

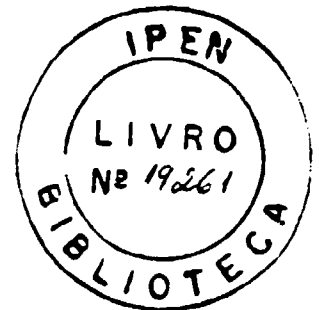
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ANÁLISE DE ELEMENTOS-TRAÇO PRESENTES EM
AEROSSÓIS DA PENÍNSULA ANTÁRTICA PELO
MÉTODO DE ATIVAÇÃO COM NEUTRONS

ANA LUCIA MATOS LOUREIRO

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do grau de
Mestre em Tecnologia Nuclear.

Orientadora: Dra. Marina B. A. Vasconcellos



SÃO PAULO
1989

À memória de meu pai,

Olavo Loureiro.

À minha mãe e irmãos.

AGRADECIMENTOS

A Dra. Marina B. A. Vasconcellos pela orientação, e pelo otimismo e confiança demonstrados antes mesmo do início desse trabalho;

Ao Dr. Roberto Fulfaro, Diretor de Aplicações e Técnicas Nucleares;

Ao Dr. Cláudio Rodrigues, Superintendente do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares;

Aos integrantes de Divisão de Reatores e Experimentação Nucleares, da Divisão de Monitoração Pessoal, e da Divisão de Informação e Documentação Científicas;

Ao Dr. Enio B. Pereira por ter cedido as amostras, e por ter permitido que eu integrasse sua equipe na Antártica;

Ao Dr. Paulo Artaxo pelas sugestões e colaboração efetivas;

A A. Janete e Margarida Hamada pois, não fosse vocês, certamente minha história não incluiria os capítulos "Mestrado" ou "Antártica":

Aos pós-graduandos João e Odair, pelo incentivo, e pelas constantes reuniões e discussões sempre muito oportunas:

Aos "colegas" da Divisão de Radioquímica pelo companheirismo, preocupação, colaboração, discussões, e principalmente pelos agradáveis momentos de descontração. Vocês são ótimos;

Aos integrantes do GEPA, pela oportunidade que me deram, inclusive de terminar a redação desse trabalho:

A todos que participaram desse trabalho com críticas e sugestões:

Finalmente, aos meus amigos pela compreensão e paciência extras, principalmente agora, na reta final.

O trabalho "Análise de elementos-traço presentes em aerossóis da Península Antártica pelo método de ativação com neutrons", contou com o apoio financeiro das seguintes entidades:

- CAPES
- CNPq
- FINEP
- CIRM/PROANTAR - subprojeto nº 9586

ANÁLISE DE ELEMENTOS-TRAÇO PRESENTES EM AEROSSÓIS DA
PENÍNSULA ANTÁRTICA PELO MÉTODO DE ATIVAÇÃO COM NEUTRONS

ANA LUCIA MATOS LOUREIRO

RESUMO

Recentemente tem surgido um interesse cada vez maior na determinação da composição de aerossóis atmosféricos de áreas remotas, como o Polo Sul e a Península Antártica. Este conhecimento é importante não somente sob o ponto de vista climatológico, mas também para o estudo de transporte de longa distância de contaminantes atmosféricos. Os teores elementares encontrados nessas áreas são muito baixos, exigindo técnicas analíticas de alta sensibilidade e precisão.

Neste trabalho foi aplicado o método de ativação neutrônica à análise multielementar em aerossóis coletados na Estação Brasileira Comandante Ferraz, localizada na Ilha Rei George, na Península Antártica, nos anos de 1986 e 1987. Os aerossóis foram coletados por filtração através de papel de filtro Millipore-MF do tipo HA, com poros de 0.45 μm . O método analítico consistiu na irradiação dos filtros juntamente com padrões sintéticos no reator IEA-R1, sob fluxo de neutrons térmicos da ordem de $10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. A radioatividade induzida foi medida em espectrômetro de raios gama

após tempos de resfriamento adequados. Submetendo-se as amostras a duas irradiações, com tempos variando de 5 minutos e 24 horas foram determinados os elementos Na, Al, Cl, K, Ca, Sc, V, Mn, Fe, Zn, Br, Sb, La, Au e Th, com concentrações da ordem de ng/m^3 ou pg/m^3 .

Os resultados obtidos para as concentrações de Na, Al, Cl e Mn, permitem as seguintes conclusões:

- Esses elementos apresentam variação sazonal;
- O aerossol marinho é predominante. A relação Cl/Na encontrada no aerossol, 1.8, está de acordo com a encontrada na água do mar.

A aplicação dos métodos de análise de fatores de enriquecimento (FE) e análise de fatores principais (AFP) às concentrações elementares, mostrou que o mar e o solo são as principais fontes responsáveis pelos aerossóis na Península Antártica.

DETERMINATION OF TRACE ELEMENTS IN AEROSOLS FROM THE
ANTARCTIC PENINSULA BY NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS

ANA LUCIA MATOS LOUREIRO

ABSTRACT

Recently interest has grown in the determination of the composition of atmospheric aerosols in remote areas, like the South Pole and the Antarctic Peninsula. This knowledge is of great importance for the study of long-range transport of atmospheric contaminants and from the climatological point of view also. The elemental concentrations in this area are very low, thus it is necessary to use analytical techniques with high sensitivity.

In this work the neutron activation method was applied to carry out multielemental analysis in aerosols collected in the Brazilian Station "Comandante Ferraz", located on King George Island, at the Antarctic Peninsula, during 1986 and 1987. The aerosols were collected on 0.45 μm Millipore-MF filter paper, type HA. The analytical method was based on the simultaneous irradiations of filters and synthetic standards in the IEA-R1 nuclear reactor under a thermal neutron flux of about 10^{12} $\text{n cm}^{-2} \text{s}^{-1}$. The induced radioactivity was measured in a gamma ray spectrometer after suitable cooling times. Samples were irradiated twice, with

irradiation times varying from 5 minutes to 24 hours. The elements Na, Al, Cl, K, Ca, Sc, V, Mn, Fe, Zn, Br, Sb, La, Au and Th were determined with concentration levels from ng/m^3 to pg/m^3 .

The concentrations of Na, Al, Cl, & Mn allowed to draw the following conclusions:

- The elemental concentrations present a seasonal variation:

- Marine aerosol is dominant. The 1.8 Cl to Na ratio is consistent with the one found in seawater.

Enrichment factors and principal factor analysis were applied to the elemental concentrations. Sea and soil were identified as major sources of the Antarctic Peninsula aerosols.

ÍNDICE

| | Página |
|---|-----------|
| CAPÍTULO I | |
| INTRODUÇÃO | 1 |
| | |
| CAPÍTULO II | |
| MÉTODOS DE IDENTIFICAÇÃO DE FONTES..... | 16 |
| II.1 Análise de Fatores de Enriquecimento (FE)..... | 17 |
| II.2 Análise de Fatores Principais (AFP)..... | 19 |
| | |
| CAPÍTULO III | |
| PARTE EXPERIMENTAL..... | 24 |
| III.1 Coleta de Amostras..... | 24 |
| III.2 Método Analítico..... | 31 |
| III.2.1 Invólucro para Irradiação..... | 32 |
| III.2.2 Preparação das Amostras..... | 33 |
| III.2.3 Preparação dos Padrões..... | 34 |
| III.2.4 Irradiações..... | 39 |
| III.2.4.1 Irradiações Curtas - 5 minutos..... | 41 |
| III.2.4.2 Irradiações Longas - 24 horas..... | 42 |
| III.2.5 Medidas da Radioatividade Gama..... | 43 |
| III.2.6 Identificação dos Picos..... | 45 |
| III.2.7 Análise do Branco..... | 46 |
| III.2.8 Cálculo das Concentrações Elementares..... | 46 |
| III.2.9 Estudo da Exatidão do Método..... | 47 |
| III.2.10 Sensibilidade do Método - | |
| - Limite de Detecção..... | 48 |

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO.....50

IV.1 Exatidão do Método Analítico.....51

IV.2 Sensibilidade do Método Analítico -
 - Limite de Detecção.....54

IV.3 Análise do Branco.....56

IV.4 Análise dos Aerossóis da Antártica.....58

IV.5 Análise de Fatores de Enriquecimento (FE).....67

IV.6 Análise de Fatores Principais (AFP).....69

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES.....77

APÊNDICE.....83

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....91

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Pesquisadores de todo mundo têm constantemente alertado aos órgãos governamentais e à população para as questões ambientais (queimadas, buraco na camada de ozônio, efeito estufa, poluição, etc). É a preocupação natural do homem com o meio em que vive.

As partículas sólidas ou líquidas que se encontram em suspensão na atmosfera constituem os aerossóis atmosféricos. Devido ao importante papel que os aerossóis desempenham na atmosfera, muitos são os estudos realizados com o objetivo de analisar suas características (Prospero et al., 1983).

Em áreas urbanas, esses estudos geralmente estão voltados aos problemas de poluição. Em áreas remotas, por outro lado, o que se busca é o entendimento do mecanismo de transporte de longa distância, de centros poluídos para regiões remotas, e o conhecimento da composição do aerossol de "background".

Os aerossóis interagem com a radiação solar, absorvendo e espalhando luz e também afetam os processos micrometeorológicos, já que atuam como núcleos de condensação de vapor d'água (Mészáros, 1981). Os aerossóis atmosféricos interferem não só no balanço de energia, mas também no clima terrestre.

A preocupação de que o homem possa inadvertidamente modificar o clima terrestre pela mudança, em escala global, da distribuição de partículas na atmosfera, bem como a necessidade de se determinar, por razões geofísicas e ambientais, a entrada de substâncias da atmosfera para os oceanos, contribuíram para que houvesse um interesse cada vez maior no estudo da distribuição e composição de aerossóis em regiões remotas da Terra (Zoller et al., 1974).

O continente antártico é uma das regiões mais remotas da Terra. Está afastado das principais fontes antropogênicas, possuindo diversos locais adequados à análise de aerossóis atmosféricos naturais. Grande parte de sua extensão fica constantemente coberta de gelo, exceto algumas regiões costeiras, como também os nunataks (picos de colinas ou de montanhas que aparecem sobre as superfícies glaciais), o que o coloca distante também das principais fontes naturais, oferecendo oportunidade única para se estudar os aerossóis de "background" (Maenhaut e Zoller, 1977).

Hogan (1975) determinou a concentração dos aerossóis (50 - 100 partículas/cm³) durante o verão no platô polar, concentração esta que está entre as mais baixas registradas na superfície terrestre.

Em trabalhos posteriores, Hogan verificou que a concentração dos aerossóis varia sazonalmente, atingindo níveis ainda mais baixos no inverno (< 15 partículas/cm³).

Esse fenômeno foi associado aos mecanismos de geração, remoção, transporte e meteorologia da região (Hogan, 1978, 1979).

Shaw (1986) também constatou a sazonalidade na concentração do aerossol da Ilha de Ross, (78°S , 167°E), na Antártica. Além disso, observou que o tamanho da partícula varia de acordo com a origem da massa de ar, conforme seja marítima ou continental.

Tendências similares foram observadas na Estação Japonesa Syowa (69° 0'S , 39° 6'E) , por Ono et al. (1981), Ito et al. (1982, 1986), e Ito (1983, 1985). Estes pesquisadores também verificaram que no inverno os aerossóis são compostos de sal marinho e sulfato de amônio, contidos originalmente no ar marítimo limpo, e que no verão, são predominantes as gotículas de ácido sulfúrico, formadas pela oxidação fotoquímica.

O conhecimento da natureza e concentração dos elementos-traço presentes nos aerossóis permite identificar a sua origem.

Em áreas remotas, a concentração total de material particulado varia de 0.5 a 30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Hidy, 1984). Como os teores elementares encontrados nestas áreas são extremamente baixos, deve-se lançar mão de métodos analíticos especiais, de alta sensibilidade, tais como a análise por ativação com neutrons (AAN), particle induced x-ray emission (PIXE), cromatografia de íons, espectrometria de emissão e absorção atômica.

No presente trabalho, foi aplicada a análise por ativação neutrônica instrumental (AANI) para análise multielementar em aerossóis coletados na Península Antártica.

Alian e Sansoni (1985) fizeram uma revisão sobre a AAN em material particulado, onde consta ser de 1961 o primeiro relato sobre o uso da técnica na determinação da composição elementar de aerossóis. No entanto, foi a partir da introdução dos detetores semicondutores de Ge(Li), de alta resolução, que a aplicação da AAN avançou rapidamente, inclusive no campo de poluição ambiental, pois tornou-se possível utilizar o método puramente instrumental (AANI), para análises multielementares.

Desde então, a AANI, devido às suas características de alta sensibilidade, exatidão e reprodutibilidade, aliada ao fato de ser um método multielementar, vem sendo utilizada para a determinação de elementos-traço em aerossóis urbanos, com o objetivo principal de estudar os problemas e as fontes de poluição (Zoller e Gordon, 1970; Dams et al., 1970; Pillay e Thomas, 1971; Dale et al., 1973; Kronborg e Steinnes, 1975; Atalla, 1976; Chuang et al., 1979; Obrusnik et al., 1979; Buat-Menard et al., 1980; Kut e Sarikaya, 1981; Shani et al., 1983; Amundsen et al., 1987; e Paiva et al., 1989).

Muitos outros trabalhos utilizando a AANI foram apresentados, como pode ser visto na extensa bibliografia de Allan e Sansoni (1985), mas em geral, todos são bastante semelhantes, do ponto de vista de técnica analítica,

aos apresentados primeiramente por Zoller e Gordon (1970), e Dams et al. (1970).

Em alguns casos, outras técnicas se aliam à AANI para determinar elementos que por suas características nucleares, não são determinados com sensibilidade adequada por AANI.

Essa técnica, como será visto posteriormente, também foi aplicada à análise de aerossóis coletados em áreas remotas, como a Antártica.

Em outubro de 1970 teve início um intenso programa de amostragem de material particulado na Estação Amundsen-Scott, no Polo Sul (90°S), a 2800 m acima do nível do mar (Zoller et al., 1974).

Foram determinados 22 elementos empregando-se os métodos analíticos de absorção atômica e ativação neutrônica, sendo identificadas duas fontes para esses elementos, oceânica e crustal. Para determinar qual fonte era responsável por um elemento em particular, foram calculados fatores de enriquecimento (FE), em relação ao solo (FE_{solo}), e ao mar (FE_{mar}).

Os elementos Zn, Cu, Sb, Se e Br possuem altos FE. Suspeitou-se que estes enriquecimentos estivessem relacionados à relativa volatilidade desses elementos, o que provocaria condensação da fase vapor ou dispersão a alta temperatura, mas foi impossível naquele momento atribuir esse fato a qualquer processo antropogênico ou natural.

Enriquecimentos semelhantes foram relatados para aerossóis do Atlântico Norte por Duce et al. (1975), nas Bermudas, Havaí e em outros locais. O importante é determinar se esses elementos são de origem natural ou antropogênica. Neste caso, por exemplo, o enriquecimento do vanádio, encontrado a oeste do Atlântico Norte, devido ao transporte de poluição (queima de combustível), não foi verificado na Antártica por Zoller et al. (1974).

Outros grupos já investigaram o transporte de material antropogênico urbano para a atmosfera em áreas isoladas do mundo.

Na Groenlândia, por exemplo, já foi bem documentada a presença de poluição antropogênica transportada para a região por Murozumi et al. (1969), Rahn e McCaffrey (1979), e Heidam (1981, 1984). Foi demonstrado por Murozumi et al. (1969) que o conteúdo de chumbo de precipitação depositado no gelo da Groenlândia aumentou significativamente após 1940, presumivelmente devido ao uso disseminado de chumbo-tetraetila na gasolina, sendo esse produto transportado pelos ventos da América do Norte para a Groenlândia. Resultados semelhantes foram obtidos para o gelo da Antártica, embora em menor escala.

Boutron e Lorius (1979) determinaram 12 elementos em camadas de gelo da Antártica, pelo método de absorção atômica. Estes pesquisadores sugerem que um

processo natural, o vulcanismo, seja responsável pelo enriquecimento encontrado durante décadas, para os elementos Pb, Cd, Cu, Zn e Ag.

Peel e Wolff (1982) fizeram as primeiras medidas simultâneas de ar e neve na Antártica. Neste trabalho, descrevem um programa piloto no qual neve e aerossol foram coletados simultaneamente na Península Antártica, de Janeiro a Março de 1980.

Dick e Peel (1985) mediram os elementos Cd, Cu, Pb, Zn, Al, Na, Ca e K no ar e na neve antártica, empregando o método de absorção atômica. As amostras foram coletadas simultaneamente em dois locais remotos da Península Antártica, durante três meses, no verão de 1982-1983.

Comparando-se os resultados dos aerossóis obtidos neste último trabalho, com os reportados por Maenhaut e Zoller (1979) e Cunningham e Zoller (1981), verifica-se que: é da mesma ordem a concentração do Al; as concentrações de Na, K e Ca, devido à grande contribuição marinha, são em média de três a dez vezes maiores que as encontradas pelos outros autores. Os dados mostram alto grau de correlação entre esses elementos (Na:Ca, $r = 0.996$; Na:K, $r = 0.992$) e as relações entre as concentrações desses elementos são próximas às encontradas na água do mar; quanto aos metais pesados, as concentrações encontradas foram bem menores, mesmo para os elementos Cd e Pb, para os quais somente foi possível apresentar os limites superiores, sugerindo que os

valores encontrados pelos outros autores estejam fortemente influenciados por problemas de contaminação.

Como parte do programa iniciado em 1970, novas amostras foram coletadas no Polo Sul, com o objetivo de se obter informações sobre o transporte de longa distância de material particulado, tanto de fontes naturais quanto antropogênicas, e avaliar a contribuição de cada uma delas para a carga atmosférica global (Maenhaut e Zoller, 1977).

O número de elementos determinados aumentou para 36, mostrando que a AANI é uma técnica adequada à análise de material particulado de áreas remotas. As mais altas concentrações foram encontradas para o S (49 ng/m^3), Na (3.3 ng/m^3), e Cl (2.6 ng/m^3).

Os resultados obtidos comparados aos de Zoller et al. (1974), mostraram que é bastante semelhante a composição e concentração das partículas no verão austral para os diferentes anos de coleta.

Em trabalho posterior, Maenhaut et al. (1979) discutiram as possíveis fontes responsáveis pelos elementos enriquecidos anormalmente (EEA), sendo sugeridas fontes como poeira extraterrestre e vulcanismo.

Ficou constatado que o aerossol antártico é predominantemente sulfato, 80 a 90% da massa total, que acredita-se seja transportado para o interior do continente através da alta troposfera ou baixa estratosfera. Por fim concluíram que embora as fontes dos elementos voláteis sejam

desconhecidas, provavelmente esses elementos estariam associados aos aerossóis de sulfato.

Posteriormente, Cunningham e Zoller (1981) acrescentaram ao que foi reportado por Maenhaut et al. (1979), que no inverno aumenta a concentração do aerossol marinho, enquanto diminui a do aerossol de solo, sulfato e meteorítico.

Medidas contínuas de núcleos de condensação (CN) e coeficientes de espalhamento e extinção do aerossol foram registradas desde 1974, no Polo Sul. Como parte desse programa, em 1982 foram coletados aerossóis atmosféricos os quais foram analisados pelo método PIXE sendo determinados os elementos Na, Cl e S. A análise global dos dados permitiu a discussão de algumas possíveis situações meteorológicas, responsáveis pelo transporte de aerossol para o Polo Sul (Bodhaine et al., 1986, 1987).

Aerossóis coletados na Estação Syowa, do Japão, foram analisados por diversos pesquisadores, conforme se descreve a seguir:

Karasawa et al. (1976), baseados nos resultados de microscopia eletrônica, mostraram que indícios de poluição na estação parecem ocorrer nos dias em que o trabalho é feito intensamente.

Iwashima et al. (1977), determinaram o conteúdo de arsênio, (0.07 ng/m^3 em média), pelo método de ativação neutrônica seguido de separação radioquímica. Também foi determinada a concentração de sódio.

Nakaya (1982) empregando o método de absorção atômica, determinou os elementos Al, Fe, Mn, Zn e Cu. Os FE encontrados são da mesma ordem de magnitude dos FE reportados por Zoller et al. (1974) e Duce et al. (1975).

Koide et al. (1981) por meio da AANI, mediram 7 elementos (Na, Cl, Br, Mg, Cu, Al e K), constatando a predominância do aerossol marinho na estação.

Em amostras coletadas desde março de 1983 na estação Georg von Neumayer, foram medidos os radionuclídeos ^7Be e ^{210}Pb . Os elementos Pb e Mn foram analisados por absorção atômica, e os íons sódio, cloreto, nitrato e sulfato por cromatografia de íons. O resultado da concentração média do aerossol marinho apresentado por Wagenbach et al. (1988) é cerca de dezesseis vezes maior do que a encontrada no Polo Sul, enquanto que a do aerossol crustal é bastante similar. Com exceção do aerossol marinho, os demais aerossóis possuem a mesma sazonalidade reportada por Cunningham e Zoller (1981).

Com a chegada do Brasil à Antártica no verão de 1982-1983, e com o estabelecimento de uma estação brasileira naquela região, amplas possibilidades de pesquisas foram abertas à comunidade científica brasileira.

Na segunda expedição, no verão de 1983-1984, o PROANTAR - Programa Antártico Brasileiro foi efetivamente implantado. Atualmente o PROANTAR coordena além das atividades de apoio, as atividades científicas nas áreas de ciências biológicas, geológicas, e atmosféricas.

Inicialmente a Estação Comandante Ferraz, cuja localização pode ser vista na Figura 1.1, operava apenas nos períodos de verão, mas a partir de 1986, com a realização da primeira campanha de inverno, ela vem operando ininterruptamente, permitindo continuidade das medidas.

Aqui serão destacadas as pesquisas realizadas no campo de ciências atmosféricas, e que estão relacionadas com este trabalho.

A chuva é um dos mais eficientes processos de remoção de aerossóis da atmosfera, logo deve existir uma relação entre as concentrações medidas em águas de chuva e aerossóis.

Moreira-Nordemann et al. (1989) analisaram águas de chuva coletadas na Estação durante os períodos de verão de 1985 a 1987, medindo o pH e determinando as concentrações de sódio e magnésio por absorção atômica, e sulfato, nitrato e cloreto por cromatografia de íons.

Dos resultados obtidos concluíram que a origem desses íons é essencialmente marinha.

Artaxo et al. (1988) utilizando amostradores de particulado fino e grosso (AFG) com filtros Nuclepore, coletaram material particulado entre 2.0 e 15 μ m (grosso) e <2.0 μ m (fino), a partir de janeiro de 1985.

A concentração total do particulado foi determinada por gravimetria, e 21 elementos-traço foram determinados pelo método PIXE. Foi feita análise de partículas individuais pelos métodos "Automated Electron

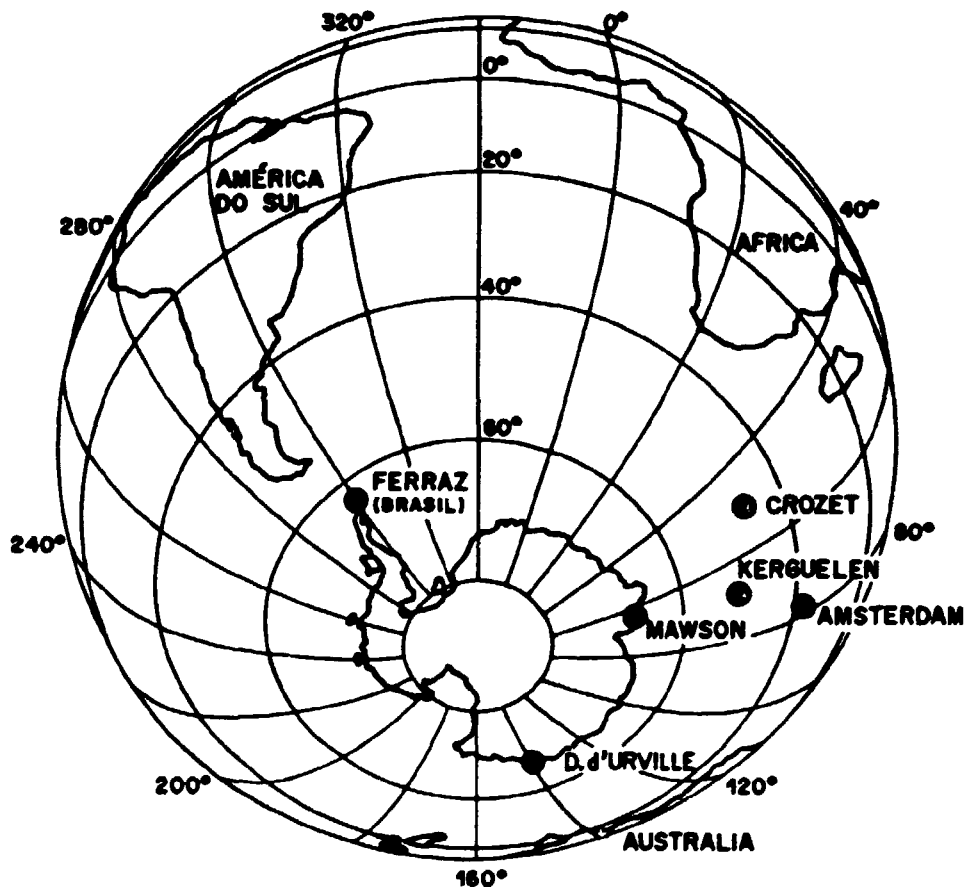


Figura 1.1

Mapa do Hemisfério Sul que mostra a localização de algumas Estações Antárticas e Subantárticas, inclusive a Estação Brasileira Comandante Ferraz

Probe Microanalysis" (EPMA), e "Laser Microprobe Mass Analysis" (LAMMA).

Os dados obtidos para as concentrações elementares foram analisados através da estatística multivariada, pela técnica de Análise de Fatores Principais Absoluta (APFA), obtendo-se os perfis elementares correspondentes às fontes discriminadas.

As conclusões tiradas por Artaxo foram as seguintes: a atmosfera na estação brasileira contém concentrações muito baixas de aerossóis, sendo predominante o aerossol marinho, enquanto o aerossol do solo aparece em concentrações baixíssimas; o perfil elementar da componente marinha é muito similar à composição elementar da água do mar; não foi detectado enriquecimento, nem contribuição antropogênica no aerossol.

Em trabalho posterior, Artaxo et al. (1989) observaram que no período de inverno as concentrações elementares diminuem cerca de três vezes em relação ao verão. Acrescentaram também, que as algas marinhas são responsáveis pela presença de enxofre no aerossol (emissão biogênica).

Outra pesquisa importante que está sendo realizada na Estação Brasileira, sob coordenação do INPE - São José dos Campos, é a medida de radioatividade atmosférica. O radônio-222 é um traçador atmosférico natural, usado para o estudo de processos de transporte de longa distância na troposfera (Pereira et al., 1986, 1988).

Pereira et al. (1986) apresentaram resultados preliminares da radioatividade atmosférica (^{222}Rn), determinada a bordo do navio da Marinha Brasileira "Barão de Teffé", num cruzeiro realizado da Península Antártica à costa brasileira.

O sistema de monitoramento automático inclui a coleta dos descendentes do radônio-222 em um filtro Millipore, que após a espectrometria alfa, foi utilizado para a determinação dos elementos Na, Al e Cl por AANI.

Desde 1986 a concentração de radônio-222 vem sendo medida continuamente na Estação Brasileira (Pereira et al., 1988; Pereira, 1989), e foi no contexto deste projeto que as amostras de aerossóis analisadas neste trabalho foram coletadas.

Os aerossóis foram analisados pelo método de AANI, já que a Divisão de Radioquímica do IPEN é o lugar mais adequado no Brasil em que o método pode ser aplicado em toda sua potencialidade, devido aos altos fluxos de neutrons disponíveis no reator IEA-R1.

Os objetivos principais do presente trabalho são assim de verificar a potencialidade do método de AANI para este fim, nas condições disponíveis, e também analisar os resultados obtidos para as concentrações elementares, por meio dos métodos de Fatores de Enriquecimento (FE) e de Análise de Fatores Principais (AFP), contribuindo desta forma para a caracterização dos aerossóis daquela região.

Na Tabela A.1 do Apêndice encontram-se resumidos os dados referentes à coleta de aerossóis na região Antártica, que foram utilizados para análise elementar, e que foram mencionados neste trabalho.

CAPÍTULO II

MÉTODOS DE IDENTIFICAÇÃO DE FONTES

Determinar a origem dos elementos-traço que se encontram em suspensão na atmosfera, é sem dúvida, a principal contribuição que pode dar a análise destes elementos nos aerossóis.

Alguns modelos matemáticos têm sido aplicados com essa finalidade. São os chamados modelos receptores, pois permitem, a partir das concentrações elementares medidas nos aerossóis, identificar a sua origem.

Como exemplo dessas técnicas pode-se citar: modelo de balanço de massa (MBM), análise de fatores principais absoluta (AFPA), e regressão múltipla "stepwise", entre outros.

No presente trabalho, devido a algumas limitações impostas essencialmente pela técnica de amostragem, os resultados obtidos para as concentrações elementares somente foram examinados pelos métodos de análise de fatores de enriquecimento (FE) e análise de fatores principais (AFP), os quais serão apresentados neste capítulo.

11.1 - Análise por Fatores de Enriquecimento (FE)

Um dos métodos mais simples e que foi, e continua sendo bastante empregado na pesquisa de fontes em áreas urbanas (Kut e Serikaya, 1981; Obrusnik et al., 1979) e remotas (Zoller et al., 1974) é, sem dúvida, o de análise de fatores de enriquecimento (FE).

O FE para uma determinada fonte é definido como sendo a razão entre as concentrações de um dado elemento i e um elemento de referência r , medidos no aerossol, e a mesma razão calculada para a fonte, ou seja:

$$FE_{\text{fonte}} = \frac{(C_i / C_r)_{\text{aerossol}}}{(C_i / C_r)_{\text{fonte}}} \quad (11.1)$$

Quando o valor do FE é próximo à unidade, provavelmente a fonte em estudo seja a responsável por aquele elemento na atmosfera. Entretanto, se o valor do FE é muito maior que a unidade, isto significa que há um enriquecimento daquele elemento no aerossol, em relação àquela fonte.

Indiscutivelmente as principais fontes naturais de elementos-traço na atmosfera são o solo e o mar, principalmente neste caso, no qual o aerossol foi coletado na região Antártica.

Para se determinar a contribuição do mar para um elemento qualquer, (FE_{mar}), em geral se utiliza o sódio, ou o cloro, como elemento de referência. Por outro lado, para se estimar a contribuição do solo para um determinado elemento, (FE_{solo}), qualquer elemento constituinte do solo, não volátil e de enriquecimento desprezível, como por exemplo Al, Si, Sc, Fe ou Ti, pode ser escolhido como referência (Lawson e Winchester, 1979).

Geralmente utiliza-se o alumínio para o estudo de aerossóis continentais mas, dependendo da sensibilidade do método analítico empregado, um outro elemento pode ser escolhido.

O método de FE é bastante útil, mas apenas qualitativo. Por exemplo, não permite distinguir se o particulado injetado na atmosfera provém de um processo natural ou se é decorrente da atividade humana.

Além disso, no caso de FE_{solo} , devido às diferenças naturais entre os vários tipos de rochas e solos que compõem o globo terrestre, bem como os diversos fatores que influenciam o fracionamento, suspensão, remoção e transporte do material particulado, a composição média da crosta terrestre somente pode ser usada como uma aproximação da composição relativa do aerossol de solo (Duce et al., 1975).

Segundo Duce et al. (1975), o valor de FE_{solo} para um determinado elemento que varie em relação à unidade

em até uma ordem de magnitude, pode ainda indicar que o solo seja a fonte responsável por esse elemento.

Por estas razões fica evidente que deve ser feita com cuidado a análise de fontes por meio dos FE.

11.2 ANÁLISE DE FATORES PRINCIPAIS (AFP)

A AFP é um poderoso método da estatística multivariada. Ao contrário do método anterior (FE), a sua aplicação envolve um tratamento estatístico bastante complexo.

Foi desenvolvida nas décadas de 30 - 40 por psicólogos que tinham interesse no estudo de hipóteses sobre a organização da habilidade mental. Desde então, a AFP tem sido aplicada nas mais diversas áreas de estudo (química, geologia, física, medicina, etc).

Com relação aos estudos de aerossóis, vários trabalhos foram apresentados utilizando esta metodologia, alguns deles, em conjunto com outras técnicas (Jervis e Preingle, 1988; Heidam, 1981; Artaxo et al., 1988)

Nesse campo, os primeiros trabalhos realizados no Brasil são de pesquisadores do GEPA, (Grupo de Estudos de Poluição do Ar), do Instituto de Física da USP. Artaxo (1985) aplicou essa metodologia a estudo de aerossóis de áreas remotas, tais como a Juréia e Amazônia, e Andrade (1986) a aerossóis de São Paulo.

Uma vez que o método já foi por várias vezes descrito na literatura, Harman (1970), Hopke (1981), e Henry et al. (1984), será apenas apresentada uma descrição geral da técnica, destacando-se os pontos, ou conceitos, fundamentais ao seu entendimento.

Simplificadamente, a AFP consiste das seguintes etapas:

1. Preparação da matriz de correlação;
2. Retenção de fatores;
3. Rotação ortogonal dos fatores retidos.

A aplicação desse método às concentrações elementares em aerossóis tem como objetivo agrupar os vários elementos, que são inter-relacionados, em alguns fatores que expliquem a maior parte da variância dos dados, e que estão relacionados com as fontes emissoras.

Em outras palavras, a AFP opera sobre as flutuações das concentrações de amostra para amostra, para identificar um número mínimo de fatores comuns e explicar a maior parte da variância do sistema. Os elementos agrupados em cada fator são os elementos que variam juntos. Examinando-se os elementos presentes em cada fator, pode-se identificar a fonte que esse fator representa.

A AFP requer um número relativamente grande e completo de conjunto de dados, ou seja, uma série de medidas do elemento i , em um número relativamente grande de amostras.

A base de todos os modelos receptores é a conservação da massa. Então supõe-se que a concentração de um elemento i é dada pela soma linear das contribuições das várias fontes para aquele elemento, além dos erros associados, erros analíticos e de amostragem.

A contribuição individual de cada fonte, por sua vez, é dada pelo produto de dois cofatores: um, (a) , que representa a quantidade do elemento i emitido por aquela fonte, e outro, (F) , que indica a concentração total de material particulado emitida por aquela fonte.

Assim sendo, as variáveis podem ser expressas como um conjunto de equações lineares do tipo:

$$C_{ik} = a_{11}F_{1k} + a_{12}F_{2k} + \dots + a_{1p}F_{pk} + e_{ik} \quad (11.2)$$

onde C = concentração elementar;

a = fator "loading";

F = fator "score" (fator comum);

e = resíduo (erros randômicos, que incluem erros analíticos e de amostragem).

e os índices i = elemento

k = amostra

p = fonte

A equação anterior (11.2) define a AFP. Em notação matricial, tem-se:

$$C = AF + E \quad (11.3)$$

onde

- C = matriz de dados;
- A = matriz de fatores "loadings";
- F = matriz de fatores "scores";
- E = matriz de erros.

Com o objetivo de eliminar as possíveis diferenças métricas, as variáveis, concentrações elementares neste caso, são padronizadas à média zero e variância um.

A resolução da matriz de dados, no produto de duas matrizes de cofatores (fatores "loadings" e "scores") é feita por meio da diagonalização da matriz de correlação.

Esse procedimento nos dá tantos fatores quantos forem o número de elementos. O próximo passo será reter os fatores que possuem significado estatístico, sendo o critério mais usado o de se reter o número de fatores que possuem autovalores maiores ou iguais a um.

Esses fatores nem sempre são facilmente interpretáveis. Faz-se então uma rotação ortogonal dos mesmos, o que acentua os "loadings" maiores e minimiza os menores, sem entretanto alterar as comunalidades, facilitando a interpretação dos fatores.

Os fatores "loadings" são os coeficientes de correlação entre as variáveis e os fatores, e são tão importantes quanto os próprios fatores principais.

A variância total de um elemento, conhecida por comunalidade, é determinada pela soma dos quadrados dos fatores "loadings".

Esse é um parâmetro importante para verificar a qualidade da análise. A AFP será tanto melhor quanto mais próximos da unidade forem os valores das comunalidades, ou seja, melhor a identificação das fontes.

Segundo Gordon (1980), embora a AFP seja um método poderoso, também possui suas limitações, conforme será visto abaixo:

1. Necessita de um número relativamente grande e completo de dados;

2. Não fornece informações quantitativas a cerca das fontes devido à normalização dos dados. O resultado apenas indica a fração da variação do elemento que é explicada por um fator;

3. O método não é eficaz para elementos que sofrem poucas variações, já que a análise é feita sobre as variações e não sobre os valores absolutos;

4. Aparentemente, também não resolve o problema clássico dos modelos receptores que é o de discernir fontes que têm concentrações similares para a maioria dos elementos.

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão descritos o procedimento adotado para a coleta das amostras, e o método analítico.

III.1 COLETA DE AMOSTRAS

As técnicas de amostragem constituem por si só, um vasto campo de pesquisa, tendo em vista os diversos fatores que influenciam a coleta de aerossóis atmosféricos. Entretanto, neste trabalho não serão discutidas em detalhes essas técnicas, mas apenas serão dadas informações sobre como foi realizada essa coleta.

As amostras de aerossóis analisadas foram coletadas nos anos de 1986 e 1987, na Estação Antártica Comandante Ferraz, ($62^{\circ} 05'S$, $58^{\circ} 23,5'O$), que se localiza na Ilha Rei George, na Península Antártica. A Figura III.1 mostra a localização do módulo do "Laboratório de Ciências Atmosféricas" , (LCA), onde foi feita a coleta.

O local de amostragem foi cuidadosamente escolhido, a fim de evitar a influência da contribuição antropogênica local devido à estação (incinerador de lixo, gerador de eletricidade a óleo diesel, etc). Apenas cerca de 5% dos ventos que atingem o laboratório provém da direção onde se

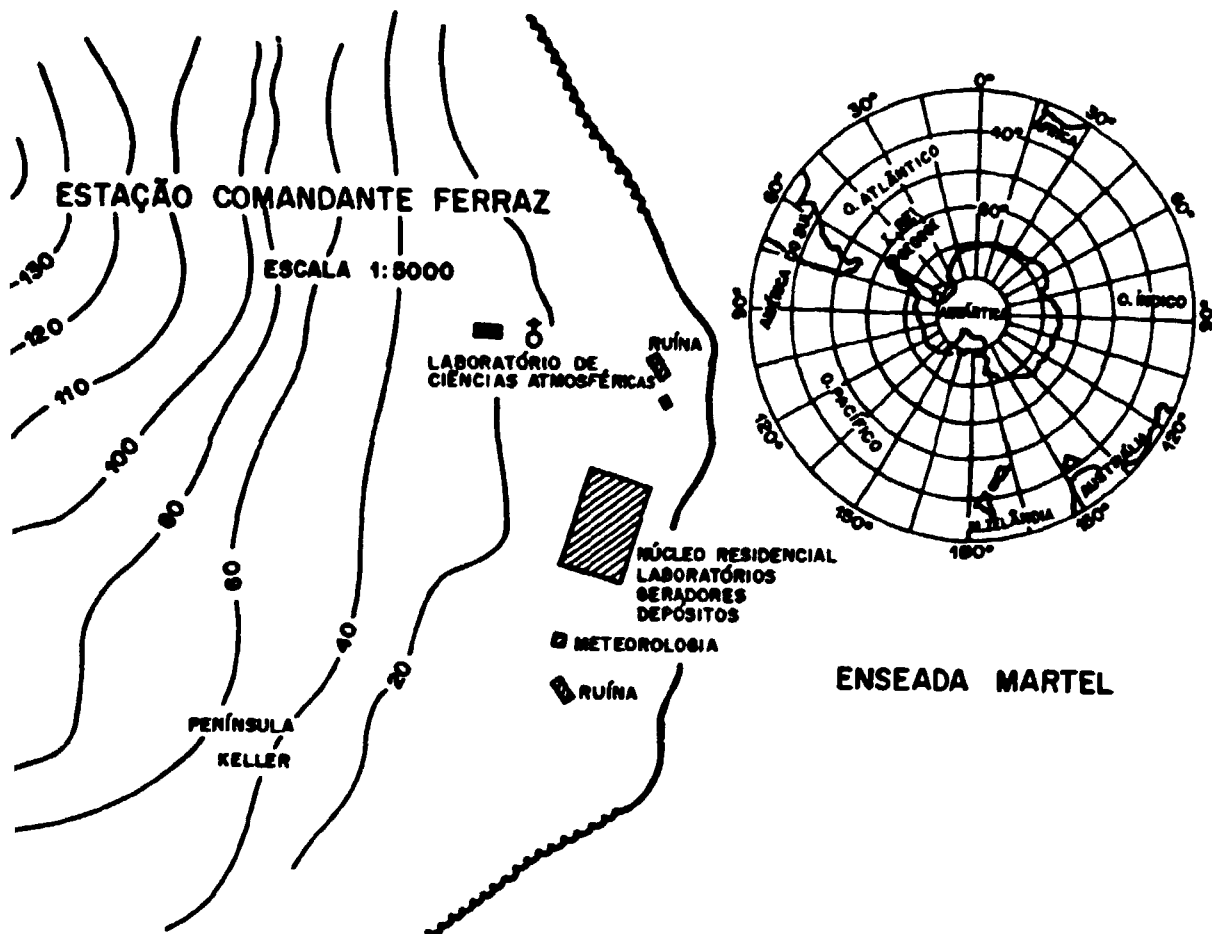


Figura III.1

Localização do módulo do "Laboratório de Ciências Atmosféricas", (LCA), onde foi realizada a coleta.

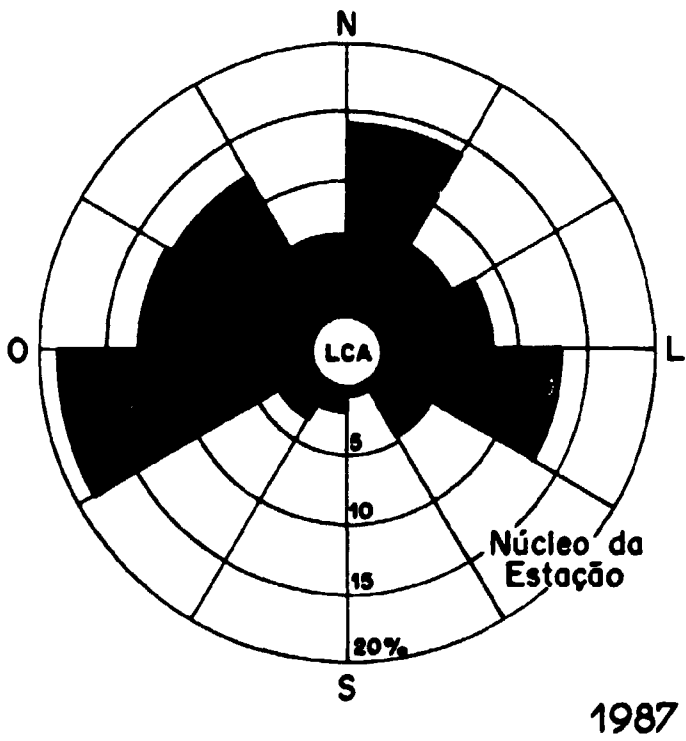
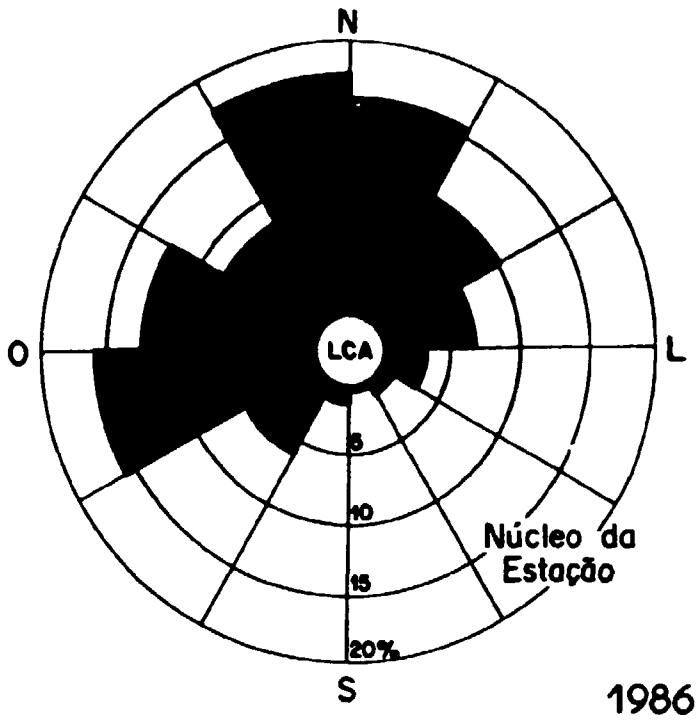


Figura 111.2

Rosa dos ventos mostrando a frequência dos ventos em função da direção, durante o período de coleta.

localiza o núcleo da estação, o que pode ser visto através da rosa dos ventos, na Figura III.2.

Foram utilizados os seguintes equipamentos na amostragem: um amostrador confeccionado em nylon, que pode ser visto na Figura III.3, operando 24 horas por dia, durante uma semana; uma bomba de membrana; e um totalizador de volume, onde fica registrado o volume de ar amostrado por filtro.

O amostrador foi colocado sobre o módulo, a cerca de 6 m do solo, (aproximadamente 30 m acima do nível do mar), e foi originalmente desenvolvido para a coleta de radionuclídeos da região, não sendo considerados prioritários, os cuidados necessários à caracterização elementar. Por exemplo, o modo de armazenar as amostras, abertas em um pequeno saco plástico, pode ter removido parte do aerossol, ou acrescentado contaminantes. Entretanto, deve-se destacar que todo o manuseio dos filtros foi feito em um local limpo, e com o auxílio de pinças.

Os aerossóis foram coletados por filtração através de um filtro de membrana, Millipore-MF, tipo HA, com poros de 0.45 μm , e 47 mm de diâmetro.

O sistema de coleta foi bastante simples. O papel de filtro foi cortado a um diâmetro de 18 mm, e depois foi colocado sobre uma tela de nylon, sobre o amostrador (Figura III.3). A outra parte do amostrador foi rosqueada sobre o filtro, fixando-o.



Figura 111.3

Foto do amostrador e filtros (18 mm), utilizados
na coleta de aerossóis.

Com a finalidade de impedir que a chuva, ou a neve, fossem aspiradas, o amostrador foi fixado dentro de um protetor de PVC, sobre o módulo. O formato deste protetor também impede que sejam coletadas partículas maiores, geradas no local, pela ação do vento, e que não interessam a este estudo.

O ar foi aspirado através do filtro por uma bomba de membrana, com fluxo aproximado de 5 l/min, durante uma semana, sendo o volume de ar aspirado por filtro da ordem de 30 a 40 m³.

Na Figura III.4 tem-se o esquema do sistema utilizado na amostragem.

Os dados referentes as amostras, (identificação, período de amostragem, etc), encontram-se nas Tabelas A.2 e A.3, no Apêndice.

Ainda na Antártica, e no referido laboratório, após o filtro ter sido retirado, foi feita a análise por espectrometria alfa (Pereira, 1989). Após essa análise, o filtro foi colocado em um envelope plástico, onde foi identificado, para posterior determinação de elementos-traço pelo método de ativação neutrônica, na Divisão de Radioquímica do IPEN-CNEN/SP.

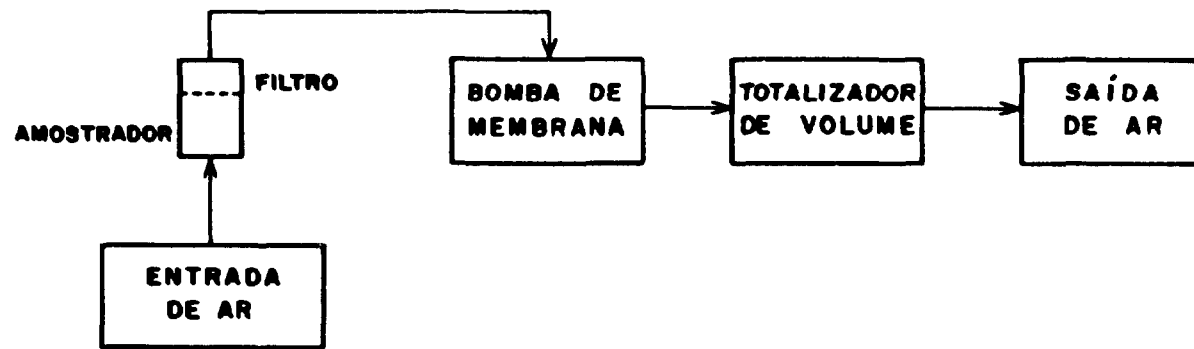


Figura III.4

Diagrama do sistema de amostragem

III.2 MÉTODO ANALÍTICO

As concentrações dos elementos-traço presentes no aerossol antártico foram determinadas pelo método de análise por ativação neutrônica instrumental (De Soete, 1972). O conhecimento da concentração multielementar do aerossol atmosférico é essencial para o estudo e determinação de suas fontes emissoras.

A AANI é um método analítico multielementar, e devido à sua alta sensibilidade, precisão e exatidão, é um dos mais eficientes para a análise de traços, nos mais diversos tipos de amostras. Atualmente, a principal vantagem da AANI em relação a outros métodos de desempenho semelhante, é a ausência de problemas de contaminação após a irradiação.

Foi utilizado no presente trabalho o modo comparativo da análise por ativação neutrônica. Basicamente o método consistiu na irradiação simultânea de amostras e padrões sintéticos dos elementos de interesse, medidas da radioatividade gama induzida, e comparações das taxas de contagem dos radioisótopos formados após tempos de resfriamento adequados.

Não é objetivo deste trabalho descrever os pormenores do método, visto que podem ser encontrados diversos trabalhos a respeito na literatura (De Soete, 1972; Pinta, 1978; Amiel, 1981).

O objetivo deste trabalho foi estudar e estabelecer as condições ótimas para a análise, e verificar a po-

tencialidade de aplicação do método à análise de aerossóis atmosféricos de áreas remotas, como a Península Antártica, onde as concentrações elementares são bastante baixas.

Devido à raridade das amostras, principalmente quanto à dificuldade em sua obtenção, os testes preliminares foram feitos com papéis de filtro similares aos utilizados na Antártica, para se estabelecer as condições analíticas ideais.

III.2.1 Invólucro para irradiação

Como foi dito anteriormente, no item III.1, o aerossol antártico foi coletado sobre um filtro de membrana, que é composto de mistura de acetato e nitrato de celulose puros. Após a irradiação, este filtro muda algumas de suas características físicas, ficando amarelado e quebradiço, o que impossibilita a sua remoção da embalagem em que foi irradiado.

Como a amostra nessas condições deve ser medida dentro de um invólucro, este deveria ser suficientemente puro e resistente à radiação. Foram testados os seguintes materiais:

1. Cápsulas de polietileno, com 6 mm de altura e 9 mm de diâmetro, massa aproximada de 160 mg, de procedência do Departamento de Biologia da Free University, Amsterdam.

2. Envelopes plásticos, medindo cerca de 1 cm^2 depois de selados, pesando cerca de 20 mg, confeccionados no laboratório a partir de folhas de plástico previamente lavadas com detergente, ácido nítrico diluído (10%), e água deionizada e destilada em abundância.

Após análise, pelo método de AANI, verificou-se que as impurezas presentes no plástico, devido à pequena massa desse material, não iriam contribuir significativamente para a concentração do aerossol atmosférico. Além disso, o plástico permanecia inalterado após as irradiações de 24 horas, enquanto as cápsulas de polietileno se rompiam, havendo perda de material.

Desta forma, quando da análise, os envelopes plásticos de aproximadamente 1 cm^2 foram escolhidos para acondicionar as amostras e os padrões.

III.2.2 Preparação das Amostras

As amostras praticamente não foram manuseadas. No laboratório da Antártica, LCA, os filtros contendo os aerossóis foram colocados abertos em sacos plásticos, onde foram identificados. Estes envelopes foram selados em seguida.

Quando as amostras foram recebidas no IPEN, estas foram dobradas em quatro, com o auxílio de pinças, e acondicionadas em um outro envelope plástico de aproxima-

mente 1 cm^2 , previamente limpo, sendo portanto feita apenas uma transferência de envelope. As amostras foram pesadas, e os envelopes foram selados.

Antes da irradiação, estes invólucros foram limpos com álcool etílico p.a.

III.2.3 Preparação dos Padrões

Quando se utiliza o método comparativo de análise por ativação, a exatidão dos resultados está intimamente associada à qualidade dos padrões utilizados. Segundo Greenberg (1979), o resultado da análise será tão bom quanto o padrão utilizado.

Sempre que possível devem ser usados padrões primários, já que os padrões de referência fornecidos por instituições internacionais trazem associados aos seus valores certificados, erros consideráveis, da ordem de 10%, e até maiores para alguns elementos. Por esse motivo, não são recomendados para a análise de traços, quando este erro é muito grande para muitos elementos, ou principalmente para o elemento de interesse. Os materiais de referência são mais adequadamente utilizados para verificar a precisão e exatidão do método analítico (Becker, 1987).

Os padrões primários, por sua vez, têm que ser preparados a partir de elementos, metais, ou compostos, de composição perfeitamente conhecida, e com alto grau de

pureza. É recomendável analisar-se diferentes substâncias, com relação ao mesmo elemento, a fim de se estabelecer qual o padrão mais adequado para um determinado elemento ou análise (Becker, 1987).

A seguir são citadas as principais fontes de erro no preparo de uma solução padrão (Greenberg, 1987) :

- Perda por evaporação do solvente;
- Imprecisão das medidas volumétricas;
- Conteúdo de unidade;
- Contaminação por reagentes, equipamento, ambiente do laboratório, e matriz do padrão;
- Pureza e estequiometria do material usado para preparar o padrão;
- Instabilidade da solução padrão (precipitação);
- Perda de elementos voláteis durante a dissolução, evaporação ou irradiação.

Ainda, quando da preparação de soluções mistas, têm-se as seguintes fontes adicionais de erro:

- Instabilidade de soluções mistas;
- Contaminação mútua entre os elementos componentes da solução.

Estes fatos de per si justificam os cuidados que foram tomados na escolha e preparação dos padrões sintéticos utilizados na análise, como por exemplo:

- As pipetas e balões volumétricos utilizados foram aferidos, usando-se água destilada;

- Foram utilizados reagentes, metais ou compostos, de grau analítico p.a. (para análise), ou espectroscopicamente puros:

- Antes da etapa de dissolução, alguns dos compostos utilizados foram submetidos a tratamentos prévios (secagem, fusão ou calcinação).

Uma vez estabelecido que elementos poderiam ser detectados e determinados, foram individualmente preparadas as soluções padrões, pela dissolução de metais ou compostos puros, em ácidos puros e bi-destilados e, ou em água deionizada e destilada. Estas soluções foram armazenadas em frascos de polietileno, anteriormente lavados com detergente, ácido nítrico diluído (10%) e água deionizada e destilada em abundância. A concentração mínima de cada solução foi de 1 mg/ml .

Após verificada a pureza radioativa de cada solução, pela irradiação e contagem de uma alíquota de cada, em alguns casos, quantidades adequadas das soluções foram combinadas para formar as soluções mistas, ou multielementares

Posteriormente foi retirada uma alíquota de 50 μ l ou 100 μ l de cada solução padrão, mista ou não, pipetando-se sobre uma tira de papel de filtro Whatman 42, com área de aproximadamente 1.5 cm² . As tiras foram secas sob uma lâmpada de raios infra-vermelho, depois dobradas e colocadas nos envelopes plásticos com o auxílio de pinças, da mesma forma que a amostra, sendo este invólucro selado em seguida. Cada

invólucro foi limpo com álcool etílico p. a. antes da irradiação.

Normalmente eram preparados, de uma mesma solução, um número suficiente de padrões pipetados, para se analisar um grande número de amostras, quando não todas. Com esse procedimento ganhou-se tempo pois evitou-se reiniciar o processo de preparação de padrões, (pesagens, dissoluções, etc) , e também garantiu-se a uniformidade entre eles.

As concentrações das soluções padrões foram escolhidas de modo a obter-se, quando das medidas de radioatividade no espectrômetro de raios gama, taxas de contagem adequadas, num tempo relativamente curto de medida.

A Tabela III.1 traz os dados de composição e concentração dos padrões utilizados na análise.

Com os padrões assim preparados e as condições analíticas já estabelecidas, também foram feitas análises dos materiais de referência Bowen's Kale e U-1.

Esses materiais têm sido bastante utilizados para o controle de qualidade de métodos analíticos, pois permitem fazer uma avaliação da precisão e exatidão, no que se refere aos elementos para os quais são publicados valores certificados ou recomendados.

Tabela III.1

Características dos padrões sintéticos utilizados nas análises.

| Padrão | Elemento | Composto utilizado | Tratamento prévio | Dissolução | Massa irradiada μg |
|--------|----------|---|----------------------------|--|-------------------------------|
| C-1 | Mg | MgO | 105°C - 2h | HNO ₃ | 311.34 |
| | Al | Al ^o (pó) | - | HCl, HNO ₃ | 34.98 |
| | V | NH ₄ VO ₃ | - | HNO ₃ | 2.22 |
| C-2 | Na | NaCl | 250-300°C 2h | H ₂ O | 86.58 |
| | Cl | NaCl | 820°C ^e - 10min | H ₂ O | 133.51 |
| | Mn | MnO ₂ | 105°C - 2h | HNO ₃ , H ₂ O ₂ | 1.46 |
| L-1 | K | KC ₈ H ₅ O ₄ | 105°C - 2h | H ₂ O | 454.27 |
| L-2 | Fe | Fe ^o | - | HCl, HNO ₃ | 106.54 |
| L-3 | Sc * | Sc ₂ O ₃ | 800°C - 2h | HCl, HNO ₃ | 131.35 |
| | La * | La ₂ O ₃ | 800°C - 2h | HNO ₃ | 220.65 |
| | Th * | ThO ₂ | 800°C - 2h | HNO ₃ , HF | 87.80 |
| L-4 | Cr | K ₂ CrO ₄ | 105°C - 2h | H ₂ O | 6.73 |
| | Zn | Zn ^o | - | HNO ₃ | 49.84 |
| | Sb * | Sb ₂ O ₃ | - | HCl, HNO ₃ | 277.94 |
| | Au * | Au ^o | - | HCl, HNO ₃ | 23.91 |
| L-5 | Br | KBrO ₃ | 120°C - 2h | H ₂ O | 20.09 |
| L-6 | Ca | CaCO ₃ | - | HNO ₃ | 683.50 |

(*) = ng

III.2.4 Irradiações

Cada amostra foi irradiada duas vezes sob um fluxo de neutrons térmicos da ordem de 10^{12} n cm⁻² s⁻¹, utilizando-se dois tempos diferentes de irradiação.

O procedimento foi essencialmente o mesmo em ambos os casos. Cada amostra foi intercalada entre padrões sintéticos e embalada em um envelope plástico ou folha de papel de alumínio, dependendo do caso. Desta forma, devido à proximidade, garantiu-se o mesmo fluxo de neutrons entre a amostra e os padrões.

Cada conjunto de amostra e padrões foi fixado em um recipiente próprio para irradiação, ("coelho"), com calços de espuma, no caso de irradiações curtas, ou de papel de alumínio, quando das irradiações longas, para que não houvesse mudança de posição durante a irradiação.

Decorridos os tempos de resfriamento (decaimento) adequados, as amostras e os padrões foram colocados em suportes de alumínio para serem medidos.

As condições adotadas nas irradiações encontram-se na Tabela III.2 .

Em seguida serão descritas as particularidades de cada caso.

Tabela 111.2

Condições de irradiação e medida adotadas na análise dos aerossóis da Antártica e materiais de referência

| Tempo de Irradiação | Tempo de Decaimento | Tempo de Medida | Elementos Detectados |
|--------------------------------|---------------------|-----------------|------------------------------|
| 5 min Estação Pneumática | 3-4 min | 3 min | Mg, Mn, V, Al, Na, Cl |
| | 15-25 min | 10 min | Mg, Mn, Na, Cl |
| | 100 min | 30 min | Mn, Na, Cl |
| 24 h Núcleo do Reator | 2-4 d | ≈ 15 h | Br, Au, K, Sb, La, Na |
| | 7-20 d | ≈ 15 h | Ca, Sb, Cr, Sc Fe, Zn, Th |

Fluxo de neutrons da ordem de 10^{12} n cm² s⁻¹

III.2.4.1. Irradiações Curtas - 5 minutos

O IPEN possui atualmente em operação, dois locais com sistema pneumático de envio e retirada de amostras do reator, a "Estação 3" e a "Estação 4". Estas estações possuem fluxos de neutrons térmicos da ordem de 10^{12} n cm⁻² s⁻¹ e 10^{11} n cm⁻² s⁻¹, respectivamente.

Embora a "Estação 3" fique um pouco mais afastada do equipamento de medida, como possui um fluxo de neutrons maior, de um fator de aproximadamente cinco, melhora a sensibilidade de detecção dos elementos de meia vida curta, tais como Na, Al, Cl, V, e Mn, sendo portanto o local escolhido para estas irradiações.

Para estas irradiações foram utilizados os padrões C-1 e C-2, cujas concentrações encontram-se na Tabela III.1.

Após as irradiações, devido principalmente às curtas meias-vidas dos elementos V e Al, o início das medidas foi o mais rápido possível.

III.2.4.2. Irradiações Longas - 24 horas

A proposição inicial foi de utilizar fluxo de neutrons de cerca de 10^{13} n cm⁻² s⁻¹, mas como este altera completamente as características da amostra e deixa a embalagem de irradiação quebradiça, as irradiações foram feitas sob um fluxo menor, da ordem de 10^{12} n cm⁻² s⁻¹, que embora deixe a amostra e embalagem amareladas, as mantém com suas características iniciais, em termos de forma física.

Para evitar que amostras e padrões aderissem uns aos outros, teve-se o cuidado de envolvê-los individualmente, sobre o envelope plástico, com papel de alumínio comercial, previamente limpo com álcool etílico p.a. e acetona p.a., antes de colocá-los no recipiente de irradiação.

Foram utilizados os padrões L-1 a L-6 da Tabela III.1, para estas irradiações.

Estas irradiações foram feitas no núcleo do reator, na posição 14 A, prateleira 7, sendo em geral realizadas de quarta à sexta-feira, aproximadamente 8 horas por dia, e as contagens iniciadas na segunda, ou no máximo na terça-feira, ou seja, com 2 a 4 dias de decaimento.

III.2.5 Medidas da Radioatividade Gama

Maihara (1985) descreve o sistema utilizado para espectrometria de raios gama, o qual é composto dos seguintes equipamentos:

- Detetor de Ge(Li), Ortec, volume ativo de 35 cm³, modelo 8001-1521W , série 17-3491;
- Analisador de 4096 canais, Ortec, modelo 6240B;
- Fonte de alta tensão, 0-5 kV , Ortec, modelo 459;
- Amplificador, modelo 572 , Ortec;
- Computador PDP 11/04 , Digital Equipment Corp.;
- Impressora DECwriter II, Digital Equipment Corp..

A Figura III.5 mostra o diagrama do sistema de medida.

Após tempos de resfriamento adequados, as atividades gama induzidas nas amostras e padrões foram acumuladas no analisador de 4096 canais, acoplado ao detetor de Ge(Li), que possui resolução de 2.7 keV , no FWHM (Full Width at Half Maximum), no pico de 1332 keV do ⁶⁰Co.

A análise dos espectros foi feita pelo computador acoplado ao sistema, através da rotina "GAMMA2" , do programa "GELIGAM" , em linguagem ORACL , do sistema Ortec 42. Esse programa fornece as energias dos picos de absorção total, as áreas líquidas correspondentes, obtidas pela subtração da contagem de fundo (background), da área total, e os

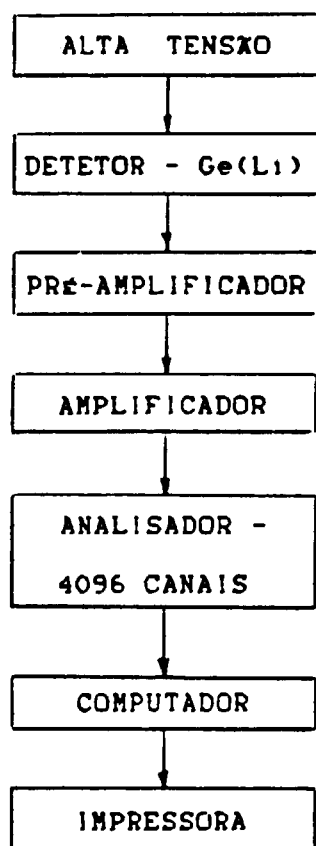


Figura III.5

Diagrama do espectrômetro de raios gama utilizado para as medidas dos aerossóis irradiados.

erros de estatística de contagem, assim como o FWHM de cada pico.

Com relação aos tempos de medida, deve-se observar que as amostras foram contadas por tempos suficientes, de modo a obter-se erros de estatística de contagem da ordem de 10 a 15% , sendo em geral menores que 10%. Os tempos de medida utilizados encontram-se na Tabela III.2.

III.2.6 Identificação dos Picos

Os valores das energias dos radionuclídeos produzidos por reações com neutrons, são há muito conhecidos, e facilmente encontram-se na literatura, tabelas com essas energias.

Após análise do espectro, são obtidas as energias dos raios gama dos radionuclídeos presentes na amostra. Consultando-se então uma tabela de energia de raios gama (Adams e Dams, 1969 ; Yule e Grimm, 1981), procedeu-se à identificação desses radionuclídeos.

Em geral a identificação foi feita por meio do pico mais intenso de cada nuclídeo radioativo, e confirmada por meio da presença de outros picos secundários.

As principais características nucleares dos radioisótopos encontrados nos aerossóis da Antártica encontram-se na Tabela A.4 , no Apêndice.

III.2.7 Análise do Branco

Os aerossóis da Antártica foram coletados sobre filtros Millipore-MF, tipo HA, e poros de 0.45 μm . Assim sendo, foram analisados papéis de filtro "limpos", sob as mesmas condições analíticas das amostras, com a finalidade de se fazer posteriormente as correções devido às contribuições do branco.

Devido às baixas concentrações dos aerossóis, é fundamental estabelecer as impurezas presentes nos filtros para fazer-se as correções adequadamente.

III.2.8 Cálculo das Concentrações Elementares

As concentrações elementares foram calculadas por comparação das medidas dos radioisótopos na amostra e no padrão, segundo a fórmula clássica da análise por ativação comparativa:

$$C_a = A_a \cdot C_p \cdot M_p \cdot e^{\lambda(t_a - t_p)} / A_p \cdot M_a \quad (\text{III.1})$$

onde os índices a e p se referem aos dados da amostra e do padrão, respectivamente e

C = Concentração do elemento;

A = Área do pico (taxa de contagem obtida no tempo t);

t = Tempo de resfriamento (decaimento);

M = Massa da amostra ou do padrão;

λ = Constante de decaimento do elemento.

($\lambda = 0.693/T_{1/2}$; $T_{1/2}$ = meia-vida)

Após subtração do branco, o volume amostrado foi considerado para calcular os resultados finais em ng/m^3 ou pg/m^3 .

III.2.9 Estudo da Exatidão do Método

Já foi mencionado que os materiais de referência fornecidos por instituições internacionais, são mais adequadamente utilizados para verificar a exatidão de um método analítico.

No presente trabalho, foram analisados com relação aos elementos de interesse, os seguintes materiais de referência, cujos valores das concentrações elementares são encontrados na literatura (Muramatsu e Parr, 1985; Gladney et al., 1983):

1. Padrão biológico Bowen's Kale (H. J. M. Bowen, University of Reading, Inglaterra).

2. Padrão geológico W-1 (United States Geological Survey, USGS).

O estudo da exatidão do método foi feito empregando-se as mesmas condições experimentais adotadas para a análise das amostras.

III.2.10 Sensibilidade do Método -

- Limite de Detecção

A detecção e contagem de ftons devem ser tratadas estatisticamente, uma vez que sua produção e absorção são processos randômicos. A contagem de ftons segue a distribuição de Poisson, logo, o erro associado é dado pela raiz quadrada do número de contagens.

Dentro deste contexto, a International Union of Pure and Applied Chemistry - IUPAC (Wobrauschek e Aiginger, 1976) convencionou que o limite de detecção é atingido quando o número de ftons do sinal líquido é igual a três vezes o desvio padrão das contagens de background em um dado intervalo de tempo. Portanto, o número de contagens para uma quantidade mínima detectável é dado por:

$$N_{x\min}(Z) = 3.(N_b(Z))^{1/2} \quad (III.2)$$

$N_x(Z)$ - Área líquida de um pico característico.

$N_b(Z)$ - Integral de contagem de fundo (background).

O sinal líquido, (área líquida), é dado pela diferença entre o número total de contagens, e o número de contagens de background.

O conceito é bastante simples, mas é fundamental que as condições analíticas sejam reprodutíveis, como por exemplo, geometria de contagem, fluxo de neutrons, tempos de irradiação, resfriamento e contagem, etc., o que nem sempre é possível. Assim sendo, os limites de detecção ficam sujeitos às alterações que por vezes ocorrem nos parâmetros analíticos previamente fixados, bem como às diferenças de composição encontradas entre amostras.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os seguintes resultados referentes ao método analítico empregado:

- Estudo da Exatidão do Método.
- Estudo da Sensibilidade do Método.

Também serão apresentados os resultados das análises das amostra e que incluem:

- Análise do Branco.
- Análise dos Aerossóis da Antártica.

Além disso, visando identificar as fontes responsáveis pelos aerossóis daquela região, os resultados referentes às suas concentrações, também serão examinados por meio dos métodos de:

- Análise de Fatores de Enriquecimento (FE).
- Análise de Fatores Principais (AFP).

Estes resultados serão apresentados em tabelas, e em alguns casos na forma gráfica, de modo a facilitar sua discussão.

Os resultados já serão discutidos, desta forma o leitor poderá acompanhar de perto o desenvolvimento deste trabalho, e as suas conclusões.

IV.1 EXATIDÃO DO MÉTODO ANALÍTICO

Nas Tabelas IV.1 e IV.2 encontram-se os resultados obtidos nas análises dos materiais de referência Bowen's Kale e W-1, com relação aos elementos de interesse para o presente trabalho.

Nessas tabelas também são apresentados os valores encontrados na literatura para estes elementos (Muramatsu e Parr, 1985; Gladney et al., 1983).

Verifica-se através destes dados que, para ambos os padrões, os erros relativos foram bastante baixos, sendo menores que 5% para a maioria dos elementos determinados.

Os casos menos favoráveis foram para os elementos zinco, antimônio e ouro, no Bowen's Kale, e antimônio e tório, no W-1, devido provavelmente às baixas concentrações em que esses elementos se encontram, o que acarreta erros na estatística de contagem de seus respectivos radioisótopos. Além disso, deve-se notar que para esses elementos, com exceção do zinco, os valores de dispersão associados aos valores médios reportados na literatura são bastante elevados.

Com relação à precisão, observa-se que os desvios padrões relativos são da ordem de 6%, exceto para os elementos Fe e Au no padrão biológico, e Sb e La no padrão geológico, devido provavelmente às razões anteriormente citadas.

Tabela IV.1

Estudo da Exatidão do Método -
Análise do padrão biológico Bowen's Kale

| Concentração | Este Trabalho | Valor de Literatura | Erro Relativo (%) | Desvio Padrão Rel. (%) |
|--------------|-------------------|---------------------|-------------------|------------------------|
| Na (ppm) | 2254 ± 138 (09) | 2366 ± 284 | 4.7 | 5.7 |
| Cl (ppm) | 3626 ± 224 (08) | 3560 ± 427 | 1.8 | 6.18 |
| K (%) | 2.42 ± 0.16 (12) | 2.44 ± 0.15 | 0.82 | 6.61 |
| Ca (%) | 4.16 ± 0.24 (10) | 4.11 ± 0.22 | 1.2 | 5.77 |
| Mn (ppm) | 15.44 ± 0.79 (08) | 14.82 ± 1.63 | 4.2 | 5.12 |
| Fe (ppm) | 121.1 ± 9.9 (09) | 119.3 ± 14.3 | 1.5 | 8.2 |
| Zn (ppm) | 36.67 ± 1.82 (09) | 32.29 ± 2.74 | 13.6 | 4.96 |
| Br (ppm) | 25.0 ± 1.2 (12) | 24.9 ± 2.5 | 0.40 | 4.8 |
| Sb (ppb) | 60.2 ± 7.9 (08) | 68.5 ± 14.4 | 12.1 | 13.1 |
| Au (ppb) | 1.86 ± 0.58 (08) | 2.05 ± 0.68 | 9.3 | 31.18 |

Obs.: Números de determinações entre parênteses.

Tabela IV.2

Estudo da Exatidão do Método -
Análise do padrão geológico U-1

| Concentração | Este Trabalho | Valor de Literatura | Erro Relativo (%) | Desvio Padrão Rel. (%) |
|--------------|------------------|---------------------|-------------------|------------------------|
| Na (%) | 1.59 ± 0.06 (02) | 1.58 ± 0.08 | 0.63 | 3.77 |
| Al (%) | 7.72 ± 0.41 (04) | 7.93 ± 0.14 | 2.6 | 5.3 |
| Sc (ppm) | 36.6 ± 1.5 (08) | 35 ± 2 | 4.6 | 4.1 |
| Cr (ppm) | 120 ± 6 (13) | 120 ± 14 | 0 | 5 |
| V (ppm) | 273 ± 7.5 (02) | 270 ± 25 | 5.0 | 2.7 |
| Mn (ppm) | 1296 ± 21 (02) | 1300 ± 125 | 3.1 | 1.6 |
| Fe (%) | 7.66 ± 0.44 (13) | 7.79 ± 0.16 | 1.7 | 5.74 |
| Sb (ppm) | 1.21 ± 0.30 (11) | 1.05 ± 0.12 | 15.2 | 24.79 |
| La (ppm) | 11.3 ± 1.2 (07) | 10.9 ± 1.3 | 3.7 | 10.6 |
| Th (ppm) | 2.6 ± 0.1 (06) | 2.4 ± 0.4 | 8.3 | 3.8 |

Obs.: Números de determinações entre parênteses.

De um modo geral, a boa concordância dos resultados obtidos neste trabalho com os valores encontrados na literatura, bem como os valores de dispersão associados, confirmam a exatidão e a precisão da técnica analítica utilizada (AANI).

IV.2 SENSIBILIDADE DO MÉTODO ANALÍTICO - - LIMITE DE DETECÇÃO

A Tabela IV.3 mostra os valores dos limites de detecção calculados para algumas amostras de acordo com o critério estabelecido pela IUPAC, nas condições analíticas pré-fixadas. Os valores dos limites de detecção variam de 10 pg para o ouro, a 2 µg para o cálcio, conforme pode ser visto nessa tabela.

Esses limites são fortemente influenciados, tanto pelos vários parâmetros analíticos, tais como fluxo de neutrons, tempos de irradiação, decaimento e medida, etc, como também pela própria composição da amostra.

Na prática, além da própria variabilidade existente na composição elementar entre as diversas amostras, nem sempre é possível reproduzir as condições analíticas ideais. Assim sendo, esses valores apenas indicam o nível de sensibilidade do método, quando aplicado a este tipo de amostra e naquelas condições previamente estabelecidas (vide Tabela III.2).

Tabela IV.3

Limites de Detecção -

Calculados para os elementos determinados nos aerossóis da Antártica, nas condições analíticas empregadas no presente trabalho

| Elemento | Limite de Detecção (ng) |
|----------|-------------------------|
| Na | 200 |
| Al | 40 |
| Cl | 700 |
| K | 1000 |
| Ca | 2000 |
| Sc * | 20 |
| Cr | 2 |
| V | 2 |
| Mn | 2 |
| Fe | 200 |
| Zn | 10 |
| Br | 2 |
| Sb * | 200 |
| La * | 500 |
| Au * | 10 |
| Th * | 100 |

(*) = (pg)

IV.3 ANÁLISE DO BRANCO

Na Tabela IV.4 são apresentados os valores das concentrações elementares médias dos elementos-traço presentes como impurezas nos papéis de filtro utilizados para a coleta dos aerossóis.

Foram esses os valores utilizados para corrigir a contribuição do branco nas concentrações elementares das amostras.

Verifica-se a partir desses resultados, que alguns elementos não se encontram distribuídos uniformemente entre os filtros, e são eles: manganês, cálcio, e tório.

Ao analisar-se as amostras, verificou-se também, que o cromo quantificado era proveniente exclusivamente do "branco" do papel de filtro.

O magnésio foi detectado tanto no "branco" como nos aerossóis, mas devido à presença de manganês, não foi possível quantificá-lo. Esses elementos produzem radioisótopos com as seguintes características:

$$^{27}\text{Mg} - 844 \text{ keV} - T_{1/2} = 9.5 \text{ min}$$

$$^{56}\text{Mn} - 846 \text{ keV} - T_{1/2} = 2.58 \text{ h}$$

Devido às meias-vidas e à proximidade das energias dos raios gama dos radioisótopos formados, bem como a proporção em que esses elementos se encontram no "branco", (ou nas amostras), somente o manganês pode ser quantificado.

Tabela IV.4

Análise do Branco -
Papéis de filtro Millipore-MF tipo HA

| Elemento | Concentração média \pm desvio padrão (ng/mg) |
|----------|---|
| Na | 218.21 \pm 8.73 (10) |
| Al | 17.96 \pm 2.02 (10) |
| Cl | 310.76 \pm 19.15 (10) |
| V | 0.20 \pm 0.04 (04) |
| Mn | 0.21 \pm 0.08 (09) |
| K | 30.25 \pm 1.98 (03) |
| Ca | 161.01 \pm 98.86 (04) |
| Sc * | 1.76 \pm 0.21 (06) |
| Cr | 3.01 \pm 0.81 (06) |
| Fe | 8.36 \pm 0.89 (05) |
| Zn | 15.27 \pm 2.41 (05) |
| Br | 0.84 \pm 0.09 (06) |
| Sb * | 13.71 \pm 2.02 (06) |
| La * | 11.25 \pm 1.34 (03) |
| Au * | 0.67 \pm 0.04 (04) |
| Th * | 4.56 \pm 1.39 (04) |

Obs.: Número de determinações entre parênteses

(*) = (pg/mg)

IV.4 ANÁLISE DOS AEROSSÓIS DA ANTÁRTICA

Todas as amostras coletadas em 1986 foram completamente analisadas, ou seja, foram submetidas às duas irradiações, curta e longa.

Com relação às amostras coletadas no período de 1987, devido principalmente à limitação do uso do equipamento de medida, somente foi possível a análise por meio de irradiações curtas (5 minutos).

Os resultados referentes a essas análises encontram-se nas Tabelas IV.5 e IV.6.

As amostras 8604, 8605, 8607, 8633, 8634, 8702, 8728 e 8729, tiveram problemas durante a amostragem, tais como entupimento do filtro, umidade, etc. Os resultados destas amostras, muito acima dos valores médios determinados confirmam as contaminações ocorridas, assim sendo foram excluídos das demais análises, quando do tratamento dos dados.

Por problemas analíticos, não se tem os resultados das análises feitas por irradiações longas (24 horas) das seguintes amostras: 8640 a 8643

A variação temporal da concentração de cada elemento-traço determinado, pode ser vista através das Figuras IV.1 e IV.2.

Conforme pode ser visto na Figura IV.1, é bastante semelhante o comportamento dos elementos Na e Cl.

Tabela IV.6

Resultados das análises dos aerossóis coletados em 1987,
após subtração do "branco" - (irradiações curtas)

| Amostra | Na (ng/m ³) | Al (ng/m ³) | Cl (ng/m ³) | Mn (ng/m ³) |
|---------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 8701 | 1291.1 | 12.91 | 2387.9 | 0.34 |
| 8702 | 907.0 | 21.16 | 959.1 | 52.81 |
| 8703 | 2401.6 | 14.83 | 4091.8 | 0.79 |
| 8704 | 711.1 | 18.42 | 1120.2 | 0.22 |
| 8705 | 1795.9 | 11.13 | 3627.3 | 2.44 |
| 8706 | 1294.6 | 7.28 | 2240.6 | 0.24 |
| 8707 | 2991.3 | 11.93 | 5428.3 | 0.31 |
| 8708 | 2293.0 | 11.67 | 4342.5 | 0.42 |
| 8709 | 1118.9 | 6.45 | 1984.2 | 0.15 |
| 8710 | 1988.3 | 13.81 | 3666.8 | 0.09 |
| 8711 | 878.0 | 12.39 | 1496.6 | 0.27 |
| 8712 | 724.3 | 3.02 | 1341.8 | 0.11 |
| 8713 | 879.1 | 6.12 | 1691.5 | 0.26 |
| 8714 | 757.0 | 4.88 | 1406.7 | 0.15 |
| 8715 | 354.8 | 3.57 | 674.1 | 0.03 |
| 8716 | 675.0 | 4.47 | 1283.6 | 0.05 |
| 8717 | 502.6 | 5.24 | 1003.5 | 0.08 |
| 8718 | 757.8 | 4.67 | 1487.4 | |
| 8719 | 330.7 | 10.52 | 605.5 | 0.08 |
| 8720 | 327.1 | 6.50 | 597.1 | 0.11 |
| 8721 | 463.4 | 8.37 | 848.6 | 0.23 |
| 8722 | 1027.8 | 7.35 | 1925.9 | 0.16 |
| 8723 | 591.3 | 4.34 | 1158.4 | 0.18 |
| 8724 | 380.8 | 29.21 | 711.6 | 0.18 |
| 8725 | 466.3 | 9.39 | 955.7 | 0.08 |
| 8726 | 745.0 | 8.91 | 1560.7 | 0.12 |
| 8727 | 579.6 | 8.13 | 1055.4 | 0.22 |
| 8728 | — | — | — | — |
| 8729 | — | — | — | — |
| 8730 | 804.4 | 4.43 | 1536.9 | 0.22 |
| 8731 | 728.8 | 20.01 | 1471.9 | — |
| 8732 | 502.7 | 3.70 | 893.0 | — |
| 8733 | 1125.7 | 18.77 | 2043.0 | 0.21 |
| 8734 | 449.4 | 14.69 | 886.2 | 0.09 |
| 8735 | 425.5 | 9.91 | 791.5 | 0.10 |
| 8736 | 525.8 | 9.69 | 1135.8 | 0.19 |
| 8737 | 1057.0 | 7.81 | 1836.7 | — |
| 8738 | 1648.6 | 9.58 | 2976.0 | 0.28 |
| 8739 | 1617.1 | 8.58 | 2970.3 | — |
| 8740 | 1127.8 | 11.84 | 2036.7 | 0.17 |
| 8741 | 826.6 | 11.39 | 1495.3 | 0.07 |
| 8742 | 1344.2 | 8.70 | 2429.3 | — |
| 8743 | 2838.9 | 18.40 | 5300.9 | — |

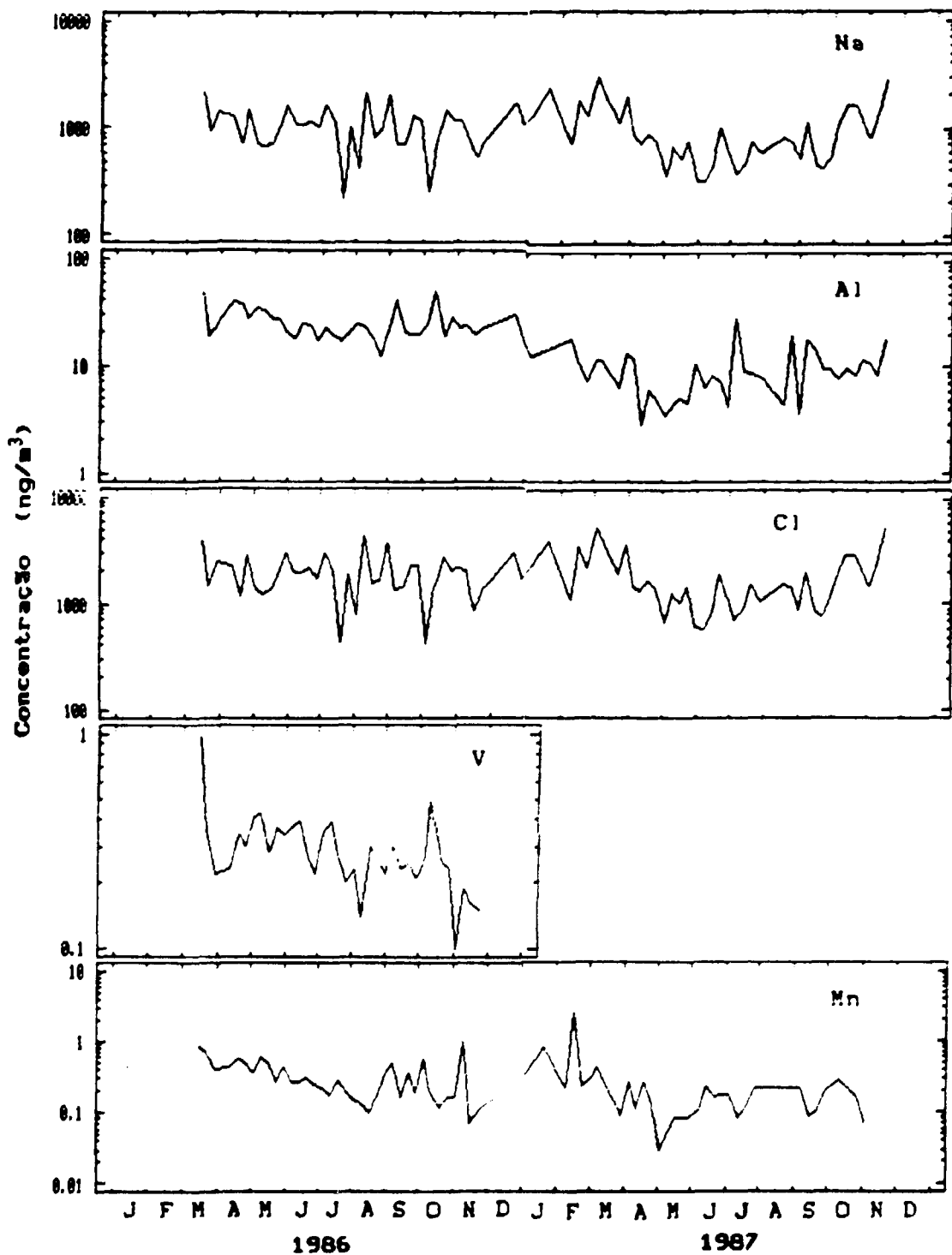


Figura IV.1

Variação temporal da concentração em ng/m^3 dos elementos determinados nos aerossóis coletados no período de 16.03.86 a 20.11.87, por meio de irradiações de 5 minutos.

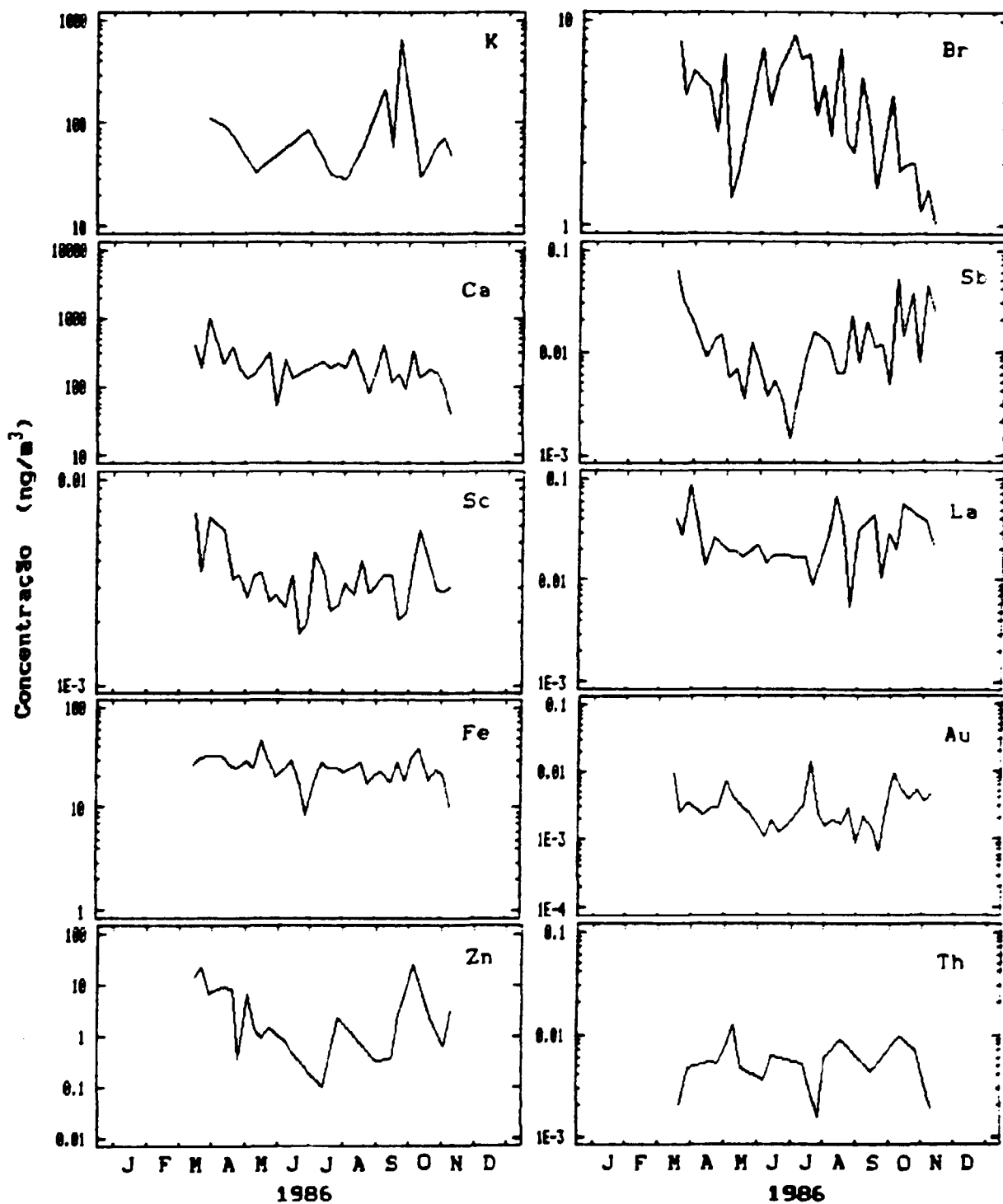


Figura IV.2

Varição temporal da concentração em ng/m³ dos elementos determinados nos aerossóis coletados no ano de 1986, por meio de irradiações de 24 horas.

Com a finalidade de comparar os dados dos dois anos de amostragem, encontram-se na Tabela IV.7 os valores das concentrações médias dos elementos determinados nas irradiações de 5 minutos. Na Tabela IV.8 estão os valores das concentrações elementares médias desses elementos, obtidos em função da época do ano. Nesta tabela também foram incluídos dados da concentração de radônio-222, obtidos por Pereira (1989).

Os valores das concentrações elementares médias dos demais elementos, os quais foram determinados por irradiações de 24 horas, são apresentados na Tabela IV.9.

Verifica-se pela Tabela IV.7 que é praticamente igual a concentração dos elementos sódio e cloro em ambos os anos.

Por outro lado, em 1987 a concentração de alumínio reduziu-se à metade. A concentração do vanádio, neste período, ficou abaixo do limite de detecção, não sendo esse elemento determinado em nenhuma amostra.

Através da Tabela IV.8 verifica-se a sazonalidade destes elementos, o que também pode ser visto por meio da Figura IV.1. Também pode ser visto que o radônio-222 teve sua concentração reduzida quase à metade, apresentando comportamento semelhante aos elementos alumínio e manganês (originários do solo).

Tabela IV.7

Concentração elementar média, em ng/m^3 , dos elementos analisados por irradiações de 5 minutos, durante os dois anos de amostragem.

| Elemento | Média \pm desvio padrão | |
|----------|---------------------------|--------------------------|
| | 1986 | 1987 |
| Na | 1076.2 \pm 467.9 (38) | 1033.5 \pm 684.1 (40) |
| Al | 24.86 \pm 8.20 (38) | 10.08 \pm 5.42 (40) |
| Cl | 1969.6 \pm 875.2 (38) | 1912.4 \pm 1246.5 (40) |
| V | 0.30 \pm 0.14 (36) | - |
| Mn | 0.33 \pm 0.22 (36) | 0.26 \pm 0.41 (33) |

Obs.: Número de determinações entre parênteses.

Tabela IV.8

Concentração elementar média, em ng/m^3 , dos elementos determinados por irradiações de 5 minutos, segundo a época do ano.

| Elemento | Média \pm desvio padrão | | |
|--------------------------------|---------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | Inverno-86 | Verão-86/87 | Inverno-87 |
| Na (ng/m^3) | 1082.9 \pm 470.9 (34) | 1726.9 \pm 725.8 (9) | 865.8 \pm 537.2 (33) |
| Al (ng/m^3) | 25.15 \pm 8.52 (34) | 15.08 \pm 6.36 (9) | 9.54 \pm 5.65 (33) |
| Cl (ng/m^3) | 2001.4 \pm 882.4 (34) | 3093.3 \pm 1388.4 (9) | 1612.9 \pm 980.0 (33) |
| V (ng/m^3) | 0.30 \pm 0.14 (34) | - | - |
| Mn (ng/m^3) | 0.35 \pm 0.21 (34) | 0.68 \pm 0.80 (7) | 0.15 \pm 0.07 (26) |
| Rn (Bq/m^3)* | 0.026 \pm 0.018 | - | 0.014 \pm 0.008 |

Obs: Número de determinações entre parênteses.

Inverno-86 : 16/03/86 a 27/11/86

Verão-86/87: 20/12/86 a 13/03/87

Inverno-87 : 20/03/87 a 20/11/87

(*) Dados de Pereira (1989).

Tabela IV.9

Concentração elementar média, em ng/m^3 , dos elementos determinados nas amostras de 1986 por irradiações de 24 horas.

| Elemento | Média \pm desvio padrão |
|----------|---------------------------|
| K | 116.94 \pm 151.56 (17) |
| Ca | 224.47 \pm 174.45 (31) |
| Sc * | 3.39 \pm 1.23 (33) |
| Fe | 24.81 \pm 7.36 (34) |
| Zn | 5.17 \pm 7.22 (21) |
| Br | 4.07 \pm 2.20 (34) |
| Sb * | 15.79 \pm 14.57 (33) |
| La * | 30.01 \pm 18.67 (27) |
| Au * | 3.44 \pm 2.75 (34) |
| Th * | 5.50 \pm 2.84 (18) |

Obs.: Número de determinações entre parênteses.

(*) = pg/m^3

Com relação aos demais elementos, cujas variações temporais constam na Figura IV.2, não se pode verificar o comportamento sazonal, já que os dados referem-se praticamente ao período de inverno.

IV.5 Análise de Fatores de Enriquecimento (FE)

Os FE foram calculados utilizando-se os valores reportados por Mason (1971) para a composição média da crosta terrestre e composição da água do mar.

Os elementos alumínio e sódio foram utilizados como elementos de referência, ou traçadores, para os cálculos dos FE_{solo} e FE_{mar} , respectivamente.

Na Tabela A.5 do Apêndice, encontra-se a composição de ambas as fontes (com relação aos elementos de interesse), segundo Mason (1971), com as concentrações já normalizadas pelos respectivos elementos traçadores.

A Tabela IV.10 apresenta os valores médios dos FE calculados para o ano de 1986, a partir dos dados constantes das Tabelas IV.7 e IV.9.

Tabela IV.10

Fatores de Enriquecimento -

Calculados com relação aos valores reportados por Mason (1971) para a composição média da crosta terrestre (FE_{solo}), e da água do mar (FE_{mar}).

| 1986 | | |
|----------|--------------------|-------------------|
| Elemento | FE_{solo} | FE_{mar} |
| Cl | 49547 | 1 |
| K | 14.8 | 3 |
| Ca | 20.2 | 5.5 |
| Sc | 0.5 | 826 |
| V | 7.1 | 1439 |
| Mn | 1.1 | 1610 |
| Fe | 1.6 | 24205 |
| Zn | 241 | 5044 |
| Br | 5324 | 0.6 |
| Sb | 262 | 312 |
| La | 3.3 | 97562 |
| Au | 2821 | 8415 |
| Th | 2.5 | 1073 |

IV.6 Análise de Fatores Principais (AFP)

A AFP foi feita utilizando-se o programa Statgraphics, versão 2.6, da Statistical Graphics Co., instalado em um microcomputador Honeydata, modelo Nyda 200plus, com 512 Kbytes de memória, e disco winchester de 10 Mbytes, acoplado a um monitor de vídeo, e a uma impressora Amélia PC, da Elgin.

Para execução da análise, os únicos dados necessários são as concentrações elementares medidas nos aerossóis. A AFP extrai os componentes principais, e em seguida é feita uma rotação "VARIMAX" (ortogonal), para facilitar a interpretação dos fatores retidos. Como resultado obtém-se a separação dos vários elementos em fatores que permitem identificar as fontes emissoras.

O emprego desta metodologia na pesquisa de fontes de aerossóis normalmente é feito submetendo-se à análise, diferentes combinações de elementos, com o objetivo de encontrar uma solução final estável e adequada.

Embora essa escolha possa parecer um tanto subjetiva, alguns critérios auxiliam na seleção dos elementos. Por exemplo, geralmente são excluídos os elementos que apresentam dificuldades analíticas, ou os que se encontram em concentrações próximas dos limites de detecção. Também não são considerados os elementos que na série de medidas, não foram determinados, ou estejam ausentes, em muitos casos.

No presente trabalho, embora a escolha segundo os critérios citados recaísse sobre os elementos que foram submetidos à análise, com exceção do zinco, várias associações foram examinadas até a solução final. .

O resultado da análise de autovalores para os elementos investigados encontram-se na Tabela IV.11.

Os autovalores, que também são expressos em percentuais, mostram a significância de cada um dos fatores, isto é, indicam quanto da variância é explicada por um determinado fator.

A soma dos autovalores é igual ao número de elementos, neste caso igual a dez, já que as variáveis foram padronizadas à média zero e variância um.

Nessa tabela encontram-se tantos fatores quanto o número de elementos. O passo seguinte será reter um número menor de fatores, em geral escolhe-se o número de autovalores maiores que um. Neste caso 3 fatores foram retidos, os quais explicam 73.3% da variância dos dados.

A Tabela IV.12 mostra a matriz de fatores, que possibilita o cálculo das comunalidades de cada elemento, e que são apresentadas na Tabela IV.13.

A comunalidade indica o percentual de cada elemento que é explicado pelos fatores retidos. Pode-se ver através da Tabela IV.13, que enquanto o sódio teve 93% de sua variabilidade explicada por essa análise, o bromo teve apenas 58%, e assim por diante.

A AFP se completa com a rotação ortogonal (VARIMAX) dos fatores constantes da Tabela IV.12, o que facilita a interpretação.

A matriz dos fatores "loadings" após a rotação VARIMAX encontra-se na Tabela IV.14.

Essa tabela mostra que o fator 1 possui altos "loadings" para o sódio, cloro e bromo. No fator 2 os altos "loadings" são para os elementos Al, Sc, V, e Fe, e no fator 3 foram retidos os elementos Zn, Sb e Au.

A Tabela IV.15 sintetiza o resultado da AFP.

Tabela IV.11

Análise de autovalores

| Elemento | Fator | Autovalor | Variancia (%) | Var. Cum. (%) |
|----------|-------|-----------|---------------|---------------|
| Na | 1 | 3.27 | 32.7 | 32.7 |
| Al | 2 | 2.75 | 27.5 | 60.2 |
| Cl | 3 | 1.31 | 13.1 | 73.3 |
| Sc | 4 | 0.75 | 7.5 | 80.8 |
| V | 5 | 0.69 | 6.9 | 87.7 |
| Fe | 6 | 0.45 | 4.5 | 92.2 |
| Zn | 7 | 0.36 | 3.7 | 95.8 |
| Br | 8 | 0.27 | 2.7 | 98.5 |
| Sb | 9 | 0.14 | 1.4 | 99.9 |
| Au | 10 | 0.01 | 0.1 | 100.0 |

Tabela IV.12

Matriz dos fatores retidos
(autovalor ≥ 1)

| Elemento | Fator | | |
|----------|--------|--------|--------|
| | 1 | 2 | 3 |
| Na | -0.160 | 0.945 | 0.106 |
| Al | 0.687 | 0.181 | -0.466 |
| Cl | -0.208 | 0.928 | 0.103 |
| Sc | 0.729 | 0.397 | -0.214 |
| V | 0.651 | 0.395 | -0.123 |
| Fe | 0.544 | -0.062 | -0.603 |
| Zn | 0.740 | -0.121 | 0.395 |
| Br | -0.149 | 0.743 | 0.074 |
| Sb | 0.653 | 0.128 | 0.582 |
| Au | 0.690 | -0.255 | 0.380 |

Tabela IV.13

Comunalidade de cada elemento

| Elemento | Comunalidade |
|----------|--------------|
| Na | 0.93 |
| Al | 0.72 |
| Cl | 0.92 |
| Sc | 0.74 |
| V | 0.60 |
| Fe | 0.66 |
| Zn | 0.72 |
| Br | 0.58 |
| Sb | 0.78 |
| Au | 0.69 |

Tabela IV.14

Matriz de fatores -
Após rotação ortogonal - (Varimax)

| Elemento | Fator | | |
|----------|--------|-------|--------|
| | 1 | 2 | 3 |
| Na | 0.962 | 0.039 | -0.055 |
| Al | -0.013 | 0.838 | 0.143 |
| Cl | 0.952 | 0.003 | -0.091 |
| Sc | 0.235 | 0.747 | 0.349 |
| V | 0.261 | 0.630 | 0.359 |
| Fe | -0.252 | 0.773 | -0.049 |
| Zn | -0.161 | 0.221 | 0.802 |
| Br | 0.758 | 0.020 | -0.066 |
| Sb | 0.127 | 0.092 | 0.870 |
| Au | -0.287 | 0.164 | 0.759 |

Tabela IV.15

AFP dos elementos presentes nos
aerossóis da Antártica

| | | Fator 1 | Fator 2 | Fator 3 |
|---------------|--------------|---------|---------|---------|
| Autovalor | | 3.27 | 2.75 | 1.31 |
| Variância (%) | | 32.7 | 27.5 | 13.1 |
| Elemento | Comunalidade | | | |
| Na | 0.93 | 0.96 | | |
| Al | 0.72 | | 0.84 | |
| Cl | 0.92 | 0.95 | | |
| Sc | 0.74 | | 0.75 | |
| V | 0.60 | | 0.63 | |
| Fe | 0.66 | | 0.77 | |
| Zn | 0.72 | | | 0.80 |
| Br | 0.58 | 0.76 | | |
| Sb | 0.78 | | | 0.87 |
| Au | 0.69 | | | 0.76 |

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

O estudo dos diversos fatores que influenciam a execução do método de AANI, possibilitou estabelecer condições favoráveis à análise dos aerossóis da Antártica.

As amostras examinadas não foram coletadas especificamente para essa finalidade, entretanto 15 elementos foram determinados, em concentrações da ordem de ng/m^3 ou pg/m^3 , o que confirma a potencialidade do método analítico utilizado.

O número de elementos certamente aumentaria caso fossem modificadas as condições de amostragem, principalmente no que se refere ao volume de ar succionado. Zoller e Maenhaut (1977) por exemplo, determinaram 33 elementos utilizando a AANI em filtros coletados na Antártica, cujos volumes de ar amostrados variam de 1000 a 20000 m^3 .

A precisão e exatidão do método analítico foram verificadas por meio da análise dos materiais de referência Bowen's Kale e W-1. De um modo geral, os resultados obtidos neste trabalho concordam com os valores reportados na literatura, conforme já foi mencionado.

Devido às diferenças encontradas nas técnicas e períodos de amostragem, bem como às diferentes localizações de suas estações amostradoras, os valores determinados para as concentrações elementares não são exatamente comparáveis às determinadas por outros autores, conforme pode ser visto na Tabela V.1.

Tabela V.1

Comparação de alguns resultados obtidos nesse trabalho com valores reportados na literatura.

| Concentração média \pm desvio padrão (ng/m ³) | | | |
|---|------------------------|----------------------------------|-----------------|
| | Zoller et al., 1974 | Este Trabalho - - amostras/ô6 | Nakaya, 1982 |
| Al | 0.570 \pm 0.170 | 24.86 \pm 8.20 | 465 \pm 470 |
| Mn | 0.010 \pm 0.005 | 0.33 \pm 0.22 | 5.66 \pm 4.80 |
| Fe | 0.840 \pm 0.210 | 24.81 \pm 7.36 | 946 \pm 1510 |
| Zn | 0.030 \pm 0.011 | 5.17 \pm 7.22 | 37.2 \pm 35.9 |

Com relação às irradiações de 5 minutos, os resultados obtidos para os elementos Na, Al, Cl, V e Mn, permitem inferir o seguinte:

- A concentração elementar varia sazonalmente atingindo níveis de concentração mais baixos no período de inverno. Isso já era esperado uma vez que no inverno tanto o mar quanto o solo ficam cobertos de gelo, ou neve, diminuindo a entrada de aerossóis para a atmosfera. Além disso, as constantes precipitações contribuem para a remoção dos aerossóis.

- O aerossol marinho é predominante naquela região, o que também seria de se esperar, face a localização da Estação. Os dados mostram alto grau de correlação entre os elementos Na e Cl, ($r = 0.992$), e a relação Cl/Na encontrado no aerossol, (1.8), está de acordo com a encontrada na água do mar, o que comprova a origem marinha desses elementos.

- Comparando-se os resultados obtidos para os dois anos de amostragem, observa-se que praticamente não se alterou a concentração dos aerossóis de origem marinha, enquanto que os elementos de origem do solo tiveram em 1987, suas concentrações reduzidas quase à metade, inclusive a concentração de vanádio nesse período ficou abaixo do limite de detecção. É oportuno lembrar que redução semelhante foi observada para o radônio-222 (Pereira, 1989), cuja determinação foi feita por outra metodologia, contudo somente esses dados não são suficientes para qualquer conclusão.

Quanto aos elementos determinados por irradiações de 24 horas, infelizmente possui-se apenas resultados das amostras do período de inverno de 1986, no qual verificou-se que:

- Seria impossível quantificar o cromo no aerossol, já que a contribuição do branco para esse elemento é bastante significativa.

- Sendo o sódio um dos elementos majoritários no aerossol, a atividade do ^{24}Na (meia-vida de 15 horas) muitas vezes impossibilitou a determinação do ^{42}K (meia-vida de 12.52 horas). Este é também um dos motivos pelos quais outros elementos que possuem meias-vidas próximas à do ^{24}Na não foram determinados.

Os métodos empregados na pesquisa de fontes, (FE e AFP), apresentaram resultados concordantes.

A investigação de fontes pelo método de FE (Tabela IV.10), permite as seguintes conclusões:

- O mar é a fonte responsável pela presença dos elementos Na, Cl, K, Ca, e Br, na atmosfera daquela região.

- Os solo contribui para a emissão dos elementos Al, Sc, V, Mn, Fe, La e Th encontrados no aerossol.

- Os elementos Zn, Sb e Au encontram-se enriquecidos em relação às fontes investigadas. Outros autores já observaram o enriquecimento desses e de outros elementos na região Antártica, conforme já foi mencionado.

Quanto à pesquisa de fontes pela AFP, verificou-se que a aplicação desse modelo à base de dados, concentrações elementares, excluindo-se os elementos K, Ca, Mn, La e Th pelas razões apontadas anteriormente, separou os 10 elementos em 3 fatores que explicam 73.3% da variabilidade dos dados, o que pode ser considerado um bom resultado.

Examinando-se os dados da Tabela IV.15, verifica-se o seguinte:

- No Fator 1 encontram-se os elementos Na, Cl e Br, majoritários no aerossol antártico, os quais são tipicamente marinhos. Desta forma esse fator pode ser associado à fonte *mar*.

- No fator 2 estão presentes os elementos Al, Sc, V e Fe, os quais permitem relacionar esse fator à fonte *solo*.

- Os elementos Zn, Sb e Au, que na análise de FE encontram-se enriquecidos, foram retidos no Fator 3. Como esses elementos não são traçadores de fontes naturais, não foi possível a identificação desse fator.

Quanto à origem dos EEA, Adams et al. (1980) apresentaram as seguintes hipóteses: geração de aerossol na superfície do mar; relativa volatilidade desses elementos na superfície terrestre; liberação pela vegetação de particulado rico em metais; vulcanismo; queima de vegetação; queima de combustível fóssil e atividade industrial.

Com relação ao zinco, um dos EEA, Piotrowicz et al. (1974) mostraram que em áreas marinhas remotas, o mar pode ser sua fonte principal, contudo não seria o único responsável pelo enriquecimento encontrado neste trabalho.

Como pode ser visto, a origem desses EEA não é bem definida, podendo ser natural antropogênica, entretanto na Estação Brasileira Comandante Ferraz, sua origem é preferencialmente natural, já que enriquecimentos semelhantes já foram constatados em outros locais da Antártica.

Observa-se portanto a importância do monitoramento da atmosfera Antártica. O entendimento da meteorologia da região, associado a estudos como o de medidas de radônio-222 (traçador de massas de ar de origem continental), e da composição elementar de aerossóis atmosféricos, são essenciais, e permitirão constatar os primeiros sinais de poluição na Península Antártica, quando isso acontecer.

Finalmente conclui-se que o método analítico utilizado (AANI) devido às suas características de alta sensibilidade, precisão e exatidão, aliado ao fato de ser um método multielementar, foi fundamental a este estudo.

APENDICE

Tabela A.1

Resumo dos dados referentes à amostragem e análise de aerossóis da Antártica reportados por outros autores.

| ESTAÇÃO AMUNDSEN-SCOTT - ESTADOS UNIDOS (90°S) | | |
|---|--|--|
| | Dados referentes à coleta | Método Analítico |
| Zoller et al., 1974 | <p>- Outubro/70. Filtração:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Filtro poliestireno Delbag, tipo 99/97 (20.3 x 25.4 cm) - Hi-vol; volume amostrado de 10000 m³; coleta a cada 3 dias. 2. Filtro Millipore, tipo EA, poros 0.5 µm, diâmetro 47 mm e 90 mm; volume amostrado de 100 m³. | <p>- AA: Pb, Na, Mg, Ca, K. - AANI: Fe, Br, Al, Cu, Zn, Mn, Se, Cr, Ce, Sb, V, Co, La, Sc, Th, Sm, e Eu.</p> |
| Maenhaut e Zoller, 1977 | <p>- Coleta de dezembro/74 a fevereiro/75, a cada 9 dias.</p> <p>Filtração:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Filtro Whatman 542, diâmetro 25 cm; Hi-vol, volume amostrado ≈ 23000 m³ 2. Filtro Nuclepore, policarbonato, diâmetro 11 cm, poros 0.4 µm; volume amostrado de 1700 m³. <p>- Impactação: ~ 4500 m³</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Impactador de cascata (IC) 6 estágios 2. IC 5 estágios - Hi-vol | <p>- AANI - 33 elementos determinados. - AA: Pb, Cd, Na, Mg, Ca, e K - Microscopia eletrônica</p> |
| Rodhaine et al., 1987 | <p>- Filtração: filtro Nuclepore, 0.3 µm de poro (Streaker) - Amostragem de 31 janeiro a 28 novembro/87 - Fluxo de 1 l/min, 8 horas de coleta.</p> | <p>- PIXE: Na, Cl, S</p> |

| ESTAÇÃO SYOVA - JAPÃO (69° 0'S , 39° 6'E) | | |
|--|--|--|
| | Dados referentes à coleta | Método Analítico |
| Karasawa et al., 1976 | - Filtração: filtro de fibra de vidro e amostrador de grande volume (Hi-vol). - Coleta de janeiro a fevereiro/84 a cada 1 dia. - Volume amostrado de 3000 m ³ | - Gravimetria; - Microscopia eletrônica de varredura; - microanalise. de raio-x. |
| Iwashima et al., 1977 | - Filtração: filtro Millipore tipo HA, 25 mm de diâmetro. - Coleta de fevereiro a dezembro/75, por período de 1 a 2 dias. - Volume amostrado de 10 - 30 m ³ | - AAN com separação radioquímica: Na, As. |
| Koide et al., 1981 | - Impactação (8 estágios); filme de polícarbonato - Coleta de junho a agosto, e novembro a dezembro/78. - Volume amostrado de ≈1000 m ³ . | - AANI: Na, Mg, Al, Cl, K, Cu, e Br. |
| Nakaya, 1982 | - Filtração: filtro Millipore, 47 mm de diâmetro, 0.45 µm de poro. - Coleta de fevereiro/75 a janeiro/76 - Volume amostrado de 10 a 30 m ³ | - AA: Al, Fe, Mn, Zn, Cu |
| ESTAÇÃO GEORG VON NEUNAYER - ALEMANHA (70° 37'S , 8° 22'O) | | |
| | Dados referentes à coleta | Método Analítico |
| Wagenbach et al., 1988 | - Filtração: 2 filtros Whatman, 541, diâmetro de 24 cm (Hi-vol) - Coleta de fevereiro/83 a fevereiro/87. - Volume amostrado de 15000 a 30000 m ³ | - Espectrometria alfa: ²¹⁰ Pb, ⁷ Be - Absorção atômica: Pb, Mn - Cromatografia de íons: Na, Cl, NO ³⁻ , SO ⁴ ²⁻ |

| ESTAÇÕES INGLESAS - PENÍNSULA ANTÁRTICA | | |
|---|---|--|
| | Dados referentes à coleta | Método Analítico |
| Peel e Wolff, 1982 | <ul style="list-style-type: none"> - Filtração: filtro Millipore, 0.45 µm de poro, 37 mm de diâmetro. - Coleta de janeiro a março/80, a cada 1-2 dias, em 3 locais da Península. - Volume amostrado de 20 a 60m³ | <ul style="list-style-type: none"> - AA: Cd, Pb, Zn, Na, Mg e K. |
| Dick e Peel, 1985 | <ul style="list-style-type: none"> - Filtração: filtro de membrana, 37 mm de diâmetro, Sartorius SM 111, 0.45 µm de poro. - Coleta de janeiro a fevereiro/83, a cada 1 ou 2 dias, em 2 locais da Península. - Volume amostrado de 10 a 40 m³ | <ul style="list-style-type: none"> - AA: Cd, Cu, Pb, Zn, Al, Na, Ca, e K. |
| ESTAÇÃO COMANDANTE FERRAZ - BRASIL (62° 05'S , 58° 23.5'O) | | |
| | Dados referentes à coleta | Método Analítico |
| Artaxo et al., 1988 | <ul style="list-style-type: none"> - Filtração: Amostrador de particulado fino e grosso (AFG), com filtros Nuclepore de 8.0 µm e 0.4 µm de poro, e 47 mm de diâmetro. - Amostragem de janeiro a fevereiro/88, por períodos de 7 dias. - Volume amostrado de 100-200 m³. | <ul style="list-style-type: none"> - Gravimetria; - LAHMA, EPHA (análise de partículas individuais); - PIXE - 21 elementos: Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Se, Br, Rb, Sr e Pb. |
| Pereira et al., 1986 | <ul style="list-style-type: none"> - Filtração: filtro Millipore-MF, tipo HA, 0.45 µm de poro e 18 mm de diâmetro. - Amostragem de fevereiro a março/84, durante o cruzeiro realizado na Península Antártica à costa brasileira, com coleta a cada 12 horas. - Volume amostrado de 3 a 4 m³ | <ul style="list-style-type: none"> - Espectrometria alfa: (²²²Rn) - AANI: Na, Al, Cl |

Tabela A.2

Dados referentes às amostras coletadas em 1986.

| Amostra | Período de Coleta | | Vol. Ar (m ³) | Peso Am. (mg) |
|---------|-------------------|-------|------------------------------|------------------|
| | Início | Fim | | |
| B601 | 16/03 | 20/03 | 24.046 | 13.50 |
| B602 | 21/03 | 27/03 | 38.300 | 13.30 |
| B603 | 28/03 | 03/04 | 49.490 | 13.55 |
| B604 | 04/04 | 08/04 | 21.153 | 13.00 |
| B605 | 08/04 | 10/04 | 12.160 | 13.05 |
| B606 | 11/04 | 17/04 | 39.361 | 13.30 |
| B607 | 18/04 | 19/04 | 4.169 | 9.85 |
| B608 | 19/04 | 24/04 | 37.344 | 12.95 |
| B609 | 25/04 | 01/05 | 34.631 | 13.15 |
| B610 | 02/05 | 08/05 | 37.546 | 13.40 |
| B611 | 09/05 | 15/05 | 34.514 | 13.50 |
| B612 | 16/05 | 22/05 | 43.132 | 13.50 |
| B613 | 23/05 | 29/05 | 39.287 | 13.00 |
| B614 | 30/05 | 05/06 | 44.186 | 12.95 |
| B615 | 06/06 | 13/06 | 43.707 | 12.85 |
| B616 | 14/06 | 19/06 | 36.945 | 12.80 |
| B617 | 20/06 | 26/06 | 40.045 | 12.60 |
| B618 | 27/06 | 03/07 | 38.996 | 12.80 |
| B619 | 04/07 | 10/07 | 36.645 | 12.75 |
| B620 | 11/07 | 17/07 | 41.551 | 13.40 |
| B621 | 18/07 | 24/07 | 37.656 | 12.75 |
| B622 | 25/07 | 31/07 | 40.364 | 13.10 |
| B623 | 01/08 | 07/08 | 37.137 | 13.45 |
| B624 | 08/08 | 14/08 | 35.461 | 14.30 |
| B625 | 15/08 | 21/08 | 34.144 | 14.05 |
| B626 | 22/08 | 28/08 | 37.783 | 14.00 |
| B627 | 29/08 | 04/09 | 32.423 | 14.00 |
| B628 | 05/09 | 11/09 | 32.978 | 13.45 |
| B629 | 12/09 | 18/09 | 42.887 | 13.40 |
| B630 | 19/09 | 25/09 | 42.004 | 13.60 |
| B631 | 26/09 | 02/10 | 38.091 | 13.65 |
| B632 | 03/10 | 08/10 | 39.549 | 13.65 |
| B633 | 09/10 | 10/10 | 2.520 | 12.05 |
| B634 | 10/10 | 13/10 | 13.019 | 12.85 |
| B635 | 14/10 | 16/10 | 18.229 | 13.15 |
| B636 | 17/10 | 23/10 | 39.793 | 13.45 |
| B637 | 24/10 | 30/10 | 33.550 | 13.30 |
| B638 | 31/10 | 06/11 | 39.846 | 13.70 |
| B639 | 07/11 | 13/11 | 36.730 | 13.00 |
| B640 | 14/11 | 20/11 | 41.010 | 13.30 |
| B641 | 21/11 | 27/11 | 36.756 | 12.10 |
| B642 | 20/12 | 25/12 | 32.000 | 13.00 |
| B643 | 26/12 | 01/01 | 39.000 | 12.70 |

Tabela A.3

Dados referentes às amostras coletadas em 1987.

| Amostra | Período de Coleta | | Vol. Ar (m ³) | Peso Am. (mg) |
|---------|-------------------|-------|------------------------------|------------------|
| | Início | Fim | | |
| 8701 | 02/01 | 09/01 | 38.000 | 13.80 |
| 8702 | 10/01 | 15/01 | 30.000 | 13.80 |
| 8703 | 16/01 | 23/01 | 35.000 | 13.25 |
| 8704 | 06/02 | 12/02 | 38.854 | 13.90 |
| 8705 | 13/02 | 20/02 | 71.185 | 14.55 |
| 8706 | 21/02 | 26/02 | 41.335 | 13.80 |
| 8707 | 27/02 | 05/03 | 45.110 | 12.90 |
| 8708 | 06/03 | 13/03 | 37.996 | 13.80 |
| 8709 | 20/03 | 27/03 | 45.466 | 13.15 |
| 8710 | 28/03 | 02/04 | 39.340 | 13.50 |
| 8711 | 03/04 | 09/04 | 40.862 | 13.25 |
| 8712 | 10/04 | 16/04 | 52.085 | 13.50 |
| 8713 | 17/04 | 23/04 | 41.313 | 13.60 |
| 8714 | 24/04 | 30/04 | 46.379 | 13.40 |
| 8715 | 01/05 | 07/05 | 39.321 | 13.80 |
| 8716 | 08/05 | 14/05 | 47.656 | 13.65 |
| 8717 | 15/05 | 21/05 | 41.113 | 13.85 |
| 8718 | 22/05 | 28/05 | 49.246 | 13.90 |
| 8719 | 29/05 | 04/06 | 37.781 | 11.55 |
| 8720 | 05/06 | 11/06 | 45.517 | 12.15 |
| 8721 | 12/06 | 18/06 | 40.586 | 13.10 |
| 8722 | 19/06 | 25/06 | 47.461 | 12.30 |
| 8723 | 26/06 | 02/07 | 41.028 | 13.00 |
| 8724 | 03/07 | 09/07 | 40.559 | 12.35 |
| 8725 | 10/07 | 16/07 | 33.420 | 11.85 |
| 8726 | 17/07 | 24/07 | 40.664 | 12.50 |
| 8727 | 26/07 | 30/07 | 32.102 | 11.25 |
| 8728 | 31/07 | 06/08 | — | 12.00 |
| 8729 | 07/08 | 13/08 | — | 11.80 |
| 8730 | 14/08 | 20/08 | 35.295 | 12.10 |
| 8731 | 21/08 | 27/08 | 43.142 | 11.35 |
| 8732 | 28/08 | 03/09 | 36.534 | 12.85 |
| 8733 | 04/09 | 10/09 | 35.757 | 13.55 |
| 8734 | 11/09 | 17/09 | 40.376 | 13.00 |
| 8735 | 18/09 | 24/09 | 46.692 | 11.45 |
| 8736 | 25/09 | 01/10 | 40.701 | 11.75 |
| 8737 | 02/10 | 08/10 | 44.699 | 13.30 |
| 8738 | 09/10 | 15/10 | 35.969 | 12.85 |
| 8739 | 16/10 | 22/10 | 42.703 | 13.60 |
| 8740 | 23/10 | 29/10 | 36.616 | 12.60 |
| 8741 | 30/10 | 05/11 | 43.915 | 12.50 |
| 8742 | 06/11 | 12/11 | 37.651 | 12.35 |
| 8743 | 12/11 | 20/11 | 46.158 | 12.05 |

Tabela A.4

Principais características nucleares dos elementos
de interesse para o presente trabalho.

| Isótopo Natural | Isótopo produzido | Abundância Isotópica (%) | Seção de Choque (b) | Principais Energias dos Raios Gama (keV) | Meia-Vida |
|-----------------|-------------------|--------------------------|---------------------|--|-----------|
| 23-Na | 24-Na | 100 | 0.53 | 1368 | 15 h |
| 26-Mg | 27-Mg | 11.29 | 0.027 | 844, 1014 | 9.5 min |
| 27-Al | 28-Al | 100 | 0.235 | 1779 | 2.31 min |
| 37-Cl | 38-Cl | 24.6 | 0.4 | 1642 | 37.29 min |
| 41-K | 42-K | 6.91 | 1.2 | 1525 | 12.52 h |
| 46-Ca | 47-Ca | 0.0033 | 0 | 160, 1296 | 4.7 d |
| 45-Sc | 46-Sc | 100 | 13 | 889, 1120 | 83.9 d |
| 50-Cr | 51-Cr | 4.31 | 17 | 320 | 27.8 d |
| 51-V | 52-V | 99.75 | 4.9 | 1434 | 3.76 min |
| 55-Mn | 56-Mn | 100 | 13.3 | 846, 1811 | 2.58 h |
| 58-Fe | 59-Fe | 0.31 | 1.1 | 1099, 1292 | 45.1 d |
| 64-Zn | 65-Zn | 48.89 | 0.46 | 1115 | 245 d |
| 81-Br | 82-Br | 50.52 | 2 | 554, 619, 776 | 35.87 h |
| 121-Sb | 122-Sb | 57.25 | 6.06 | 564 | 2.75 d |
| 123-Sb | 124-Sb | 42.75 | 2.03 | 603 | 60.9 d |
| 137-La | 140-La | 99.91 | 8.9 | 487, 379, 1596 | 40.27 h |
| 197-Au | 198-Au | 100 | 98.8 | 412 | 2.7 d |
| 232-Th | 233-Pa | 100 | 7.4 | 312 | 27.0 d |

Tabela A.5

Composição elementar média da crosta terrestre e da água do mar, segundo Mason (1971). As concentrações foram normalizadas pelos respectivos elementos de referência, (solo, Al e mar, Na).

| Elemento | Solo | Mar |
|----------|----------|----------|
| Cl | 1.60E-03 | 1.81E+00 |
| K | 3.19E-01 | 3.62E-02 |
| Ca | 4.46E-01 | 3.81E-02 |
| Sc | 2.71E-04 | 3.81E-09 |
| V | 1.66E-03 | 1.90E-07 |
| Mn | 1.17E-02 | 1.90E-07 |
| Fe | 6.15E-01 | 9.52E-07 |
| Zn | 8.61E-04 | 9.52E-07 |
| Br | 3.08E-05 | 6.19E-03 |
| Sb | 2.46E-06 | 4.76E-08 |
| La | 3.69E-04 | 2.86E-10 |
| Au | 4.92E-08 | 3.81E-10 |
| Th | 8.86E-05 | 4.76E-09 |

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMS, F. & DAMS, R. A compilation of precisely determined gamma-transition energies of radionuclides produced by reactor irradiation. *J. Radioanal. Chem.*, 3:99-125, 1969.
- ADAMS, F. C.; VAN CRAEN, M. J.; VAN ESPEN, P. J. Enrichment of trace elements in remote aerosols. *Environ. Sci. Technol.* 14(8):1002-5, 1980.
- ALIAN, A. & SANSONI, B. A review on activation analysis of air particulate matter. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 89(1): 191-275, 1985.
- AMUNDSEN, C. E.; HANSEN, J. E.; RAMBAEK, J. P.; SEMB, A.; STEINNESS, E. Long-range transport of trace elements to southern Norway studied by I.N.A.A. of air filters. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 114(1):5-12, 1987.
- ANDRADE, M. F. *Propriedades da matéria particulada inalável de aerossóis atmosféricos de São Paulo*. São Paulo, 1986. (Dissertação de mestrado, Instituto de Física, Univ. São Paulo).
- AMIEL, S., ed. *Non-destructive activation analysis*. Amsterdam, Elsevier, 1981. (Studies in Analytical Chemistry, 3).
- ARTAXO, P. E. *Modelos receptores aplicados à determinação da estrutura de fontes de aerossóis remotos*. São Paulo, 1985. (Tese de doutoramento, Instituto de Física, Univ. de São Paulo).
- ARTAXO, P.; ANDRADE, F.; SETZER, A. A composição elementar e as fontes de aerossóis na Antártica. In: MEIO AMBIENTE: 1º encontro de docentes e pesquisadores da USP, São Paulo, 28 a 30 de março de 1988.
- ARTAXO, P.; ANDRADE, F.; SETZER, A. U. A composição elementar e as fontes de aerossóis na atmosfera. In: CIÊNCIAS atmosféricas e espaciais na Antártica: anais do I seminário sobre ... realizado em São José dos Campos, 27-29 abril, 1988. p.117-29.
- ATALLA, L. T. *Análise por ativação de aerossóis. Comparação dos resultados por dois programas de computação*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, set. 1976. Publicação IEA 435).
- BECKER, D. A. Primary standards in activation analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 113(1):5-18, 1987.

- BODHAINE, B. A.; DELUISI, J. J.; HARRIS, J. M.; HOUMERE, P.; BAUMAN, S. Aerosol measurements at the South Pole. *Tellus*, 38B:223-35, 1986.
- BODHAINE, B. A.; DELUISI, J. J.; HARRIS, J. M.; HOUMERE, P.; BAUMAN, S. Pixe analysis of South Pole aerosol. *Nucl. Instr. and Meth.* B22:241-7, 1987.
- BOUSTRON, C. & LORUIS C. Trace metals in Antarctic snows since 1914. *Nature*, 277:551-4, 1979.
- BUAT-MENARD, P.; LAMBERT, C. E.; ARNOLD, M.; CHESSELET, R. Multi-element neutron activation analysis measurements towards the geochemistry of particulate matter exchange between continent-atmosphere-ocean. *J. Radioanal. Chem.* 55(2):445-52, 1980.
- CHUANG, L. S.; KUONG, L. S.; YEH, S. J. Nondestructive multi-element determination of air particulates in Hong Kong. *J. Radioanal. Chem.*, 49(1):103-13, 1979.
- CUNNINGHAM, U. C. & ZOLLER, W. H. The chemical composition of remote area aerosols. *J. Aerosol Sci.*, 12(4):367-84, 1981.
- DALE, I. M.; DUNCAN, H. J.; McDONALD, C. Neutron activation analysis of atmospheric particulates. *Radiochem. Radioanal. Letters*, 15(2):77-86, 1973.
- DARS, R.; ROBBINS, J. A.; RAHN, K. A.; WINCHESTER, J. W. Nondestructive neutron activation analysis of air pollution particulates. *Anal. Chem.*, 42(8):861-7, 1970.
- DE SOETE, D.; GIJBELS, R.; HOSTE, J. *Neutron activation analysis*, London, Wiley-Interscience, 1972.
- DICK, A. L. & PEEL, D. A. Trace elements in Antarctic air and snowfall. *Ann. Glaciol.*, 7:12-9, 1985.
- DUCE, R. A.; HOFFMAN, G. L.; ZOLLER, W. H. Atmospheric trace metals at remote Northern and Southern Hemisphere sites: Pollution or natural?. *Science*, 187:59-61, 1975.
- GLADNEY, E. S.; BURNS, C. E.; ROELANDTS, I. 1982 Compilation of elemental concentrations in eleven United States Geological Survey rock standards. *Geostandards Newsletter*, 7(1):3-226, 1983.
- GORDON, G. E. Receptor models. *Environ. Sci. Technol.*, 14(7):792-800, 1980.

- GREENBERG, R. R. Trace element characterization of the NBS urban particulate matter standard reference material by instrumental neutron activation analysis. *Anal. Chem.*, 51(12):2004-6, 1979.
- GREENBERG, R. R. The role of neutron activation analysis in the certification of NBS standard reference materials. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 113(1):233-47, 1987.
- HARMAN, H. H. *Modern Factor Analysis*. Chicago, Univ. Chicago Press, 1960.
- HEIDAM, N. Z. On the origin of the Arctic aerosol: a statistical approach. *Atmos. Environ.*, 15(8):1421-7, 1981.
- HEIDAM, N. Z. The components of the Arctic aerosol. *Atmos. Environ.*, 18(2):329-43, 1984.
- HENRY, R. C.; LEVIS, C. U.; HOPKE, C. U.; WILLIAMSON, H. J. Review of receptor model fundamentals. *Atmos. Environ.*, 18(8):1507-15, 1984.
- HIDY, G. M. *Aerosols - an industrial and environmental science*. New York, Academic Press, 1984.
- HOGAN, A. U. Antarctic aerosols. *J. Appl. Meteor.*, 14:550-9, 1975.
- HOGAN, A. U. & BARNARD, S. Seasonal and frontal variation in Antarctic aerosol concentrations. *J. Appl. Meteor.*, 17:1458-65, 1978.
- HOGAN, A. U. Meteorological transport of particulate material to the south polar plateau. *J. Appl. Meteor.*, 18:741-9, 1979.
- HOPKE, P. K. The application of factor analysis to urban aerosol source resolution. In: MACIAS, E. S. & HOPKE, P. K., eds. *Atmospheric aerosol: source/air quality relationships*. Washington, D. C. American Chem. Soc., 1981. 21-49.
- ITO, T.; ONO, A.; IWAI, K. On the origin and nature of Antarctic aerosols. *Mem. Natl. Inst. Polar Res. Spec. Issue*, 24:289-96, 1982.
- ITO, T. Study on properties and origins of aerosol particles in the Antarctic atmosphere. *Pap. Meteorol. Geophys.*, 34(3):151-219, 1983.
- ITO, T. Study of background aerosols in the Antarctic troposphere. *J. Atmos. Chem.*, 3:69-91, 1985.

- ITO, T.; MORITA, Y.; IWASAKA, Y. Balloon observation of aerosols in the antarctic troposphere and stratosphere. *Tellus*, 38B:214-22, 1986.
- IWASHIMA, K.; FUJITA, H.; ABIKO, T.; YAHAGATA, N. Distribution of trace elements around Syowa Station (1) particulate arsenic content. *Antarctic Record*, 59:2-9, 1977.
- KARASAWA, S.; ENDO, Y.; HIRANO, K. Analysis of the particulate matters suspended in the air, at Antarctica. *Antarctic Record*, 55:99-107, 1976.
- KOIDE, T.; ITO, T.; YANO, H.; KOBAYASHI, T. Chemical composition of large and giant aerosols at Syowa Station, Antarctica. *Mem. Natl. Inst. Polar Res. Spec. Issue*, 19:152-9, 1981.
- KRONBORG, O. J. & STEINNES, E. A routine procedure for multielement analysis of atmospheric particulates by instrumental neutron activation analysis. *Radiochem. Radioanal. Letters*, 21(6):379-87, 1975.
- KUT, D. & SARIKAYA, Y. Determination of selenium in atmospheric particulate material of Ankara and its possible sources. *J. Radioanal. Chem.*, 62(1-2):161-70, 1981.
- JERVIS, R. E. & PRINGLE, T. G. Aerosol characterization and apportionment using cascade impactors and activation analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Art.*, 123(1):321-32, 1988.
- LAUSON, D. R. & WINCHESTER, J. W. A standard crustal aerosol as a reference for elemental enrichment factors. *Atmos. Environ.*, 13:925-30, 1979.
- MAENHAUT, W. & ZOLLER, W. H. Determination of the chemical composition of the South Pole aerosol by instrumental neutron activation analysis. *J. Radioanal. Chem.*, 37:637-50, 1977.
- MAENHAUT, W.; ZOLLER, W. H.; DUCE, R. A.; HOFFMAN, G. L. Concentration and size distribution of particulate trace elements in the South Polar atmosphere. *J. Geophys. Res.*, 84(C5):2421-31, 1979.
- MAIHARA, V. A. *Aplicação do método de análise por ativação com neutrons à determinação multielementar de amostras de alimentos*. São Paulo, 1985. (Dissertação de mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).
- MASON, B. *Princípios de geoquímica*. São Paulo, Polígono, 1971.
- MÉSZAROS, E. *Atmospheric chemistry - fundamental aspects*. New York, Elsevier, 1981.

- MOREIRA-NORDEHANN, L. H.; FORTI, M. C.; SETZER, A. U. Composição química das águas de chuva na Estação Comandante Ferraz - Antártica. In: CIÊNCIAS atmosféricas e espaciais na Antártica: anais do I seminário sobre ... realizado em São José dos Campos, 27-29 abril, 1988. p.193-213.
- MURAHATSU, Y. & PARR, R. H. Survey of currently available reference materials for use in connection with the determination of trace elements in biological and environmental materials. Vienna, Austria, International Atomic Energy Agency, Dec 1985. (IAEA/RL/128).
- MUROZUMI, H.; CHOU, T. J.; PATTERSON, C. C. Chemical concentrations of pollutant lead aerosols, terrestrial dusts and sea salts in Greenland and Antarctic snow strata. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 33:1247-94, 1969.
- NAKAYA, S. Chemical composition of atmospheric aerosol collected at Syowa Station. *Antarctic Record*, 75:1-11, 1982.
- OBRUSNIK, I.; STARKOVA, B.; BLAZEK, J.; BENCKO, V. Instrumental neutron activation analysis of fly ash, aerosols and hair. *J. Radioanal. Chem.*, 54(1-2):311-24, 1979.
- ONO, A.; ITO, T.; IWAI, K. A note on the origin and nature of the Antarctic aerosols. *Mem. Natl. Inst. Polar Res. Spec. Issue*, 19:141-51, 1981.
- PAIVA, R. P.; HUNITA, C. J. S.; CUNHA, I. I. L.; ROMANO, J.; ALONSO, C. D. Determination of trace elements in aerosol samples by instrumental neutron activation analysis. In: NUCLEAR analytical methods in the life sciences: international conference held in Gaithersburg, Md, April 17-21, 1989. (Preprint)
- PEEL, D. A. & WOLFF, E. U. Recent variations in heavy metal concentrations in firn and air from the Antarctic Peninsula. *Ann. Glaciol.*, 3:255-9, 1982.
- PEREIRA, E. B.; NORDEHANN, D. J. R.; VASCONCELLOS, H. B. A. Atmospheric radon measurements in the Antarctic Peninsula: A preliminary report. *An. Acad. brasil. Cienc.*, 58:182-6, 1986.
- PEREIRA, E. B.; SETZER, A. U.; CAVALCANTI, I. F. A. ²²²Rn in the Antarctic Peninsula during 1986. *Rad. Protec. Dosim.*, 24(1/4):85-8, 1988.
- PEREIRA, E. B. Radon-222 time series measurements in the Antarctic Peninsula (1986-1987). *Tellus*, 1989 (To be published).

- PILLAY, K. K. S. & THOMAS Jr., C. C. Determination of the trace element levels in atmospheric pollutants by neutron activation analysis. *J. Radioanal. Chem.*, 7:107-18, 1971.
- PINTA, M. *Activation analysis*. In: Pinta, M. ed. *Modern methods for trace element analysis*. Ann Arbor, Michigan, Ann Arbor Science, 1978. p.351-402.
- PIOTROWICZ, S. R.; DUCE, R. A.; FASCHING, J. L.; WEISEL, C. P. Bursting bubbles and their effect on the sea-to-air transport of Fe, Cu and Zn. *Mar. Chem.*, 7:307-24, 1979
- PROSPERO, J. M.; CHARLSON, R. J.; MOHNEN, V.; JAENICKE, R.; DELANY, A. C.; MOYERS, J.; ZOLLER, W.; RAHN, K. The atmospheric aerosol system: an overview. *Rev. Geophys. Space Phys.*, 21(7):1607-29, 1983.
- RAHN, K. A. & McCAFFREY, R. J. Compositional differences between Arctic aerosol and snow. *Nature*, 280:479-80, 1979.
- SHANI, G.; HACCOUN, A.; KUSHELEVSKY, A. Aerosol and air pollution study by neutron activation analysis. *J. Radioanal. Chem.*, 76(1):249-56, 1983.
- SHAW, G. E. On physical properties of aerosol at Ross Island, Antarctica. *J. Aerosol Sci.*, 17(6):937-45, 1986.
- WAGENBACH, D.; GORLACH, U.; MOSER, K.; MUNNICH, K. O. Coastal Antarctic aerosol: the seasonal pattern of its chemical composition and radionuclide content. *Tellus*, 40B:426-36, 1988.
- WOBRAUSCHEK, P. & AIGINGER, H. X-ray total reflection fluorescence analysis. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Measurements, detection and control of environmental pollutants. proceedings of a symposium held in Vienna, 15-19 March, 1976*. Vienna, IAEA, 1976. p.187-96.
- YULE, H. P. & GRIMM, C. A. Tables of gamma-ray peaks observed in reactor neutron activation analysis. In: AMIEL, S., ed. *Nondestructive activation analysis*. New York, Elsevier, 1981. p.321-60. (Studies in Analytical Chemistry, 3).
- ZOLLER, W. H. & GORDON, G. E. Instrumental neutron activation analysis of atmospheric pollutants utilizing Ge(Li) gamma-ray detectors. *Anal. Chem.*, 42(2):257-65, 1970.
- ZOLLER, W. H.; GLADNEY, E. S.; DUCE, R. A. Atmospheric concentrations and sources of trace metals at the South Pole. *Science*, 183:198-200, 1974.