de massas de ar para a região, indicando os prováveis termos fonte para nossas amostragens. As retrotrajetórias foram calculadas levando em conta o último evento de precipitação antes da amostragem, ou seja, mesmo que a coleta tenha sido realizada num dia sem precipitação de neve ou chuva, as retrotrajetórias utilizadas correspondem ao último evento de precipitação antes da amostragem. Na Figura 45A, B, C e D, observa-se os eventos de precipitação mensais ocorridos durante toda a campanha de amostragem (fonte:CPTEC/INPE). Os círculos indicam os dias de amostragem durante o mês do evento analisado e as setas (“a”, “b”, “c”, “d”, “e”, “f”, “g”, “h” e “i”) indicam os dias que ocorreram eventos de precipitação, sendo no mesmo dia ou anteriormente ao dia da amostragem. Os dias indicados pelas setas foram utilizados como base para a aquisição das retrotrajetórias, dessa forma, a interpretação dos resultados foi realizada minimizando o efeito de remobilização da neve (causado pelo vento), muito comum na região.

Na Figura 46B é possível observar as porções de excesso calculadas para a amostra do dia 20 de novembro de 2003. Nesta amostra observou-se a presença de aproximadamente 93% de excesso de K^+ , 40% de Mg^{2+} , 68% de Ca^{2+} , 22% de SO_4^{2-} e 2% de Cl^- . Para este evento foram utilizadas duas trajetórias de massas de ar, em dias subsequentes, Figura 46A. As duas trajetórias apresentadas apontam para direções diferentes. Na primeira delas (Figura

46A “i”), correspondente ao dia 18 de novembro de 2003, foi possível observar a massa de ar originada sobre o continente antártico, próximo ao Pólo Sul, migrando em trajetória oceânica até o Mar de Ross. Em seguida a massa de ar tomou a direção norte passando sobre o extremo sul do continente sulamericano antes de alcançar o ponto de coleta. A segunda trajetória (Figura 46A “ii”) apresentou um movimento semelhante à primeira, porém não houve a passagem sobre área continental da América do Sul. Os valores de excesso iônico de K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} apresentados para este evento provavelmente são associados a primeira trajetória, que mostrou uma influência do continente sulamericano, contribuindo com aerossóis de origem crustal. O excesso de SO_4^{2-} deve estar relacionado ao aporte de aerossóis biogênicos como o sulfeto dimetila. A outra trajetória apresentada possui um trajeto exclusivamente oceânico, o qual não pode explicar as porções de excesso encontradas.

A Figura 467B é referente a amostra de neve do dia 01 de dezembro de 2003. Nos dois dias apresentados neste evento as retrotrajetórias são correspondentes, portanto apenas uma foi apresentada (Figura 47A “i”). A massa de ar originada sobre o interior do continente antártico, migrando na direção norte até o Mar de Weddell e retornando na direção leste até a Península Antártica. As porções de excesso observadas para este evento foram: 61% de K^+ , 55% de Mg^{2+} , 2% de Ca^{2+} , 4,5% de SO_4^{2-} e 2% de Cl^- . Embora estes valores sejam significativamente menores em relação ao primeiro evento (com exceção para Mg^{2+}), as trajetórias apresentadas não podem explicar as porções de excesso observado. Uma provável explicação para o fato pode estar associada ao transporte do interior do continente antártico para regiões costeiras no mesmo continente, ou também da influência de rochas expostas da própria região costeira. Estes valores excessos encontrados já foram observados em outras localidades do continente antártico, incluindo o Pólo Sul, Tabela 20.

Em relação a Figura 48 observou-se as seguintes porções de excesso: 61, 18, 8, 6 e 1% respectivamente para os íons K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , SO_4^{2-} e Cl^- da neve amostrada no dia 08 de dezembro de 2003. As retrotrajetórias apresentadas para este evento incluem os dias 27 de novembro de 2003 (Figura 48A “i”) e 08 de dezembro de 2003 (Figura 48A “ii”). Na primeira a massa de ar foi originada sobre o interior do continente antártico, migrando na

direção nordeste sobre o mar de Weddell e retornando para oeste até o ponto de coleta. Na segunda trajetória ocorreu um evento distinto em relação a trajetória anterior. A massa de ar originada sobre o oceano pacífico, migrou na direção leste, passando sobre o continente sulamericano, antes de alcançar o ponto de coleta. No caso deste evento provavelmente ocorreu uma mistura de influências distintas para os excessos observados. Na primeira, já apresentada anteriormente, incluindo o transporte de material oriundo do interior do continente antártico ou da própria área costeira. E a segunda pela influência direta do transporte do continente sulamericano para a área de estudo, como indica a segunda retrotrajetória apresentada.

No evento do dia 24 de fevereiro de 2004 (Figura 48 B) as porções de excesso calculadas foram aproximadamente 49, 11, 0, 4 e 2% respectivamente para os íons K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , SO_4^{2-} e Cl^- . Devido ao baixo percentual de excesso dos íons Ca^{2+} , SO_4^{2-} e Cl^- deve-se considerar apenas os excessos de K^+ , Mg^{2+} . As retrotrajetórias apresentadas para este evento compreenderam os dias 19 e 21 de fevereiro de 2004 (Figura 49A “i” e “ii”, respectivamente). Assim como no evento apresentado na Figura 46, provavelmente ocorreu uma mistura de duas contribuições distintas: a primeira do interior do continente antártico e de áreas costeiras e a segunda do extremo sul do continente sulamericano.

No caso apresentado na Figura 50B observou-se porções de excesso de aproximadamente 77, 50, 25, 11 e 3% respectivamente para os íons: K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , SO_4^{2-} e Cl^- , na neve amostrada no dia 28 de abril de 2004. As retrotrajetórias apresentadas para este evento englobaram os dias 24 e 28 de abril de 2004 (Figura 50A “i” e “ii”). A primeira trajetória é de influência exclusivamente oceânica migrando na direção leste até o ponto de coleta. A segunda trajetória mostrou a passagem da massa de ar sobre as proximidades do Pólo Sul, migrando em direção ao mar de Weddel, tangenciando a região costeira da Península Antártica antes de alcançar o ponto de coleta. Neste evento as retrotrajetórias apresentadas mostraram que provavelmente os excessos observados estão relacionados ao aporte de material do interior do continente antártico e de áreas costeiras, como no caso apresentado na Figura 46.

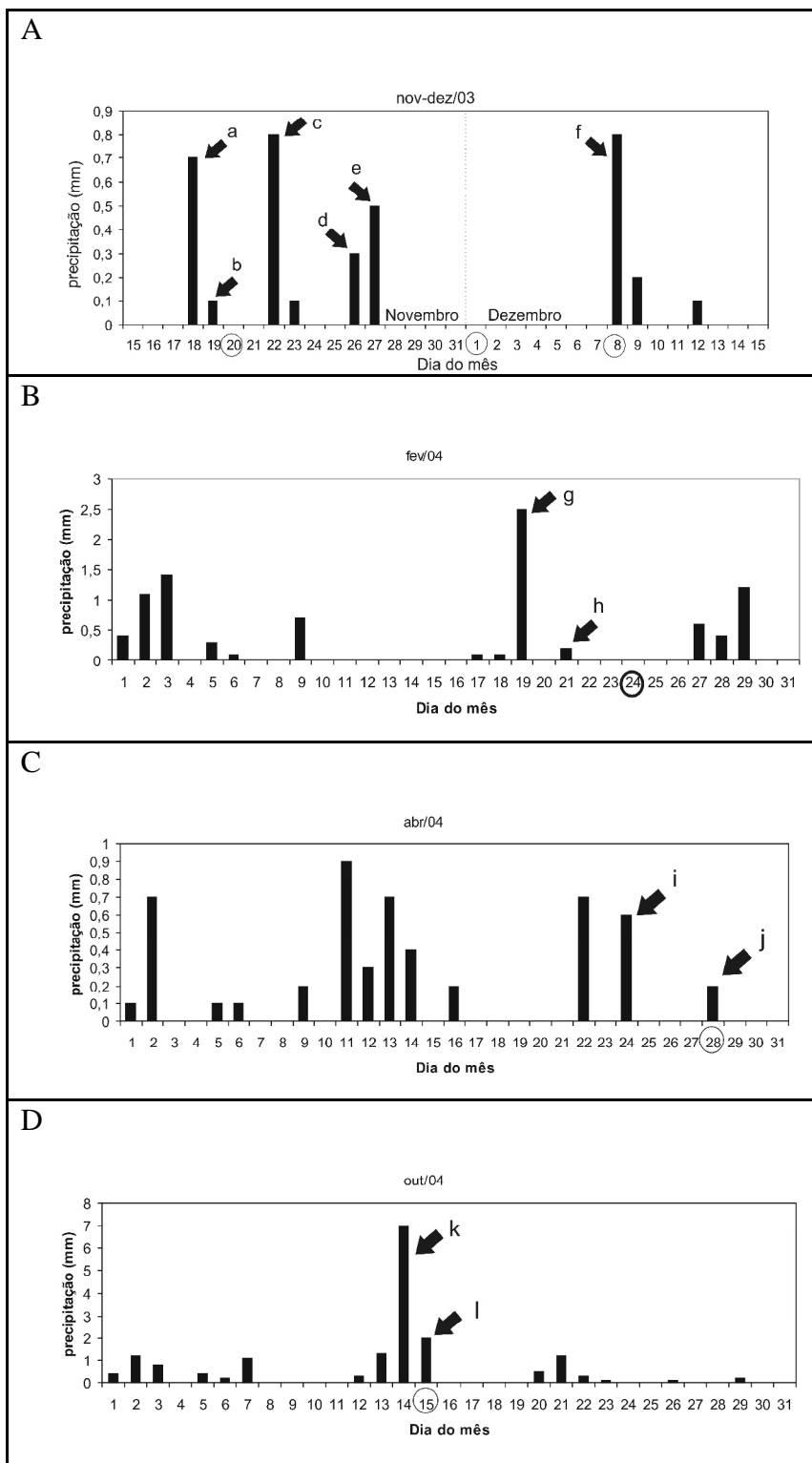


Figura 45 – Eventos de precipitação (mm) ocorridos durante a amostragem de neve/chuva. As setas indicam as datas de precipitação ocorridas antes ou durante a amostragem, os círculos indicam as datas de realização da amostragem.

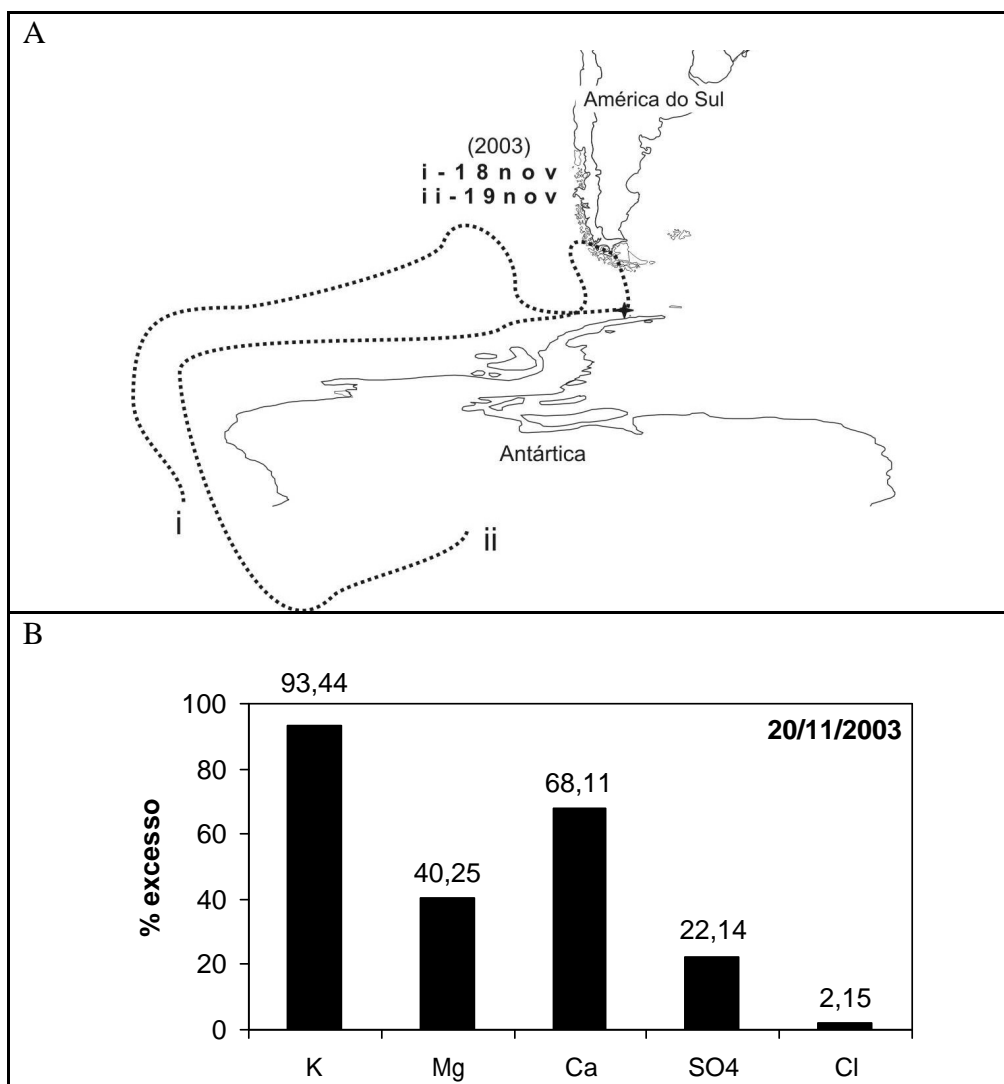


Figura 46 – Retrotrajetórias de massas de ar referentes aos dias 18 (i) e 19 (ii) de novembro de 2003; e percentuais de excesso calculado para as amostras referentes a amostra do dia 20 de novembro de 2003 (B).

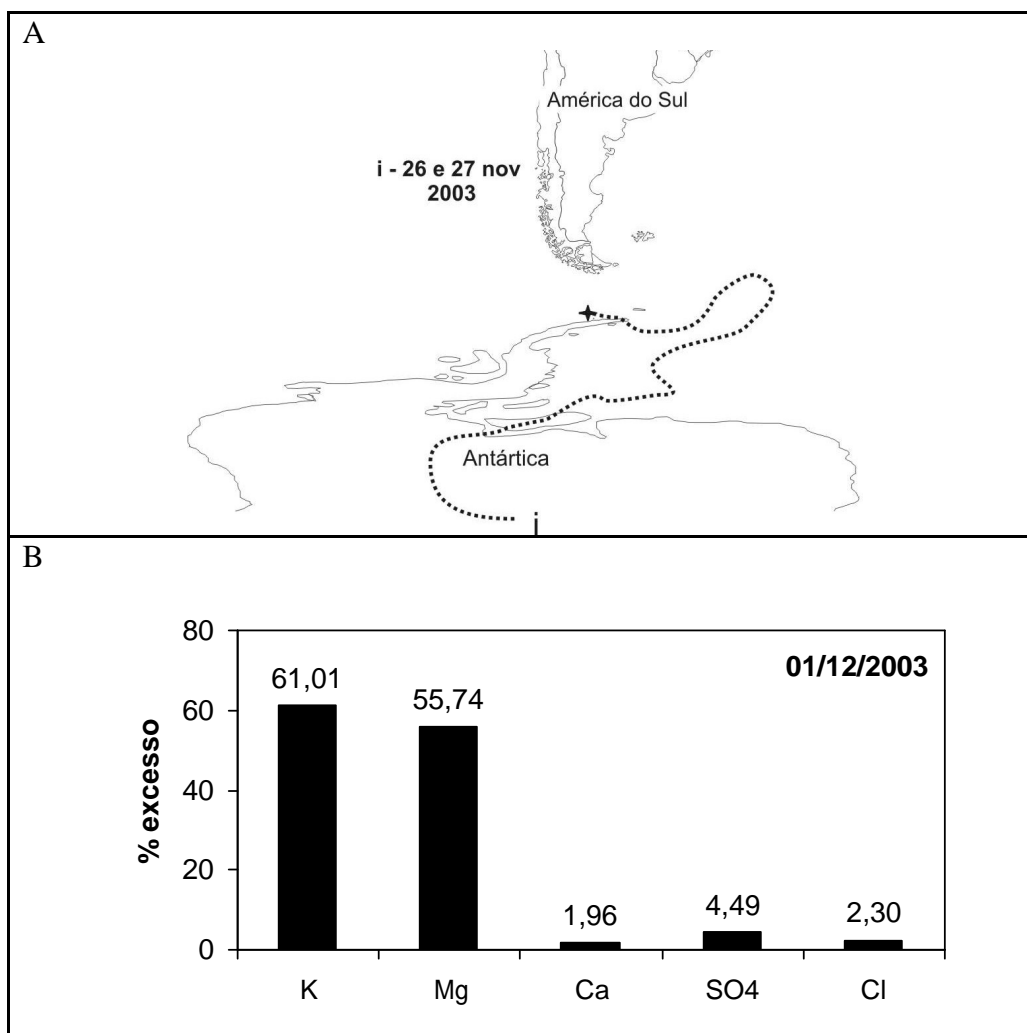


Figura 47 – Retrotrajetórias de massas de ar referentes aos dias 26 e 27 de abril de 2003 (A); e percentuais de excesso calculado para as amostras referentes ao dia 01 de dezembro de 2003 (B).

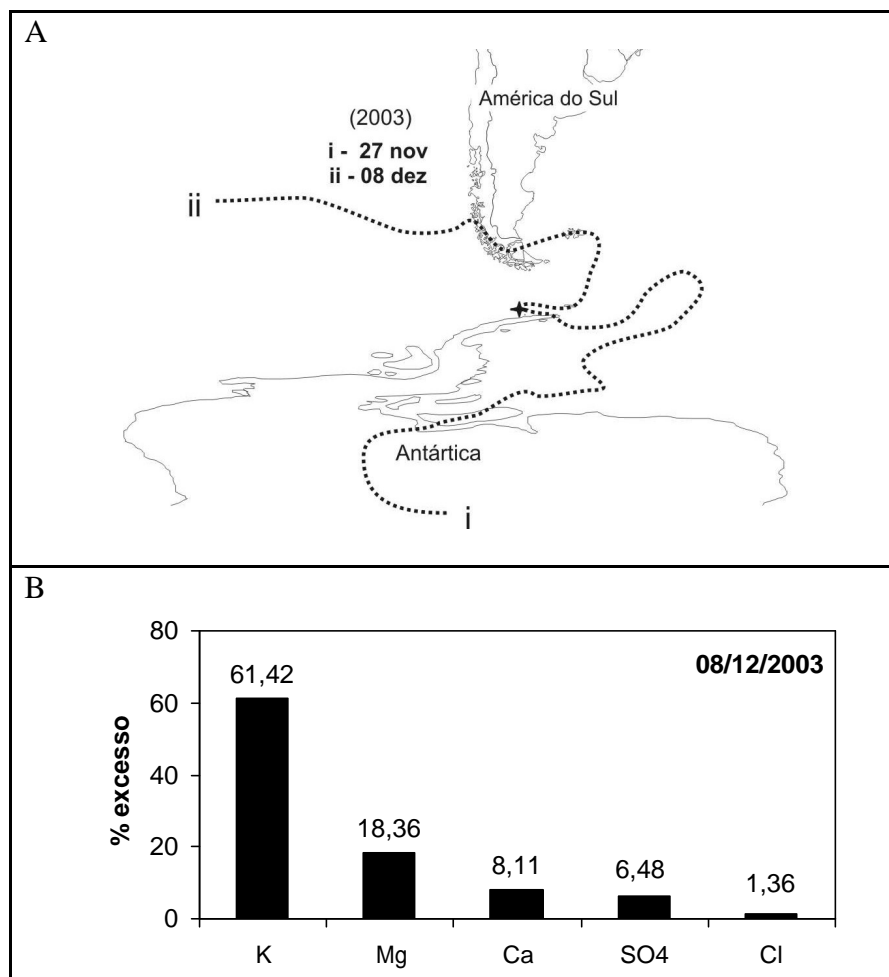


Figura 48 - Retro-trajetórias de massas de ar referentes aos dias 27 de novembro de 2003 (A “i”) e 08 de dezembro de 2003 (A “ii”); e percentuais de excesso calculado para as amostras referentes ao dia 08 de dezembro de 2003 (B).

Na amostragem de neve do dia 15 de outubro de 2004 (Figura 51B) as porções de excesso foram 54, 54, 7, 34, 1%, respectivamente para os íons K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , SO_4^{2-} e Cl^- . As duas retrotrajetórias apresentadas para este evento provavelmente compreendem o mesmo evento de transporte englobando os dias 14 e 15 de outubro de 2004 (Figura 51A “i” e “ii”, respectivamente). Neste evento a massa de ar originada sobre as proximidades do Mar de Ross migrou na direção norte até alcançar o extremo do continente sulamericano, passando sobre áreas continentais e retornando sobre o Oceano Atlântico na direção sul, até alcançar o ponto de amostragem. Neste evento temos um exemplo claro do transporte de material

oriundo a América do Sul (região da Patagônia) para a Península Antártica, resultando nas porções de excesso iônico em nossas amostragens (principalmente em relação aos íons de origem crustal como K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+}).

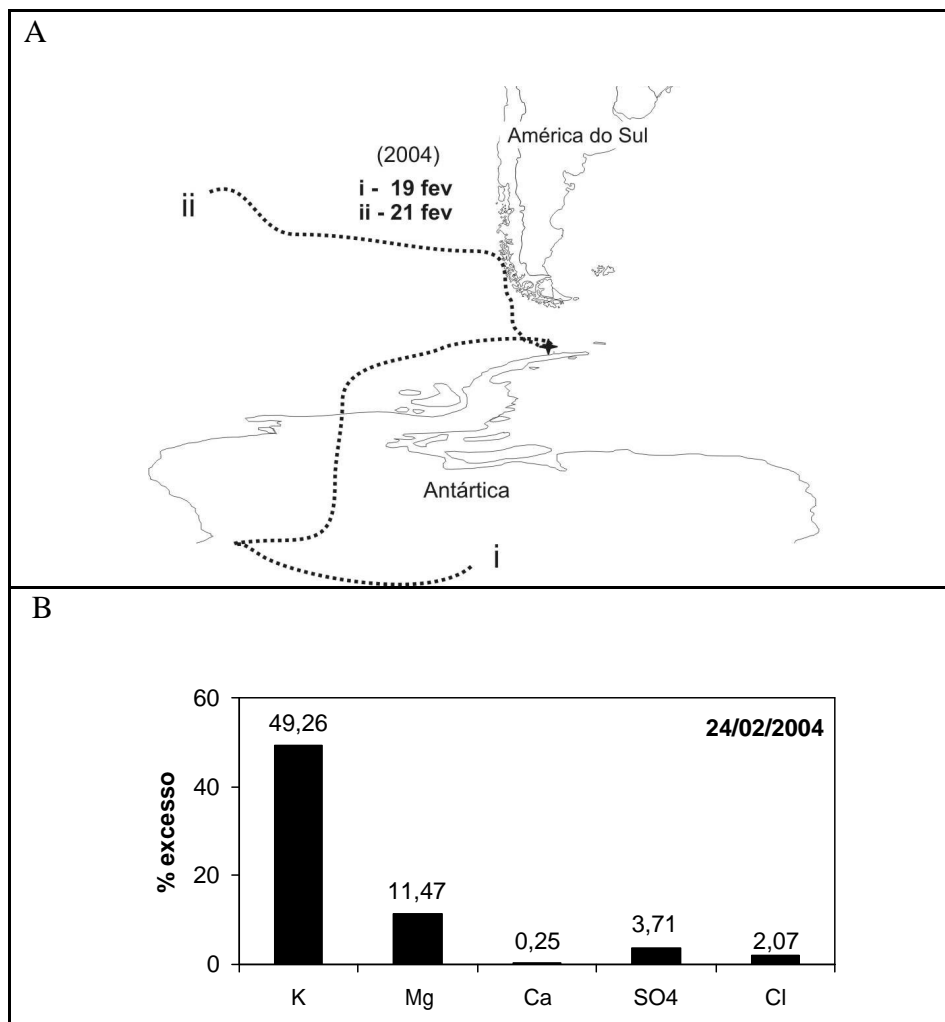


Figura 49 - Retrotrajetórias de massas de ar referentes aos dias 19 e 21 de fevereiro de 2003 (A “i” e “ii”); e percentuais de excesso calculado para as amostras referentes ao dia 24 de fevereiro de 2004(B).

De uma forma geral as trajetórias apresentadas, mostraram alguns padrões de circulação de massas de ar influenciados tanto por áreas oceânicas, quanto por áreas continentais. Estes padrões de circulação mostraram a influência principalmente do continente sulamericano, do interior do continente antártico e de áreas costeiras do mesmo continente.

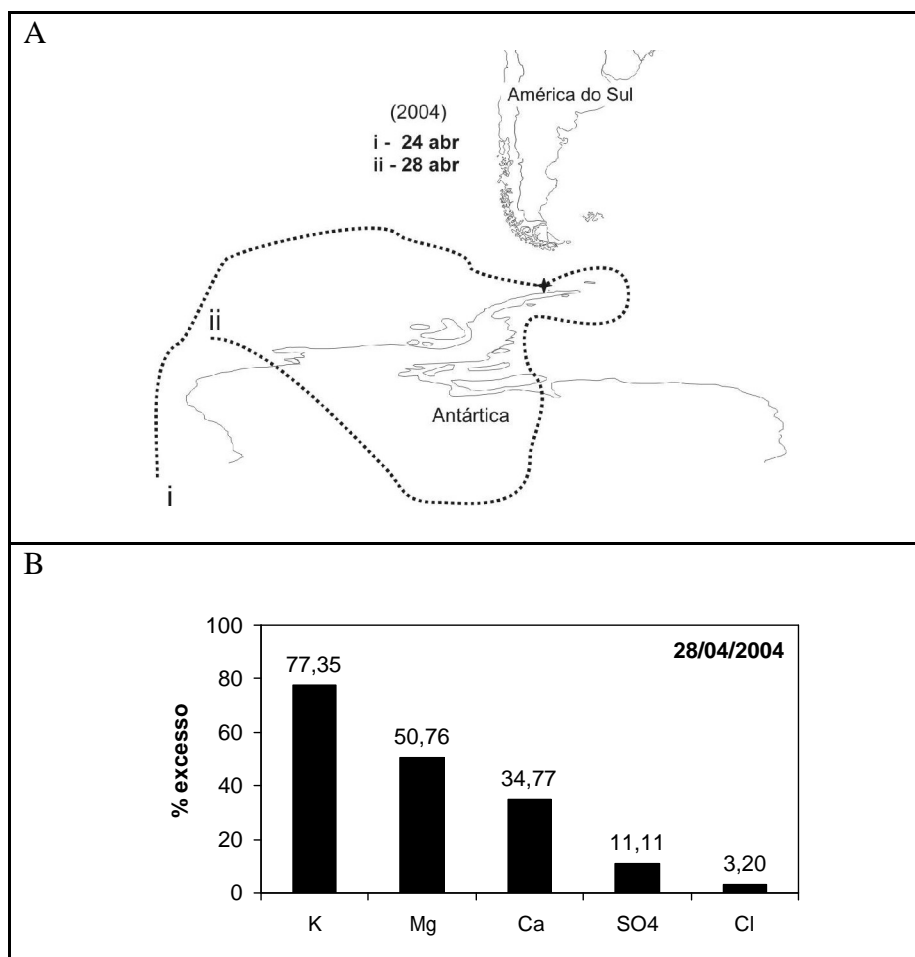


Figura 50 – Retrotrajetórias de massas de ar referentes aos dias 24 e 28 de abril de 2004 (A “i” e “ii”); e percentuais de excesso calculado para as amostras referentes ao dia 28 de abril de 2004 (B).

Uma outra hipótese pode ser considerada para explicar a questão dos excessos de K^+ e Mg^{2+} , em estudo recente Rankin e Wolff, (2000) observaram altas concentrações de potássio, amônio e magnésio na neve que circunda colônias de pingüins. Segundo este estudo por causa do tipo de alimento destas aves, suas excretas podem concentrar estas espécies iônicas, principalmente nas regiões com a presença grandes colônias desses animais. Devido ao regime de ventos da região ser extremamente intenso, os íons concentrados nestas regiões de colônias, podem ser transportados para outras áreas

próximas. Esta pode ser uma provável explicação para o fato observado, principalmente em relação aos excessos de potássio e magnésio (RANKIN; WOLFF, 2000).

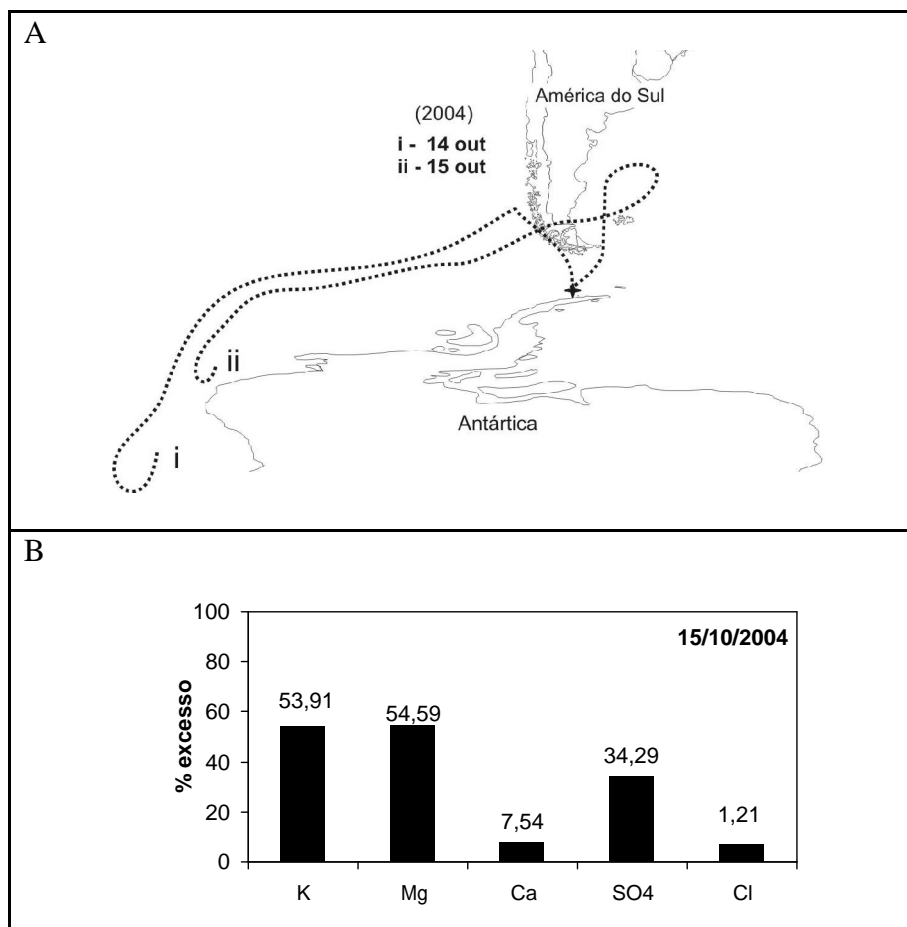


Figura 51 - Retrotrajetórias de massas de ar referentes aos dias 14 e 15 de outubro de 2003 (A “i” e “ii”); e percentuais de excesso calculado para as amostras referentes ao dia 15 de outubro de 2004 (B).

6. CONCLUSÕES

Em relação ao monitoramento do aerossol BC no oceano Atlântico Sul observamos que as concentrações deste particulado ao longo do trajeto estudado, foi relacionada à mistura de fontes urbanas e fontes de queima de biomassa, como sugerem os resultados obtidos durante os anos de 2002, 2003 e 2004.

O monitoramento oceânico na faixa de latitude entre 22° a 26°S permitiu investigar a dispersão da pluma de aerossol BC de fontes urbanas na América do Sul e observar o papel dos principais sistemas sinóticos associados e esta dispersão. Além do conhecido efeito da ZCAS que favorece o transporte do aerossol BC (e outros produtos de queima de biomassa) da região central do Brasil para o Oceano Atlântico Sul, foi observado que o sistema de frentes subpolares ao longo da costa Atlântica é responsável pela dispersão do aerossol BC de fontes urbanas para a atmosfera do oceano Atlântico Sul.

Apesar do decréscimo das concentrações do aerossol BC com o aumento do grau de latitude sul (de ~1200 ng. m⁻³ na latitude 22°S para ~10 ng. m⁻³ na latitude 62°S), eventos de “picos” podem ser associados às análises de retrotrajetórias de massas de ar, que apontam para o incremento de aerossol BC sendo transportado de suas regiões fontes.

A utilização de um modelo global de simulação (the Goddard Institute for Space Studies (GISS) GCM BC simulation) permitiu isolar a contribuição da poluição de queima de biomassa da América do Sul e África e a poluição industrial de outras regiões do globo. O modelo permite concluir que cerca da metade do aporte de aerossol BC no oceano Atlântico Sul é derivado da queima de biomassa na América do Sul.

A correlação obtida entre os dados de aerossóis do Atlântico Sul (este trabalho) e os dados obtidos na literatura, apresentou valores significativos, indicando que esta última é um testemunho das emissões atmosféricas geradas na América do Sul.

As retrotrajetórias de massas de ar indicam o transporte no sentido continente-oceano, indicando os centros urbanos e a região do deserto da patagônia como principais fontes para as concentrações observadas.

De uma forma geral, tanto para moda fina, quanto para a moda grossa, observou-se uma grande variedade na composição elementar dos aerossóis, o que reflete a influência de diversas fontes (biogênica, crustal, marinha e antropogênica) e a mistura destas na composição do aerossol.

O estudo do elemento ferro no aerossol evidenciou o favorecimento do transporte de material oriundo do deserto da patagônia para o Oceano Atlântico. Estes resultados ressaltam a importância do transporte atmosférico de aerossóis continente-oceano e fornecimento de nutrientes para o mesmo.

A análise de partículas individuais mostrou uma grande variedade na composição das partículas distribuídas entre todo o trecho navegado, com a influência provável de fontes oceânicas, crustais e biogênicas. O sal marinho predominou na maioria das amostras devido a grande influência oceânica na amostragem e muitas vezes esteve associado à partículas de origem crustal e biogênicas.

Em relação ao estudo da composição iônica da neve na Ilha Rei George, Antártica, os resultados indicaram que um das principais fontes para a composição da neve local é o aporte de sal marinho, devido a natureza insular da área de estudo. O mesma conclusão pôde ser observada para os dados obtidos na amostragem de aerossol PM_{10} .

As porções de excesso observadas para os íons: Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ na neve estão provavelmente associadas ao aporte atmosférico de aerossóis crustais de regiões próximas, como a região da do extremo sul da América do Sul. O excesso do íon SO_4^{2-} observado na neve da região está predominantemente associado a produção de aerossóis biogênicos no oceano da região.

As retrotrajetórias apresentadas para os dados de excesso iônico evidenciaram que as principais fontes de aerossóis para Ilha Rei George são massas de ar originadas em regiões próximas do interior do continente antártico e também na porção sul do continente sulamericano.

7. BIBLIOGRAFIA

ANDREAE, M. O., Soot Carbon and Excess Fine Potassium: Long-Range Transport of Combustion-Derived Aerosols. **Science**, v. 220, p. 1148-1151, 1983

ANIKIEV, V. V., KOLESOV, G.M., KUZ'MINA, T.G., MEDVEDEV, A.N., RYABININ, A.I.. Factors Affecting Element Distribution in the Atmosphere over Oceans in the Northern Hemisphere. **Geochemistry International**, v. 36, n.3, p. 229-241, 1998

APHA - American Public Health Association; American Water Works Association – Awwa; Water Pollution Control Federation – WPCF.. Standard **Methods of the experimentation of Water and Wastewater**. 14 ed. New York : [S.N.], 1985. 1268p, (Relatório técnico)

ARIMOTO, R., DUCE, R. A., Trace elements in the atmosphere of American Samoa: Concentrations and deposition to the Tropical South Pacific. **J. Geophys. Res**, v. 92, n. D7, p.8465-8479, 1987

ARISTARAIN, A. J., DELMAS, R. J., Snow chemistry Measurements on James Ross Island (Antarctic Peninsula) Showing Sea-Salt Aerosol Modifications. **Atm. Environ.**, v.36, p. 765-772, 2002

ARTAXO, P., ANDRADE, F., MAENHAUT, W., Trace Elements and receptor modelling of aerosols in the antarctic peninsula. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, North Holland, B49, p. 383-387, 1990b

ARTAXO, P., FERNANDES, E.T., MARTINS, J.M., YAMASOE, M. A., HOBBS, P.T; MAENHAUT, W; LONGO, K. M. and CASTANHO, A., Large-scale aerosol source apportionment in Amazonia. **J. Geophys. Res.** v.103, p. 31837-31848, 1998

ARTAXO, P., MAENHAUT, W., Aerosol Characteristics and Sources for the Amazon basin During the Wet season. **J. Geophys. Res.** v.95, p.16971-16985, 1990a

ARTAXO, P; OYOLA, P. MARTINEZ, R.. Aerosol composition and source apportionment in Santiago de Chile. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v.150, p.409-416, 1999c

BALCH, W.M., GORDON H.R., BOWLER B.C., DRAPEAU D.T., BOOTH E.S., Calcium carbonate measurements in the surface global ocean based on Moderate-Resolution Imaging Spectroradiometer data. **J. Geophys. Res. -Oceans** v.110, 2005

BARRIE, L. A., DELMAS, R. J.. Polar atmosphere and snow chemistry. In PRINN, R.G., (ed). **Global atmospheric-biospheric chemistry**. New York: Plenum Press, 1994. p.149-164

BASILE, I., GROUSSET, F., REVEL, M., PETIT, J., BISCAYE, P., BARKOV, N., Patagonian origin of glacial dust deposited in East Antarctica (Vostok and Dome C) during glacial states 2, 4 and 6. **Earth and Planetary Science Letters** v.146, p.573-589, 1997

BHUGWANT, C; MIOLUD, B; EMMANUEL, R; JEAN, L.. Diurnal and seasonal variation of carbonaceous aerosols at a remote MBL site of La Réunion island. **Atmospheric Research** v.57, p.105-121, 2001

BIZJAK, M; CIGLER,R; HANSEN, A. D. A. and HUDNIK, V.. Diurnal concentrations of black carbon and some other air pollutants in Ljubljana, Slovenia. **Atm. Environ** 27A, p.1347-1350, 1993

BODHAINE, B. A.; DELUISI, J. J.; HARRIS, J. M.; HOUMERE, P.; BAUMAN, S.. Pixe analysis of South Pole aerosol. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 22, p. 241-247, 1987

BOND, T. C., D. G. STREETS, K. F. YARBER, S. M. NELSON, J. WOO, and Z. KLIMONT.. A technology-based global inventory of black and organic carbon emissions

from combustion. **J. Geophys. Res.** v.109, D14203 Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1029/JD003697>. Acesso em: 2004

BOUTRON, C., LECLERC, M.. Atmospheric trace elements in Antarctic prehistoric ice collected at a coastal ablation area. **Atm. Environ.**, v. 18, n. 9, 1984, P.1947-1953, 1967

BROMWICH, D., PARISH, T. R.. Meteorology of the southern hemisphere. **Meteorological Monographs**, v.17, n.49, Chapter 4, Meteorology of the Antarctic, p.175-199, 1998

CASTANHO, A. D. A., ARTAXO, P.. Wintertime and summertime São Paulo aerosol apportionment study. **Atm. Environ.** v.35, p.4889-4902, 2001

CHEN, L. W. A.; DODDRIDGE, B. G.; DICKERSON, R. R.. Observation of carbonaceous aerosols and carbon monoxide at a suburban site: Implication for an emission inventory. In: INTERNATIONAL EMISSION INVENTORY CONFERENCE, "**One Atmosphere, One Inventory, Many Challenges.**" Denver, CO : S.N., 2001

CHUANG, R. L.; PALAIS, J.; e ROSE, W. I.. Fluxes, sizes, morphology and compositions of particles in Mt. Erebus volcanic plume. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v. 4, p. 467-477, 1986

CHÝLEK, P; KOU, L; JOHNSON, B; BOUDALA, F; LESINS, G.. Black carbon concentration in precipitation and near surface air in and near Halifax, Nova Scotia. **Atm. Environ.**, v.33, p. 2269-2277, 1999

CORREIA, A.L.. **Aerossóis Atmosféricos na Antártica: Sazonalidade, Composição Elementar e Relação com “El Nino”**. São Paulo, SP, 1998. 144f. Dissertação (Mestrado em Física)- Instituto de Física da Universidade de São Paulo.

CUNNINGHAM, W. C., ZOLLER, W. H.. The chemical composition of remote area aerosols. **Journal of Aerosol Science**, v. 12, p. 367-384, 1981.

CURRAN, M. A. J. and PALMER, A. S.. Suppressed ion chromatography methods for the routine determination of ultra low level anions and cations in ice cores. **Journal of Chromatography A**, v. 919, p.107-113, 2001

DANDONNEAU, Y., MONTEL, Y., BLANCHOT, J., GIRAUDEAU, J., NEVEUX, J., Temporal variability in phytoplankton pigments, phytoplankton and coccolithophores along transect through the North Atlantic and tropical southwestern Pacific. **Deep-Sea Research part I**, v.53, p.689-712, 2006

DE SOUZA P. A.; DE MELLO, W. Z.; MALDONADO J. Composição Química da Chuva e Aporte Atmosférico na Ilha Grande. **Quim. Nova**, v. 29, n. 3, p.471-476, 2006

DELMAS, R.; BRIAT, M; LEGRAND, M.. NOME DO ARTIGO Chemical composition of falling snow at Dumont d'Urville, Antarctica. **J. Geophys. Res.**, v.87, C6, p. 4314-4318, 1982

DELMAS, R. J. LEGRAND, M.. Long-Term changes in the concentrations of major chemical compounds (soluble and insoluble) along deep ice cores. **The Environmental record in glaciers and ice sheets** v.1, p.319-341, 1989

DERWENT, R, G; RYALL, D,B; JENNINGS,S, G; SPAIN, T, G; SIMMONDS, P, G. Carbono elementar aerosol and carbon monoxide at mace Head, Ireland during 1995-1998. **Atm. Environ**, v.35, p. 6371-6378, 2001.

DRAHLER, R.R., HESS, G.D.. **Description of the Hysplit_4 modeling system**: Report No. NOAA. Silver Spring, MD : Prepared by Air Resources Laboratory, NOAA, 1997. 28p. (Tech Memo ERL ARL-224, December 1997)

DUCE, R. A.; HOFFMAN, G. L.; ZOLLER, W. H., Atmospheric trace metals at remote northern and southern hemisphere sites: Pollution or natural? **Science**, v. 187, p. 59-61, 1975

DUCE R.A.,TINDALE N.W.. Chemistry and Biology of iron and other trace metals. **Limnology and oceanography**, v.36, p.1715- 1726, 1991

ERICKSON III D.J., HERNADEZ J.L.,. Atmospheric iron delivery and surface ocean biological activity in the Sothern Ocean and Patagonian region. **Geophysical Research Letters**, v.30., issue 12, p.11-14, 2003

ESCHALAR, F; ARTAXO, P; MARTINS, J. V; YAMASOE, M. A; GERAB, F; MAENHAUT, W. and HOLBEN, B.. Long-term monitoring of atmospheric aerosols in the Amazon Basin: Source identification and apportionment. **J. Geophys. Res.** v.103, p.31849-31864, 1998

EVANGELISTA, H.: **Emprego do Radônio na caracterização de Fenômenos de Transporte e Impacto Ambiental atmosférico na Ilha Rei George (Antártica)**. Rio de Janeiro, 1998. 150f. Tese (Doutorado em Biociências Nucleares)- Departamento de Biofísica. Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

FREITAS, S.R; LONGO, K.M; DIAS, M. A. F. S; ARTAXO, P., Numerical Modeling of Air Mass Trajectories from the Biomass Burning Areas of the Amazon Basin. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, v.68, p.193-206, 1996

GAIERO, D. M., J.-L. PROBST, P. J., DEPETRIS, S. M., BIDART, L. L.. Iron and other transition metals in Patagonian riverborne and windborne materials: Geochemical control and transport to the southern South Atlantic Ocean. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 67, n. 19, p. 3603–3623, 2003. doi:10.1016/S0016-7037(03)00211-4

GASSÓ, S.; STEIN A. F.. Does dust from Patagonia reach the sub-Antartic Atlantic Ocean? **Geophysical Research Letters**, 34 L01801 doi:10.1029/2006GL027693. 2007

GODOI, R. H. M., GODOI, F. L. A., WOROBIEC, A., ANDRADE, J. S., HOOG, J., SANTIAGO-SILVA, R. M., VAN GRIEKEN, R.. Characterisation of Sugar Cane Combustion Particles in the Araraquara Region, Southeast Brazil **Microchim. Acta**, v.145, p. 53-56, 2004

GRAEME C. HAYS, ANTHONY J. RICHARDSON and CAROL ROBINSON., Climate change and marine plankton. **Trends in Ecology and Evolution**, v.20, p.6, 2005

HADER, D. P, H. D. KUMAR, R.C. SMITH, R. C. WORREST., Effects on aquatic ecosystems. **Journal of Photochemistry and Photobiology**, v.46, p. 53-68, 1998

HANSEN, J; M. SATO; R. RUEDY; L. NAZARENKO; A. LACIS; G. A. SCHMIDT;G. RUSSELL; I. ALEINOV; M. BAUER; S. BAUER; N. BELL; B. CAIRNS; V. CANUTO; M. CHANDLER; Y. CHENG; A. DEL GENIO; G. FALUVEGI; E. FLEMING; A. FRIEND;T. HALL; C. JACKMAN; M. KELLEY; N. KIANG; D. KOCH; J. LEAN; J. LERNER; K. LO; S. MENON; R. MILLER; P. MINNIS; T. NOVAKOV; V. OINAS; JA. PERLWITZ; Ju. PERLWITZ; D. RIND; A. ROMANOU; D. SHINDELL; P. STONE; S. SUN; N. TAUSNEV; D. THRESHER; B. WIELICKI; T. WONG,; M. YAO; S. ZHANG.. Efficacy of climate forcings. **J. Geophys. Res.**, v. 110, D18104, 2005. doi:10.1029/2005JD005776

HERRON, M. M.. Impurity sources of F, Cl, NO₃ , and SO₂- in Greenland and Antarctic precipitation. **J. Geophys. Res.**,v. 87, p.3052-3060, 1982

HINDS, W.C.,. **Aerosol Technology**: properties, behavior, and measurements of airborne particles. Nova York: S.N., 1982. 504p

HITZENBERGER, R., TOHNO, S.. Comparison of elemental carbon (EC) aerosols in two urban areas – concentrations and size distributions. **Atm. Environ**v.35, p.2153-2167, 2001.

HOGAN, A. W.; BARNARD, S.. Seasonal and frontal variation in Antarctic aerosol concentration. **Journal of Applications in Meteorology**, v. 17, p. 1458-1465, 1978

HOGAN, A. W.,. Meteorological research flights over Antarctica and southern Pacific. **Antarctic Journal U. S.**, v. 14, p. 191-192, 1979

HOGAN, A. W.; SAMSON, J.; KEBSCHULL, K.; TOWNSEND, R.; BARNARD, S.; MURPHY, B.. On the interaction of aerosol with meteorology. **Journal of Research Atmospheric**, v. 18, p. 41, 1984

HOGAN, A. W.; BARNARD, S.; SAMSON, J.; WINTERS, W.. The transport of heat, water vapor, and particulate material to the south polar plateau. **J. Geophys. Res.**, v. 87, p. 4287-4292, 1982

HUANG, S.L., ARIMOTO, R., RAHN, K.A.,. Changes in atmospheric lead and other pollution elements at Bermuda. **J. Geophys. Res.** – Atmospheres v.101, n.D15, p. 21033-21040, 1996

IM, J. –S; SAXENA, V.K; WENNY, B.N.. Temporal trends of black carbon concentration and regional climate forcing in the southeastern United States. **Atm. Environ.**, v.35, p.3293-3302, 2001

IPCC – **Report of Working Group I of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Summary for Policymakers** [Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M.Tignor and H.L. Miller (eds.)]. New York, NY : Cambridge University Press, 2001 28 p. (Relatório Técnico)

IRIONDO, M.. Patagonian dust in Antarctica. **Quaternary International**, v.68. n.71, p.83-86, 2000

IZAGUIRRE, Irina e MATALONI, Gabriela. Antártida, descubriendo el Continente Blanco. [s. l.] : Ediciones Caleuche. S. C de Bariloche, 2000. p 17. [ISBN 950-9681-95-4](https://doi.org/10.1007/978-95-9681-95-4)

JENNINGS, S. J; MCGOVERN, F.M. and COOKE, W.F.. Carbon mass concentration measurement at mace head, on the west coast of Ireland. **Atm. Environ.**, 27A, p.1229-1239, 1993

JOBÁGY, E.G., J. M. PARUELO., e R. J. C. LEÓN .., Estimación de la precipitación y de su variabilidad interanual a partir de información geográfica em el NW de Patagônia, Argentina. **Ecologia Austral**, v.5, p.47-56, 1995

KAUFMAN, Y. J; HOBBS, P. V; ARTAXO. P; REMER, L. A; HOLBEN, B. N; KING, M. D; WARD, D. E; PRINS, E. M; LONGO, K. M; MATTOS, L. F; NOBRE, C. A; SPINHIRNE, J. D; JI, Q; THOMPSON, A. M; GLEASON, J.F; CHRISTOPHER, S. A; TSAY, S-C.. Smoke, Clouds, and Radiation – Brazil (SCAR-B) experiment. **J. Geophys. Res.**, v. 103, D24, p.31783-31808, 1998

KIRKEVAG, A., IVERSEN, T; DAHLBACK, A.. On radiative effects of black carbon and sulphate aerosols. **Atm. Environ.**, v.33, p.2621-2635, 1999

KOCH, D. e J. HANSEN.,. Distant origins of Arctic Black Carbon: A GISS ModelE experiment, **J. Geophys. Res.** V.110 (D04204), 2005. Disponível em <http://dx.doi.org/10.1029/JD005296>. Acesso em: 23/04/2006.

KOCH, D., G. A. SCHMIDT, C. FIELD.. Sulfur, sea-salt and radionuclide aerosols in GISS modelE, submitted to **J. Geophys. Res.**, v. 111 (D06206), 2005

KOCH, D., D. STREETS, T. BOND, J. HANSEN, N. BELL, and VAN DER WERF G.. Regional and sectoral attributions of present-day aerosols, submitted to **J. Geophys. Res.**, in press; 2006

KREUTZ. J. K.; MAYEWSKI. A. P.,. Spatial variability of Antarctic surface snow glaciochemistry: Implications for palaeoatmospheric circulation reconstructions. **Antarctic Science**, v.11, p.1, 1999

KRIVÁCSY, Z; HOFFER, A; SÁRVÁRI, , Zs; TEMESI, D; BALTENSPERGER, U; NYEKI, S; WEINGARTNER, E; KLEEFELD, S; JENNINGS, S. G.. Role of organic and

black carbon in the chemical composition of atmospheric aerosol at European background sites. **Atm. Environ.**, v.35, p.6231-6244, 2001

LARA, L.L.; P. ARTAXO; L.A. MARTINELLI; P.B. CAMARGO; R.L. VICTORIA; E.S.B. FERRAZ.. Properties of aerosols from sugar-cane burning emissions in Southeastern Brazil. **Atm. Environ.**, v.39, n.26, p.4627-4637, 2005

LEAL ANDRADE M. A.. **Caracterização de aerossóis na Ilha Rei George – Península Antártica**, 2004. 150 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Nuclear)–, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2004

LEGRAND, M., and R. J. DELMAS,. Soluble impurities in four Antarctic ice cores over the last 30,000 years, **Ann. Glaciol.**, v.10, p.116–120, 1988

LEMOS, C. F.. **O índice de Haines como indicador de desenvolvimento dos focos de calor no Brasil através do modelo regional “Eta”**, 2006. 140f. Tese (Doutorado em Geociências)- Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense. Niterói, RJ, 2006

LIOUSSE C.; CACHIER H.; JENNINGS S. G.. Optical and thermal measurements of black carbon aerosol content in different environments: Variation of the specific attenuation cross-section, sigma (σ). **Atm. Environ.**, v.27, p.1203-1211, 1993

LIU, L; MISHCHENKO, M.I; MENON S; MACKE, A; LACIS, A. A.. The effect of black carbon on scattering and absorption of solar radiation by cloud droplets. **Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer**, v.74, p.195-204, 2002

LÓPEZ-MARTINEZ, J. HERRÁEZ, I., NICOLAS, P.,. Composicion química de la nieve del monte vinson, Ellsworth Mountains. **Geologia de la Antártida Occidental**, p.347-358, 1992

MAGEE SCIENTIFICS,. **Measurements of black carbon:** Berkeley, CA 94703 United States of America. *[S.L.] : [S.N].*, 1991. 180 p.

MARIANI, R. L.; ZAMBONI DE MELLO, W. $PM_{2.5-10}$, $PM_{2.5}$ and associated water-soluble inorganic species at a coastal urban site in the Metropolitan Region of Rio de Janeiro **Atm. Environ**, *in press*; 2007

MAHOWALD, N. K. KOHFELD, M. HANSSON, Y. BALKANSKI, S. HARRISON, C. PRENTICE, M. SCHULZ, H. RODHE.. Dust sources and deposition during the last glacial maximum and current climate: A comparison of model results with paleodata from ice cores and marine sediments. **J. Geophys. Res.** , v.104, p.15895-15916, 1999

MAY, K. R.. An 'ultimate' cascade impactor for aerosol assessment. **J. Aerosol Sci** v.6, p.1-7, 1975

MENON, S.; HANSEN, J.; NAZARENKO, L.; LUO, Y.,. Climate effects of black carbon in China and India. **Science**, v.297, p.2250-2253, 2002

MESKHIDZE N. NENES A., CHAMEIDES W.L. LUO C.,MAHOWALD N.. Atlantic Southern Ocean productivity :fertilization from above or below? **Global Geochemical Cycles**. n.21.GB, 2006

MISHRA. K. V., KIM. K., HONG. S., LEE KHANGHYUN, NOME DO ARTIGO., **Atm. Environ**. v.38, p.4069-4084, 2004

MOORE J. K, SCOTT C. DONEY , David M. GLOVER and INEZ Y. FUNG. Iron cycling and nutrient –limitation patterns in surface waters of the World Ocean. **Deep_Sea Research Part II**. v.49, p.463-507, 2002

NETO, M., CIARAMELLA.,. Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados. **Quím. Nova** v..21, n.4, 1998. doi: 10.1590/S0100-0421998000400016;

NETO, S. L. J., NERY, T. J.,. Variabilidade de mudanças climáticas no Brasil e seus impactos regionais. In: **QUATERNÁRIO do Brasil**. Ribeirão Preto, SP : Holos, 2005. Cap2, p.29-51

NOBRE, C. A., MATTOS, L. F., DERECHYNSKI, C. P., TARASOVA, T. A. e TROSNIKOV, I.,. Overview of atmospheric conditions during the Smoke, Clouds and Radiation-Brazil (SCAR-B) field experiment, **J. Geophys., Res.** v.103 (D24): p.31809 – 31820, 1998

NORDEMANN, M.M.-L., FORTI. C. M.; SETZER.W.A..Anais do **I Seminário sobre Ciências Atmosféricas e Espaciais do Programa Antártico Brasileiro**, São Jose dos Campos, SP : [S.N.]; 1989.

PARUELO, J.M., BELTRAN, A., JOBBAGY, E., OSVALDO E.S., GOLLUSCIO A.R.. The climate of Patagônia: General patterns and controls on biotic process. **Ecologia Austral**, v.8, p.85-101, 1998

PARUNGO, F.; ARCKEMAN, E., CALDWELL, W.; WEICKMANN, H. K.,. Individual particle analysis of Antarctic aerosols. **Tellus**, v. 31, p. 521, 1979

PARUNGO, F.; BODHAINE, B.; BORTINIAK, J.. Seasonal Variation in Antarctic Aerosol. **Journal of Aerosol Science**, v. 12: p. 491-504, 1981

PENNER, J ,E; EDDLEMAN, H; and NOVAKOV, T.. Towards the development of a global inventory for carbono elementar emissions. **Atm. Environ**, v.27 A, p.1277-1295, 1993

PEREIRA, E.B., F.R. MARTINS, S.L. ABREU, P. COUTO, R. STUHLMANN, and S. COLLE.. Effects of burning biomass on satellite estimations of solar irradiation in Brazil, **Solar Energy**, v.68, n1, p.91-107, 2000

PEREIRA, E.B., F.R. MARTINS, S.L. ABREU P. COUTO, S.COLLE., R. STUHLMANN.. Biomass burning Controlled Modulation of the Solar Radiation in Brazil, **Advances in Space Research**, v.24, n.7, p.971-975, 1999

PEREIRA, E. B., H. EVANGELISTA, K. C. D. PEREIRA, I. F. A. CAVALCANTI, and A. W. SETZER.,. Apportionment of black carbon in the South Shetland Islands, Antarctic Peninsula, **J. Geophys. Res.**, v.111, D03303, 2006. doi:10.1029/2005JD006086

PICKERING, K. E; THOMPSON, A. M; WANG, Y; TAO, W; MCNAMARA, D. P; KIRCHHOFF, V. W. J. H; HEIKES, B.G; SACHSE, G.W; BRADSHAW, J. D; GREGORY, G. L and BLAKE, D. R.. Convective transport of biomass burning emissions over Brazil during TRACE A. **J. Geophys. Res.**, v. 101, d19, p.23993-24012, 1996

PROSPERO, J.M., GINOUX, P., TORRES, O., NICHOLSON, S., GILL, T.,. Environmental characterization of global sources of atmospheric soil dust derived from the Nimbus 7 total ozone mapping spectrometer (TOMS) absorbing aerosol product. **Rev. Geophys.** 40 (1), 1002, 2002. doi:10.1029/2000RG000095

RADOCK, U.. The lower atmosphere of polar regions. **Geol. Rundsch.**, v.70, p.703-724, 1981

RANKIN, A. M., WOLFF, E. W.. Ammonium and potassium in snow around an emperor penguin Colony. **Antarctic Science**, v.72, n.2, p. 154-159, 2000

RAUNEMMA, T; KUUSPALO,K; ALANDER,T; MIRME; A; TAMM, E.,. Age Estimation of Atmospheric black carbon over Finland from Combined Aerosol Size Distribution and Radon Progeny Measurements. **Journal of Aerosol Science**, v.27, p.455-465, 1995.

REDDY, S. M; VENKATARAMAN, C.. Inventory of aerosol sulphur dioxide emissions from India: I – Fossil fuel combustion. **Atm. Environ.**, v.36, p.677-697, 2002

REID, J. S; HOBBS, P. V; FERREK, J. R; BLAKE, D. R; MARTINS, J. V; DUNLAP, M. R; LIOUSSE, C.. Physical, chemical, and optical properties of regional hazes dominated by smoke in Brazil. **J. Geophys. Res.**, 103, D24, p.32059-32080, 1998

REMER, L. A; KAUFMAN, Y. J; HOLBEN, B. N; THOMPSON, M. A and MCNAMARA, D.. Biomass burning aerosol size distribution and modeled optical properties. **J. Geophys. Res.**, v.103, p.31879-31892, 1998

RILEY, J. P.; CHESTER, R.; **Introduction to Marine Chemistry**, London : Academic Press, 1971. 465p.

RODRIGUES, R. A., **Deposição atmosférica na bacia do alto curso do rio Paquequer – Parque Nacional da Serra dos Órgãos, Teresópolis, RJ**, 2006. 110f. Dissertação (Mestrado em Geociências)- Departamento de Geoquímica Ambiental. Universidade Federal Fluminense. Niterói, 2006.

ROOD, M., J.,. Ambient Aerosols and their Influence on Climate. Presented on the **International Conference on Aerosol Technology / Environmental Measurement and Control**; *S.L.*; *V15.*; *4.*, **1997**. 142p.

ROSE, W. I.; KYLE, P. R.; CHUAN, R. L.; PALAIS, J.. Emission rates of sulfur dioxide and particulate material from Mt. Erebus, Ross Island. *Antarct. J. U. S.*, v. 19, p. 195-196, 1984

SARTHOU, J. G., ALEX R. BAKER, STEPHANE BLAIN, ERIC P. ACHTERBERG, MARIE BOYE, ANDREW R. BOWIE, PETER CROOT, PATRICK LAAN, HEIN J.W. DE BAAR, TIMOTHY D. JICKELLS, PAUL J. WORSFOLD.,. Atmospheric iron deposition and sea-surface dissolved iron concentrations in the eastern Atlantic Ocean. **Deep-Sea Research I**, v.50, p.1339–1352, 2003

SATYAMURTY, P; NOBRE, C. A; SILVA DIAS. P. L.. **Meteorology of the southern hemisphere**. Chapter 3c, South America, Boston.; Vol. 27, 1998, 410 pp., ISBN: 10878220-29-2

SEINFELD, J. H.. **Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution**. Nova York : John Wiley e Sons, 1986. 200p.

SHAW, G. E.,. Antarctic Aerosols: a review. **Reviews of Geophysical**. v. 26, n.1, p. 89-112, 1988

SHAW, G. E.,. Considerations on the origin and properties of the Antarctic aerosol. **Reviews of Geophysical**, v. 17, n. 8, p. 1983-1998, 1979

SIGNORINI S.R., GARCIA V.M.T., PIOLA A.R., GARCIA C.A.E., MATA M.M., MCCLAIN C.R.. Seasonal and interannual variability of calcite in the vicinity of the Patagonian shelf break (38°S-52°S). **Geophysical research letters**, v.33, L16610, 2006

SLINN, S.A., SLINN, W.G.N.. Predictions for particle deposition on natural waters. **Atm. Environ.** v.15, p.123-129, 1980

STREETS, D. G; GUPTA, S; WALDHOFF, S.T; WANG, M. Q; BOND, T. C; YIYUN, B.. Black carbon emission in China. **Atm. Environ.**, v.35, p.4281-4296, 2001

STONEHOUSE, B. (ed.). **Encyclopedia of Antarctica and the Southern Oceans**. S.L. : John Wiley e Sons., 2002. ISBN 0-471-98665-8

TALBOT, R. W; ANDREAE, M. O; BERRESHEIM, H; ARTAXO, P; GARSTANG, M; HARRIS, R. C; BEECHER, K. M and LI, S. M.. Aerosol Chemistry During the Wet Season in Central Amazonia: The Influence of Long-Range Transport. **J. Geophys. Res.** v.95, p.16955-16969, 1990.

TEGEN, I., and I. FUNG,: Contribution to the atmospheric mineral aerosol load from land surface modification. **J. Geophys. Res.**, v.100, p.18707-18726, 1995. doi:10.1029/95JD02051

TEGEN, I., and I. FUNG.. Modeling of mineral dust transport in the atmosphere: Sources, transport, and optical thickness. **J. Geophys. Res.** v.99, p.22897-22914, 1994 doi:10.1029/94JD01928

TREWBY, M.. (ed.). **Antarctica: An Encyclopedia from Abbott Ice Shelf to Zooplankton**. Firefly Books, 2002. ISBN 1-55297-590-8

TROSNIKOV, I.V and NOBRE, C. A.. Estimation of aerosol transport from biomass burning areas during the SCAR-B experiments. **J. Geophys. Res.**, v.103, D24, p.32129-32137, 1998

VAN DER WERF, G. R., J. T. RANDERSON, G. J. COLLATZ, and L. GIGLIO.. Carbon emissions from fires in tropical and subtropical ecosystems, **Global Change Biology**, v.9, p.547-562, 2003

VAN DER WERF, G. R.; J. T. RANDERSON, G. J.; COLLATZ, L.; GIGLIO, P. S. KASIBHATLA, A. F.; ARELLANO, S. C. OLSEN; E. S.: KASISCHKE.. Continental-scale partitioning of fire emissions during the 1997 to 2001 El Nino/La Nina period, **Science**, v.303, p.73-76, 2004

VENKATARAMAN, C., CHANDRAMOULI, B; PATWARDHAN, A.. Anthropogenic sulphate aerosol from India: estimates of burden and direct radiative forcing. **Atm. Environ.**, v.33, p.3225-3235, 1999

WAGENBACH, D.,. Coastal Antarctica: Atmospheric chemical composition and atmospheric transport, in **Chemical Exchange Between the Atmosphere and Polar Snow**, Nato Asi Ser., v. 43, edited by E. W. Wolff and R. C. Bales, , Springer-Verlag, New York; p. 173– 199, 1996

WANG, C.,. A modeling study on the climate impacts of black carbon aerosols. **J. Geophys. Res.**, v.109, DO3 106, 2004. doi:10.1029/2003JD004084

WELCH, K.A.. **Glaciochemical investigations of the Newall Glacier, Southern Victoria Land, Antarctica**. 1993. 136 f. Dissertação (Mestrado em Biofísica)- Departamento de Biofísica, University of New Hampshire, 1993.

WOLFF, W. E., CACHIER, H.. Concentration and seasonal cycle of black carbon in at a coastal Antarctic Station. **J. Geophys. Res.** v.103, D9, p.11033-11041, 1998

WOLFF, E. W.; PEEL, D. A.. The record of global pollution in polar snow and ice. **Nature**, v. 313, p. 535-540, 1985

YAMASOE, M. A; ARTAXO, P; MIGUEL, A. H; ALLEN, A. G.. Chemical composition of aerosol particles from direct emissions of vegetation fires in the Amazon Basin: water-soluble species and trace elements. **Atm. Environ.** v.34, p.1641-1653, 2000

ZOLLER, W. H.; GLADNEY, E. S.; DUCE, R. A.. Atmospheric concentrations and sources of trace metals at the south pole. **Science**, v. 183, p. 198-200, 1974

ZHUANG, G.; DUCE, R.A.; KESTER, D.R.. The dissolution of atmospheric iron in the surface sea-water of the open ocean. **J. Geophys. Res.**, v.95, n.16, p.207-216, 1990.

This document was created with Win2PDF available at <http://www.win2pdf.com>.
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)