

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

SÉRGIO JOSÉ GONÇALVES JUNIOR

ANÁLISE INTEGRADA DE AEROSSÓIS NO CENTRO OESTE DA ANTÁRTICA E
NA ILHA REI GEORGE

CURITIBA

2018

SÉRGIO JOSÉ GONÇALVES JUNIOR

ANÁLISE INTEGRADA DE AEROSSÓIS NO CENTRO OESTE DA ANTÁRTICA E
NA ILHA REI GEORGE

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, área de concentração em Engenharia Ambiental, Departamento de Hidráulica e Saneamento, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Henrique M. Godoi
Coorientador: Prof. Dr. Heitor Evangelista

CURITIBA

2018

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

G635a

Gonçalves Junior, Sérgio José

Análise integrada de aerossóis no centro oeste da Antártica e na Ilha Rei George / Sérgio José Gonçalves Junior. – Curitiba, 2018.

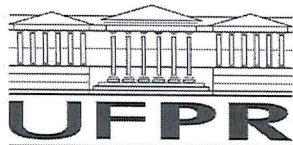
Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, 2018.

Orientador: Ricardo Henrique Moreton Godoi – Coorientador: Heitor Evangelista da Silva.

1. Aerossóis. 2. Química Atmosférica. 3. Partículas (Física, química, etc.).
4. Espectroscopia de infravermelho. 5. Microscopia. 6. Fuligem. I.
Universidade Federal do Paraná. II. Godoi, Ricardo Henrique Moreton. III.
Silva, Heitor Evangelista da. IV. Título.

CDD: 660.2945

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894



TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA DE RECURSOS HÍDRICOS E AMBIENTAL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **SERGIO JOSE GONCALVES JUNIOR** intitulada: **ANÁLISE INTEGRADA DE AEROSSÓIS NO CENTRO OESTE DA ANTÁRTICA E NA ILHA REI GEORGE**, após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua Aprovação no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.


Curitiba, 30 de Maio de 2018.


RICARDO HENRIQUE MORETON GODOI
Presidente da Banca Examinadora



HEITOR EVANGELISTA DA SILVA
Avaliador Externo


SÉRGIO MACHADO CORRÊA
Avaliador Externo


P/Skype


JULIO CESAR RODRIGUES DE AZEVEDO
Avaliador Interno


JUAN SANEZ
Avaliador Interno


ANDREA PINTO DE OLIVEIRA
Avaliador Externo

A utopia está lá no horizonte. Me aproximo dois passos, ela se afasta dois passos. Caminho dez passos e o horizonte corre dez passos. Por mais que eu caminhe, jamais alcançarei. Para que serve a utopia? Serve para isso: para que eu não deixe de caminhar.

Eduardo Galeano

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Edna e Sérgio, pelo apoio e participação constante nessa longa caminhada.

À minha irmã, Renata, por ser sempre uma luz e estrela guia na minha vida.

Ao meu orientador, Prof. Ricardo Godoi, por esses dez anos de amizade, parceria, conquistas e, principalmente, pela confiança e oportunidades que me ofereceu.

Ao meu coorientador, Prof. Heitor Evangelista, pela amizade, paciência e pelos momentos que passamos juntos na minha primeira expedição à Antártica.

Aos colegas e amigos do Lab-Air e do PPGERHA, especialmente à Cybelli e ao Guilherme, pelos momentos de desabafos mútuos e acolhimento recíproco.

À Dra. Mary Gilles, pelo acolhimento em seu grupo de pesquisa e pela oportunidade de visita/estágio no Lawrence Berkeley National Laboratory - LBNL.

Aos colegas que convivi no LBNL, Johannes, Tristan, Simon e Swarup pelo conhecimento transferido, amizade e apoio ao projeto.

À Profa. Ana Flávia e família Locateli Godoi, por serem minha segunda família em Berkeley.

Aos meus amigos, Andréia, Alan, Sissa, Zé, Amanda, Sany, Renata, Luiza, todos do Bonde, do TodoMundo, da Resistência_Clubber e todos os demais que cruzaram meu caminho, me sinto honrado em poder compartilhar momentos tão incríveis com vocês.

À Laís, obrigado pela sua energia, sua parceria e, principalmente, pelo apoio a todas as minhas idas ao Rio de Janeiro/UERJ.

Agradeço a todo o pessoal da comunidade do CrossFit e a Box CrossFit Botânico. Agradeço especialmente aos amigos/atletas Camis, Padi e Fel pelos WODs, pelas saídas para comer e longas horas de risadas.

Aos meus colegas do TETO, voluntários, famílias e comunidade com as quais tive a honra de conhecer suas histórias.

À UFPR, PROANTAR, Estação de Bellinghausen e a CAPES pelos recursos essenciais para a realização desse trabalho.

E a todos que, de forma direta ou indireta, me ajudaram nessa caminhada, me acolhendo e compartilhando momentos únicos.

RESUMO

As mudanças no meio ambiente da Antártica são uma preocupação primordial para o clima regional e global, levando a comunidade científica a investigar a origem e os possíveis mecanismos de transporte atmosférico associadas à deposição, transformação e interação de aerossóis com o ambiente antártico. Anomalias e mudanças ambientais que ocorrem na Antártica podem estar relacionados aos aerossóis transportados e/ou formados nesta região, implicando diretamente no arrefecimento de geleiras e das plataformas de gelo e na mudança no clima. Este estudo busca revelar a composição química e caracterizar os aerossóis através da integração de técnicas analíticas complementares, tais como Microscopia Eletrônica Varredura (MEV) acoplada a Espectroscopia Dispersiva de Raios-X (EDX), Microscopia de Transmissão de raio-X (*Scanner Transmission X-ray microscopy* – STXM) associada à Espectroscopia de Absorção de Raios-X (*Near Edge X-ray Absorption Fine Structure* - NEXAFS) e, por fim, métodos vibracionais, tais quais a Microespectroscopia RAMAN e Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared* – FT-IR), no centro oeste e na península da Antártica. A neve é altamente reativa, com impurezas que são fotolisadas e liberam NO_x para a troposfera, e o impacto da radiação solar intensificado pela diminuição da camada de ozônio, criam condições ideais para que as reações heterogêneas de gás-partícula ocorram, modificando substancialmente as propriedades químicas e físicas dos aerossóis. A caracterização dos aerossóis revelou resultados distintos na região central e peninsular da Antártica. As evidências do MEV/EDX e STMX/NEXAFS, destacaram o processamento atmosférico no centro oeste da Antártica, apontando uma fração substancial de partículas de sal marinho (NaCl) revestidas e misturadas com NO_3^- . Tais resultados esclarecem que o impacto da fotoquímica de neve pode afetar a composição de partículas da região, que por sua vez implica na eficiência de dispersão de luz dessas partículas, no decréscimo da higroscopicidade e nas forças radiativas. Considerando que o íon perclorato (ClO_4^-) tem a propriedade de supere esfriamento, foi assumido que a grande quantidade de partículas com sinal de Cl_xO_y encontradas podem produzir um efeito adicional ao derretimento nas zonas de ablação das geleiras, afetando o meio ambiente local. As partículas encontradas na região peninsular apontaram altas concentrações ($41,8 \text{ ng m}^{-3}$) de BC (*black carbon*) e grande abundância de partículas contendo carbono. Tais indicativos podem estar relacionados a crescente influência da ação antropogênica na região costeira do continente Antártico. Comparativamente, a região central mostrou baixa presença de carbono, indicando uma atmosfera oxidativa e reativa.

Palavras-chave: Aerossóis. Antártica. Química Atmosférica. Microanálise de partículas. Espectroscopia. Microscopia. *Black Carbon*.

ABSTRACT

Changes in the Antarctic environment are a primary concern for the regional and global climate, leading the scientific community to investigate the origin and possible atmospheric transport mechanisms associated with the deposition, transformation, and interaction of aerosols. Anomalies and environmental changes occurring in Antarctica may be related to aerosols transported and/or formed in this region, directly implying cooling of glaciers, ice shelves, and climate change. This study aims to reveal the chemical composition and to characterize aerosols by integrated and complementary analytical techniques, such as Scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM/EDX), scanner transmission X-ray microscopy with near edge x-ray absorption fine structure (STMX/NEXAFS), RAMAN microscope and fourier transform infrared (FT-IR) at central west and the Antarctic peninsula. Snow is highly reactive, with impurities that are photolyzed and release NO_x into the troposphere, and the impact of intensified solar radiation by the decrease of the ozone layer creates ideal conditions for heterogeneous gas-particle reactions to occur, substantially modifying the chemical and physical properties of aerosols. The characterization of aerosols revealed distinct results in the central and peninsular region of Antarctica. Evidence of MEV/EDX and STMX/NEXAFS indicated an atmospheric processing in the central west, resulted in a substantial fraction of sea salt (NaCl) particles were coated and mixed with NO_3^- . These results clarify that the impact of snow photochemistry can affect the particle composition of the region, which in turn implies the light scattering efficiency of these particles, the decrease of hygroscopicity and the radiative forcing. Considering that the perchlorate ion (ClO_4^-) has the property of supercooling, it has been assumed that a large amount of Cl_xO_y particles found can produce an additional effect on melting in the ablating zones of the glaciers, affecting the local environment. The particles found in the peninsular region indicated high concentrations (41.8 ng m^{-3}) of black carbon (BC) and a huge abundance of particles containing carbon. Such indications may be related to the increasing influence of anthropogenic activities on the coastal region of the Antarctic continent. Comparatively, the central region showed low carbon presence, indicating an oxidative and reactive atmosphere.

Keywords: Aerosols. Antarctica. Atmospheric Chemistry. Microanalysis of particles. Spectroscopy. Microscopy. Black Carbon.

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1. LOCALIZAÇÃO DO CONTINENTE ANTÁRTICO. EM (A) A PROXIMIDADE COM A AMÉRICA DO SUL, ÁFRICA, AUSTRÁLIA E COM A NOVA ZELÂNDIA; EM (B), UMA COMPARAÇÃO DA ÁREA TERRITORIAL DO BRASIL (8,5 MILHÕES DE KM²) COM O CONTINENTE ANTÁRTICO (13,8 MILHÕES DE KM²)..... 28
- FIGURA 2. LOCALIZAÇÃO DO MÓDULO BRASILEIRO CRIOSFERA-1..... 30
- FIGURA 3. MAPA ILUSTRATIVO DA ILHA REI GEORGE, LOCALIZADA AO NORTE DA PENÍNSULA ANTÁRTICA, COM AS PRINCIPAIS ESTAÇÕES DE PESQUISA. EM DESTAQUE, A ESTAÇÃO BRASILEIRA COMANDANTE FERRAZ (EACF) E A ESTAÇÃO BELLINGHAUSEN (RÚSSIA). 31
- FIGURA 4. ÁREA DO BURACO DA CAMADA DE OZÔNIO AO LONGO DOS MESES; SÉRIE DE 1979-2017. 37
- FIGURA 5. COMPARAÇÃO ENTRE O TAMANHO DE UM FIO DE CABELO, GRÃO DE AREIA FINA E ALGUNS TIPOS DE PARTÍCULAS ATMOSFÉRICAS (µm)..... 40
- FIGURA 6. O CICLO ATMOSFÉRICO DOS AEROSSÓIS. AS EMISSÕES DE PARTÍCULAS PODEM SER CLASSIFICADAS CONFORME SUA ORIGEM, CHEGANDO ATÉ SUA DEPOSIÇÃO FINAL. AS PARTÍCULAS PODEM TER PASSADO POR ALGUM PROCESSO FÍSICO E/OU QUÍMICO, OU SERVIDO COMO NÚCLEOS DE FORMAÇÃO DE NUVEM AO LONGO DO SEU CICLO DE EXISTÊNCIA..... 42
- FIGURA 7. OS AEROSSÓIS MARINHOS SÃO GERADOS QUANDO AS BOLHAS ESTOURAM NA INTERFACE DO AR COM O MAR, POSTERIOR À QUEBRA DA ONDA. AS PARTÍCULAS DE SAL MARINHO PODEM SER NÚCLEOS DE CONDENSAÇÃO DE NUVENS E NÚCLEOS DE GELO. 44
- FIGURA 8. PROCESSOS DE INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO SOLAR COM AS PARTÍCULAS PRESENTES NA ATMOSFERA. 49

| | |
|--|----|
| FIGURA 9. IMAGEM DE PARTÍCULAS DE NaCl EM UM PROCESSO DE DELIQUESCÊNCIA A PARTIR DO AUMENTO PROGRESSIVO DA UMIDADE RELATIVA (UR %). (A) AS PARTÍCULAS SÓLIDAS, MUDANDO MORFOLOGICAMENTE, EM (B) E (C) AS SETAS ESTÃO INDICANDO UMA FINA CAMADA DE ÁGUA NA SUPERFÍCIE DAS PARTÍCULAS. EM (D) HÁ DILUIÇÃO COMPLETA DAS PARTÍCULAS EM ÁGUA, INDICANDO A FORMAÇÃO DE GOTÍCULAS. | 54 |
| FIGURA 10. MODO DE IMPACTAÇÃO NO IMPACTADOR EM CASCATA. AS PARTÍCULAS MAIORES SE DEPOSITAM NOS PRIMEIROS ESTÁGIOS, E AS MENORES SOFREM UM DESVIO PARA OS ESTÁGIOS INFERIORES..... | 60 |
| FIGURA 11. AMOSTRADOR MAY IMPACTOR E SUAS PARTES INTERNAS..... | 61 |
| FIGURA 12. IMPACTADOR BATTELLE COM SEUS ESTÁGIOS E TAMANHOS DE AMOSTRAGEM DE PARTÍCULAS..... | 62 |
| FIGURA 13. AETALÔMETRO MODELO AE33 (MAGEE®), AMOSTRADOR ON-LINE DE PARTÍCULAS DE BLACK CARBON (BC). FONTE: MAGEE®. ... | 63 |
| FIGURA 14. OS SINAIS PRODUZIDOS PELA INTERAÇÃO DE UMA AMOSTRA IRRADIADA POR UM FEIXE DE ELÉTRONS, EM UMA PARTÍCULA POSICIONADA SOBRE UM SUBSTRATO. FONTE: Adaptado de LASKIN (2010). | 64 |
| FIGURA 15. RELAÇÃO ENTRE AS TÉCNICAS E SUAS CAPACIDADES DE ANÁLISES..... | 68 |
| FIGURA 16. COMPONENTES DO STXM/NEXAFS ALIMENTADO PELA RADIAÇÃO DE LUZ SINCROTRON (FORA DE ESCALA). FONTE: Adaptado de HOPKINS et al. (2007). | 73 |
| FIGURA 17. ILUSTRAÇÃO DO PROCESSO DE EMPILHAMENTO DE IMAGENS PRODUZIDAS PELO STMX/NEXAFS, CHAMADO DE “STACK”, E UMA IMAGEM DAS PARTÍCULAS COM AS ENERGIAS CARACTERÍSTICAS. | 74 |
| FIGURA 18. IMPACTADOR MAY IMPACTOR EM OPERAÇÃO NO MÓDULO CRIOSFERA-1, NO PERÍODO DA AMOSTRAGEM. | 85 |
| FIGURA 19. TRÊS SUBSTRATOS DE DEPOSIÇÃO DE PARTÍCULAS UTILIZADOS NO MAY IMPACTOR PARA AMOSTRAGEM DAS PARTÍCULAS, NO | |

| | | |
|------------|--|----|
| | MÓDULO CRIOSFERA-1, NO PERÍODO DE 17 - 27 DEZEMBRO DE 2014. | 86 |
| FIGURA 20. | LOCAL DE AMOSTRAGEM DE AEROSSÓIS REALIZADA NA ESTAÇÃO RUSSA BELLINGHAUSEN, EM 2015. | 87 |
| FIGURA 21. | OS ESPECTROS E PADRÕES DE STXM USADOS PARA ANALISAR AS AMOSTRAS. OS MAPAS INDICAM OS ESPECTROS DE REFERÊNCIA LABORATORIAIS E AQUELES ADQUIRIDOS NAS AMOSTRAS. OS MAPAS SÃO REFERENTES AO C, O, N, CL E S.. | 90 |
| FIGURA 22. | AS TRAJETÓRIAS REVERSAS DE 10 DIAS (240 HORAS), CALCULADAS A PARTIR DE 10 m ACIMA DO NÍVEL DO SOLO (AGL – ABOVE GROUND LEVEL) USANDO O MODELO HYSPLIT PARA OS DIAS A) 20 E 27 DE DEZEMBRO DE 2014 E B) 11 E 21 DE FEVEREIRO DE 2015. EM (C), OS POSSÍVEIS PONTOS DE ORIGEM DAS MASSAS. | 94 |
| FIGURA 23. | UMA IMAGEM DO MEV (CENTRO) E SEUS RESPECTIVOS ESPECTROS ELEMENTARES, OBTIDOS POR EDX, PARA QUATRO PARTÍCULAS (P1, P2, P3 E P4) REFERENTES À AMOSTRAGEM DO VERÃO (SUMMER 6), NO MÓDULO CRIOSFERA-1. O PICO RELATIVO AO ELEMENTO Cu É DERIVADO DO SUBSTRATO DOS GRIDS. | 96 |
| FIGURA 24. | DIAGRAMA DE CLASSIFICAÇÃO DOS GRUPOS REFERENTES AOS TIPOS DE PARTÍCULAS RESULTANTES DAS ANÁLISES DOS ESPECTROS OBTIDOS POR EDX. | 97 |
| FIGURA 25. | PORCENTAGEM (%) DAS PARTÍCULAS EM CADA AGRUPAMENTO (LADO ESQUERDO) REFERENTES À AMOSTRAGEM DO VERÃO (SUMMER 5 E 6), NO MÓDULO CRIOSFERA-1. A IMAGEM DO MEV (LADO DIREITO) INDICA UMA REPRESENTAÇÃO DA MORFOLOGIA DAS PARTÍCULAS, ONDE AS SETAS AZUIS INDICAM AS PARTÍCULAS DO SAL MARINHO, AS SETAS ROSAS INDICAM A MISTURA DE SULFATO E SAL MARINHO, AS SETAS VERDES INDICAM OUTROS TIPOS DE PARTÍCULAS E AS SETAS LARANJA INDICAM PARTÍCULA DE SULFATO. | 98 |

| | |
|--|-----|
| FIGURA 26. NÚMERO DE PARTÍCULAS EM SEUS AGRUPAMENTOS, PELA SUA DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA. AS PARTÍCULAS FORAM REFERENTES AS DUAS AMOSTRAS, SUMMER 5 (N = 1.000 PARTÍCULAS) E SUMMER 6 (N = 2.500 PARTÍCULAS) NO CRIOSFERA-1, NO PERÍODO DO VERÃO DE 2014, ANALISADAS NO MEV/EDX..... | 98 |
| FIGURA 27. RAZÕES ELEMENTARES DE PARTÍCULAS CLASSIFICADAS COMO SAL MARINHO, MEDIDA PELO MEV/EDX, PARA AS AMOSTRAS SUMMER 5 E SUMMER 6 (N = 2.022 PARTÍCULAS). NO LADO ESQUERDO, A RELAÇÃO $Cl / (Na + 0,5 Mg)$, ONDE A LINHA TRACEJADA (RAZÃO = 1) CORRESPONDE AO SAL DO MAR QUE NÃO REAGIU. NO LADO DIREITO, A RAZÃO DE $(Cl + N + 0.5S) / (Na + 0,5 Mg)$, ONDE A LINHA TRACEJADA (RAZÃO = 1) CORRESPONDE A PARTÍCULAS DE SAL DO MAR COM Cl DESLOCADO DEVIDO AOS NITRATOS E SULFATOS..... | 101 |
| FIGURA 28. DIAGRAMA TERNÁRIO PARA RELAÇÃO DE Na, Cl E N, PARA AS AMOSTRAS DO CRIOSFERA-1, NO VERÃO. AS SETAS INDICAM A TENDÊNCIA DA COMBINAÇÃO DOS TRÊS ELEMENTOS. | 102 |
| FIGURA 29. RAZÕES ELEMENTARES DE Cl / Na, INDICANDO A FORMAÇÃO DE NaOCl, DEVIDO AS REAÇÕES DE INTERFACE AR-SOLUÇÃO (R9) E (R10). | 104 |
| FIGURA 30. DIAGRAMA TERNÁRIO PARA RELAÇÃO DE ALUMINSILICATOS (Al+Si+Fe), Cl E N, PARA AS AMOSTRAS DO CRIOSFERA-1, NO VERÃO. AS SETAS INDICAM A TENDÊNCIA DA COMBINAÇÃO DOS ELEMENTOS. | 106 |
| FIGURA 31. MAPA DE ENERGIAS REFERENTES ÀS PARTÍCULAS (9/102) ENCONTRADAS NA REGIÃO 93, DA AMOSTRA SUMMER 5, A PARTIR DA ANÁLISE POR STXM/NEXAFS, COM OS REFERENTES PICOS PARA CADA ELEMENTO E COMPOSTO. | 107 |
| FIGURA 32. MAPAS BINÁRIOS DOS COMPONENTES ELEMENTARES PRESENTES NAS PARTÍCULAS (10/102) DA REGIÃO 93, AMOSTRA SUMMER 5, OBTIDO VIA STXM/NEXAFS. | 108 |

| | |
|--|-----|
| FIGURA 33. MAPA EM RESOLUÇÃO 3D DOS COMPONENTES ELEMENTARES PRESENTES NAS PARTÍCULAS (10/102) DA REGIÃO 93, AMOSTRA SUMMER 5, OBTIDO VIA STMX/NEXAFS. | 108 |
| FIGURA 34. DIAGRAMA UTILIZADO NA CLASSIFICAÇÃO DE PARTÍCULAS. NOTA: Sulf. Am. = Sulfato de amônio, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ | 109 |
| FIGURA 35. DISTRIBUIÇÃO DOS AGRUPAMENTOS OBTIDOS COM O DIAGRAMA DA FIGURA 34 E COM BASE NA TABELA 6, INDICANDO A QUANTIDADE DE PARTÍCULAS EM CADA GRUPO, EM SUAS FRAÇÕES DE TAMANHO RESPECTIVAS PARA A AMOSTRAGEM NO CRIOSFERA-1. | 111 |
| FIGURA 36. DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DE TODAS AS PARTÍCULAS ANALISADAS (AMOSTRA SUMMER 5, N = 102) EM RELAÇÃO À DISTRIBUIÇÃO PARA OS DOIS PRINCIPAIS COMPONENTES PRESENTES NAS AMOSTRAS ($\text{NaCl}/\text{NO}_3^-$ E Cl_xO_y). | 112 |
| FIGURA 37. PAINEL COMPOSTO PELA COMPILAÇÃO DE VÁRIAS REGIÕES DA AMOSTRA SUMMER 5, OBTIDOS POR STMX/NEXAFS, REPRESENTANDO APENAS AS PARTÍCULAS (44/102) COM O CONTEÚDO DE NO_3 , ÁREAS EM VERDE, E NaCl , ÁREAS EM AZUL. | 113 |
| FIGURA 38. O GRÁFICO EM (A) REFLETE A DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DE NO_3 (VERDE) E DE NaCl (AZUL) EM PARTÍCULAS INDIVIDUAIS DETERMINADAS POR STXM / NEXAFS. A SEÇÃO TRANSVERSAL (B), EM VERMELHO, DE UMA ÚNICA PARTÍCULA INDICA AS INTENSIDADES NORMALIZADAS, REPRESENTANDO A ABUNDÂNCIA DE CADA COMPONENTE EM TODA A PARTÍCULA E EXPLORANDO AS CARACTERÍSTICAS ESPECTRAIS DO NITROGÊNIO (VERDE), NA BORDA DA CAMADA K, E DO CLORO (AZUL), NA BORDA DA CAMADA L (C). | 114 |
| FIGURA 39. AFLORAMENTO DE CLOROFILA-A MAPEADA POR IMAGENS DE SATÉLITE (MODIS). A ALTURA DA LINHA DE FLUORESCÊNCIA FOI NORMALIZADA (NORMALIZED FLUORESCENCE LINE HEIGHT, NFLH) PARA $\text{W cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1} \text{sr}^{-1}$ | 117 |

- FIGURA 40. MAPAS DE COLÔNIAS DE PENGUINS IMPERADORES (CÍRCULOS EM VERMELHO) (FRETWEEL et al., 2012) SOBREPOSTOS PELAS TRAJETÓRIAS REVERSAS DA FIGURA 22. 121
- FIGURA 41. CONTEÚDO DE CARBONO PRESENTE NAS AMOSTRAS DO CRIOSFERA-1, NO PERÍODO DE AMOSTRAGEM DO VERÃO, REFERENTE A INTENSIDADE DE OD (320 eV - 280 eV). NO LADO ESQUERDO, A QUANTIDADE DE CARBONO EM RELAÇÃO À QUANTIDADE DE CONTEÚDO INORGÂNICO PRESENTE A PARTIR DE UM GRÁFICO COMPARATIVO COM OUTROS DOIS ESTUDOS, INDICANDO SUAS LINHAS DE TENDÊNCIAS. A PARTE DIREITA APRESENTA O MAPA DE ENERGIA REFERENTE À REGIÃO 93, EVIDENCIANDO A POUCA QUANTIDADE DE CARBONO. 122
- FIGURA 42. PAINEL COMPLETO COM PARTÍCULAS DE DIFERENTES REGIÕES DE ANÁLISES, OBTIDAS POR STMX/NEXAFS, DE PARTÍCULAS QUE CONTÉM Cl_xO_y (25/102). DO TOTAL, TAIS PARTÍCULAS APARECERAM 45 % NAS AMOSTRAS DO CRIOSFERA-1, DA AMOSTRA SUMMER 5, E ESTÃO REPRESENTADAS PELA COR ROXA. 124
- FIGURA 43. REAÇÕES QUÍMICAS QUE ENVOLVEM O PROCESSO DE FORMAÇÃO DO PERCLORATO TROPOSFÉRICO E SUA SUBSEQUENTE DEPOSIÇÃO NA NEVE. EM (A) AS REAÇÕES DE INTERAÇÃO DO NaCl COM OS PRODUTOS DA CAMADA DE NEVE. EM (B) A RELAÇÃO ENTRE O O_3 E OS VENTOS DE OESTE E EM (C) A ILUSTRAÇÃO DA INTERAÇÃO DE RADIAÇÃO UV-B COM PACOTE DE NEVE. 125
- FIGURA 44. COMPOSIÇÃO DE PERCLORATO EM UM NÚCLEO DE GELO NA ANTÁRTICA DATADOS POR VÁRIOS ANOS POR JIANG et al. (2016), E AS MEDIÇÕES DE OZÔNIO ESTRATOSFÉRICO EM DUAS ESTAÇÕES ANTÁRTICAS (EM SOUTH POLE E HALLEY). A LINHA GROSSA É O MELHOR AJUSTE DE OZÔNIO E SUA PROJEÇÃO PARA AS PRÓXIMAS DÉCADAS (RECUPERAÇÃO DE OZÔNIO) DE ACORDO COM O IPCC (PACHAURI et al., 2014). UM AJUSTE

| | |
|---|-----|
| SEMELHANTE É ASSUMIDO AQUI PARA O PERCLORATO, ATÉ AS PRÓXIMAS DÉCADAS..... | 126 |
| FIGURA 45. MECANISMO SIMPLIFICADO DO EFEITO DO PERCLORATO SOBRE AS GELEIRAS: (1) O PERCLORATO É DEPOSITADO NAS CAMADAS DE GELO EM CONCENTRAÇÕES MAIS BAIXAS. O AQUECIMENTO ATMOSFÉRICO LEVA À FUSÃO SUPERFICIAL E OS ÍONS ELUEM VERTICALMENTE; (2) O PERCLORATO É CONCENTRADO EM SUCESSIVAS CAMADAS DE GELO DA SUPERFÍCIE. A SUPERFÍCIE SUPERIOR PODE SOFRER O DERRETIMENTO POR FUSÃO OU ATIVIDADE DO VENTO; (3) O AQUECIMENTO DE CAMADAS EM QUE O PERCLORATO É CONCENTRADO RESULTA NA AMPLIFICAÇÃO DO DERRETIMENTO. | 128 |
| FIGURA 46. REGIÕES DE ANÁLISES REFERENTES AO IR-FT, PARA A AMOSTRA SUMMER 5, NO MÓDULO CRIOSFERA-1. FORAM ANALISADAS 23 PARTÍCULAS, INDICADAS EM SUA RESPECTIVA REGIÃO. | 129 |
| FIGURA 47. DISTRIBUIÇÃO DOS 88 PICOS DE ABSORÇÃO ENCONTRADOS POR IR-FT, SUBDIVIDIDOS EM AGRUPAMENTOS, REFERENTE À AMOSTRA SUMMER 5. | 131 |
| FIGURA 48. ESPECTRO IR-FT DA PARTÍCULA #15, LOCALIZADA NA REGIÃO 4, INDICANDO OS PICOS E AS FEIÇÕES DE ABSORÇÃO, REFERENTE À AMOSTRA SUMMER 5. ESSA PARTÍCULA É A MESMA QUE ESTÁ PRESENTE NA REGIÃO 93, NA IMAGEM OBTIDA POR NEXAFS. | 132 |
| FIGURA 49. ESPECTRO IR-FT DA PARTÍCULA #16, LOCALIZADA NA REGIÃO 4, INDICANDO OS PICOS E AS FEIÇÕES DE ABSORÇÃO, REFERENTE À AMOSTRA SUMMER 5. ESSA PARTÍCULA É A MESMA QUE ESTÁ PRESENTE NA REGIÃO 93, NA IMAGEM OBTIDA POR NEXAFS. | 132 |
| FIGURA 50. DISTRIBUIÇÃO DOS PICOS (TOTAL DE 300 PICOS ENCONTRADOS) DE ABSORÇÃO ENCONTRADOS PELO MÉTODO DE MICROESPECTROSCOPIA RAMAN, REFERENTE À AMOSTRA SUMMER 5, SUBDIVIDIDOS EM AGRUPAMENTOS. | 133 |
| FIGURA 51. IMAGENS DO MICROSCÓPIO CONFOCAL RAMAN, INDICANDO A MORFOLOGIA DAS PARTÍCULAS, EM 100X, REFERENTE A AMOSTRA SUMMER 7 DO VERÃO DO MÓDULO CRIOSFERA-1. | 135 |

| | |
|---|-----|
| FIGURA 52. ESPECTRO DE RAMAN INDICANDO AS BANDAS DE DMSO E BANDAS DE VIBRAÇÃO DE SULFATO, REFERENTE À AMOSTRA SUMMER 7 DO MÓDULO CRIOSFERA-1 (AMOSTRA DO VERÃO). | 137 |
| FIGURA 53. DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DAS PARTÍCULAS (TOTAL DE 1.700) E SEUS AGRUPAMENTOS, REFERENTE AS AMOSTRAS REALIZADAS NA ILHA REI GEORGE (ESTAÇÃO DE BELLINGHAUSEN), NO PERÍODO DO VERÃO DE 2015, ANALISADAS NO MEV/EDX..... | 138 |
| FIGURA 54. RAZÃO $Cl/(Na+0,5Mg)$ PARA AS PARTÍCULAS DO AGRUPAMENTO DE “SAL MARINHO” (1.500 PARTÍCULAS) DA AMOSTRAGEM DA ILHA REI GEORGE. A LINHA TRACEJADA INDICA OS AEROSSÓIS DE SAL MARINHO QUE AINDA NÃO SOFRERAM REAÇÕES (PARTÍCULAS FRESCAS). | 139 |
| FIGURA 55. CONCENTRAÇÕES DE BC ($ng\ m^{-3}$) AO LONGO DO DIA, EM MÉDIA ACUMULADA (30 min), DOS DIAS DE AMOSTRAGEM NA ILHA REI GEORGE, EM 2015..... | 140 |
| FIGURA 56. MÉDIAS DIÁRIAS DA CONCENTRAÇÃO DE BC ($ng\ m^{-3}$), COM VALORES MÁXIMO E MÍNIMOS, DOS DIAS DE AMOSTRAGEM NA ILHA REI GEORGE, EM 2015..... | 140 |
| FIGURA 57. CONTRIBUIÇÃO DAS FRAÇÕES REFERENTES À QUEIMA DE COMBUSTÍVEL FÓSSIL (BC _{cf}) E DE BIOMASSA (BC _{bb}), EM PORCENTAGEM (%) (LADO ESQUERDO) E EM CONCENTRAÇÃO (LADO DIREITO), DOS DIAS DE AMOSTRAGEM NA ILHA REI GEORGE, EM 2015..... | 142 |
| FIGURA 58. COEFICIENTE DE ABSORÇÃO NO COMPRIMENTO DE ONDA 880 nm (abs ₈₈₀) (EIXO DO LADO DIREITO) E OS VALORES DO EXPOENTE DE ÂNGSTRÖM (α) (EIXO DO LADO ESQUERDO), PARA A MÉDIA DE CADA DIA DE AMOSTRAGEM NA ILHA REI GEORGE, EM 2015.. | 143 |
| FIGURA 59. ESPECTRO STMX/NEXAFS DE CARBONO PARA TRÊS PARTÍCULAS DA AMOSTRAGEM NA ILHA REI GEORGE, ANO DE 2015..... | 145 |

| | |
|--|-----|
| FIGURA 60. O MAPA DE COMPOSIÇÃO DE ORGÂNICOS E INORGÂNICOS (IN, COR AZUL), REVELANDO QUE AS PARTÍCULAS ESTÃO, EM SUA MAIORIA, RECOBERTAS DE CARBONO (COR VERDE). | 146 |
| FIGURA 61. RELAÇÃO ENTRE A ÁREA TOTAL DA PARTÍCULA COM A ÁREA DO CONTEÚDO DE CARBONO PRESENTE, JUNTAMENTE COM A COMPARAÇÃO COM OUTROS ESTUDOS. | 147 |
| FIGURA 62. REGIÃO 75 A REGIÃO 82, INDICANDO O MAPEAMENTO DAS PARTÍCULAS ANALISADAS POR STMX/NEXAFS. | 176 |
| FIGURA 63. REGIÃO 83 A REGIÃO 90, INDICANDO O MAPEAMENTO DAS PARTÍCULAS ANALISADAS POR STMX/NEXAFS. | 177 |
| FIGURA 64. REGIÃO 91 A REGIÃO 98, INDICANDO O MAPEAMENTO DAS PARTÍCULAS ANALISADAS POR STMX/NEXAFS. | 178 |
| FIGURA 65. ESPECTRO DE IR DA PARTÍCULA #1. | 179 |
| FIGURA 66. ESPECTRO DE IR DA PARTÍCULA #2. | 179 |
| FIGURA 67. ESPECTRO DE IR DA PARTÍCULA #3. | 180 |
| FIGURA 68. ESPECTRO DE IR DA PARTÍCULA #4. | 180 |
| FIGURA 69. ESPECTRO DE IR DA PARTÍCULA #5. | 181 |
| FIGURA 70. ESPECTRO DE IR DA PARTÍCULA #6. | 181 |
| FIGURA 71. ESPECTRO DE IR DA PARTÍCULA #7. | 181 |
| FIGURA 72. ESPECTRO DE IR DA PARTÍCULA #8. | 182 |
| FIGURA 73. ESPECTRO DE IR DA PARTÍCULA #9. | 182 |
| FIGURA 74. ESPECTRO DE IR DA PARTÍCULA #10. | 182 |
| FIGURA 75. ESPECTRO DE IR DA PARTÍCULA #11. | 183 |
| FIGURA 76. ESPECTRO DE IR DA PARTÍCULA #12. | 184 |
| FIGURA 77. ESPECTRO DE IR DA PARTÍCULA #13. | 184 |
| FIGURA 78. ESPECTRO DE IR DA PARTÍCULA #14. | 184 |
| FIGURA 79. ESPECTRO DE IR DA PARTÍCULA #15. | 185 |
| FIGURA 80. ESPECTRO DE IR DA PARTÍCULA #16. | 185 |
| FIGURA 81. ESPECTRO DE IR DA PARTÍCULA #17. | 186 |
| FIGURA 82. ESPECTRO DE IR DA PARTÍCULA #18. | 186 |
| FIGURA 83. ESPECTRO DE IR DA PARTÍCULA #19. | 187 |
| FIGURA 84. ESPECTRO DE IR DA PARTÍCULA #20. | 187 |
| FIGURA 85. ESPECTRO DE IR DA PARTÍCULA #21. | 188 |

| | |
|---|-----|
| FIGURA 86.ESPECTRO DE IR DA PARTÍCULA #22. | 188 |
| FIGURA 87.ESPECTRO DE IR DA PARTÍCULA #23. | 189 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|-----|
| TABELA 1. ESTÁGIOS E TAMANHOS RESPECTIVOS DAS PARTÍCULAS AMOSTRADAS NO MAY IMPACTOR..... | 61 |
| TABELA 2. TÍPICOS COMPRIMENTOS DE ONDA (λ) UTILIZADO PELO LASER INCIDENTE..... | 79 |
| TABELA 3. VALORES REFERENTES AO PARÂMETRO σ_{ar} PARA TODOS OS COMPRIMENTOS DE ONDA (λ) UTILIZADOS PELOS AE33..... | 81 |
| TABELA 4. TÉCNICAS ANALÍTICAS INTEGRADAS APLICADAS AS AMOSTRAS. | 88 |
| TABELA 5. MÉDIA DOS VALORES REFERENTES AOS PARÂMETROS METEOROLÓGICOS DO PERÍODO DE AMOSTRAGEM NO MÓDULO CRIOSFERA-1 E DE BELLINGHAUSEN..... | 95 |
| TABELA 6. QUANTIDADE DE PARTÍCULAS EM CADA AGRUPAMENTO, COM SEUS SUBGRUPOS RESPECTIVOS, REFERENTE AO INTERVALO DAS FRAÇÕES TAMANHO DE CADA PARTÍCULA, PARA A AMOSTRA DO CRIOSFERA-1..... | 110 |
| TABELA 7. PARTÍCULAS ANALISADAS TANTO POR IR QUANTO POR STMX/NEXAFS, REFERENTE A AMOSTRA SUMMER 5, NO MÓDULO CRIOSFERA-1..... | 130 |
| TABELA 8. COMPARATIVO ENTRE AS TÉCNICAS VIBRACIONAIS E OS AGRUPAMENTOS REFERENTES AOS PICOS ENCONTRADOS NA ANÁLISE DOS ESPECTROS DE IV E RAMAN, RESPECTIVAMENTE. | 136 |
| TABELA 9. PRINCIPAIS OBSERVAÇÕES E RESULTADOS NOS DOIS PONTOS DE AMOSTRAGEM. | 152 |
| TABELA 10. PICOS E FEIÇÕES ENCONTRADAS NAS AMOSTRAS, PELA ANÁLISE DE IR..... | 190 |
| TABELA 11. PICOS DE ESPALHAMENTO DE 66 PARTÍCULAS (300 PICOS) REFERENTES AO RAMAN, NA AMOSTRA DO CRIOSFERA-1..... | 193 |

LISTA DE QUADROS

| | |
|---|----|
| QUADRO 1. PRINCIPAIS ARTIGOS QUE TRATAM DA CARACTERIZAÇÃO DE AEROSSÓIS E PARTÍCULAS INDIVIDUAIS COM MÉTODOS SIMILARES AOS PROPOSTOS POR ESTE ESTUDO. | 33 |
|---|----|

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ALS – Advanced Light Source
ATN – Atenuação Óptica
BB% - Porcentagem da Queima de Biomassa
BC – *Black Carbon*
BrC – *Brown Carbon*
DMS – Dimetilsulfeto
DMSO – Dimetilsulfóxido
DMSP – Propionato de Dimetil Sulfônico
EDX – Energia Dispersiva de raio-X
EMSL - *Environmental Molecular Science Laboratory*
FT – Fourier Transformation
HYSPLIT – *HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory*)
IR – Infrared
LBNL – Lawrence Berkeley National Laboratory
MEV – Microscópico Eletrônico de Varredura
MSA – *Methanesulphonic acid*
NA – *Numerical Aperture*
NEXAFS – *Near Edge X-ray Absorption Fine Structure*
NOAA – *The National Oceanic and Atmospheric Administration*
OD – Optical density
OSA – *Order Selection Aperture*
PMT – *Photo Multiplier Tube*
PROANTAR – Programa Antártico Brasileiro
SAM – *Southern Annular Mode*
STMX – *Scanner Transmission X-ray Microscopy*

LISTA DE SÍMBOLOS

σ_{ar} – Seção Transversal de Absorção de Massa

b_{abs} – Absorção "Real" do Aerossol

b_{atn} – Coeficiente de Atenuação do Aerossol

f_{rad} – Frequência da Radiação do Laser de Excitação

h – Constante de Plank

I – Sinal do Ponto da Intensidade da Luz

I_0 – Sinal de Intensidade da Luz Incidente

α - Expoente de Angström

α_{bb} - Expoentes de Angström referentes à Queima de Biomassa

α_{cf} - Expoentes de Angström referentes aos Combustíveis Fósseis

λ – Comprimento de Onda

ν – Frequência de Radiação

SUMÁRIO

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 23 |
| 1.1 | JUSTIFICATIVA..... | 25 |
| 1.2 | HIPÓTESE | 26 |
| 2 | OBJETIVOS | 27 |
| 2.1 | OBJETIVOS ESPECÍFICOS..... | 27 |
| 3 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 28 |
| 3.1 | RELEVÂNCIA E ABORDAGEM SOBRE O TEMA: O CONTINENTE ANTÁRTICO E AS CIÊNCIAS ATMOSFÉRICAS..... | 28 |
| 3.1.1 | O módulo Criosfera-1 | 30 |
| 3.1.2 | A Ilha Rei George: estação de Bellinghausen..... | 31 |
| 3.2 | ESTUDOS ANTERIORES E RELACIONADOS AO TEMA: AEROSSÓIS E PARTÍCULAS INDIVIDUAIS NO MEIO AMBIENTE ANTÁRTICO..... | 32 |
| 3.3 | A CAMADA DE OZÔNIO | 34 |
| 3.3.1 | A formação e a destruição do ozônio | 35 |
| 3.4 | AEROSSÓIS ATMOSFÉRICOS | 38 |
| 3.4.1 | Distribuição de tamanhos | 39 |
| 3.5 | AEROSSÓIS PRIMÁRIOS E SECUNDÁRIOS | 40 |
| 3.6 | FONTES DE AEROSSÓIS | 42 |
| 3.6.1 | Sais marinhos..... | 43 |
| 3.6.2 | Aerossóis minerais | 45 |
| 3.6.3 | Aerossóis de erupções vulcânicas | 45 |
| 3.6.4 | Aerossóis biogênicos..... | 46 |
| 3.7 | PROCESSOS FÍSICOS, QUÍMICOS E EFEITOS RADIATIVOS DE AEROSSÓIS | 46 |
| 3.7.1 | Interações dos aerossóis com a radiação e o processo de formação de nuvem..... | 47 |
| 3.7.2 | Fotoquímica da neve | 51 |
| 3.7.3 | Propriedades higroscópicas das partículas..... | 53 |
| 3.8 | PARTÍCULAS DE <i>BLACK CARBON</i> (BC)..... | 55 |
| 3.9 | REVISÃO DE ANÁLISES INSTRUMENTAIS | 58 |

| | | |
|-----------|--|-----------|
| 3.9.1 | Instrumentos de amostragem..... | 59 |
| 3.9.1.1 | Impactador de cascata <i>May Impactor</i> | 59 |
| 3.9.1.2 | <i>Impactador Battelle</i> | 61 |
| 3.9.1.3 | <i>Aetalômetro – AE33</i> | 62 |
| 3.9.2 | Instrumentos de análises..... | 63 |
| 3.9.2.1 | Fundamentação sobre a interação da energia com a matéria..... | 63 |
| 3.9.2.2 | Técnicas analíticas: espectroscopia, microscopia e a análise integrada de partículas individuais | 66 |
| 3.9.2.3 | Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) acoplado a Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios-X (EDX) | 69 |
| 3.9.2.4 | Microscopia de Transmissão de Raios-X (Scanning Transmission X-Ray Microscopy – STMX) acoplada a Espectroscopia de Absorção de Raios-X (Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure - NEXAFS)..... | 71 |
| 3.9.2.5 | Espectroscopia vibracionais: espectroscopia no Infravermelho (<i>Infrared - IR</i>) por Transformada de Fourier (<i>Fourier Transformation - FT</i>) e microespectroscopia RAMAN..... | 75 |
| 3.9.2.6 | Aetalômetro - AE33 | 80 |
| 3.9.2.6.1 | Segregação de BC | 81 |
| 3.9.3 | Modelo HYSPLIT..... | 83 |
| 4 | METODOLOGIA | 84 |
| 4.1 | AMOSTRAGEM DE PARTÍCULAS E LOCAIS DE COLETA..... | 84 |
| 4.1.1 | Amostragem no módulo Criosfera-1..... | 84 |
| 4.1.2 | Amostragem na ilha Rei George | 86 |
| 4.2 | TÉCNICAS ANALÍTICAS | 87 |
| 4.2.1 | Materiais e métodos: MEV/EDX | 88 |
| 4.2.2 | Materiais e métodos: STXM/NEXAFS..... | 88 |
| 4.2.3 | Materiais e métodos: IR..... | 91 |
| 4.2.4 | Materiais e métodos: RAMAN | 92 |
| 4.2.5 | Materiais e métodos: AE 33 | 92 |
| 4.2.6 | Materiais e métodos: modelo HYSPLIT | 92 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 94 |
| 5.1 | TRAJETÓRIA REVERSAS E CONDIÇÕES CLIMÁTICAS | 94 |
| 5.2 | MÓDULO CRIOSFERA-1 | 96 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 5.2.1 | MEV/EDX | 96 |
| 5.2.1.1 | Depleção do Cl em partículas de sais marinhos | 100 |
| 5.2.1.2 | Partículas de poeira mineral | 105 |
| 5.2.2 | STMX/NEXAFS | 106 |
| 5.2.2.1 | Partículas de NaCl revestidas de NO_3^- | 112 |
| 5.2.2.2 | Partículas que contém sulfatos | 116 |
| 5.2.2.3 | Sulfato de Amônio: a influência das pinguineiras | 119 |
| 5.2.2.4 | Conteúdo de carbono | 122 |
| 5.2.2.5 | Partículas com conteúdo do tipo Cl_xO_y | 124 |
| 5.2.3 | IR-FT e RAMAN | 128 |
| 5.3 | ILHA REI GEORGE | 138 |
| 5.3.1 | MEV/EDX | 138 |
| 5.3.2 | Análise da concentração de BC | 139 |
| 5.3.3 | STMX/NEXAFS: mapa de carbono | 144 |
| 5.3.4 | Implicações das ações e impactos humanos como fontes locais de aerossóis na ilha Rei George | 147 |
| 6 | CONCLUSÕES | 150 |
| | REFERÊNCIAS | 153 |
| | APÊNDICE 1 – REGIÕES DAS ANÁLISES DE STMX/NEXAFS | 176 |
| | APÊNDICE 2 – FEIÇÕES DE ABSORÇÃO DOS PICOS DE IR-FT | 179 |
| | APÊNDICE 3 – FEIÇÕES DE ESPALHAMENTO DOS PICOS DE RAMAN | 193 |
| | REFERÊNCIAS SUPLEMENTARES | 206 |

1 INTRODUÇÃO

A Antártica é uma das últimas regiões do globo terrestre, em sua grande parte, intocadas pelo homem, possibilitando estudar os processos naturais de aerossóis e avaliar seus impactos sobre o meio ambiente. A península antártica apresentou, nos últimos 50 anos, o maior aumento em relação à temperatura atmosférica, comparativamente com o restante da Antártica (QUAYLE *et al.*, 2002; TURNER *et al.*, 2009a), enquanto que no interior do continente as observações meteorológicas apontaram um aumento linear da temperatura anual entre 1958 e 2010 de $2,4 \pm 1,2$ °C, estabelecendo que o centro oeste da Antártica é uma das regiões com aquecimento mais acelerado (BROMWICH *et al.*, 2012). Golledge *et al.* (2015) mostraram que, se o aquecimento atmosférico aumentar mais de ~ 2 °C acima da taxa atual, as plataformas de gelo que suportam as gigantescas placas de gelo continentais irão derreter nos próximos séculos, contribuindo para um aumento global do nível do mar de 2 a 4 metros (SATHEESH; MOORTHY, 2005).

O aumento da temperatura durante o verão austral relatado é um motivo de preocupação pelas suas alterações provocadas no meio ambiente, como por exemplo àquelas causadas no estado da camada de gelo e em as suas plataformas costeiras (HELSEN *et al.*, 2008; PAOLO; FRICKER; PADMAN, 2015). O aquecimento global implica diretamente na Antártica, pois o aumento da temperatura do ar ao longo do ano, tanto sobre as vastas terras continentais quanto nos oceanos, se contrasta com o clima frio da Antártica, fortalecendo os ventos de norte para o sul, acarretando em mais umidade, massas de ar e aerossóis de várias espécies que se deslocam para o extremo sul do globo terrestre (CATALDO *et al.*, 2013).

O aumento de aerossóis na região antártica é uma evidência clara de massas de ar persistente. Os períodos glaciais são marcados pelo acúmulo de partículas no gelo, indicando que a produção, transporte e deposição dessas partículas é influenciada pelas mudanças no clima ao longo do tempo (LAMBERT *et al.*, 2008). Tais registros e observações têm conduzido os pesquisadores a investigar a formação, origem e os possíveis mecanismos de transporte atmosférico, em escala regional e global, associados aos aerossóis atmosféricos, tentando elucidar a interação destas partículas com o ambiente antártico (DELMONTE *et al.*, 2004; KRINNER *et al.*, 2010 e MASKEY *et al.*, 2011). Análises da composição elementar e

iônica sugerem que a América do Sul, quando comparada as assinaturas geoquímicas nas rochas matrizes dos países/continentes ao redor da Antártica (Austrália, Nova Zelândia e África Meridional), seja um dos maiores contribuintes de material particulado encontrado na Antártica (DELMONTE *et al.*, 2004; PEREIRA *et al.*, 2006; GAIERO *et al.*, 2007; LAMBERT *et al.*, 2008). Com isso, os estudos que envolvem estas questões têm se tornado mais elaborados, em virtude da demanda de inventários mais detalhados e do uso de modelos numéricos de transporte cada vez mais sofisticados (GAIERO *et al.*, 2007; LI *et al.*, 2008).

Devido às diferentes composições químicas, propriedades físicas, tamanho, densidade, propriedades ópticas e higroscópicas, os aerossóis atmosféricos assumem um papel importante no orçamento de energia da Terra, especificamente devido à absorção e espalhamento dos raios solares (JACBOSON, 2001; SATHEESH; MOORTHY, 2005). Tais partículas podem ser originadas de reações que ocorrem na atmosfera, acarretando consequências em relação ao albedo, no desenvolvimento de núcleos de condensação de nuvens, na modificação dos padrões das correntes oceânicas, na retração de geleiras e na variabilidade do gelo marinho (TOMASSI; YAMANOUCHI; O'NEILL, 2012). Portanto, é coerente supor que existe uma relação entre os aerossóis e as alterações na atmosfera local, implicando em mudanças no meio ambiente antártico.

Os principais processos de aerossóis na Antártica incluem o ciclo atmosférico de nitrogênio reativo (DOMINÉ; SHEPSON, 2002), a condensação de espécies de baixa volatilidade em partículas, a absorção reativa de espécies de fase gasosa e uma variedade de reações químicas multi-fase (GRANNAS *et al.*, 2007; LASKIN *et al.*, 2016). Paralelamente, a troposfera da Antártica está sujeita a incidência, substancialmente alta, de radiação ultravioleta (UV) a cada primavera (JONES; SHANKLIN, 1995), devido ao buraco da camada ozônio localizado em seu território. Essa exposição é susceptível de perturbar a fotoquímica do sistema de neve, aumentando as emissões de óxidos de nitrogênio (NO_x) (DAVIS *et al.*, 2008), por exemplo.

Dentro desse contexto, este estudo intitulado como “Análise integrada de aerossóis no centro oeste da Antártica e na Ilha rei George”, o qual faz parte do projeto universal versando “POLARDust - Traçadores atmosféricos, processos biogeoquímicos e relação ar-gelo: especificando fontes, mecanismos de transporte e

proxies da variabilidade ambiental no eixo América do Sul-Antártica”, aprovado pelo edital/chamada MCTI/CNPq/FNDCT – Ação Transversal nº 64/2013 – no âmbito do Programa Antártico Brasileiro (PROANTAR), tem a finalidade de compreender os mecanismos e parâmetros ambientais que influenciam o meio ambiente antártico.

1.1 JUSTIFICATIVA

As teorias que relacionam as alterações climáticas, juntamente com as variações regionais no meio ambiente antártico, não foram totalmente consolidadas cientificamente, e a origem de diversas anomalias de temperatura ainda não estão inteiramente descritas e claras. O mecanismo por trás dos diferentes e aparentes padrões de derretimento da Antártica ocidental também não estão totalmente descritos, mesmo com muitos processos propostos para explicar tais fenômenos. Com isso, é possível presumir que mais de um mecanismo pode atuar sinergicamente na atmosfera e no gelo da Antártica ocidental e, dentro desse ponto de vista, buscar uma melhor explicação para as mudanças observadas é essencial.

A integração da espectroscopia molecular com a microscopia eletrônica e de microanálise elementar proporciona informações sobre a natureza íntima dos aerossóis. O conhecimento da composição química, do tamanho, da morfologia, da fase química e da estrutura interna das partículas individuais fornecem dados sobre as suas propriedades ópticas, físicas e químicas, o que é essencial para a avaliação da ação dessas partículas no continente Antártico, esclarecendo ainda quais suas possíveis transformações e estimando suas fontes, trajetórias e seu impacto no meio ambiente antártico. Ainda, estimar as evidências locais de processos atmosféricos e identificar as reações e processos chaves se torna essencial, buscando aprimorar a capacidade das estimativas dos modelos climáticos atuais.

Dentro de um cenário que carece de dados, este estudo relata os primeiros dados de monitoramento e caracterização por técnicas analíticas combinadas de aerossol atmosférico realizado no centro oeste da Antártica, relacionando com os dados obtidos na costa do continente. Neste contexto estudar essas regiões é de relevante interesse para o estudo do clima global e local.

1.2 HIPÓTESE

As anomalias no meio ambiente da Antártica Ocidental (centro oeste e região costeira) podem estar relacionada aos aerossóis formados e/ou transportados para esta região, acarretando em implicações na camada de gelo e na temperatura local.

2 OBJETIVOS

O objetivo deste estudo foi contribuir para o conhecimento atual da química de partículas, objetivando-se a abordar a composição dos aerossóis e suas implicações ambientais na Antártica, sob o ponto de vista da caracterização microscópica e molecular das partículas na região do módulo brasileiro Criosfera-1, localizado no centro oeste da Antártica (latitude 84°S), e na Ilha Rei George, na península de Fildes.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

O presente estudo visou a caracterização molecular e elementar de aerossóis presentes na Antártica, afim de estimar as possíveis fontes, identificar evidências locais de processos atmosféricos, avaliar como as variáveis ambientais podem implicar na transformação dessas partículas e, conseqüentemente, no microclima da região. Especificamente, este estudo teve como objetivo compor o cenário de aerossóis em dois pontos distintos de amostragem, a saber:

A) Módulo Criosfera-1

- Quantificar e caracterizar microscopicamente os aerossóis, afim de conhecer a composição interna das partículas individuais e avaliar suas possíveis reações de formações e fontes;
- Utilizar a integração de técnicas espectroscópicas vibracionais buscando a compreensão das características moleculares das partículas.

B) Ilha Rei George:

- Caracterizar e quantificar os aerossóis afim de estimar as suas possíveis fontes de origem;
- Identificar o conteúdo de carbono nas partículas individuais;
- Quantificar o *black carbon*, afim de avaliar a influência antropogênica na região.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 RELEVÂNCIA E ABORDAGEM SOBRE O TEMA: O CONTINENTE ANTÁRTICO E AS CIÊNCIAS ATMOSFÉRICA

Como parte essencial do sistema global e com grande extensão territorial (cerca de 13,8 milhões de km²), o continente Antártico concentra cerca de 90 % do gelo e 80 % da água doce do planeta. A cobertura de gelo no planeta tem papel fundamental na compreensão dos processos da natureza, principalmente pelo fato do manto de gelo e as geleiras cobrirem extensas áreas na Antártica, e também devido ao seu grande volume, tornando o continente antártico um dos principais sorvedouros de energia (*heat sink*) do planeta, devido a grande reflexão da radiação solar (albedo), e, por fim, sendo um importante controlador do sistema climático (VAN DEN BROEKE, 2004). Por ser um local praticamente inabitado, ou chamado constantemente de pristino, o continente tem sido foco de diversas pesquisas, possibilitando entender os processos naturais e os impactos da influência humana.

A FIGURA 1 apresenta a proximidade da Antártica com outros continentes e indica uma representação espacial em comparação ao Brasil, em extensão territorial.

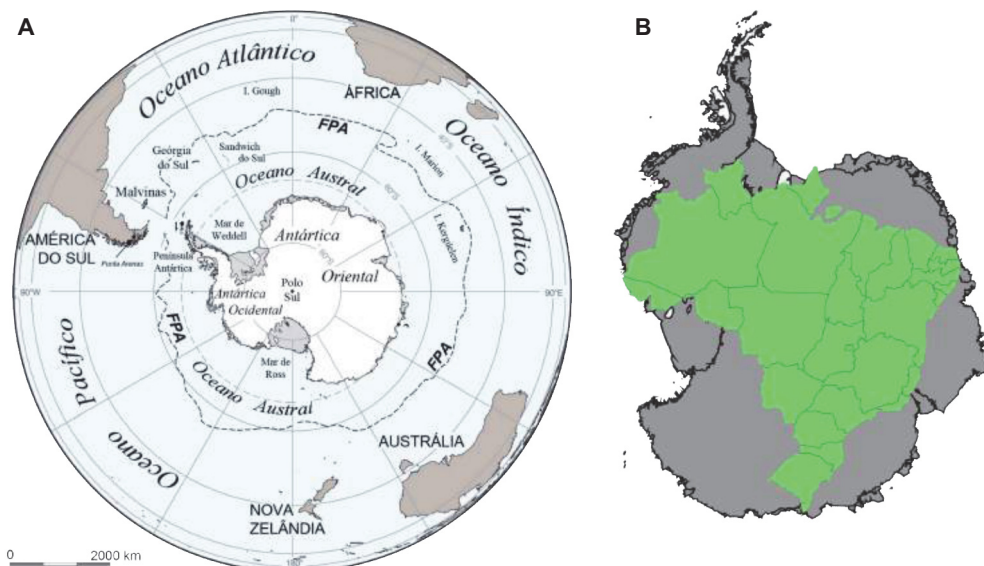


FIGURA 1. LOCALIZAÇÃO DO CONTINENTE ANTÁRTICO. EM (A) A PROXIMIDADE COM A AMÉRICA DO SUL, ÁFRICA, AUSTRÁLIA E COM A NOVA ZELÂNDIA; EM (B), UMA COMPARAÇÃO DA ÁREA TERRITORIAL DO BRASIL (8,5 MILHÕES DE KM²) COM O CONTINENTE ANTÁRTICO (13,8 MILHÕES DE KM²).

FONTE: Adaptado de Centro Polar e Climático, UFRGS.

Os questionamentos e investigações sobre a Antártica têm produzido importantes avanços científicos. A pesquisa sobre o continente está se tornando cada vez mais urgente para a compreensão do futuro da região e das suas interligações com impactos sobre muitas outras partes do globo. Assinado em 1959, *O Tratado da Antártica* é o documento que esclarece e limita as condições apenas para a exploração científica do continente, em regime de cooperação internacional, por parte inicialmente de 12 países. Visando a utilização pacífica da Antártica, proibindo expressamente a militarização da região e sua utilização para explosões nucleares ou como depósito de resíduos radioativos. Dentro disso, o PROANTAR (Programa Antártico Brasileiro) realiza expedições científicas para a Antártica desde 1983, reunindo pesquisadores brasileiros de diversas áreas do conhecimento, contribuindo significativamente com o conhecimento que envolvem o continente.

Dentro desta perspectiva, o monitoramento atmosférico é um fator chave para melhor compreensão das recentes mudanças climáticas na Antártica, e no restante do planeta. Mesmo isolado geograficamente (FIGURA 1), o continente antártico está ligado meteorologicamente com o resto do planeta, tornando os estudos de ciências atmosféricas de extrema importância. Becagli *et al.* (2012) pontuam que os estudos de partículas atmosféricas realizados no meio ambiente antártico estão focados, principalmente, em aprofundar o conhecimento sobre o transporte atmosférico para o continente antártico, esclarecendo como as partículas chegam a esses locais remotos. Acentuam ainda que compreender as propriedades e os comportamentos dos aerossóis na Antártica é essencial no estudo de ciclos de compostos naturais, bem como na interpretação paleoclimática.

Estudar os compostos encontrados em regiões centrais do continente é de extrema importância para a análise, discussão e comparação dos dados, uma vez que existem muitos estudos e bases científicas alocadas, principalmente, nas ilhas e na península, tornando carente o conhecimento e base de em locais mais afastados (BECAGLI *et al.*, 2012). Com isso, é evidente a necessidade de um estudo específico em áreas ainda não conhecidas.

3.1.1 O módulo Criosfera-1

O módulo brasileiro Criosfera-1 (FIGURA 2), localizado no centro oeste da Antártica ($84^{\circ}00'S$; $79^{\circ}30' W$) e estabelecido pelo PROANTAR, entrou em operação durante o verão de 2011/2012 e foi instalado com uma infraestrutura e instrumentação meteorológica que permite o monitoramento da temperatura do ar, velocidade do vento/direção, umidade relativa, pressão atmosférica, concentração de dióxido de carbono (CO_2) e da observação contínua da deposição de neve. O módulo é resultado de 30 anos de pesquisa e colaboração dos pesquisadores do PROANTAR/CNPq e de uma iniciativa do Ministério de Ciência, Tecnologia e Inovação (INCT-Criosfera).

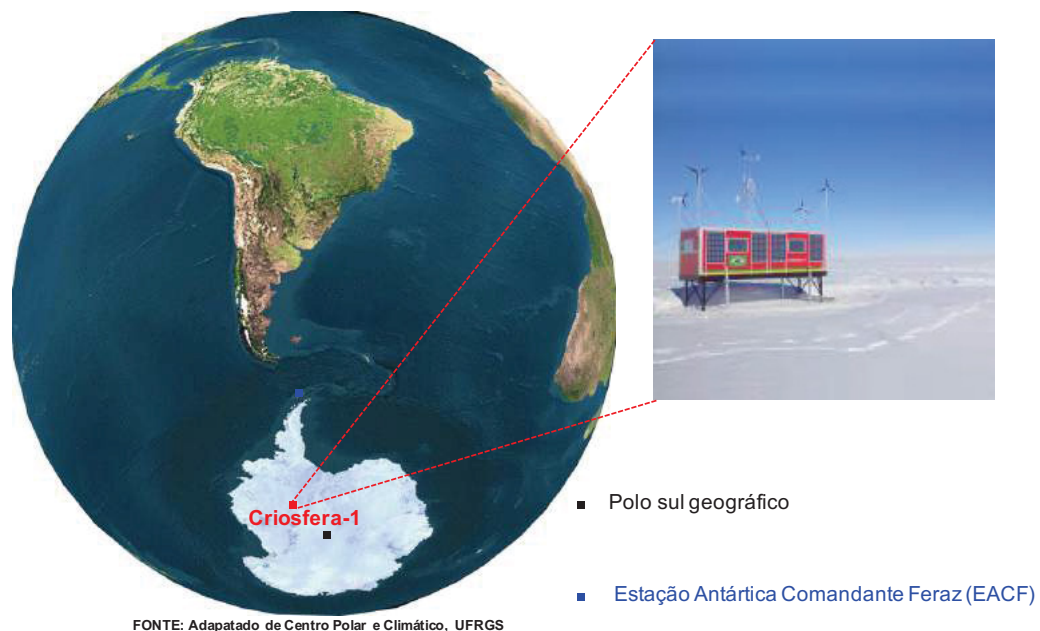


FIGURA 2. LOCALIZAÇÃO DO MÓDULO BRASILEIRO CRIOSFERA-1.

Dotado de sistemas eólico e solar que permitem mantê-lo em funcionamento ininterrupto durante todo o ano, sua finalidade está no estudo da meteorologia e química da atmosfera antártica e sua relação com o manto de gelo. Os dados dos sensores meteorológicos e geofísicos, como também do desempenho das fontes de energia do módulo, são enviados via satélite para o Brasil em tempo quase-real (sistema de satélites ARGOS). O Criosfera-1 é o primeiro módulo de pesquisa do Brasil a operar de forma autônoma na Antártica na latitude $84^{\circ}S$, instalado a 2,5 mil quilômetros ao sul da área da Estação Antártica brasileira Comandante Ferraz

(EACF), a qual está localizada na península do continente ($62^{\circ} 5.077'$; $S 58^{\circ} 23.554'$ W) (FIGURA 2).

3.1.2 A Ilha Rei George: estação de Bellinghausen

No extremo norte da península antártica, a Ilha Rei George está localizada no arquipélago Shetland do Sul, próxima ao continente antártico e é considerada uma das maiores ilhas antárticas (FIGURA 3). As principais estações científicas localizadas na ilha são a Estação Antártica Comandante Ferraz (Brasil), Henryk Arctowski (Polônia), Jubany (Argentina), King Sejong (Coreia), Artigas (Uruguai), Bellinghausen (Rússia), Júlio Escudeiro (Chile), Presidente Eduardo Frei (Chile) e Great Wall (China). Na península antártica e suas ilhas adjacentes estão presentes a maior quantidade de estações científicas do continente antártico, sendo este o maior contato pontual que a região tem com ações antropogênicas.

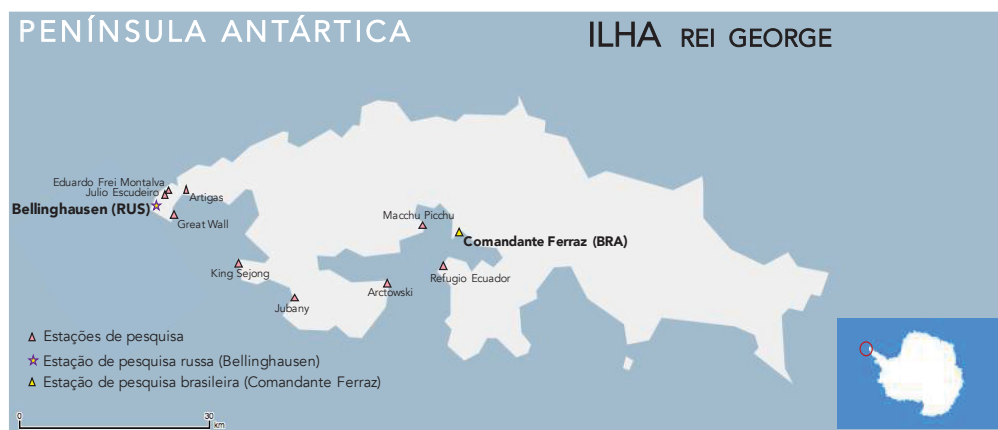


FIGURA 3. MAPA ILUSTRATIVO DA ILHA REI GEORGE, LOCALIZADA AO NORTE DA PENÍNSULA ANTÁRTICA, COM AS PRINCIPAIS ESTAÇÕES DE PESQUISA. EM DESTAQUE, A ESTAÇÃO BRASILEIRA COMANDANTE FERRAZ (EACF) E A ESTAÇÃO BELLINGHAUSEN (RÚSSIA).

A estação científica Bellinghausen é uma estação antártica de apoio científico da Rússia, situada no Porto Collins (Ilha Rei George). Foi uma das primeiras estações de pesquisa fundadas pela Expedição Antártica Soviética em 1968. A estação está conectada por estradas subdesenvolvidas até estações próximas: a base chilena Presidente Eduardo Frei Montalva, a Estação chinesa Great Wall e a Base uruguaia Artigas. O local também contém o ponto de chegada dos voos, a Base Presidente

Eduardo Frei Montalva (*Fuerza Aerea del Chile*), o qual atende o pouso e decolagem das aeronaves com pesquisadores e turistas na ilha Rei George.

3.2 ESTUDOS ANTERIORES E RELACIONADOS AO TEMA: AEROSSÓIS E PARTÍCULAS INDIVIDUAIS NO MEIO AMBIENTE ANTÁRTICO

Os estudos sobre a especiação da composição de aerossóis na Antártica são escassos e são principalmente restritos às áreas costeiras (ANDREAE *et al.*, 1986; JOURDAN, 2002; HARA *et al.*, 2005; HARA *et al.*, 2006; MASKEY *et al.*, 2011; EOM *et al.*, 2016), enquanto que poucos estudos examinaram os aerossóis da região central do continente (JOURDAIN *et al.*, 2008; UDISTI *et al.*, 2012; HARA *et al.*, 2014). Na área de química atmosférica, alguns artigos publicados por volta dos últimos 40 anos têm servido como base e como indicativos preliminares de informações coletadas na região da Antártica, levantando dados sobre as concentrações de gases e aerossóis, principalmente por meio de satélites. Tais estudos apontam as propriedades físicas das partículas, como também estimativas paleoclimáticas da deposição de aerossóis a partir de testemunhos de gelo (HOFMANN *et al.*, 1978; SHAW, 1986; CHYLEK; JOHNSON; WU, 1992; WYLFFI *et al.*, 1993; ITO, 1993; TEINILA; KERMINEN; HILLAMO, 2000).

Os aerossóis e gases sobre as regiões polares desempenham um grande papel não só no orçamento de radiação da Terra, mas ao fornecer níveis de referência para outros estudos ambientais e de poluição, devido ao seu distanciamento das atividades humanas (SONBAWNE *et al.*, 2011). Alguns estudos sobre a caracterização e os ciclos sazonais de diferentes espécies de aerossol em vários locais da Antártica, como nas estações de McMurdo, Aboa, Syowa, Dome Fuji, O'Higgins e Mizuho Station, foram realizados por meio de diversas técnicas analíticas, as quais mostraram que sais marinhos e as espécies que contêm enxofre foram os constituintes mais abundantes nas amostras de aerossóis da região (SHAW, 1988; KERMINEN; TEINILA; HILLAMO, 2000; RATHKE *et al.*, 2002; HARA *et al.*, 2006; BIANCATO *et al.*, 2006; PRÉNDEZ *et al.*, 2009; MASKEY *et al.*, 2011; EOM *et al.*, 2016).

Uma vez que as propriedades dos aerossóis polares e seus efeitos sobre o clima são, certamente, diferentes de outras áreas continentais, estudos detalhados da

química dos aerossóis nas regiões polares, relacionados à caracterização e impacto destes constituintes, são altamente essenciais. O QUADRO 1 reúne um levantamento de estudos similares a este, os quais utilizaram técnicas analíticas análogas e em diferentes regiões do continente antártico.

QUADRO 1. PRINCIPAIS ARTIGOS QUE TRATAM DA CARACTERIZAÇÃO DE AEROSSÓIS E PARTÍCULAS INDIVIDUAIS COM MÉTODOS SIMILARES AOS PROPOSTOS POR ESTE ESTUDO.

| AUTORES | LOCALIZAÇÃO | | TÍTULO | TÉCNICA ANALÍTICA |
|-------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------|---|---|
| | Local de amostragem | Coordenadas | | |
| MASKEY <i>et al.</i> , 2011 | Estação King Sejong | 62° 13.394' S, 58° 47.190' W | <i>Single-Particle characterization of summertime Antarctic aerosols collected at King George Island using quantitative energy-dispersive electron probe X-ray microanalysis and attenuated total reflection Fourier transform-infrared imaging techniques.</i> | Espectroscopia de Infravermelho e Microsonda Eletrônica (EPMA) |
| EOM <i>et al.</i> , 2016 | Estação King Sejong | 62° 13.394' S, 58° 47.190' W | <i>Single-Particle investigation of summertime and wintertime Antarctic sea spray aerosols using low-Z Particle EPMA, RAMAN microspectrometry, and ATR-FTIR imaging techniques.</i> | Espectroscopia de Infravermelho, Microsonda Eletrônica (EPMA) e Microscópio RAMAN |
| CATALDO <i>et al.</i> , 2013 | Mount Johns | 79.55°S, 94.23°W | <i>Mineral dust variability in central West Antarctica associated with ozone depletion.</i> | Microscópio Eletrônico de Varredura e testemunho de gelo |
| HARA, K. <i>et al.</i> , 2005 | Estação Syowa | 69° 0.247' S , 39° 34.910' E | <i>Variations of constituents of individual sea-salt particles at Syowa station, Antarctica.</i> | Microscópio Eletrônico de Varredura |
| WELLER <i>et al.</i> , 2013 | Estação Neumayer | 70° 40.635' S, 8° 16.296' W | <i>Characterization of long-term and seasonal variations of black carbon (BC) concentrations at Neumayer, Antarctica.</i> | Aetalômetro |
| DE ANGELIS, M. <i>et al.</i> , 2013 | Plateau na Estação Concordia (leste) | 75° 06'04"S, 123° 20'52"E | <i>Micro-investigation of EPICA Dome C bottom ice: evidence of long term in situ processes involving acid-salt interactions, mineral dust, and organic matter.</i> | Cromatografia iônica, Microfluorescência de Raios-X de alta resolução e Microscopia eletrônica de Varredura e Transmissão |

Esses estudos observaram que a maior parte da composição de partículas individuais e de partículas internamente misturadas são, principalmente, sais marinhos, sulfatos e nitratos. No entanto, o entendimento detalhado das reações internas e a distribuição desses compostos ainda são limitados. A representação dessas propriedades de aerossol em tais detalhes vai além da capacidade dos modelos climáticos atuais, sendo que o desafio de modelagem climática é representar essa complexidade dentro da limitação de recursos computacionais (GHAN; SCHWARTZ, 2007).

3.3 A CAMADA DE OZÔNIO

A complexidade dos processos climáticos nas regiões polares ainda desperta grande interesse dos pesquisadores, uma vez que existem diversos fatos e fenômenos que não foram totalmente esclarecidos. Dentre as várias questões recorrentes sobre esse tópico, o aumento do “buraco de ozônio” foi uma das descobertas científicas mais importantes do século passado, uma vez que tem profundo e direto impacto sobre o meio ambiente. Neste contexto, a Antártica não é um continente isolado e periférico, pois desempenha uma inter-relação de grandes implicações (deslocamento de massas de ar, transporte de calor, gases, aerossóis) com os outros continentes, principalmente com a América do Sul. As mudanças climáticas na Antártica podem ser atribuídas, em grande parte, ao crescente impacto antropogênico – devido, principalmente, à influência dos continentes vizinhos.

As diferenças de pressão entre a costa da Antártica e as médias e altas latitudes causam uma variabilidade climática na região antártica, gerando um gradiente de pressão e, conseqüentemente, um deslocamento circumpolar das massas de ar. Sabe-se que o principal modo de variabilidade climática no Hemisfério Sul é caracterizado por um parâmetro – Modo Anular do Hemisfério Sul (SAM, do inglês *Southern Annular Mode*), que na sua fase positiva provoca um aumento da temperatura da costa da Antártica, por exemplo. Ainda, as implicações desse cenário geram um aumento das velocidades dos ventos que circundam a Antártica (no sentido horário), conhecidos como ventos de oeste (*westerlines*) (TURNER, 2004).

A destruição do ozônio na região da Antártica, inicialmente, assumiu ser apenas um processo fotoquímico estratosférico (JONES; WOLFF, 2003;

FINLAYSON-PITTS, 2003; DAVIS *et al.*, 2004), porém ganhou o *status* de impacto climático devido à sua associação com a amplificação de ventos de oeste e à dinâmica do gelo do mar (STEIG *et al.*, 2009). Farman, Gardiner e Shanklin (1985) noticiaram que uma redução drástica no ozônio total estava ocorrendo na atmosfera da Antártica, durante a primavera polar, revelado a partir da análise de dados de satélites, concluindo que essa destruição da camada de ozônio era um fenômeno propriamente da Antártica (JONES; SHANKLIN, 1995).

Entre os diversos fatores climáticos que envolvem o continente Antártico, a redução da camada de ozônio é um tema que deve ser elucidado ao tratar de aerossóis, uma vez que reações fotoquímicas que favorecem a formação de partículas estão diretamente envolvidas com a incidência de raios solares.

3.3.1 A formação e a destruição do ozônio

O ozônio (O₃) é um gás que ocorre naturalmente na atmosfera e, aproximadamente, 90 % do seu conteúdo presente na atmosfera está localizado na estratosfera (10-50 km de altitude), enquanto que o restante está contido na troposfera. A camada de ozônio, localizada na estratosfera e com 15 km de espessura, é um manto que tem a função de reter a radiação UV provenientes do sol. Tal radiação compreende um comprimento de onda (λ) entre 100 - 400 nm do espectro eletromagnético. Sem essa barreira absorvedora os raios UV chegariam a superfície da Terra e causariam diversos problemas, pois são extremamente prejudiciais as células humanas e a biota em geral.

Naturalmente, o nível de ozônio estratosférico é resultado do balanço entre os processos que o origina e as reações que o destroem. Os principais mecanismos de formação de O₃, que ocorrem na atmosfera, são representados pelas seguintes reações:



onde $h\nu$ é o fóton (quantum) de radiação, sendo que h é a constante de Plank ($6,63 \cdot 10^{-34}$ J s), ν é a frequência de radiação (hertz) e M é uma molécula auxiliar (catalisador da reação).

Os mecanismos de decomposição do O_3 são dados, basicamente, pelas seguintes reações químicas:



A partir da fotodissociação do oxigênio molecular (R1), mediante a absorção da radiação UV ($\lambda > 242$ nm), ou seja, luz do sol, há a liberação de dois átomos livres de oxigênio atômico. Assim, o ozônio estratosférico se forma, basicamente, pela associação do oxigênio atômico dissociado com outra molécula de O_2 (R2), com o auxílio de um terceiro corpo M. Os mecanismos de consumo se dão pelas reações das moléculas de O_3 com outras moléculas (R3), principalmente aquelas contendo M = N (nitrogênio), M = H (hidrogênio), M = Cl (cloro) ou M = Br (bromo), M=OH· (radical hidroxila) e NO_x . Ainda, as moléculas M agem como catalisadores, pois não são consumidas pelas reações globais (R2 e R5).

Estas reações podem ocorrer naturalmente, porém as emissões antropogênicas de diversos compostos têm intensificado e reduzido a concentração dessa espécie na estratosfera (DOMINÉ; SHEPSON, 2002). Os clorofluorcarbonos (CFCs) e halogênios são os principais gases reativos que causam o “buraco na camada de ozônio”, e esses gases são liberados na baixa troposfera a partir de latas de spray, sistemas de propulsão, refrigeradores, extintores de incêndios, entre outros. Devido ao alto tempo de residência, e por não reagirem com outros compostos na troposfera, esses gases conseguem alcançar a estratosfera. Com isso, ficam sujeitos à ação da circulação de ar global, especialmente àquela que levam aos polos.

As temperaturas no inverno da Antártica são extremamente baixas, especialmente para a estratosfera da região, devido à ausência da radiação solar, apresentando valores, em média, de -40 °C para o centro do continente nesta estação do ano. Em 1983, o recorde da temperatura de ar registrada, na superfície, atingiu $-89,2$ °C na estação Vostok (TURNER *et al.*, 2009b). Com isso, desenvolve-se um forte

gradiente de pressão termal entre as altas e médias latitudes do Hemisfério Sul, formando uma massa de ar muito fria e estável sobre o continente antártico, com ventos muito fortes. Tais fenômenos contribuem para a formação círculos de convecção exclusivos daquela área (vórtice polar estratosférico), desempenhando uma função importante na determinação da circulação atmosférica das altas latitudes austrais, bem como na formação do buraco de ozônio, pois é onde os CFC's e outros gases danosos ao ozônio se acumulam (TURNER *et al.*, 2009a).

A depleção do ozônio estratosférico, na região da Antártica, tem apresentado sua maior taxa na primavera austral e, geralmente, o buraco “se fecha” ao longo do verão, quando o vórtice polar se aquece. A FIGURA 4 apresenta um gráfico ao longo dos meses do ano, com uma série de 1979-2017, indicando a área (km²) do buraco de ozônio sobre a Antártica.

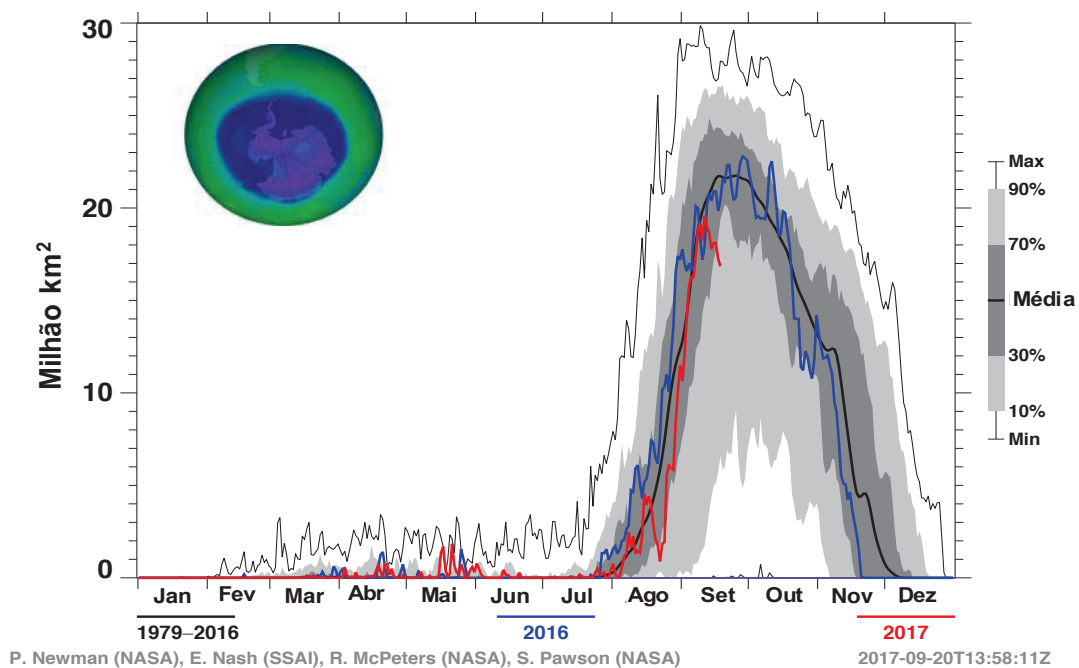


FIGURA 4. ÁREA DO BURACO DA CAMADA DE OZÔNIO AO LONGO DOS MESES; SÉRIE DE 1979-2017.

FONTE: Adaptado de NASA.

A importante relação do efeito do buraco da camada de ozônio com a produção de aerossóis está na consequência da maior incidência de raios UV, que além de atingir diretamente a camada de neve, estimula as reações fotoquímicas, principalmente relacionadas à diversos precursores gasosos. Conclusivamente, o impacto do aumento da incidência da radiação solar, permitido pela depleção de

ozônio, cria as condições ideais para que reações heterogêneas ocorram sobre as partículas de aerossol. Tais fenômenos, suas reações e as consequências ambientais relacionadas serão apresentadas a seguir e ao longo das discussões dos resultados.

3.4 AEROSSÓIS ATMOSFÉRICOS

Por definição, o termo aerossol denota uma mistura de partículas microscópicas, no estado sólido ou líquido (gotículas) em suspensão relativamente estável, dispersas em um gás (no caso, dispersos na atmosfera). Designados frequentemente no ramo das ciências atmosféricas como material particulado (MP), os aerossóis compõem diferentes tipos de partículas, popularmente conhecidas como poeiras, cinzas, nevoeiros e *sprays*.

Os aerossóis são onipresentes na atmosfera e apresentam concentrações muito variáveis (BOUCHER, 2015). Devido aos vários tipos de partículas, sua distribuição de tamanho, composições químicas e diferentes misturas internas, os aerossóis atmosféricos contribuem nos efeitos climáticos, tanto local quanto globalmente, influenciando na circulação atmosférica, exercendo alterações no ciclo hidrológico, na visibilidade e também é um grande causador de problemas respiratórios (ALVES, 2005; PÖSCHL, 2005; RUZER; HARLEY, 2012; XU; PENNER, 2012), além de contribuir com outros importantes mecanismos que compõem a natureza. Outro ponto importante é na redução da camada de neve e gelo, pela inibição do albedo (reflexão da radiação a partir da superfície da Terra) através da deposição de partículas de *black carbon* (BC, ou carbono negro do inglês), por exemplo (GRAN; SCHAWARTZ, 2007).

As propriedades dos aerossóis devem ser consideradas com precisão, incluindo as medições de concentração total, concentração por elemento constituinte, tamanho das partículas, propriedades óticas, solubilidade, assim como a capacidade de absorver água (higroscopicidade) e servir como núcleo de condensação de nuvens. Ainda, uma vez emitido ou formado na atmosfera, as partículas podem passar por diversos processos e reações físicas e químicas, reagindo/misturando entre si e com outras partículas existentes. Estes tópicos serão explorados separadamente no decorrer deste capítulo.

3.4.1 Distribuição de tamanhos

Em relação à distribuição granulométrica, as partículas podem assumir diversos tamanhos, os quais podem ser medidos pelo seu diâmetro aerodinâmico, este associado ao diâmetro de uma esfera com densidade unitária e com mesma velocidade de queda (ALVES, 2005; ANDERSON; THUNDIYIL; STOLBACH, 2012; RUZER; HARLEY, 2012). A maioria dos aerossóis atmosféricos são originados da condensação de gases e da ação do vento na superfície da Terra (principalmente pelo processo de ressuspensão).

Os tamanhos das partículas podem variar de cerca de 500 a 5 nm, sendo que as partículas menores são aglomerados moleculares e as partículas maiores são visíveis a olho nu ($>50 \mu\text{m}$). As partículas pequenas ($<1 \mu\text{m}$) se comportam como gás na atmosfera e estão sujeitas ao movimento browniano (movimento aleatório) (ALVES, 2005). Tais partículas seguem os fluxos de fluidos em torno de obstáculos e são capazes de coagular, ou seja, podem se juntar umas às outras, tornando-se partículas maiores. Estas, são características de matéria sólida, pois elas estão fortemente sujeitas à ação da gravidade e raramente sofrem coagulação (STRANGER, 2005).

A fração que o material particulado assume, basicamente, pode ser dividida em: partículas grossas, com diâmetro maior que $2 \mu\text{m}$ e partículas finas, com diâmetro menor que $2 \mu\text{m}$, as quais podem ser transportadas mais de 1000 km da sua região de origem (NAZAROFF; ALVAREZ-COHEN, 2001; STRANGER, 2005). Os aerossóis ultrafinos, ou nano partículas, estão na faixa de tamanho de $0,001 - 1 \mu\text{m}$, resultantes da conversão gás-partículas, do crescimento por condensação heterogênea de gases e por coagulação (colisões entre partículas durante os seus movimentos aleatórios). As partículas finas são identificadas como um componente separado do aerossol total, pois elas apresentam, usualmente, uma composição química diferente das partículas grossas, além de serem provenientes de diferentes fontes, por permanecerem por mais tempo na atmosfera e também devido aos seus diferentes efeitos, principalmente à sua nocividade à saúde humana (JACOBSON *et al.*, 2000).

As partículas da fração grosseira são comumente geradas por processos de atrito mecânico e, devido ao seu tamanho, estão mais susceptíveis às forças da gravidade, depositando com mais facilidade ou sendo removidas pela precipitação

(ALVES, 2005). Enquadrada no modo de sedimentação ($> 1 \mu\text{m}$), tais exemplos típicos são as partículas de poeira do solo e poeira de emissões de indústrias (visíveis ao olho nu).

Com o objetivo tornar mensurável e comparável, a FIGURA 5 ilustra diferentes tamanhos de partículas, fazendo uma comparação entre as partículas com um fio de cabelo e um grão de areia.

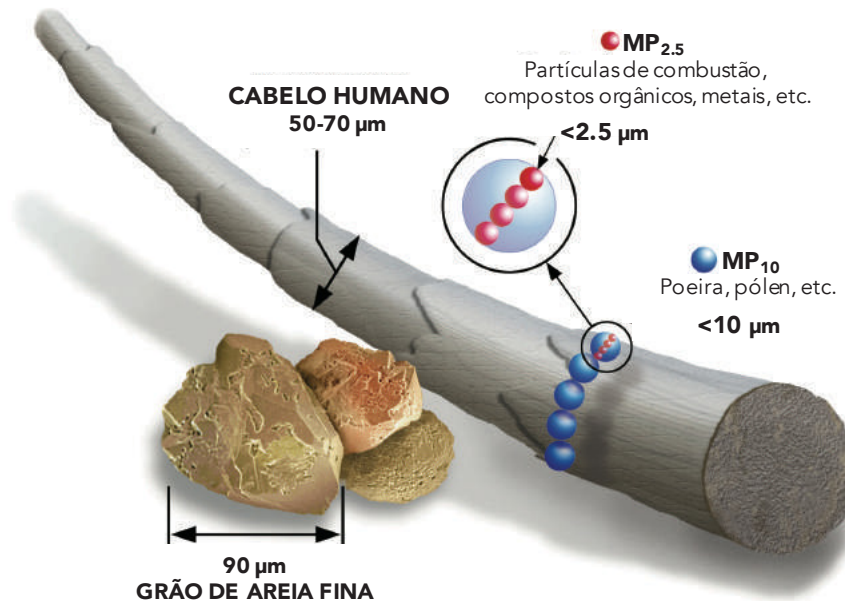


FIGURA 5. COMPARAÇÃO ENTRE O TAMANHO DE UM FIO DE CABELO, GRÃO DE AREIA FINA E ALGUNS TIPOS DE PARTÍCULAS ATMOSFÉRICAS (μm).
FONTE: Adaptado de U.S. EPA (2016).

3.5 AEROSSÓIS PRIMÁRIOS E SECUNDÁRIOS

Classificados conforme seus processos de formação, os aerossóis são enquadrados como primários ou secundários. Os aerossóis primários são as partículas emitidas diretamente da fonte para a atmosfera, como por exemplo a poeira proveniente das erupções vulcânicas, sal marinho originados na quebra de ondas ou BC emitido da queima de combustíveis fósseis. Os aerossóis secundários são aqueles que sofrem processos de transformações química e físicas antes de se condensarem, tais como as partículas que tem em sua composição sulfatos, nitratos, entre outros componentes. Assim, uma vez que as partículas sofrem uma conversão gás-partícula, subsequente ao processo de nucleação e acumulação (formando agregados), a formação de novas partículas de aerossol na atmosfera ocorre, sendo que os produtos dessas formações são designados como aerossóis secundários (ALVES, 2005).

As reações heterogêneas que ocorrem com gases precursores e partículas atmosféricas alteram o estado da mistura interna desses aerossóis (LI *et al.*, 2016), onde os radicais na fase gasosa mais reativos, em particular o OH[•], promovem facilmente essas interações superficiais (GEORGE; ABBATT, 2010). Com isso, para que ocorra a formação de aerossóis secundários, o produto gerado da reação de oxidação deve ser produzido em concentração suficientemente elevada para condensar em outras partículas existentes ou nuclear em uma forma condensada (JACOBSON *et al.*, 2000).

Na Antártica, as contribuições das principais fontes de NO_x globais (combustíveis fósseis, queima de biomassa) são praticamente inexistentes. Entretanto, os óxidos de nitrogênio estão recebendo crescente atenção devido à sua importância para compreender o potencial de oxidação da atmosfera e do gelo polar (processos de *snowpack*), para a interpretação dos registros glacioquímicos. A produção de aerossóis secundários baseados em compostos nítricos e frações micrométricas é fortemente dependente da abundância de concentração dos NO_x, temperatura e umidade, por exemplo.

Dentro deste panorama, se torna necessário elencar as possíveis reações e mecanismos para, futuramente, analisar e discutir a respeito da composição química das partículas que estão na atmosfera da Antártica. A comunidade científica tem estudado e caracterizado partículas individualmente (LIU *et al.*, 2000; HARA *et al.*, 2005; OSAN *et al.*, 2006; SOBANSKA *et al.*, 2011; AULT *et al.*, 2013; JUNG *et al.*, 2014; LASKIN *et al.*, 2016), esclarecendo muitas questões sobre os aerossóis secundários, principalmente sobre alguns impactos no meio ambiente antártico (espalhamento da radiação solar, higroscopia, albedo, por exemplo). Por fim, existem diversos mecanismos que regem a formação de aerossóis secundários que devem ser levados em consideração. A combinação de técnicas analíticas são uma ferramenta potente para compreender e esclarecer como aerossóis secundários se caracterizam e seu possível impacto no meio ambiente.

A composição química do aerossol, normalmente, fornece uma ideia inicial sobre a origem do aerossol, estimando se seu processo de formação é primário ou secundário (BOUCHER, 2015). O tempo de suspensão das partículas na atmosfera é, geralmente, mais curto ao se comparar com os gases (PÖSCHL, 2005), porém, dependendo das propriedades do aerossol e das condições meteorológicas, podem

variar de horas em até semanas (XU; PENNER, 2012). A FIGURA 6 reporta de forma esquemática o ciclo das partículas na atmosfera.

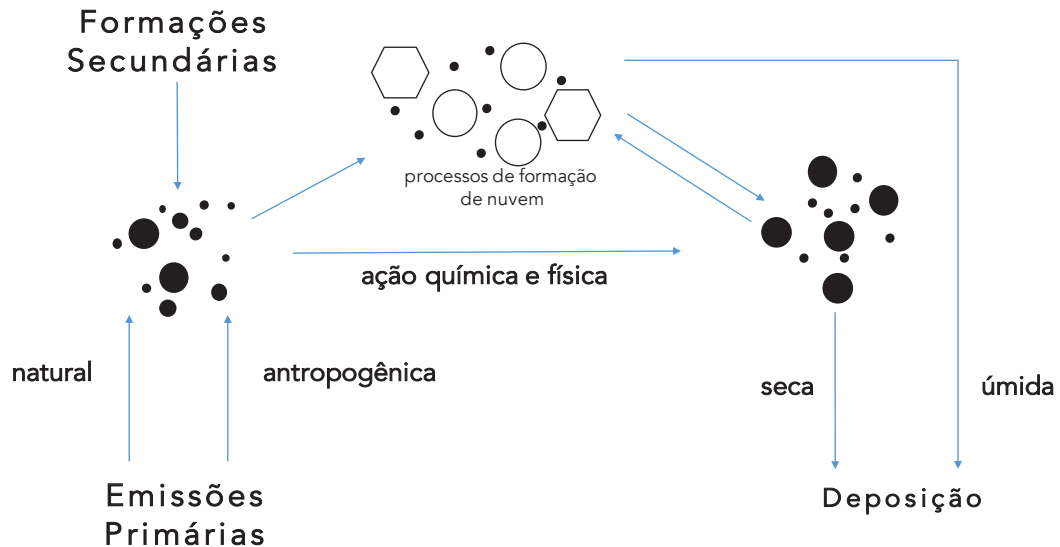


FIGURA 6. O CICLO ATMOSFÉRICO DOS AEROSSÓIS. AS EMISSÕES DE PARTÍCULAS PODEM SER CLASSIFICADAS CONFORME SUA ORIGEM, CHEGANDO ATÉ SUA DEPOSIÇÃO FINAL. AS PARTÍCULAS PODEM TER PASSADO POR ALGUM PROCESSO FÍSICO E/OU QUÍMICO, OU SERVIDO COMO NÚCLEOS DE FORMAÇÃO DE NUVEM AO LONGO DO SEU CICLO DE EXISTÊNCIA.

FONTE: Adaptado de PÖSCHL (2005).

Em relação aos mecanismos de remoção, os aerossóis podem sofrer uma impactação com alguma superfície, ou com outras partículas, se depositando pela ação da gravidade (deposição seca), ou por meio da precipitação de nuvens (deposição úmida). O mesmo vale para as nuvens com cristais de gelo, embora a precipitação por cristais de gelo e flocos de neve seja muito menos eficiente (BOUCHER, 2015).

3.6 FONTES DE AEROSSÓIS

As partículas podem ser oriundas tanto de fontes naturais quanto de fontes antropogênicas (atividade humana). Em escala global, as fontes naturais exercem maior influência, uma vez que existe grandes áreas de emissões, tendo em vista os oceanos que cobrem 70 % do planeta (NOAA, 2017), por exemplo. Em contraponto, a existência de fontes antropogênicas, como as emissões provenientes do meio urbano e de áreas industriais, acaba obtendo mais destaque que as fontes naturais.

Vale ressaltar que cada localidade tem suas peculiaridades, uma vez que as partículas encontradas no meio urbano são claramente distintas daqueles presentes no ambiente antártico.

O continente Antártico, por ainda ser um dos poucos lugares do mundo que tem a maioria da sua área inabitada, sofre maior influência de fontes naturais, como os oceanos, poeira mineral proveniente de outros continentes e partículas de emissões de vulcões (SHAW, 1988). Algumas fontes e aerossóis que influenciam o continente antártico serão detalhadas a seguir.

3.6.1 Sais marinhos

Em nível global, os aerossóis marinhos constituem um dos mais importantes conjuntos de aerossóis naturais (O'DOWD; DE LEEUW, 2007), desempenhando um papel importante na química troposférica (LASKIN *et al.*, 2012). O oceano, que é uma das suas maiores fontes, produz em média de 10^5 a 10^6 g de sais marinhos anualmente (ANGUELOVA, 2002). Para as regiões polares, principalmente na costa da Antártica, o sal marinho é o principal constituinte da atmosfera local (UDISTI *et al.*, 2012).

A interação de tensão do vento com a superfície do oceano resulta na produção mecânica desses aerossóis, onde há a combinação do sal inorgânico do mar e a matéria orgânica. Constituinte do *spray* marinho, estes aerossóis são produzidos através do processo de quebra de ondas, onde há o arrebatamento de bolhas, originando partículas submicrométricas (HOPKINS *et al.*, 2008). O sal marinho é altamente higroscópico, ou seja, tem alta capacidade absorver vapor de água, e constituem uma importante fonte de núcleos de condensação de nuvem em áreas marinhas remotas (UDISTI *et al.*, 2012). Assim, uma vez presente na atmosfera, as gotículas formadas pela ruptura de bolhas podem ser transportadas em longas distâncias devido à ação de massas de ar. A FIGURA 7 ilustra o processo de formação de partículas de sais marinhos.

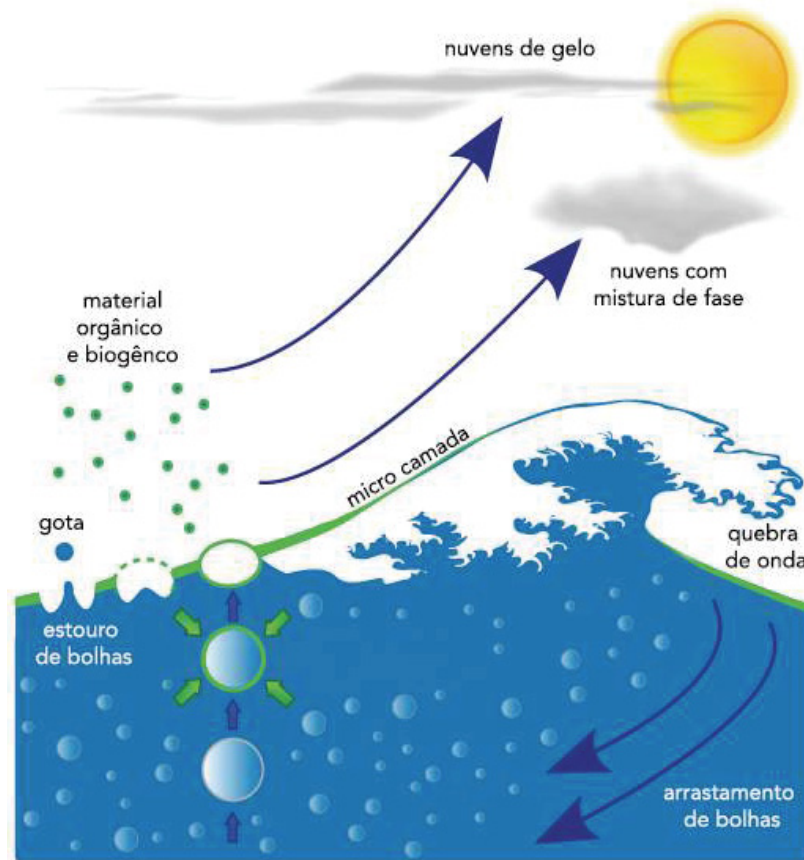


FIGURA 7. OS AEROSSÓIS MARINHOS SÃO GERADOS QUANDO AS BOLHAS ESTOURAM NA INTERFACE DO AR COM O MAR, POSTERIOR À QUEBRA DA ONDA. AS PARTÍCULAS DE SAL MARINHO PODEM SER NÚCLEOS DE CONDENSAÇÃO DE NUVENS E NÚCLEOS DE GELO. FONTE: Adaptado de WILSON *et al.* (2015).

Ao começarem a evaporar, as gotículas se tornam uma solução salina concentrada, as quais contêm mais ou menos um teor de água de acordo com a umidade ambiente. Os aerossóis de sal marinho cobrem tamanhos que variam de 100 nm até dezenas de micrômetros, onde as partículas maiores se depositam rapidamente de volta na superfície do oceano e, portanto, são de menor importância climática (BOUCHER, 2015). O principal componente de partículas de sal marinho é o cloreto de sódio, e estão comumente em uma mistura complexa contendo outras espécies, que podem incluir cátions inorgânicos (Mg^{2+} , Ca^{2+} e K^{+}) e ânions (NO_3^{-} e SO_4^{2-}) (LASKIN *et al.*, 2012; AULT *et al.*, 2013).

Na troposfera, as misturas com partículas contendo amônia e partículas da crosta terrestre fazem dos sais marinhos os aerossóis alcalinos mais importantes, ainda por conter e reagir com espécies ácidas, tais como ácido sulfúrico (H_2SO_4), nítrico (HNO_3) e o ácido metanossulfônico (CH_3SO_3H , do inglês *methanesulphonic*

acid, MSA) (HOPKINS *et al.*, 2008; LASKIN *et al.*, 2012; BECAGLI *et al.*, 2012; UDISTI *et al.*, 2012).

3.6.2 Aerossóis minerais

Os aerossóis minerais, partículas do solo em suspensão na atmosfera, têm um papel fundamental no balanço radiativo da atmosfera e no ciclo hidrológico, principalmente devido a sua influência em núcleo de condensação de nuvens (CHOOBARI; ZAWAR-REZA; STURMANN, 2014). O atrito que o vento exerce sobre superfícies dos continentes pode provocar a suspensão das partículas do solo para a atmosfera. Também conhecidos como “poeira”, estas partículas são provenientes, principalmente, de regiões áridas ou semiáridas, e a sua emissão depende muito das condições ambientais e meteorológicas, como por exemplo uma umidade reduzida do solo, de modo que a força coesiva entre as partículas e o solo seja baixa, e regiões onde não tenha muita vegetação e com pouca precipitação (FISCHER *et al.*, 2007; BOUCHER, 2015). Como os aerossóis marinhos, as partículas de poeira mineral abrangem diversos tamanhos, que normalmente variam de 100 nm a dezenas de micrometros.

Estudos recentes têm apontado o deserto da Patagônia e a América do Sul como um dos maiores contribuintes do fluxo de partículas de poeira mineral para a Antártica (GASSÓ *et al.*, 2010; CATALDO *et al.*, 2013; SUDARCHIKOVA *et al.*, 2015), evidenciando este continente como um arquivo da variabilidade ambiental da América do Sul, principalmente a Patagônia (BASILE *et al.*, 1997; PEREIRA *et al.*, 2006).

3.6.3 Aerossóis de erupções vulcânicas

As erupções vulcânicas emitem tanto partículas sólidas (poeira e cinzas) quanto gases, principalmente o SO₂ (dióxido de enxofre), CO₂, vapor de água, entre outros. Estima-se que as atividades vulcânicas sejam responsáveis pelo lançamento para a atmosfera de 15 a 90 Tg ano⁻¹ de partículas (ALVES, 2005). As cinzas de vulcão podem ser transportadas por milhares de quilômetros, dependendo do seu tamanho, permanecendo por longos períodos na atmosfera (BOUCHER, 2015). Em elevadas altitudes, as erupções vulcânicas emitem enormes quantidades de

compostos sulfurosos que ao se oxidar originam o SO_2 , o qual é posteriormente recoberto com gotículas de H_2SO_4 , em um processo que se desenrola na estratosfera nas semanas e meses seguintes à erupção (ALVES, 2005). O H_2SO_4 se condensa sob todas as condições atmosféricas, devido à baixa pressão de vapor, formando partículas de sulfato (QUINN; BATES, 2011). Ainda, os aerossóis vulcânicos podem atuar como núcleos de condensação de partículas de gelo na alta troposfera, interferindo desta outra forma no balanço radiativo terrestre.

3.6.4 Aerossóis biogênicos

Os ecossistemas marinhos e terrestre são uma importante fonte de aerossóis biogênicos. Os aerossóis primários biogênicos são constituídos por detritos de plantas e vegetais, pólen, matéria húmica e partículas microbianas (bactérias, fungos, vírus, algas e esporos). Uma vez no ar, estas partículas podem ser transportadas pelo vento por longas distâncias, que variam dependendo do seu tamanho. Os detritos e pedaços de plantas são geralmente maiores que $100\ \mu\text{m}$, os pólenes e esporos de bactérias são geralmente na gama de $1\text{-}100\ \mu\text{m}$, enquanto que as pequenas bactérias e vírus são geralmente menores do que $1\ \mu\text{m}$ (ALVES, 2005).

A água do mar também pode conter material biológico, como a clorofila-a do fitoplâncton marinho. Esta matéria orgânica primária encontra-se preferencialmente em partículas menores que $200\ \text{nm}$ de diâmetro (LECK; BIGG, 2008). Plantas e algas emitem compostos orgânicos voláteis que são oxidados na atmosfera e condensam, se misturando com material orgânico (CICCIOLI; CENTRITTO; LORETO, 2014). Estes aerossóis são os aerossóis biogênicos secundários, com tamanho tipicamente da ordem de alguns décimos de micrometros.

3.7 PROCESSOS FÍSICOS, QUÍMICOS E EFEITOS RADIATIVOS DE AEROSSÓIS

Para compreender os efeitos dos aerossóis sobre o meio ambiente é necessário aprofundar o entendimento sobre a relação de interdependência da composição das partículas com as propriedades dos aerossóis e suas interações com

o meio ambiente, estimando uma previsão confiável e eficiente sobre os efeitos dos aerossóis naturais e antropogênicos.

Diversos processos estão envolvidos na formação e na transformação das partículas, como a absorção de água, reações fotoquímicas, absorção de espécies gasosas, coagulação, modificações morfológicas (agregados de partículas), dentre outros, que influenciam diretamente as propriedades ópticas, tais quais a viscosidade, estado de mistura, reatividade, e a tendência para servir como núcleos de condensação de nuvens e núcleos de gelo (LASKIN *et al.*, 2016).

3.7.1 Interações dos aerossóis com a radiação e o processo de formação de nuvem

A radiação solar, principal fonte de energia da Terra, e sua interação com os componentes presentes na atmosfera provoca alterações no clima local e global (ZHAO *et al.*, 2008), pois um dos principais fatores que regulam o clima é a absorção e o espalhamento da energia solar (SATHEESH; MOORTHY, 2005; ZHAO *et al.*, 2008; GUPTA *et al.*, 2015). Tanto a superfície terrestre quanto a atmosfera interagem com essa radiação, absorvendo e espalhando ondas curtas e emitindo ondas longas, e, conseqüentemente, gerando o aquecimento da atmosfera do planeta, sendo o que define, basicamente, o balanço global de energia (TOMASSI; YAMANOUCHI; O'NEILL, 2012).

A radiação solar incidente (ondas curtas) pode ser absorvida pelos aerossóis, ocorrendo a transformação da energia eletromagnética em calor. Quando a energia incidente é refletida pelas partículas, o processo se dá o nome de espalhamento, e ocorre em todas as direções. Ainda, os aerossóis podem absorver e espalhar a energia reemitida pela superfície da terrestre (onda longa) (BOUCHER, 2015). Os efeitos da radiação dependem da composição química, do tamanho das partículas que estão dispersas na atmosfera e, também, das propriedades óticas e da reatividade química dos aerossóis, devido aos seus estados de mistura interno e suas diferentes fases (GUPTA *et al.*, 2015). Zhang e Thompson (2014) estudaram o impacto do espalhamento e absorção da luz do sol em aerossóis com diferentes morfologias, concluindo que existe diferenças óticas em aerossóis com diferentes formatos.

A refletividade da superfície terrestre, conhecida como albedo, é um fator significativo na discussão sobre o orçamento global da radiação da Terra. A neve está entre as superfícies mais reflexivas, acima das quais a radiação solar global pode ser aumentada em até 50 % no UV sob condições de céu claro. Com a presença de aerossóis e nuvens, o aumento pode ser ainda maior (KREUTER *et al.*, 2014). As regiões de latitudes altas apresentam extensas áreas caracterizadas por alta refletância, onde a radiação solar sofre uma longa transmissão de trajetória devido a ângulos de elevação solar relativamente baixos. Com isso, as regiões polares são caracterizadas pelo alto albedo, e, por conseguinte, os aerossóis presentes nos polos provocam efeitos significativos no albedo do sistema superfície-atmosfera local (WELLER; LAMPERT, 2008; TOMASSI; YAMANOUCHI; NEILL, 2012). Os aerossóis com características absorventes podem depositar-se sobre essas superfícies de neve e gelo, tornando assim estas superfícies menos reflexivas (isto é, mais absorventes). Isso contribui para aquecer a superfície e, portanto, o sistema climático local (BOUCHER, 2015), levando ao derretimento da neve e do gelo.

A influência dos aerossóis nas propriedades microfísicas das nuvens é outro ponto importante que vale ressaltar. Uma vez na atmosfera, as partículas podem atuar como núcleos de condensação de nuvens, ou seja, tais partículas podem servir de superfície de condensação de vapor de água, controlando, em partes, a concentração e o tamanho da quantidade de gotículas de água na nuvem (ZHAO, *et al.*, 2008; FARMER *et al.*, 2015) e exercendo um controle parcial das propriedades ópticas da nuvem. A composição química do aerossol também pode determinar o grau de acidez dessas gotículas quando precipitadas, por exemplo (BOUCHER, 2015). Ainda, uma pequena fração dos aerossóis atua como núcleos de gelo que favorecem a formação da fase de gelo (BAUSTIAN; WISE; TOLBERT, 2010).

A FIGURA 8 ilustra, resumidamente, os processos de interação da radiação solar com os aerossóis.

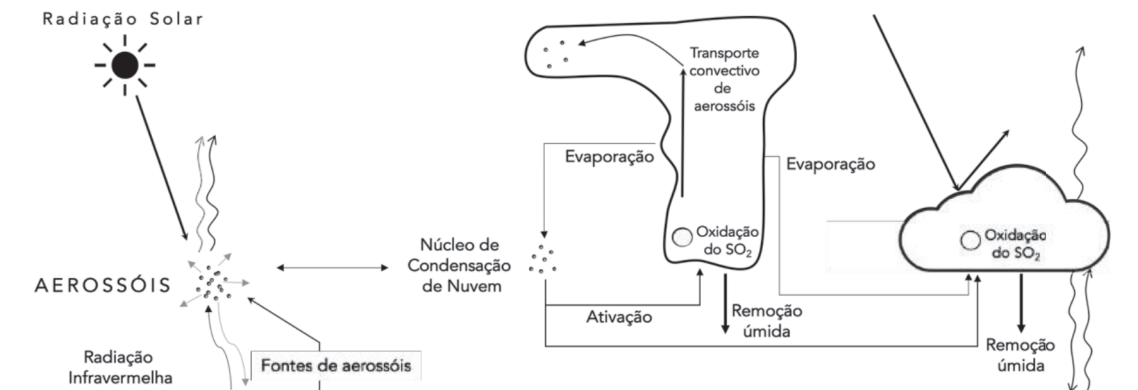


FIGURA 8. PROCESSOS DE INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO SOLAR COM AS PARTÍCULAS PRESENTES NA ATMOSFERA.

FONTE: Adaptado de BOUCHER (2015).

Em uma visão geral, a FIGURA 8 apresenta os processos de interação dos aerossóis com a radiação proveniente do sol (ondas curtas), e também com a radiação que provem da superfície da terra (ondas longas). Ainda, os aerossóis podem atuar como núcleos de condensação de nuvens ou núcleos de gelo. Havendo a precipitação, os aerossóis são removidos da atmosfera (remoção úmida). Dependendo da composição desses aerossóis que compõe a nuvem, pode-se determinar o grau de acidez da chuva. Dado que o SO_2 é prontamente oxidado em gotículas de nuvens, por exemplo, podendo acontecer a chuva ácida.

A atenuação da irradiação solar e os processos de dispersão e absorção da radiação solar pelas partículas de aerossol podem causar efeitos consideráveis sobre o clima das regiões polares. A mudança de fluxo de radiação é denominada de forçante do clima, sendo evidente a importância dos aerossóis como forçantes climáticos (HARA *et al.*, 2005; TOMASSI, YAMANOUCHIM; O'NEILL, 2012; XU; PENNER, 2012). Os parâmetros dos forçantes climáticos negativos tende a esfriar o clima, enquanto que as forçantes positivas tende a aquecê-lo (SONBAWNE *et al.*, 2011). A quantificação desse parâmetro se dá em watts por metro quadrado (W m^{-2}).

Os aerossóis dispersam e absorvem a radiação solar: quando há dispersão, uma parte dessa radiação é refletida de volta para o espaço, o que resulta em uma redução da radiação solar entrante na superfície da Terra, por conseguinte uma perda de energia e um resfriamento do sistema climático (forçante negativa); em contraponto, a absorção é acompanhada por uma redução da radiação solar recebida na superfície da Terra. Estes processos têm sido tradicionalmente chamados de efeito direto de aerossol (GRAN; SCHAWARTZ, 2007). A absorção e/ou dispersão da

radiação solar pelos aerossóis modifica o perfil de temperatura vertical, levando a perturbações regionais e globais (SATHEESH; MOORTHY, 2005), além de afetar a umidade relativa, a estabilidade atmosférica e, portanto, a formação de nuvens.

Dentro dos aerossóis que tem um alto potencial de absorção de luz, as partículas BC, tem tomado espaço em diversos estudos (HANSEN *et al.*, 1988; WOLFF; CACHIER, 1998; HANSEN *et al.*, 2001; FLANNER *et al.*, 2007; RAMANATHAN *et al.*, 2007; LAN *et al.*, 2013; SHRESTHA *et al.*, 2014) devido à sua contribuição como forçante radiativo positivo, provocando alterações no clima em termos de efeitos diretos da radiação solar, pois absorve e emite radiação infravermelha para a atmosfera, diminuindo o fluxo de radiação na superfície terrestre, e aquecendo a atmosfera localmente (SONBAWNE *et al.*, 2011; SHRESTHA *et al.*, 2014). Ainda, os aerossóis BC influenciam a cobertura da neve ao aquecer a atmosfera, reduzindo a energia solar incidente na superfície, pois há uma diminuição no albedo devido à deposição das partículas sobre a neve (FLANNER *et al.*, 2009; CHAUBEY *et al.*, 2010), podendo este aquecimento da atmosfera suprimir a umidade relativa (UR) local e influenciar no processo de formação da nuvem.

Um aumento na concentração de aerossóis leva a um aumento na concentração de núcleos de condensação de nuvens e, geralmente, a um aumento na concentração de gotículas de nuvem. Para um teor em água líquida fixa, isto é acompanhado por uma redução no tamanho da gota da nuvem e um aumento na refletividade da nuvem. No total, isso leva a menos energia solar absorvida e um resfriamento do sistema climático. Este efeito tem sido tradicionalmente chamado de efeito indireto (GRAN; SCHAWARTZ, 2007; BOUCHIER, 2015).

Alguns estudos que têm tratado do tema, objetivando elucidar os efeitos da radiação em aerossóis com composições específicas. Xu e Penner (2012) utilizaram modelos globais de simulação da formação de partículas a partir da mistura de nitrato e amônia com cinco tipos de aerossóis pré-existentes (aerossóis de sulfato puro, de queima de biomassa, combustíveis fósseis, poeira e aerossóis marinhos), explorando os efeitos indiretos e diretos da radiação. Os autores estimaram que aerossóis com composições de amônia e nitrato podem estimular o espalhamento da radiação, afetando a ativação de núcleos formadores de nuvens e na refletividade das nuvens. Hara *et al.* (2012) indicam que na baixa troposfera, partículas de sal marinho atuam como fonte de algumas espécies de halogênios reativos, como núcleo de

condensação de nuvem e que causam espalhamento da radiação solar. É importante ressaltar que a radiação solar tem um papel importante no que diz respeito à algumas alterações e/ou transformações nos constituintes dos aerossóis fotoquimicamente ativos, produzindo partículas criadas a partir da formação de núcleos com dimensões moleculares.

3.7.2 Fotoquímica da neve

Devido ao processo de remoção seca ou remoção úmida, os aerossóis se depositam na superfície terrestre, nos oceanos e no gelo. Em particular no gelo, as camadas se formam e/ou se acumulam ao longo do tempo, nomeada frequentemente pela comunidade científica como *snow pack* (pacote de neve, do inglês), aglomerando partículas com diferentes composições. A relação da luz do sol com a neve tem um papel importante no que remete aos aerossóis atmosféricos, pois partículas depositadas na neve podem absorver a radiação solar, reduzindo o albedo das camadas de gelo (DOMINÉ; SHEPSON, 2002; LAMARE; LEE-TAYLOR; KING, 2016), por exemplo. A presença da neve perturba a composição do ar polar (DOMINÉ; SHEPSON, 2002), uma vez que a neve forma um meio poroso, permeável aos gases, oferecendo uma boa condição de interação com os gases da atmosfera.

Os produtos e as reações fotoquímicas de diversos componentes químicos ocorrem no gelo e na neve, gerando espécies que impactam significativamente a atmosfera e o meio ambiente local (GRANNAS *et al.*, 2007). Uma variedade de compostos orgânicos de baixo peso molecular é emitida a partir da cobertura de neve, principalmente das camadas superiores de gelo (WOLFF *et al.*, 2002), devido à fotoxidação direta ou indireta de materiais orgânicos naturais presentes na neve (GRANNAS *et al.*, 2007). Por controlar a capacidade oxidativa da atmosfera, pela produção de O_3 , os NO_x têm recebido uma atenção especial, reportados frequentemente em estudos direcionados tema na Antártica e no Ártico (MULVANEY; WAGENBACH; WOLFF, 1998; WOLFF *et al.*, 2002; BEINE *et al.*, 2003; DOMINÉ *et al.*, 2006; GRANNAS *et al.*, 2007). Tais reações são comumente ditas como reações de *snowpack*, ou do pacote de neve.

Para NO_x , há evidências claras de que a produção em primeiro lugar é fotoquímica (DIBB; ARSENAULT, 2002; JONES *et al.*, 2000). A região espectral do

UV é a mais crítica para a fotoquímica na atmosfera e na neve, uma vez que os fótons possuem energia suficientemente alta para quebrar as ligações químicas, mas baixa energia para penetrar na camada de ozônio e alcançar a troposfera, em condições normais. A interação dos fótons (região UV-B de 290 a 320 nm) na fotólise do ozônio troposférico, produz radicais hidroxila:



Os mecanismos de produção de OH^\cdot (R6 e R7) são suscetíveis de serem mais importantes em altas latitudes. Os níveis UV-B na troposfera são altamente dependentes da abundância de ozônio estratosférico e do ângulo zênite solar, que determina o caminho da luz através da estratosfera (DOMINÉ; SHEPSON, 2002; GRANNAS *et al.*, 2007). Com tudo, em baixas latitudes tem se encontrado uma grande quantidade desse radical, indicando a influência das reações provenientes do pacote de neve. As concentrações de gases reativos na troposfera, como o NO_x , deveriam ser muito baixas (DAVIS *et al.*, 2004), porém Jones e Wolff (2003) mostraram que, no polo sul, a taxa de fotólise de nitratos na camada de neve aumentou significativamente desde o início do buraco da camada de ozônio, a medida em que a produção de NO_2 aumentou, entre os anos 1960 e 1990. Observou-se que as concentrações de espécies como NO e OH^\cdot , por exemplo, aumentaram nas últimas décadas também. Ainda, Slusher *et al.* (2010) associaram as emissões de neve de NO_x com a produção líquida de O_3 , como grandes proporções de mistura de radicais hidroxílicos detectadas no polo sul.

As camadas superiores do pacote de neve são uma fonte de produtos químicos para a atmosfera (DOMINÉ; SHEPSON, 2002), com isso as emissões elevadas de NO e OH^\cdot observadas no polo sul durante o verão pode ser a razão pela qual a composição da camada limite acima das camadas de neve é consideravelmente diferente daquelas previstas pelos modelos atmosféricos (CHEN *et al.*, 2001; WOLFF *et al.*, 2002). Com isso, é razoável considerar que a neve é um reservatório natural de nitrato e a fonte primária de NO_x (GRANNAS *et al.*, 2007). Ainda, Davis *et al.* (2008) indicaram que cerca de 2/3 do planalto da Antártica, provavelmente, experimentará alto níveis de NO_x devido às reações provenientes do

pacote de neve. Em contraponto, na costa da Antártica, estações como Neumayer e Halley revelaram a menor concentração de NO_x , com valores médios não superiores a 10 pptv. No entanto, no platô Antártico Oriental, Frey *et al.* (2015) mostraram que as proporções medianas de mistura de NO_x atingiram até 451 pptv.

3.7.3 Propriedades higroscópicas das partículas

As partículas podem absorver água da atmosfera, principalmente sob condições de aumento da umidade relativa (UR %) (BOREDDY *et al.*, 2014). Devido ao ganho de água, ou também chamado de crescimento higroscópico, esse processo afeta diretamente e indiretamente as propriedades óticas dos aerossóis (ASMI *et al.*, 2010), como o espalhamento e absorção de radiação solar, e também na formação de núcleos de condensação de nuvens (LASKIN, 2010)

A higroscopia é uma das propriedades fundamentais na discussão sobre os particulados atmosféricos, pois ao absorver água um aerossol altera o seu tamanho, a sua morfologia, a fase, reatividade e, também, sua composição química e seu índice de refração (ZHAO *et al.*, 2008; LEE; LING; CHAN, 2008). A discussão sobre as transformações que as partículas higroscópicas sofrem, ainda, podem ser levadas a duas outras características que são extremamente relevantes: a delinqüência e a eflorescência. A delinqüência acontece quando a partícula, já em um alto nível de umidade, se dissolve na própria água que foi absorvida. Em contraponto, a eflorescência ocorre de maneira inversa, quando há liberação espontânea da água que foi absorvida anteriormente (ZHAO *et al.*, 2008). Assim, a transição de fase na delinqüência acontece de sólido-líquido, na eflorescência líquido-sólido, sendo esses processos que afetam a morfologia da partícula, o tamanho, e, principalmente, a reatividade química. A FIGURA 9 exemplifica o processo de deliquescência.

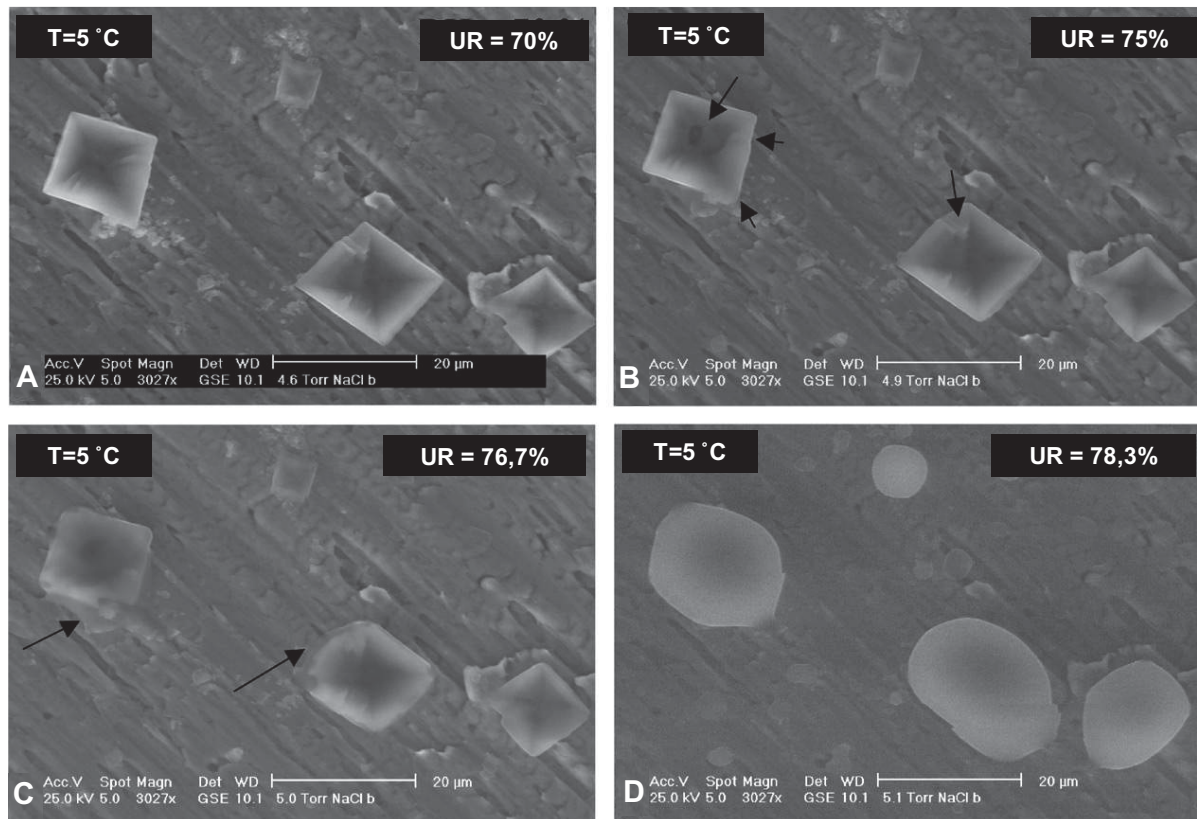


FIGURA 9. IMAGEM DE PARTÍCULAS DE NaCl EM UM PROCESSO DE DELIQUESCÊNCIA A PARTIR DO AUMENTO PROGRESSIVO DA UMIDADE RELATIVA (UR %). (A) AS PARTÍCULAS SÓLIDAS, MUDANDO MORFOLOGICAMENTE, EM (B) E (C) AS SETAS ESTÃO INDICANDO UMA FINA CAMADA DE ÁGUA NA SUPERFÍCIE DAS PARTÍCULAS. EM (D) HÁ DILUIÇÃO COMPLETA DAS PARTÍCULAS EM ÁGUA, INDICANDO A FORMAÇÃO DE GOTÍCULAS.

FONTE: Adaptado de EBERT *et al.* (2002).

Artigos recentes têm explorado a higroscopia das partículas atmosféricas (LU; HE; ZHANG, 2008; ZHAO *et al.*, 2008; LEE; LING; CHAN, 2008; ASMI, *et al.*, 2010; LEE *et al.*, 2011; GUPTA *et al.*, 2015; CHINA *et al.*, 2015; HONDAS *et al.*, 2015) buscando compreender, principalmente, como aerossóis orgânicos e inorgânicos com propriedades higroscópicas reagem na atmosfera. Li *et al.* (2016) mostram que, normalmente, nitratos que estão depositados na superfície de uma partícula individual são agentes determinantes nas propriedades higroscópicas. Especialmente para os aerossóis antárticos, Asmis *et al.* (2010) ao estudarem as partículas da costa do continente antártico, relatam que as partículas encontradas, provenientes em sua maior parte do mar, são altamente higroscópicas.

É importante notar que esses efeitos causam restrições na análise de tais partículas, principalmente ao que se refere a interpretação dos dados, uma vez que as partículas alteram diversos aspectos internos após absorver água, tornando instáveis quando expostas ao feixe de elétrons de um microscópio, por exemplo.

Utilizando técnicas espectrais (Espectroscopia no Infravermelho e RAMAN), Zhao *et al.* (2008) estudaram a deliquescência e eflorescência em partículas de aerossóis, revelando as dificuldades sobre a aplicação de métodos espectrais e a obtenção de espectros em partículas higroscópicas. Laskin (2010) e Ebert (2002) indicaram algumas técnicas microscópicas que conseguem visualizar partículas que sofreram delinquência e eflorescência, em nível microscópico, apontando principalmente o microscópio eletrônico de varredura.

3.8 PARTÍCULAS DE *BLACK CARBON* (BC)

Os aerossóis carbonosos representam uma das principais frações dos aerossóis troposféricos (WELLER *et al.*, 2013) e podem constituir em uma mistura complexa de diferentes compostos químicos (CHUNG; SEINFELD, 2002). Dentro dessa classe, as partículas de BC podem ser descritas como um material sólido e com uma aparência escura, produzida durante a combustão incompleta de combustíveis fósseis e de biomassa. O BC possui uma microestrutura grafitica (NOVAKOV, 1984; WELLER *et al.*, 2013; LONG *et al.*, 2013; SHRESTHA *et al.*, 2014) sendo o principal aerossol absorvedor de luz (e altamente refratário) na atmosfera (BISIAUX *et al.*, 2012; LAN *et al.*, 2013; OLSON *et al.*, 2015). Chamado também como fuligem, os efeitos climáticos dos aerossóis de BC dependem fortemente de suas propriedades físicas e químicas, desempenhando assim um papel importante na atmosfera terrestre, principalmente em termos de forçantes radiativas (JACOBSON, 2001; WELLER *et al.*, 2013).

A fração de BC relacionada à queima de biomassa é conhecida como carbono marrom, ou do inglês *brown carbon* (BrC), e é composta majoritariamente de carbono orgânico, incluindo materiais provenientes de incêndios e substâncias húmicas (ANDREAE; GELENCSEK, 2006; HOPKINS *et al.*, 2007; FENG *et al.*, 2013; OLSON *et al.*, 2015), o qual absorve a luz principalmente nos comprimentos de onda visível e na faixa do UV próximo. As fontes de BC e suas frações, de origem antropogênicas, são comumente as emissões de usinas que utilizam a queima de carvão, petrolíferas, e, principalmente de veículos de transporte rodoviário, navios e aeronaves que utilizam petróleo e diesel, fogões residenciais, atividades industriais, agricultura e de queimadas de florestas.

O tempo de residência dos aerossóis de BC na atmosfera é de cerca de 1 a 4 semanas (LAN *et al.*, 2013), podendo percorrer longos percursos e atingindo áreas afastadas do seu ponto de emissão (RAMANATHAN *et al.*, 2007). Alguns estudos apontaram a importância do transporte dessas partículas e das medidas a longo prazo (KOCH; HANSEN 2005; PEREIRA *et al.*, 2006; OLSON *et al.*, 2015), tratando as propriedades físicas e ópticas dos aerossóis do BC como prioridade, evidenciando a presença dos aerossóis da Antártica, em escalas espaciais e temporais, provenientes de diferentes regiões do globo terrestre (POLIAN *et al.*, 1986; WELLER *et al.*, 2013). A América do Sul e a África são apontados como principais fontes de partículas relacionadas às partículas que chegam à costa e ao oeste da Antártica (PEREIRA *et al.*, 2006). De fato, a dispersão dos aerossóis em longo prazo é um mecanismo importante e deve ser levado em discussão e argumentações de caráter investigativo (BABU, 2017), mas falta de conhecimento a respeito do efeito regional das partículas de BC, das fontes locais e, conseqüentemente, suas implicações ambientais em locais remotos não têm sido discutidas profundamente.

Em termos gerais, partículas brilhantes, com coloração ou translúcidas tendem a refletir a radiação em todas as direções e, também, de volta para o espaço, enquanto aerossóis mais escuros podem absorver quantidades significativas de luz. Alguns autores consideram as emissões de BC (média total) como a segunda emissão, de origem antropogênica, mais importante relacionada as forçantes climáticas, indicando como um forçante positivo de, aproximadamente, $+1,1 \text{ W m}^{-2}$ (JACOBSON, 2001; CHUNG; SEINFELD, 2005), e com enorme potencial para aquecer a atmosfera (BOND *et al.*, 2013). Recentemente, os trabalhos científicos têm sugerido que as forçantes climáticas de origem antropogênicas relacionadas aos aerossóis carbonosos tem um fator significativo, uma vez que a forçante de BC referentes à combustão de combustível fóssil varia de $+0,1$ a $0,3 \text{ W m}^{-2}$ (SCHULZ *et al.*, 2006; BOND *et al.*, 2007).

Em relação à distribuição global e a importância dos aerossóis, alguns estudos têm se especificado em tratar a influência de BC na Antártica, relatando as observações de BC em termos de deposição no gelo, transporte de massas de ar, níveis de concentração e as implicações nas mudanças climáticas (BODHAINE, 1995; HANSEN, 2001; WOLFF; CACHIER, 1998; PEREIRA *et al.*, 2006; EVANGELISTA *et al.*, 2007; HARA *et al.*, 2008; CHAUBEY *et al.*, 2010; GRAF *et al.*, 2010; HARA *et al.*,

2010; HADLEY; KIRCHSTETTER, 2012; BISIAUX *et al.* 2012, WELLER *et al.*, 2013; BABU, 2017). Partículas de BC identificado em regiões polares remotas, como o Ártico e na Antártica, implica em um efeito amplamente climático (CHENG, 2014). Especialmente nas regiões polares, esses aerossóis que absorvem radiação tem um efeito significativo devido ao albedo (HADLEY; KIRCHSTETTER, 2012), uma vez que o ambiente tem em sua grande maioria uma vasta cobertura de gelo de neve, gelo marinho e gelo glacial. A superfície brilhante da neve e do gelo, a qual reflete em média 90 % da radiação incidente de onda curta, fornece ao ambiente polar maior suscetibilidade aos efeitos ópticos (OGUNRO *et al.*, 2017) e a deposição dessas partículas carbonosas na neve pode contribuir substancialmente para perda de gelo, causada pelo derretimento devido ao aquecimento rápido (QUINN *et al.*, 2007; WELLER *et al.*, 2013; CHENG, 2014; OGUNRO *et al.*, 2017).

A intensificação das atividades humanas na Antártica, principalmente na costa do continente, como as expedições científica e turismo, aumentou as emissões de espécies antropogênicas, notadamente no período do verão austral (PEREIRA *et al.*, 2006; TOMASI *et al.*, 2007; TIN *et al.*, 2009; GRAF *et al.*, 2010; BABU, 2017). O impacto local da poluição tem crescido, acentuando as concentrações de BC devido a diversas atividades, como a incineração de resíduos de estações científicas, emissões de combustíveis fósseis para a geração de energia e por emissões de veículos motorizados, derivadas da combustão de carros utilizados na região, navios e aeronaves que cercam a Antártica (PEREIRA *et al.*, 2006; LYNCH *et al.*, 2010; WELLER *et al.*, 2013). A partir da década de 1980, o turismo da Antártica encontrou um período de explosão e a quantidade de visitantes que frequentaram a porção terrestre a cada ano começou a aumentar fortemente (LYNCH *et al.*, 2010; VERBITSKY, 2013). Mais de 40 mil pessoas visitam a Antártica todos os anos e os números tendem a crescer, onde os principais meios de transporte utilizado para chegar a Antártica se dá por vias aéreas ou marítimas (WACE, 1990; SWITHINBANK, 1993; LYNCH *et al.*, 2010).

Uma compreensão completa dessas propriedades e técnicas precisas para a determinação de BC na atmosfera são consideradas essenciais, tais como estudos sobre a interação desses componentes atmosféricos com a neve e o gelo, bem como a quantificação da influência das atividades humanas em regiões pristinas.

3.9 REVISÃO DE ANÁLISES INSTRUMENTAIS

Buscando o possível histórico atmosférico e resgatando os mecanismos de formação e reação de aerossóis, a identificação microscópica das características das partículas se faz necessária para compreender como o meio ambiente interage e as modifica. No entanto, uma avaliação precisa sobre as propriedades físicas e químicas desses componentes atmosféricos se torna um processo trabalhoso, devido às variações substanciais em sua composição. Com isso, a utilização de métodos analíticos combinados e complementares se tornam eficazes, resultando em uma leitura mais detalhada, confiável e menos exaustiva.

Ao discorrer sobre a microanálise de partículas e suas diversas técnicas, deve-se elucidar os fundamentos que englobam o comportamento molecular dos aerossóis, uma vez que o princípio básico da análise de partícula está, principalmente, na interação da radiação eletromagnética com a amostra (partículas). Uma grande vantagem do uso de métodos que se baseiam na utilização de um feixe de elétrons incidindo sobre uma determinada amostra está na combinação de dois aspectos que se complementam: a) a obtenção da imagem das partículas com resolução suficiente para visualizar a sua morfologia, e b) a análise espectroscópica das partículas, que fornece informações sobre sua composição química e estrutural.

Neste trabalho, as principais técnicas utilizadas para a análise (em escala micro-espacial) dos aerossóis utilizaram como base a produção da imagem e métodos de caracterização química, tais como a Microscopia Eletrônica Varredura (MEV) acoplada a Espectroscopia Dispersiva de Raios-X (EDX), Microscopia de Transmissão de raio-X (*Scanner Transmission X-ray microscopy* – STMX) associada à Espectroscopia de Absorção de Raios-X (*Near Edge X-ray Absorption Fine Structure* - NEXAFS) e, por fim, métodos vibracionais, tais quais a Microespectroscopia RAMAN e Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared* – FT-IR). As siglas MEV/EDX, STMX/NEXAFS, RAMAN e IR serão utilizadas no decorrer desse trabalho.

A seguir, serão apresentados os instrumentos de amostragem das partículas, utilizados para a coleta dos aerossóis, assim como as técnicas de espectroscopia e microscópicas e como elas fornecem informações detalhadas sobre as partículas atmosféricas. Além da microanálise dos aerossóis, também foi utilizado um modelo

de dispersão atmosférica, com o objetivo de conhecer o histórico das massas de ar preferencias para o período de amostragem.

3.9.1 Instrumentos de amostragem

3.9.1.1 Impactador de cascata *May Impactor*

Desde a criação original, por May (1945), diversos tipos impactadores foram projetados, e estão sendo usados e descritos na literatura sobre amostragem de aerossóis. Os impactadores em cascata são dispositivos que coletam e segregam os aerossóis em intervalos de tamanhos conhecidos. Basicamente, esses dispositivos são constituídos por uma série de estágios de classificação, onde cada estágio contém um anteparo de impactação, que geralmente é um *slide* de vidro utilizado em microscópios, recoberto por um substrato. Por cada etapa passa um fluxo de aerossol em uma corrente de ar, gerado por uma bomba, atravessando a abertura e se depositando no substrato. Devido à inercia, as partículas com diâmetros maiores impactarão sobre as primeiras placas posicionadas no primeiro estágio, enquanto que as partículas menores continuam no percurso, se desviando do obstáculo anterior, chegando ao próximo estágio. Com isso, as partículas com diâmetro menor são depositadas nos estágios inferiores. A FIGURA 10 ilustra esse processo.

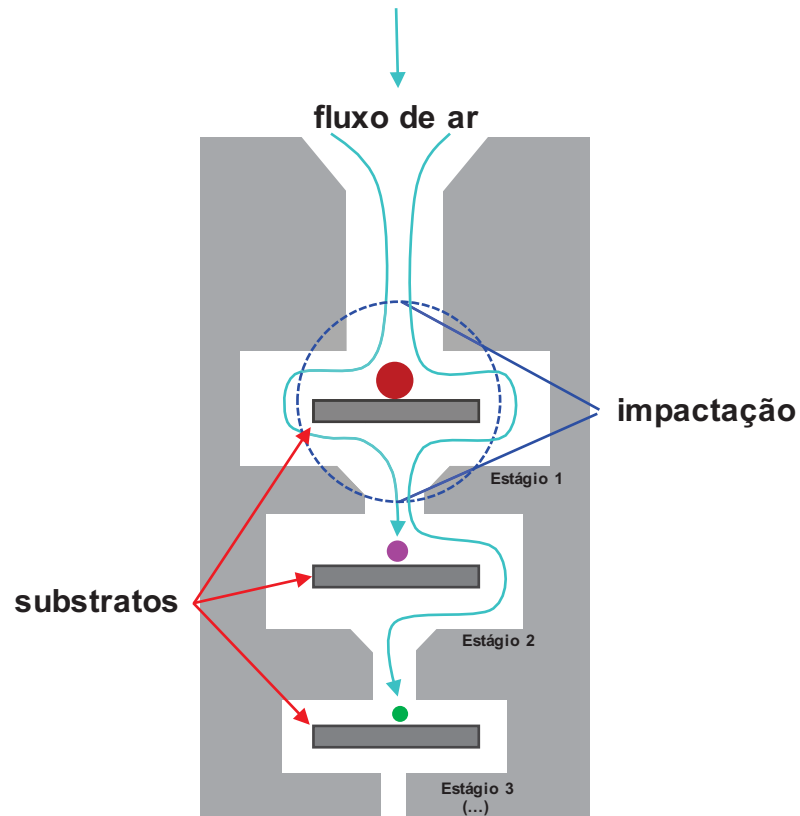


FIGURA 10. MODO DE IMPACTAÇÃO NO IMPACTADOR EM CASCATA. AS PARTÍCULAS MAIORES SE DEPOSITAM NOS PRIMEIROS ESTÁGIOS, E AS MENORES SOFREM UM DESVIO PARA OS ESTÁGIOS INFERIORES.

O equipamento utilizado para a amostragem das partículas foi o amostrador em cascata *May Impactor* (FIGURA 11) (MAY, 1975), o qual é uma caixa metálica de 10x10x15 cm. O amostrador é composto por seis estágios diferentes, apresentado na TABELA 1.

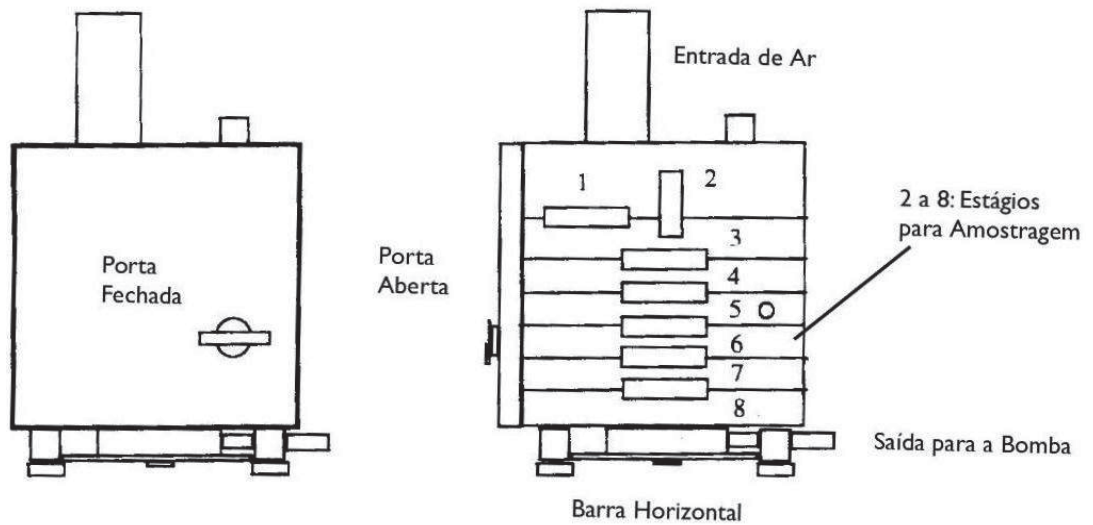


FIGURA 11. AMOSTRADOR *MAY IMPACTOR* E SUAS PARTES INTERNAS.
Fonte: AVIGO JR. (2008).

TABELA 1. ESTÁGIOS E TAMANHOS RESPECTIVOS DAS PARTÍCULAS AMOSTRADAS NO *MAY IMPACTOR*.

| Estágio | Tamanho da Partícula Impactada (μm) |
|---------|--|
| 1 | 16 |
| 2 | 8 |
| 3 | 4 |
| 4 | 2 |
| 5 | 1 |
| 6 | 0,5 |
| 7 | 0,25 |

3.9.1.2 *Impactador Battelle*

O sistema de impactação do amostrador *Battelle* (MITCHELL; PILCHER, 1959) utiliza o mesmo conceito do *May Impactor*. Com cinco estágios de amostragem (0,5 - 4 μm), o amostrador utiliza *grids* transmissão (pequenas grades compostas com redes de malha *Copper 400*, recobertas com um filme de carbono tipo B; *Ted Pella, Inc.*) para a impactação das partículas. A FIGURA 12 ilustra o amostrador *Battelle* com os tamanhos e estágios.



FIGURA 12. IMPACTADOR *BATTELLE* COM SEUS ESTÁGIOS E TAMANHOS DE AMOSTRAGEM DE PARTÍCULAS.

3.9.1.3 *Aetalômetro – AE33*

O Aetalômetro (Aethalometer® *multi-wavelegth*, Magee Scientific) modelo AE33, realiza medições de BC em tempo real, por meio da atenuação óptica da luz das lâmpadas LED, as quais emitem 7 comprimentos de onda: 370, 470, 520, 590, 660, 880 e 950 nm. As lâmpadas são responsáveis pela diferenciação do material coletado de acordo com sua origem, uma vez que as partículas de aerossóis de diferentes fontes possuem espectros distintos e, assim, transmitem suas intensidades de acordo com o comprimento de onda da luz.

A amostragem de aerossol de BC é contínua e on-line, sendo realizada a partir de uma entrada que coleta as partículas, posteriormente depositadas em um filtro de quartzo. Os dados do Aetalômetro foram calibrados a partir de padrões óticos NIST. A FIGURA 13 ilustra o AE33.



FIGURA 13. AETALÔMETRO MODELO AE33 (MAGEE ®), AMOSTRADOR ON-LINE DE PARTÍCULAS DE *BLACK CARBON* (BC).
FONTE: MAGEE ®.

3.9.2 Instrumentos de análises

3.9.2.1 Fundamentação sobre a interação da energia com a matéria

Ao incidir em um material, como por exemplo uma amostra que será analisada em um equipamento que utiliza a luz fonte de energia, as cargas elétricas da onda eletromagnética sofrem influência dos campos elétricos e magnéticos, e com isso a luz tem suas propriedades ligeiramente modificadas em relação às que tinha antes de atravessar o meio. A energia total dessa molécula será a soma da energia elétrica, da energia vibracional e, no caso de moléculas gasosas, a soma também da energia rotacional.

A mecânica quântica prevê que apenas certas configurações de órbitas de elétrons são permitidas para cada átomo, e apenas certas frequências e amplitudes vibracionais. Uma molécula pode sofrer uma transição para um nível mais alto de energia absorvendo radiação eletromagnética (MANNHEIMER, 2002; SKOOG; CROUCH; HOLLER, 2009). Da mesma forma, ela pode descer a um nível mais baixo de energia emitindo energia radiante. Como uma molécula isolada só pode absorver e emitir radiação em quantidades discretas, ele pode interagir com certos comprimentos de onda (HENKE *et al.*, 1993). No caso das moléculas, a região espectral onde mudanças nos orbitais (transições) são observadas dependendo do

tipo de níveis envolvidos (SKOOG; CROUCH; HOLLER, 2009). Geralmente, as transições eletrônicas (absorção) estão associadas à região da radiação de raios-X, UV e no visível, a região do infravermelho está associada a mudanças no vibracional e as rotacionais na região de micro-ondas.

Quando um feixe de elétrons, acelerado por um campo de alta tensão, incide sobre uma amostra, sua intensidade decai gradualmente. Esta atenuação pode ser devida a dois fenômenos: absorção e espalhamento. De modo geral, essa excitação incidente acarretará em uma resposta proveniente da matéria, detectada por um sensor apropriado (SKOOG; CROUCH; HOLLER, 2009; PAIVA *et al.*, 2010). Os sinais de resposta são utilizados nas diversas técnicas de microscopia e espectroscopia para caracterização das amostras e na obtenção da imagem. Os sinais de resposta ao feixe incidente incluem os elétrons secundários, os quais em sua maior parte são expelidos na superfície das partículas, os elétrons retroespalhados (ou refletidos) e elétrons transmitidos. Os efeitos da interação do feixe de elétrons incidentes com a matéria estão ilustrados na FIGURA 14.

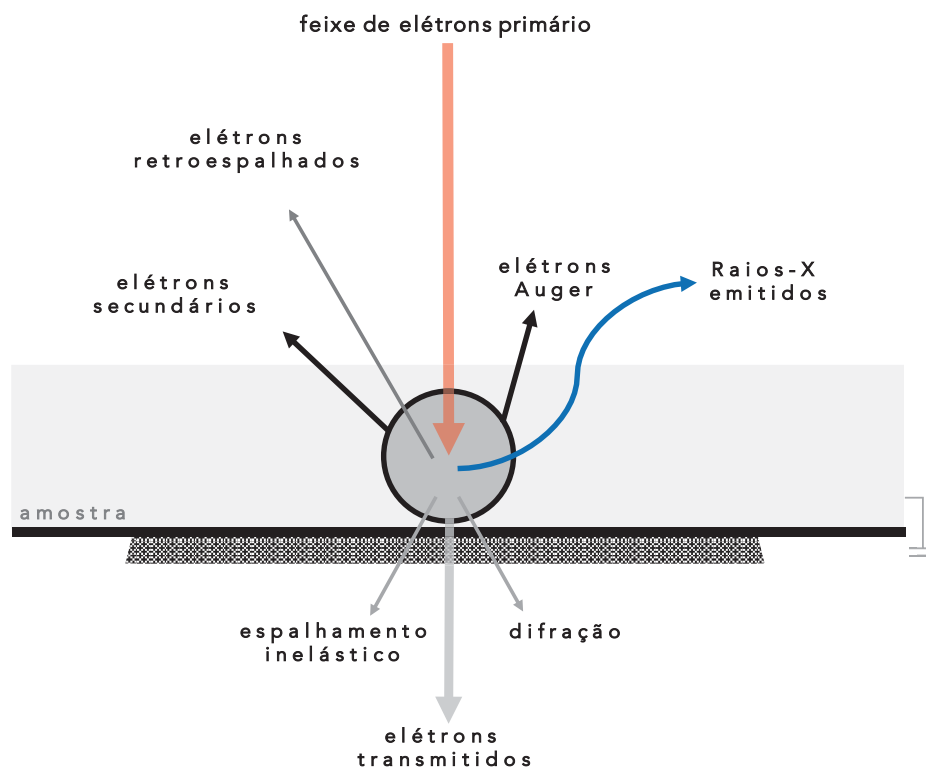


FIGURA 14. OS SINAIS PRODUZIDOS PELA INTERAÇÃO DE UMA AMOSTRA IRRADIADA POR UM FEIXE DE ELÉTRONS, EM UMA PARTÍCULA POSICIONADA SOBRE UM SUBSTRATO.
 FONTE: Adaptado de LASKIN (2010).

À medida que os elétrons penetram na matéria, deixam de seguir a direção original do feixe, e passam a se difundir aleatoriamente. O perfil da profundidade que o feixe alcança depende, basicamente, da sua energia, penetrando alguns μm^3 dentro da amostra (LASKIN, 2010). A interação dos átomos com o feixe, resulta na ionização das camadas mais internas dos átomos (camadas K, L e M), e é chamada de fluorescência de raios-x. O preenchimento das vacâncias resultantes por elétrons mais periféricos induz a emissão de raios-x característicos dos elementos constituintes das amostras, e com isso o sinal desses raios-X pode ser usado para gerar imagens específicas de partículas elementares. Os microscópios eletrônicos de varredura (MEV) acoplados a detectores de energia dispersiva de raios-x (do inglês, *energy dispersive x-ray spectrometer* - EDX) é um exemplo da utilização desses sinais para caracterizar amostras.

O espalhamento inelástico ocorre quando o elétron incidente perde energia ao interagir com a matéria, ou seja, há uma transferência de energia. A espectrometria RAMAN, que será detalhada depois, tem como base teórica o espalhamento inelástico e a vibração molecular. Em contraponto, o espalhamento elástico (ou difração) acontece quando o espalhamento ocorre, mudando a direção do feixe incidente, porém sem perder energia (HENKE *et al.*, 1993).

Um parâmetro importante que deve ser indicado é o comportamento do feixe incidente em materiais com diferentes números atômicos. Amostras de baixo número atômico apresentam uma probabilidade de espalhamento pequena, uma vez que os elétrons incidentes podem penetrar mais profundamente, sendo, por fim, absorvidos pelo material, dificultando o espalhamento e minimizando o retroespalhamento. Em amostras de alto número atômico, todavia, o espalhamento acontece próximo à superfície e grande parte dos elétrons são retroespalhados. Com isso, algumas técnicas e equipamentos são propícios a revelar o conteúdo específico de materiais com baixo e alto número atômico. Por fim, é válido reforçar que todos os elétrons do feixe incidente deixam a amostra em suas diferentes formas citadas acima, e são descarregados à terra.

3.9.2.2 Técnicas analíticas: espectroscopia, microscopia e a análise integrada de partículas individuais

Uma vez que analisar, como tradicionalmente era feito, volumosas quantidades de partículas, em um panorama geral, não descrevem bem a população de partículas, o estudo de partículas individuais tem se mostrado muito útil para a comunidade científica (JUNG *et al.*, 2014; LASKIN *et al.*, 2016). Recentemente, a utilização de técnicas analíticas de microanálises que utilizam equipamentos sofisticados tem ganhado atenção, devido ao nível de detalhamento que proporciona às partículas individuais.

Uma compreensão detalhada da química de partículas, muitas vezes, requer uma combinação de métodos analíticos (LASKIN, 2010; MOFFET *et al.* 2011; SONG *et al.*, 2013). A aplicação de diferentes métodos analíticos para análise de aerossóis é interdependente, especialmente quando as informações obtidas para uma partícula, a partir de uma técnica, se baseiam e se orientam em medidas subsequentes à outra técnica.

O fundamento básico de qualquer espectroscopia é a interação da radiação eletromagnética com a amostra (matéria), objetivando a determinação da estrutura molecular, composição química das partículas e determinação dos níveis de energia de átomos ou moléculas (SKOOG; CROUCH; HOLLER, 2009). O resultado gráfico de uma técnica espectroscópica é apresentado como uma função do comprimento de onda, ou mais comumente como frequência, e é chamado de espectro. As diferentes regiões espectrais exigem detectores apropriados para cada tipo de espectroscopia, utilizando diferentes princípios físico. Alternativamente, as técnicas espectroscópicas vibracionais, como o RAMAN e IR por exemplo, são poderosas para análise de grupo funcional e especiação molecular de compostos químicos orgânicos e inorgânicos, incluindo espécies hidratadas em condições ambientais (GEBAUER; TREUEL, 2011).

As técnicas de espectroscopia, geralmente, estão associadas à microscopia. A microscopia tem, por finalidade, a obtenção da imagem, permitindo distinguir detalhes não revelados ao olho nu. Fundamentalmente, a imagem microscópica é caracterizada pelo aumento, resolução e contraste. A utilização do MEV/EDX pode fornecer informações quantitativas sobre a composição elementar de um grande número de partículas e tem sido utilizado para a caracterização de amostras de

aerossóis atmosféricos. Embora o equipamento seja muito potente, o MEV tem capacidade limitada para a realização de especiação molecular de partículas, detalhando apenas a superfície da amostra e tem dificuldades de sondar partículas semi voláteis, em condições não destrutivas devido ao feixe de elétrons utilizado e/ ou ao elevado vácuo mantido na câmara de amostra (SOBANSKA *et al.*, 2011; JUNG *et al.*, 2014; LI *et al.*, 2016). Porém, o MEV é um instrumento comum e de fácil utilização, e os espectros resultantes, geralmente, servem como base preliminar para outras técnicas.

Embora RAMAN e a espectroscopia IR sejam similares, pelo fato de ambas as técnicas espectroscópicas serem vibracionais e fotônicas, existe diferenças em seus espectros, devido a seus diferentes mecanismos e fundamentos de geração de sinal (isto é, dispersão vs. absorção de energia, respetivamente), tornando as duas técnicas complementares. Porém, para a espectroscopia IR é necessário que a molécula tenha um dipolo elétrico permanente e para a espectroscopia RAMAN é a polarização da molécula que é importante (JUNG *et al.*, 2014).

Os espectros do RAMAN e da espectroscopia IR tem um intervalo característico entre $100 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ e $680 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, respetivamente, tornando o RAMAN eficiente para identificar óxidos metálicos (SOBANSKA *et al.*, 2011; JUNG *et al.*, 2014). A microscopia RAMAN pode ainda fornecer imagens em profundidade, quando operando no modo confocal. As medições desses dois equipamentos podem ser feitas sob condições ambiente e sem preparação ou modificação da amostra. Os picos de RAMAN mais acentuados são muito úteis para a especificação molecular inequívoca, mesmo para amostras contendo água, uma vez que as moléculas H_2O exibem forte absorção nas feições de absorção na espectroscopia IR, que podem sobrepor as outras bandas. Por outro lado, o feixe de laser empregado no RAMAN pode levar a danos em partículas individuais e a interferência pela fluorescência, que não são problemas nas medições no infravermelho.

Enquanto os métodos de microscopia têm a vantagem de apurada resolução espacial, sua análise elementar não é suficiente para caracterizar aerossóis com o carbono (MOFFET *et al.*, 2010). As técnicas vibracionais também se limitam a esse quesito, uma vez que são concentradas as informações de estrutura molecular ou, pelo menos, especiação de ligação de carbono e/ou grupos funcionais orgânicos, além de prover de uma resolução geralmente insuficiente para análises de partículas

submicrométricas, devido ao feixe de luz que não focaliza abaixo do limite de detecção. A utilização da Microscopia de Transmissão de Raios-X (*Scanning Transmission X-Ray Microscopy* – STXM) acoplada a Espectroscopia de Absorção de Raios-X (*Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure* - NEXAFS) é uma técnica valiosa na análise da fração orgânica de partículas, utilizando raios-X não destrutivos para distinguir os grupos funcionais orgânicos que absorvem diferentes energias de ligação de moléculas contendo carbono. A técnica tem sido utilizada em diversos estudos (RUSSEL *et al.*, 2002; TAKAHAMA *et al.*, 2007; MOFFET *et al.*, 2010; PÖHLKER *et al.*, 2012; LASKIN *et al.*, 2016) para ampliar a compreensão científica do material orgânico contido em uma partícula de aerossol, assim como esses diferentes tipos compostos podem interagir com a atmosfera, como por exemplo na interação com a radiação solar (MARIA *et al.*, 2004).

Embora poucos estudos tenham empregado múltiplas técnicas em combinação com STXM/NEXAFS em amostras de aerossóis atmosféricos, alguns estudos recentes têm empregado a integração do STXM/NEAXS com outras técnicas complementares. Combinados com outras técnicas de microscopia (MEV/EDX, TEM, EELS, AFM) e técnicas espectroscópicas (IR-FT, RAMAN) preveem um avanço nas investigações científicas sobre ciências atmosféricas e ambiental.

Para sintetizar a relação entre as técnicas que serão utilizadas neste trabalho, a FIGURA 15 apresenta as capacidades de cada método de análise usados na análise de aerossóis atmosféricos, em escala de tons de cinza: forte, médio e, por fim, capacidade fraca, em relação as técnicas.

| | | | | | | | | | | |
|-------------|------------------|--------------------|---------------------|---------------------|---------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|----------------------|--|-------|
| STMX/NEXAFS | | | | | | | | | | Forte |
| MEV/EDX | | | | | | | | | | Médio |
| RAMAN | | | | | | | | | | Fraco |
| IR - FT | | | | | | | | | | |
| | Ligação Orgânica | Ligação Inorgânica | Número Atômico Z<11 | Número Atômico Z>11 | Morfologia Partículas Ultrafina | Morfologia Partículas Finas | Morfologia Partículas Grossas | Contagem Estatística | | |

FIGURA 15. RELAÇÃO ENTRE AS TÉCNICAS E SUAS CAPACIDADES DE ANÁLISES
 FONTE: Adaptado de MOFFET *et al.* (2010).

As técnicas mais utilizadas para caracterizar aerossóis são as microscopias eletrônicas e espectroscópicas, oferecendo a melhor combinação de informação química e resolução espacial. O MEV fornece a vantagem de alto contagem de

partículas, mas se limita à análise elementar quantitativa de elementos pesados ($Z > 11$), com baixa resolução espacial. O RAMAN e IR, oferecem vantagens referentes as ligações atômicas, porém também apresentam menor resolução espacial.

Embora a resolução espacial de STXM seja menor que no MEV, as suas vantagens incluem (1) especificidade química, (2) maior resolução de energia, (3) baixa energia de excitação (100-2000 eV vs 50-200 keV), (4) exposição à radiação reduzida e (4) sem requisitos de ultra vácuo. Portanto, o STXM proporciona uma sensibilidade química melhorada para a obtenção de ligação química, especificação e informação de estado de oxidação, em comparação com outras microscopias eletrônicas. A maior limitação do uso do SXTM/NEXAFS é o alto custo da análise, devido à utilização da radiação síncrotron.

A seguir será detalhada a teoria básica de todos os instrumentos de análises empregados na metodologia deste trabalho.

3.9.2.3 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) acoplado a Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios-X (EDX)

O microscópio eletrônico de varredura é um tipo de microscópio de alta resolução que utiliza um feixe de elétrons de alta energia para obter a imagem da superfície de amostras. Os elétrons interagem com os átomos da amostra, produzindo sinais que contém informações sobre a composição, topografia e outras propriedades (LI *et al.*, 2016). O princípio básico do MEV consiste em utilizar um feixe de elétrons, que incide na superfície da amostra, fazendo uma varredura ponto a ponto, por linhas sucessivas, transmitindo um sinal ao detector. Em relação aos microscópios óticos convencionais, o MEV resulta em imagens de alta resolução (aumento de 300.000 vezes, ou mais), com grande profundidade de foco. Esse tipo de microscópio tem sido utilizado em diversos estudos sobre partículas atmosféricas (MALEK *et al.*, 2011; MASKEY *et al.*, 2011; SONG *et al.*, 2013; EOM *et al.*, 2016), servindo principalmente quando integrado com outras técnicas, como base para reconhecimento de compostos em aerossóis.

Na configuração interna do MEV, o feixe de elétrons é produzido, geralmente, por um filamento de tungstênio (W), no compartimento chamado canhão de elétrons, onde também abriga o cátodo (cilindro de *Whenelt*) e o ânodo (SLAYTER; SLAYTER,

1992). A diferença de potencial proporcionado pelo ânodo provoca variação na aceleração dos elétrons, resultando no aquecimento do filamento (~ 2500 °C) e, assim, na emissão termiônica de elétrons (com potência, aproximadamente, de 1 a 30 kV). A corrente elétrica no filamento emite, espontaneamente, os elétrons, os quais são acelerados por um campo elétrico (E), fornecendo energia suficiente para o feixe seguir até atingir a amostra, que está localizada na câmara de amostra (WILLIS; BLANCHARD; CONNER, 2002).

O feixe é orientado por um sistema de bobinas de deflexão, posicionadas no interior da lente final, juntamente com um dispositivo de varredura, de modo a varrer a superfície da amostra seguindo uma malha retangular. A objetiva tem a função de ajustar o foco (eixo x e y) sobre o objeto. O sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra, uma vez que o feixe está interagindo com a amostra, há a produção de elétrons (elétrons secundários, retroespalhados, FIG. 14) que são reconhecidos por detectores adequados, convertendo assim em um sinal de vídeo (SLAYTER; SLAYTER, 1992; GOLDSTEIN *et al.*, 2017).

A interação do feixe de elétrons com a amostra promove a excitação dos elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes, causando mudança de níveis energéticos nas camadas eletrônicas. Por exemplo, ao ser acelerado (excitado) nas camadas mais internas (K ou L), o elétron deixa aquela camada, e assim outro elétron ocupa sua posição, emitindo um fóton de energia típica do comprimento de onda do raio-X (SKOOG; CROUCH; HOLLER, 2009). Com isso, a medição da energia associada a esse elétron é feita através de um detector, instalado na câmara de vácuo do MEV (GOLDSTEIN *et al.*, 2017). Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos estão presentes naquele local. O diâmetro reduzido do feixe (*spot size*) permite a determinação da composição elementar em amostras de tamanhos < 5 μm , permitindo uma análise quase que pontual. Através da análise dos picos obtidos no espectro pode-se determinar os elementos presentes na amostra. A resolução espacial da análise depende da energia do raio-X detectado e da natureza do material (WILLIS; BLANCHARD; CONNER, 2002).

Dentre os detectores, o MEV acoplado ao EDX é uma eficiente ferramenta de análise. Assim, enquanto o MEV proporciona nítidas imagens, o EDX permite a identificação elementar da amostra, ou seja, o detector de energia dispersiva é usado

para detectar os raios-X e converter sua energia em cargas elétricas. Essas cargas serão o sinal e, quando processadas, identificam a energia dos raios-X e, conseqüentemente, seus elementos. O detector é capaz de determinar a energia dos fótons que ele recebe, em um processo de medida rápido (SLAYTER; SLAYTER, 1992).

Dentro das variações do equipamento, um MEV/EDX, proporcionando uma varredura digital sob o controle do computador, chamada de *CCSEM/EDX* (do inglês *Computer Controlled SEM/EDX*). Por ser apenas uma variação do MEV/EDX, o equipamento ainda permite a caracterização física e química automatizada de amostras de aerossóis, realizando aproximadamente 1000 partículas por hora (WILLIS; BLANCHARD; CONNER, 2002; SOBANSKA *et al.*, 2012), tornando possível examinar uma amostra estatisticamente em um tempo razoável. O equipamento também armazena todas essas informações eletronicamente para posterior revisão e interpretação, e os dados de composição elementar combinados com propriedades físicas da partícula fornecem a base para classificar partículas individuais em classes diferentes.

Como descrito anteriormente, o MEV/EDX tem capacidade limitadas para especiações moleculares e, devido à alta energia incidente, partículas semi voláteis podem ser destruídas.

3.9.2.4 Microscopia de Transmissão de Raios-X (Scanning Transmission X-Ray Microscopy – STMX) acoplada a Espectroscopia de Absorção de Raios-X (Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure - NEXAFS)

Estendendo a compreensão sobre os tipos de radiação eletromagnética utilizada em equipamentos de química analítica, a utilização dos raios-X como fonte de radiação incidente se tornou muito comum e tem sido aplicada em diversas áreas da ciência. Esse tipo de radiação apresenta um comprimento de onda comparável ao tamanho dos átomos, além de ionizar moléculas e exibir um alto poder de penetração nas amostras. A combinação da microscopia com técnica espectroscópica utilizando uma fonte de raios-X de alta potência (luz síncrotron) tem sido descrita como um método sofisticado e de alto detalhamento em análises de aerossóis atmosféricos (OSAN *et al.*, 2006; HOPKINS *et al.*, 2007; MOFFET, TIVANSKI e GILLES, 2010).

Baseado no limitado background sobre aerossóis antárticos, este trabalho faz considerações e utiliza métodos baseadas na combinação STXM/NEXAFS como método complementar e fundamental nas análises das partículas.

A teoria básica da eletrodinâmica propõe que as partículas emitem radiação devido a influência de um campo magnético, como dito anteriormente. A partir deste princípio, um sincrotron é um acelerador de partícula que move elétrons com velocidades relativísticas em um campo magnético, que as força a passar ao longo de um caminho curvado (formato de anel), e em um campo elétrico que tem a função de acelerá-las, mantidas em energia constante, produzindo um feixe de luz raio-X extremamente potente. Os elétrons são submetidos à uma força magnética, ao passo que atravessam dispositivos inserção magnética (*Undulator* ou *Wigglers*), os quais os mantêm em órbita fechada e dirigidos por um feixe, seguindo para um monocromador que fornece uma energia adicional, até chegar na amostra (KILCOYNE *et al.*, 2003; MOFFET, TIVANSKI e GILLES, 2010). No final de cada feixe pode haver um ou mais experimentos conectados à linha de transmissão, com respectivos equipamentos e métodos diferenciados de análise.

Dentro da química de aerossóis, as técnicas que utilizam esse tipo de radiação buscam desenvolver metodologias que mapeiem com precisão a heterogeneidade interna das partículas individuais, com embasamento estatístico apropriada. Com isso, o STXM/NEXAFS proporciona e revela informações sobre a morfologia de aerossóis atmosféricos, cobertura da superfície e estado de mistura interno, mapeando principalmente carbono orgânico, elementar e alguns dos compostos inorgânicos. A FIGURA 16 apresenta, de forma simplificada, as partes do que compõe o sincrotron e a linha de feixe do STXM/NEXAFS.

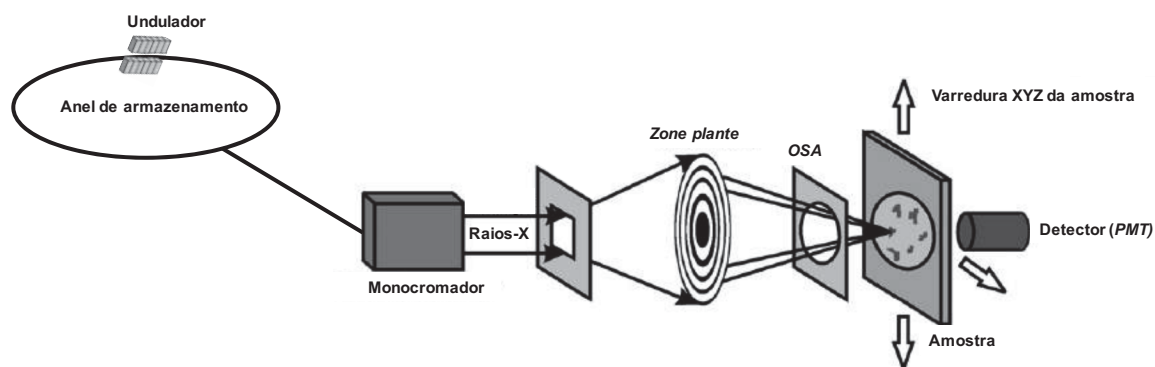


FIGURA 16. COMPONENTES DO STXM/NEXAFS ALIMENTADO PELA RADIAÇÃO DE LUZ SINCROTRON (FORA DE ESCALA).
 FONTE: Adaptado de HOPKINS *et al.* (2007).

A espectroscopia de absorção de raios-X (do inglês, *X-ray Absorption Spectrometry - XAS*) é uma ferramenta que fornece informações da distribuição local em torno de um elemento selecionado, contido em uma amostra. A principal fonte de energia desse tipo de método são anéis de armazenamento de elétrons de alta energia (>1 GeV), provenientes de laboratórios de luz síncrotron (MOFFET *et al.*, 2010). O termo “XAS” se estende em diversas técnicas, compreendendo XAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*), a qual inclui o NEXAFS. Um espectro de absorção de raio-X fornece informações a respeito das transições eletrônicas nos níveis mais internos de um átomo, sendo que o processo básico de XAS consiste na excitação dos elétrons localizados em níveis 1s ou 2p, através da absorção de raios x. O nível de energia da vagaência de orbitais não ocupados fornece informações químicas importantes, como o estado de oxidação e grupos funcionais (LASKIN, 2010).

Variando conforme a magnitude, tipicamente os STXMs apresentam uma resolução por volta de 20 eV - 300 eV, com feixe de luz síncrotron (KILCOYNE *et al.*, 2003; LASKIN, 2010). Dentro da configuração do microscópio, estão contidos os dispositivos OSA (do inglês *Order Selection Aperture*) e a placa *Fresnel zone*, destinados para o foco da imagem, onde aquele está relacionado a abertura da lente, enquanto este tem a função de colimar o feixe monocromático na amostra, na direção Z (KILCOYNE *et al.*, 2003; WARWICK *et al.*, 2002).

O feixe de raios-X monocromático, produzido na fonte de síncrotron, entra na câmara, em ultra vácuo, do STXM e é direcionado à placa *Fresnel zone*, que concentra o feixe de raios-X para um tamanho limitado, entre 20 e 40 nm (*spot size*), dependendo da placa utilizada (HOPKINS *et al.*, 2007; MOFFET; TIVANSKI; GILLES, 2010). A

amostra fica localizada no ponto focal do feixe, onde os raios-X são transmitidos através dela, a uma energia constante. Assim, a amostra é rasterizada ao longo de X e Y para gravar uma imagem. Os espectros de transmissão são obtidos, variando a energia do monocromador e as sequências de imagens são adquiridas, gerando uma “pilha” (*stack*, nome do processo em inglês) de imagens. Uma pilha é, essencialmente, um mapa tridimensional em posição, energia e transmissão (FIGURA 17). Os espectros da espectroscopia NEXAFS das regiões de interesse são extraídos da pilha, permitindo o mapeamento espacial de informação de ligação química (KILCOYNE *et al.*, 2003).

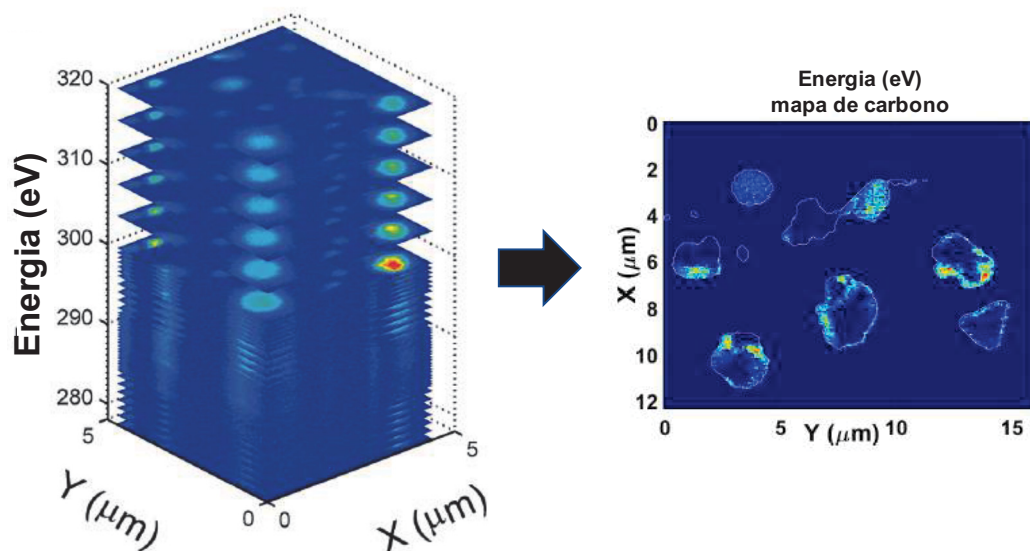


FIGURA 17. ILUSTRAÇÃO DO PROCESSO DE EMPILHAMENTO DE IMAGENS PRODUZIDAS PELO STMX/NEXAFS, CHAMADO DE “STACK”, E UMA IMAGEM DAS PARTÍCULAS COM AS ENERGIAS CARACTERÍSTICAS.

FONTE: Adaptado de MOFFET *et al.* (2010).

Esta técnica adquire sinal no modo de transmissão, o qual é detectado por um tubo foto multiplicador (PMT, *Photo Multiplier Tube*) e convertido em densidade óptica (*OD* - optical density, do inglês), para poder ser quantificado posteriormente. O sinal e sua intensidade depende da espessura, densidade e composição da amostra, conforme descrito pela lei de Lambert-Beer:

$$OD = -\ln \frac{I}{I_0} = \mu \rho d \quad (E1)$$

onde I_0 é o fluxo de fótons incidentes sobre a amostra, I é o fluxo transmitido através da amostra, d é a espessura da amostra, ρ é a densidade da amostra e μ o coeficiente de absorção de massa, que depende da energia do fóton incidente (HOPKINS *et al.*, 2007).

3.9.2.5 Espectroscopia vibracionais: espectroscopia no Infravermelho (*Infrared - IR*) por Transformada de Fourier (*Fourier Transformation - FT*) e microespectroscopia RAMAN

No que se restringe a análise de aerossóis, principalmente quando o interesse é a caracterização de partículas individuais, as espectroscopias vibracionais se tornam uma poderosa ferramenta de microanálise, principalmente quando combinada com microscópios de alta resolução e/ou com outras técnicas espectroscópicas. Diversos estudos utilizam dessa integração de técnicas com equipamentos sofisticados, buscando detalhar suas amostras e refinar suas análises (LIN-VIEN *et al.*, 1991; GHAUCH *et al.*, 2006; GRIFFITHS; HASETH, 2007; ZHAO *et al.*, 2008; RYU; RO, 2009; SONG *et al.*, 2010; MALEK *et al.*, 2011; MASKEY *et al.*, 2011; SONG *et al.*, 2013; JUNG *et al.*, 2014; LASKIN *et al.*, 2016; EOM *et al.*, 2016).

A espectroscopia no IR acontece pela interação dos átomos e moléculas com a radiação eletromagnética, no processo de vibração molecular. O método se desenvolve a partir do fato de que a maioria dos compostos com ligações covalentes, sejam orgânicos ou inorgânicos, absorvem radiação eletromagnética na região do infravermelho vibracional do espectro de luz (2,5 μm e 25 μm), e que os átomos possuem frequências características, as quais variam de acordo com a sua estrutura, composição e o modo de vibração (SKOOG; CROUCH; HOLLER, 2009). Nesta técnica é medido o quanto dessa radiação eletromagnética incidente é absorvida pela amostra, pelo comprimento de onda e intensidade de absorção de luz infravermelha, possibilitando realizar a caracterização qualitativa e a determinação quantitativas de elementos traços do composto em questão (CHIA; RICKETTS, 1988; PAIVA *et al.*, 2010).

Em outras palavras, a radiação infravermelha incidente, quando absorvida por uma molécula, faz com que os átomos dos compostos vibrem, ou seja, sejam excitados com amplitude aumentada ao redor das ligações covalentes que os ligam,

convertendo a energia incidente em energia de vibração molecular, em um processo quantizado (SKOOG; CROUCH; HOLLER, 2009). Com isso, a assinatura resultante é chamada de espectro de infravermelho do composto, indicando as posições, os picos e intensidades relativas a todas as absorções na região do infravermelho. A energia de cada pico num espectro de absorção corresponde à frequência de vibração de parte da molécula da amostra.

A maioria dos compostos com ligações covalentes absorvem frequências da radiação eletromagnética na região do infravermelho, e essas ligações estão em constantes movimentos axiais e angulares (GRIFFITHS; HASETH, 2007; PAIVA *et al.*, 2010). Os modos de vibrações mais simples em uma molécula, ativos no infravermelho e que dão origem às absorções, são os modos de *estiramento* e *dobramento* e são chamadas de absorções fundamentais, originando-se da excitação do estado fundamental, de energia mais baixa, para o estado excitado (PAIVA *et al.*, 2010). Vale ressaltar que a matéria pode absorver a radiação no infravermelho somente quando a energia de radiação se iguala com o nível de energia de transição do átomo ou molécula (SALA, 1996; STUART, 2005; PAIVA *et al.*, 2010), ou nesse caso, a frequência da radiação seja igual à do movimento vibracional, e, ainda, quando as variações nas distâncias ou ângulos das ligações produzem variação do momento de dipolo elétrico (STUART, 2005; CHIA; RICKETTS, 1988; PAIVA *et al.*, 2010; JUNG *et al.*, 2014).

O dispositivo que obtém o espectro de absorção de um composto é chamado de espectrômetro de infravermelho, ou espectrofotômetro. Existem dois tipos de espectrômetros: o dispersivo e o de transformada de Fourier (FT - *Fourier Transformation*, do inglês), os quais oferecem espectros de compostos em uma faixa comum de 4000 a 400 cm^{-1} (PERKINS, 1986; CHIA; RICKETTS, 1988; PAIVA *et al.*, 2007) apresentando espectros praticamente idênticos para o mesmo composto. Enquanto o primeiro utiliza um monocromador e uma rede de dispersão, apresentando diversas limitações, como processo lento de digitalização e aquisição dos dados, o segundo tem maior sensibilidade e melhor resolução, oferecendo uma resposta rápida referente à todas as frequências simultaneamente.

Na busca pelo aprimoramento e superação das limitações dos métodos dispersivos, os espectrômetros de FT empregam um dispositivo óptico chamado interferômetro (PERKINS, 1987; SKOOG; CROUCH; HOLLER, 2009), que tem a função de manipular a energia enviada à amostra, produzindo um tipo único de sinal que

compõe todas as frequências no infravermelho codificadas, gerando um interferograma composto de diversas frequências. Porém seu sinal medido não pode ser interpretado diretamente, demandando um meio para decodificar cada frequência individualmente. Para isto, é utilizado o artifício matemático chamado de *transformada de Fourier*, que consiste em um processo automático realizado pelo software de detecção do espectrômetro, transformando o algoritmo para luz absorvida por comprimento de onda (THERMO NICOLET, 2001; SKOOG; CROUCH; HOLLER, 2009). Em outras palavras, o método é baseado na interferência da radiação entre dois feixes resultando um interferograma, o qual é o registro do sinal produzido pela combinação das múltiplas frequências possíveis de obter com a transformada de Fourier.

O espectro resultante representa a absorção molecular, criando um sinal característico em um espectrograma no infravermelho, apresentando um espectro bidimensional das características de uma molécula. Estas características de absorção aparecem no espectro como bandas ou picos de absorção correspondentes a frequência de vibração das ligações que compõem os átomos, representado no gráfico em intensidade por frequência. Com isso, os espectrômetros de IR-FT produzem o espectro muito mais rapidamente do que os instrumentos dispersivos (THERMO NICOLET, 2001; PAIVA *et al.*, 2010).

A espectroscopia RAMAN se baseia na interação de um feixe de elétrons com as moléculas de uma determinada amostra pelo fenômeno de espalhamento (LYON *et al.*, 1998). Assim como a espectroscopia no IR, a técnica de espectroscopia RAMAN também é uma técnica vibracional e fotônica. Enquanto a espectroscopia no IR gera espectros a partir da absorção de luz, o RAMAN utiliza o espalhamento. O efeito "espalhamento RAMAN" foi descoberto pelo físico indiano Chandrasekhar Raman, descrito em notas da revista *Nature*, em Raman e Krishnan (1928). O método proporciona como resposta a identificação de compostos orgânicos e inorgânicos de maneira rápida, utilizando uma fonte de luz monocromática (laser), colimada e com determinada frequência, sem danificar a amostra.

Intimamente, ao encontrar e se chocar com a molécula, um feixe de luz (ou seja, feixe de fótons, v_{laser}) se espalha em todas as direções, podendo conservar praticamente toda sua energia inicial ou perder/ganhar parte dela. O primeiro caso é chamado de espalhamento elástico, também conhecido como espalhamento *Rayleigh* (SKOOG; CROUCH; HOLLER, 2009). Esse tipo de espalhamento é muito comum,

sendo a teoria básica de alguns fenômenos, como a explicação da cor azul do céu. No entanto, existe a possibilidade de a molécula sofrer alterações internas quando entrarem em contato com os fótons, podendo dar início a algum movimento dos átomos da molécula. O fóton pode excitar a molécula, transferindo parte de sua energia inicial. Assim, devido à essa transferência de energia depois do espalhamento, o fóton pode perder ou ganhar energia para/da molécula. Esse é um espalhamento inelástico, com troca de energia entre o fóton e a molécula. Esse é o fenômeno de interesse, uma vez que o espalhamento RAMAN (também chamado de efeito RAMAN) é um tipo de espalhamento inelástico (v_{Raman}).

Assim, o espalhamento RAMAN pode produzir fóton com energia maior ou menor que a energia do fóton incidente. Quando a energia do fóton diminui, gerando uma vibração da molécula, o processo é chamado de *Stokes*. No outro caso, em que a energia do fóton aumenta, roubando energia de vibração da molécula, o processo é chamado de *anti-Stokes*. A maioria dos fótons incidentes sofrem espalhamento *Rayleigh*, o que é um sinal não útil para o ramo da caracterização molecular de partículas (SKOOG; CROUCH; HOLLER, 2009).

A diferença entre a energia incidente e o espalhamento corresponde à energia com que os átomos (que receberam a luz incidente) vibram, possibilitando medir a frequência dessa vibração, a qual revela como os átomos estão ligados, como é a geometria molecular, espécies químicas, entre outras informações. As diversas frequências, devido aos vários tipos de vibração da molécula, são medidas e ilustradas por componentes espectrais, ou assinaturas espectrais, resultando em um gráfico (espectro RAMAN) de intensidade da radiação espalhada em função da sua energia (dada em uma unidade de número de onda e expressa em cm^{-1}).

O sistema típico da espectroscopia RAMAN consiste em: uma fonte de luz (laser), sistema ótico (lentes) de coleta de luz e iluminação da amostra, seletor de comprimento de onda (espectrômetro ou filtro) e um detector, que é o último elemento no caminho do feixe de detecção, o qual converte os fótons em elétrons e, em seguida, em um sinal que pode ser usado no software.

A amostra é iluminada com um feixe de laser no comprimento do ultravioleta (UV), visível ou no infravermelho próximo, sendo que a seleção correta do comprimento de onda do laser é uma consideração importante para a espectroscopia RAMAN, uma vez que influencia diretamente no sinal do RAMAN. A TABELA 2 indica

os comprimentos de onda típicos usado na espectroscopia RAMAN, variando entre o UV e o infravermelho próximo.

TABELA 2. TÍPICOS COMPRIMENTOS DE ONDA (λ) UTILIZADO PELO LASER INCIDENTE.

| Laser | λ (nm) | | | |
|------------------------------|----------------|-----|-----|------|
| UV | 224 | 257 | 325 | 364 |
| Visível | 457 | 473 | 488 | 514 |
| | 532 | 633 | 660 | |
| Infravermelho próximo | 785 | 830 | 980 | 1064 |

Como dito anteriormente, a escolha do comprimento de onda do laser tem uma relação direta com a medida (MINSKY, 1988), tais como:

- Uma vez que a intensidade do espalhamento RAMAN é proporcional a quatro vezes a frequência da radiação do laser de excitação ($f_{\text{rad}} = \lambda^{-4}$), com isso, um menor comprimento de onda de excitação leva a sinais de RAMAN mais altos;
- Para comprimentos de onda curtos, uma alta energia do feixe de luz pode causar danos na amostra;
- Muitas amostras apresentam fluorescência forte quando excitadas na região UV ou na região do azul, e, conseqüentemente, baixa fluorescência quando excitadas na região vermelha ou do infravermelho próximo. Um sinal de fluorescência forte e pode prejudicar o sinal RAMAN;
- A resolução espacial: quanto menor o comprimento de onda de excitação, maior a resolução espacial;

Dentro das variações da técnica e integrações de dispositivos que ampliam a eficiência na análise de amostras, a espectroscopia RAMAN acoplada com um microscópio óptico convencional, no qual a objetiva tanto serve para focalizar o feixe incidente na amostra quanto para coletar a radiação que é espalhada por ela, tem-se a Microscopia RAMAN, possibilitando a visualização de alta ampliação de uma amostra. Ainda, quando o microscópio dispõe de um dispositivo que aumenta sua capacidade de filtrar espacialmente o volume de análise da amostra, nos eixos XY (lateral) e Z (profundidade), tem-se a microscopia RAMAN confocal.

Em geral, este tipo de técnica indica um conjunto de vantagens, tais como alta resolução espacial, qualidade de imagem com alto brilho, além de ser um método não destrutivo e não precisar de preparação prévia da amostra (MINSKY,1988). A resolução espacial de um microscópio é influenciada pela abertura numérica (NA - *numerical aperture*, do inglês) da lente objetiva e pelo comprimento de onda (λ) de excitação. Além disso, a resolução espacial pode ser avaliada em termos da resolução X, Y e Z.

A técnica de imagem RAMAN confocal combina a espectroscopia RAMAN com um microscópio confocal adquirindo a informação de um espectro RAMAN completo em cada pixel de imagem. Assim, a distribuição espacial dos componentes químicos dentro da amostra é detectada e formada imagens, verificando a amostra, e em cada pixel de imagem é obtido um espectro RAMAN completo. Os arquivos de multiespectral adquiridos contêm a informação dos diversos espectros de RAMAN adquiridos.

3.9.2.6 Aetalômetro - AE33

O AE33 estima as concentrações de massa de BC (ng m^{-3}) a partir da mudança de transmissão de luz, através de um filtro, pela técnica de atenuação óptica (ATN):

$$\text{ATN} = -100 \times \ln \left(\frac{I}{I_0} \right) \quad (\text{E2})$$

onde I_0 é o sinal de referência de intensidade da luz incidente, e I é sinal do ponto da intensidade da luz. O aumento da atenuação da luz é proporcional ao aumento da presença de BC no filtro, porém essa relação entre a ATN e a concentração de BC não é linear (WEINGARTNER *et al.*, 2003; WANG *et al.*, 2011). O coeficiente de atenuação do aerossol (b_{atn}) das partículas amostradas pode ser calculado com a alteração da atenuação da luz em função do tempo e do fluxo volumétrico de ar referente à área amostrada do filtro (SANDRADEWI *et al.*, 2008a). O coeficiente de absorção "real" do aerossol (b_{abs}) é resultante de uma correção no b_{atn} , resolvendo um efeito "sombreado" da partícula que ocorre à medida que o filtro está mais escuro (WEINGARTNER *et al.*, 2003). O coeficiente de absorção pode ser calculado como:

$$b_{abs} = b_{atn}/C \quad (E3)$$

onde C é o parâmetro de espalhamento múltiplo dado por WEINGARTNER *et al.* (2003). Assim, a concentração final de BC é dada por:

$$BC = b_{abs}/\sigma_{ar} \quad (E4)$$

onde o σ_{ar} é a seção transversal de absorção de massa dado pelo fabricante para cada comprimento de onda do AE33. A TABELA 3 indica os valores de σ_{ar} .

TABELA 3. VALORES REFERENTES AO PARÂMETRO σ_{ar} PARA TODOS OS COMPRIMENTOS DE ONDA (λ) UTILIZADOS PELOS AE33.

| Canal | λ | σ_{ar} (m ² g ⁻¹) |
|-------|-----------|---|
| 1 | 370 | 18.47 |
| 2 | 470 | 14.54 |
| 3 | 520 | 13.14 |
| 4 | 590 | 11.58 |
| 5 | 660 | 10.35 |
| 6 | 880 | 7.77 |
| 7 | 950 | |

FONTE: MAGEE SCIENTIFIC®

3.9.2.6.1 Segregação de BC

Partículas de BC absorvem a luz incidente em menores comprimentos de onda, resultando em um traçador para partículas da fração de combustível e da fração de biomassa, uma vez que a absorção óptica aumenta em comprimentos de onda mais curtos. Com isso, o coeficiente de absorção óptica (b_{abs}) é a soma das contribuições da queima de biomassa e de queima de combustível fóssil, os quais podem ser fracionados numericamente a partir dos 7 comprimentos de onda nos pontos de medição (SANDRADEWI *et al.*, 2008a). O carbono elementar é especificamente o componente de aerossol quantificado opticamente pelo comprimento de 880 nm (BC) e o carbono orgânico, com uma fração que pode

preferencialmente absorver na região UV, é considerado como BrC para 370 nm (OLSON *et al.*, 2015). O AE33 oferece automaticamente a porcentagem da queima de biomassa (BB %) mais adequada, calculada pelo modelo de SANDRADEWI *et al.* (2008a).

A dependência do comprimento de onda em relação ao coeficiente de absorção do aerossol é proporcional à $\lambda^{-\alpha}$, onde α é o expoente de Angström (ÅNGSTRÖM, 1929) e é descrito por uma curva exponencial (SANDRADEWI *et al.*, 2008b), enquanto que o expoente mostrou aumentar quando as partículas têm uma contribuição significativa da combustão da biomassa. Por fim, para obtenção dos expoentes de Angström referentes à contribuição de combustíveis fósseis (α_{cf}) e aqueles referentes à queima de biomassa (α_{bb}), tem-se as seguintes equações:

$$\frac{b_{abs(470nm)_{cf}}}{b_{abs(950nm)_{cf}}} = \left(\frac{470}{950}\right)^{-\alpha_{cf}} \quad (E5)$$

$$\frac{b_{abs(470nm)_{bb}}}{b_{abs(950nm)_{bb}}} = \left(\frac{470}{950}\right)^{-\alpha_{bb}} \quad (E6)$$

$$b_{abs}(\lambda) = b_{abs}(\lambda)_{cf} + b_{abs}(\lambda)_{bb} \quad (E7)$$

onde os valores de λ foram utilizados conforme referenciados por SANDRADEWI *et al.* (2008b).

O α é, muitas vezes, utilizado para caracterizar a dependência espectral da absorção de luz, o que significa que os aerossóis emitidos por diferentes fontes absorvem a luz com diferentes características, dependendo da sua composição. Os valores relevantes α_{cf} é por volta de 1 e α_{bb} varia de 1,5 a 7 (HOFFER *et al.*, 2006; URTY *et al.*, 2014). Porém, é comum que as partículas atmosféricas apareçam revestidas e/ou misturadas com diferentes constituintes, tornando as propriedades de absorção de luz das partículas diferentes daquelas partículas puras, principalmente quando há uma mistura com aerossóis carbonosos, potencializando a absorção de luz (UTRY *et al.*, 2014).

3.9.3 Modelo HYSPLIT

O HYSPLIT (do inglês *HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory*) é um modelo desenvolvido para respostas rápidas em caso de emergências atmosféricas, diagnósticos de estudos de caso e análises climatológicas usando dados prévios de meteorologia (DRAXLER; HESS, 1998). Desenvolvido em sua primeira versão por Draxler e Taylor (1982), atualmente o HYSPLIT está na 4ª versão e é um sistema completo para calcular trajetórias (ou família de trajetórias), relacionando o deslocamento do centro de uma massa de ar para dias anteriores a sua chegada ao local escolhido (no caso, o local de amostragem), definido por sua latitude e longitude e, também, por diferentes alturas (elevação). Este modelo permite inferir se a massa de ar teve, ao longo de seu deslocamento, uma passagem sobre uma região de afloramento costal, o que poderia levar a um enriquecimento de aerossóis de origem terrígena, por exemplo.

O método de cálculo do modelo é um intermédio entre a abordagem Lagrangiana, utilizando uma porção de referência móvel para os cálculos de advecção e difusão à medida que as trajetórias, ou parcelas de ar, se movem, e a metodologia Euleriana, que usa uma grade tridimensional fixa de referência (latitude/longitude e elevação) para calcular as concentrações de poluentes no ar (DRAXLER; HESS, 1998; FLEMING; MONKS; MANNING, 2012; STEIN *et al.*, 2015). O uso da ferramenta HYSPLIT está disponibilizada gratuitamente pela plataforma de dados da NOAA (do inglês *The National Oceanic and Atmospheric Administration*), disponível na versão online em <http://www.arl.noaa.gov/ready/open/hysplit4.html>.

Por fim, o HYSPLIT é um instrumento fundamental para auxiliar na investigação das fontes dos aerossóis (FLEMING; MONKS; MANNING, 2012), principalmente para complementar o conhecimento sobre as composições químicas das partículas, e é um dos modelos de transporte atmosférico e dispersão mais utilizados na comunidade de ciências atmosféricas. Em estudos relacionados à Antártica, diversos autores utilizam o HYSPLIT como suporte de suas análises (EVANGELISTA *et al.*, 2007; ASMI *et al.*, 2010; SODRÉ, 2011; BECAGLI *et al.*, 2012; UDISTI *et al.*, 2012; VECCHIATO *et al.*, 2014; BUDHAVANT; SAFAI; RAO, 2015) mostrando que a utilização do modelo se faz necessária no âmbito deste estudo.

4 METODOLOGIA

Para a utilização dos equipamentos analíticos, foram realizadas amostragens estratégicas. A coleta dos aerossóis foi feita em dois pontos de amostragem: no módulo Criosfera-1 e na Ilha Rei George (estação de Bellinghausen), possibilitando o objetivo de comparar os aerossóis no centro da Antártica e aqueles da costa do continente, respectivamente.

Vale ressaltar que este trabalho foi a primeira base de dados sobre a caracterização utilizando uma metodologia de técnicas analíticas combinadas e complementares, objetivando a análise de aerossóis e partículas individuais encontradas no centro oeste da Antártica e na península do continente, estimando as suas possíveis reações de formação e implicações ao meio ambiente da região.

4.1 AMOSTRAGEM DE PARTÍCULAS E LOCAIS DE COLETA

4.1.1 Amostragem no módulo Criosfera-1

A missão antártica ao módulo Criosfera-1 se deu em 2014, no mês de dezembro (verão austral). O verão austral compreende dezembro-janeiro, os dois meses climatologicamente mais quentes do ano para a região da Antártica.

Operando com vazão de $17,5 \text{ L min}^{-1}$, a amostragem com o *May Impactor* (descrito em 3.9.1.1) teve início a partir do dia 17 de dezembro de 2014, com duração de 10 dias. A escolha de uma amostragem relativamente longa foi devido à menor concentração de aerossóis no centro da Antártica, e ao baixo volume de fluxo de ar usado no amostrador. A FIGURA 18 ilustra os amostrador instalado e em operação no módulo Criosfera-1, no período da amostragem.



FIGURA 18. IMPACTADOR *MAY IMPACTOR* EM OPERAÇÃO NO MÓDULO CRIOSFERA-1, NO PERÍODO DA AMOSTRAGEM.

As partículas individuais foram amostradas através da deposição em três substratos diferentes:

- Deposição em uma lâmina de prata (Ag), tendo em vista que a prata é utilizada como substrato para a coleta dos aerossóis, pois é um material condutivo, relativamente plano e tem pureza de 99,99 % (ALVES, 2009);
- Deposição sobre *grids* de transmissão;
- Deposição sobre uma película de Si_3N_4 , sustentados por uma janela de silício (Silson, Inc.).

A FIGURA 19 ilustra os três tipos de substratos citados acima.

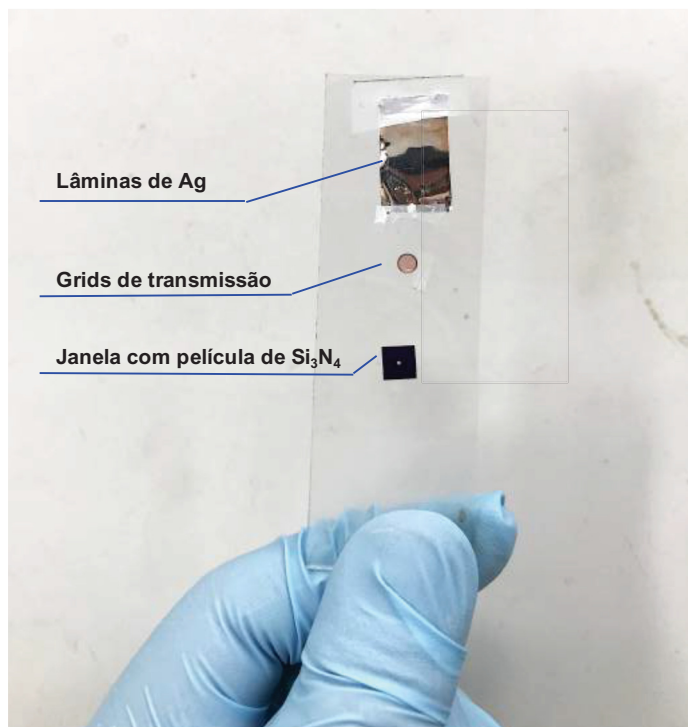


FIGURA 19. TRÊS SUBSTRATOS DE DEPOSIÇÃO DE PARTÍCULAS UTILIZADOS NO MAY IMPACTOR PARA AMOSTRAGEM DAS PARTÍCULAS, NO MÓDULO CRIOSFERA-1, NO PERÍODO DE 17 - 27 DEZEMBRO DE 2014.

As amostras foram realizadas no estágio com diâmetros aerodinâmicos de 0,5 a 1,0 e 1,0 a 2,0 μm (estágio 6, 5 e 7, respectivamente, segundo a TABELA 1), e o amostrador foi instalado a 3 metros de altura do solo.

4.1.2 Amostragem na ilha Rei George

A Operação Antártica XXXIII (OPERANTAR XXXIII) de apoio a pesquisa, realizada em fevereiro de 2015, contou com a parceria do PROANTAR com a estação Bellinghausen (Rússia), na ilha Rei George. No período de 02 fevereiro até 03 de março de 2015 foi realizada a segunda parte das amostragens definidas para este estudo. A FIGURA 20 apresenta o local de amostragem na estação Bellinghausen, na Ilha Rei George.

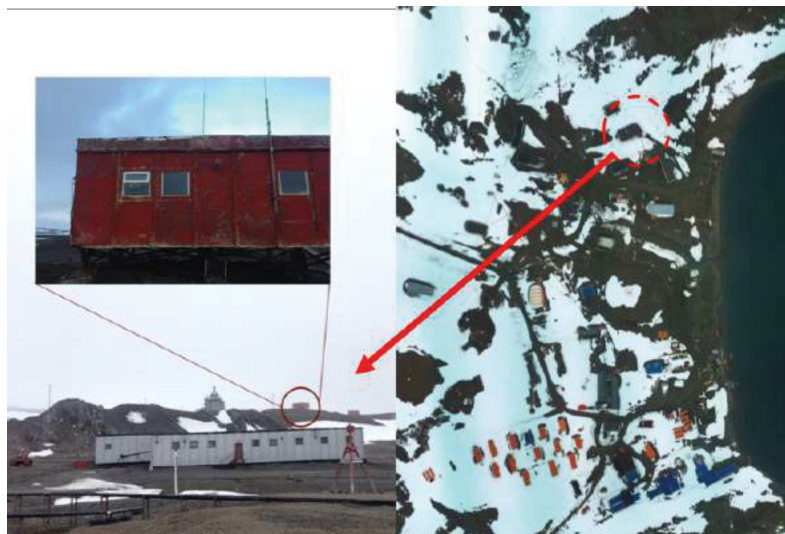


FIGURA 20. LOCAL DE AMOSTRAGEM DE AEROSSÓIS REALIZADA NA ESTAÇÃO RUSSA BELLINGHAUSEN, EM 2015.

As amostras na Ilha Rei George foram realizadas a partir de dois tipos de amostragem de aerossóis: para as partículas individuais e para as partículas de BC.

As partículas individuais foram coletadas utilizando o impactador *Battelle* (descrito no subitem 3.9.1.2), com fluxo de 1 L min^{-1} , provenientes de diferentes estágios que o amostrador oferece (FIGURA 12), em *grids* de transmissão. Este suporte foi trocado com uma periodicidade de 48 horas. O amostrador foi instalado a 3 metros do solo, em um abrigo com suporte elétrico e seguro das condições adversas do clima. Esta amostragem foi realizada continuamente do dia 07 ao dia 21 de fevereiro de 2015.

A amostragem de BC foi realizada entre os dias 06 e 17 de fevereiro de 2015. O equipamento (AE 33, descrito no subitem 3.9.1.3) foi configurado para realizar uma medição a cada 1 min, a partir de um de uma bomba de vácuo com fluxo de 5 L min^{-1} , e foi instalado em um abrigo com suporte elétrico e condições seguras para interferências climáticas, a uma altura de 3 m acima do solo. Devido a alguns problemas elétricos e no procedimento de amostragem, extraordinariamente no dia 13, esse dia foi excluído dos resultados de dados.

4.2 TÉCNICAS ANALÍTICAS

A seguir, a TABELA 4 detalhada a metodologia aplicada para cada tipo de técnica analítica realizada nesse estudo, com seus respectivos substratos.

TABELA 4. TÉCNICAS ANALÍTICAS INTEGRADAS APLICADAS AS AMOSTRAS.

| Local | Amostra | Técnica | Substrato | Período |
|-------------|----------|-------------|--------------------------------|------------|
| Criosfera-1 | Summer 5 | MEV/EDX | Grids TEM | Verão 2014 |
| | | STMX/NEXAFS | Si ₃ N ₄ | |
| | | IR-FT | Si ₃ N ₄ | |
| | Summer 6 | MEV/EDX | Grids TEM | |
| Rei George | Summer 7 | RAMAN | Grids TEM | Verão 2015 |
| | C2 | MEV/EDX | Grids TEM | |
| | A5 | STMX/NEXAFS | Grids TEM | |
| | BC | AE33 | | |

4.2.1 Materiais e métodos: MEV/EDX

A análise do MEV/EDX foi realizada no Laboratório de Ciências Moleculares Ambientais (*Environmental Molecular Science Laboratory – EMSL*, pertencente ao Pacific Northwest National Laboratory –PNNL, em Richland, Washington/EUA) utilizando um MEV digital *FEI Quanta®*. Foram utilizados espectros de raios-X para partículas com um diâmetro circular maior do que 0,1 µm. Os espectros foram adquiridos a uma tensão de aceleração de 20 kV, utilizando uma corrente de feixe de 500 pA. Os elementos utilizados para a identificação do tipo de partícula foram C, N, O, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe e Zn.

Conforme indicado na TABELA 4, as amostras utilizadas pelo MEV/EDX foram a *Summer 5*, *Summer 6* e C2. Para o módulo Criosfera-1, a análise de MEV/EDX foi realizada em, aproximadamente, 1.000 partículas da amostra de verão do estágio 5 (*Summer 5*) e, em torno, de 2.500 partículas da amostra de verão do estágio 6 (*Summer 6*), totalizando 3.500 partículas analisadas (*May Impactor*). Para as amostras da Ilha Rei George, foram analisadas, aproximadamente, 1.700 partículas do estágio 5 (C2).

A fundamentação detalhada das características do MEV/EDX está descrita no subitem 3.9.2.3.

4.2.2 Materiais e métodos: STXM/NEXAFS

O sincrotron que foi utilizado neste estudo está localizado no *Advanced Light Source (ALS)*, em Berkeley, no estado da Califórnia (Estados Unidos da América),

administrado pelo LBNL (Lawrence Berkeley National Laboratory) e filiado à Universidade da Califórnia (UC Berkeley). As análises de STXM foram realizadas nas linhas de feixe 5.3.2.2 e 11.0.2, buscando informações sobre sua heterogeneidade química interna. O número de partículas examinadas ficou limitado ao custo financeiro das análises (horas de uso do feixe), e pelo tempo de experimento disponível para aquisição de dados em cada feixe.

A linha do feixe 5.3.2.2 atendeu aos elementos C, N, O (camada K), com fluxo/brilho 1×10^7 fótons por segundo (1.9 GeV, 500mA), com o mínimo de energia de 250 eV e máximo de 780 eV. O feixe da linha 11.0.2 forneceu informações dos elementos Cl e S, fornecendo energia de 90-2000 eV.

As análises das partículas individuais, componentes principais e o mapeamento do estado de mistura foram realizados usando o programa MATLAB®, seguindo o roteiro proposto por Moffet *et al.* 2010. O processamento de dados, o alinhamento de imagem, a seleção de fundo para a conversão da imagem de transmissão em OD e a detecção de partículas foram efetuados através do código computacional de forma semi-automática. Esse processo automatizado e seus scripts estão disponíveis em <http://www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/24006>. Além disso, uma interface gráfica é fornecida para a exploração de dados, incluindo rotinas para a realização automática da decomposição de valores singulares (*singular value decomposition*, SVD), análise de componentes principais (*principal components analysis*, PCA) e agrupamentos.

Assim, utilizando uma combinação de C, N, O, S e Cl, o método revela a estrutura interna das partículas. Para a determinação do estado de mistura foram aplicados os limites de detecção de componentes binários e, subsequente, a análise automatizada de componentes principais. A técnica buscou mapear e identificar o conteúdo de NaCl, NO_3^- , NH_4^+ , CaSO_4 , NaClO, C orgânico e outros compostos inorgânicos, com base em imagens e energias selecionadas (padrões de referência). Os espectros e padrões de STXM usados para analisar as amostras estão dispostos na FIGURA 21.

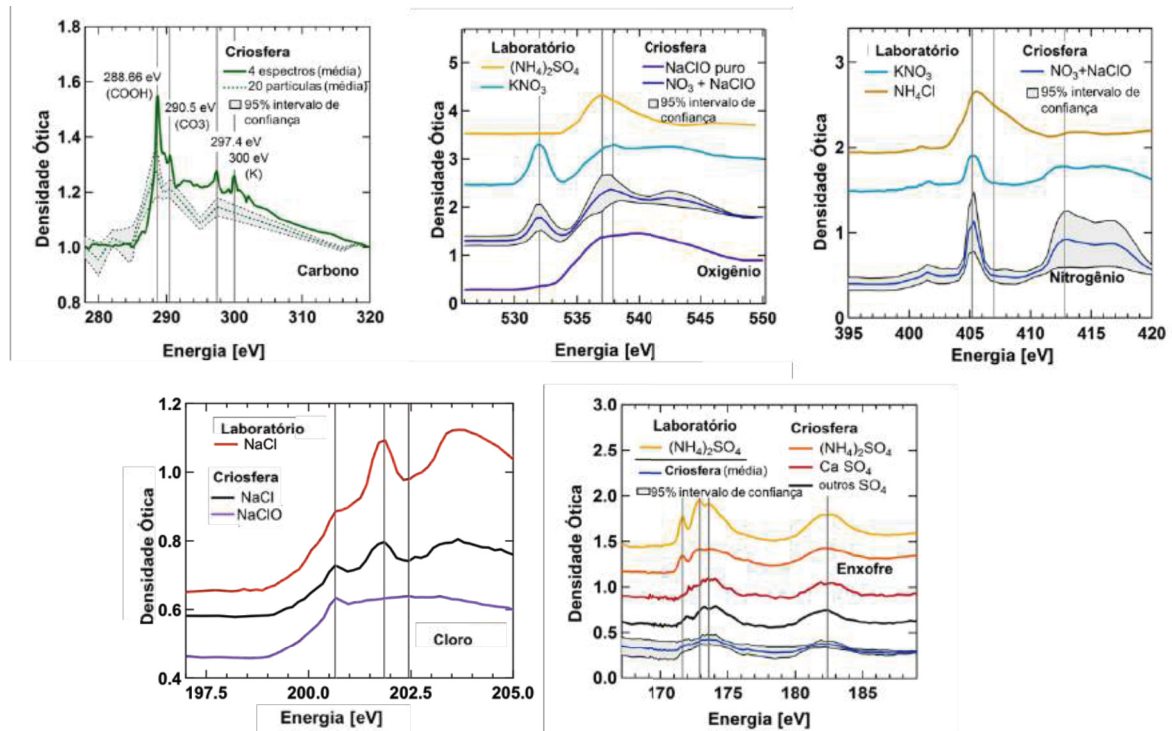


FIGURA 21. OS ESPECTROS E PADRÕES DE STXM USADOS PARA ANALISAR AS AMOSTRAS. OS MAPAS INDICAM OS ESPECTROS DE REFERÊNCIA LABORATORIAIS E AQUELES ADQUIRIDOS NAS AMOSTRAS. OS MAPAS SÃO REFERENTES AO C, O, N, CL E S.

Os espectros STMX/NEXAFS foram adquiridos sobre a borda de C (278 eV-320 eV), N (395 eV-425 eV), O (525 eV-550 eV), S (160 eV-190 eV), Cl (195 eV-205 eV) e Ca (340 eV -360 eV), na camada L.

A OD de pré-borda de nitrogênio (395 eV, 396 eV, 397 eV) e pós-borda (430 eV, 432 eV, 434 eV) forneceu informações quantitativas sobre o N. O pico associado ao NO_3 (413 eV) e para um “ombro” que apareceu em NH_4^+ (407 eV), foram utilizados para distinguir o nitrogênio abundante. A OD de oxigênio (524 eV, 526 eV, 528 eV) e pré-borda (546 eV, 548 eV, 550 eV) fornecem informações quantitativas sobre oxigênio, e foram usadas para mapear NaClO. Para se ter em conta a contribuição dos outros componentes, como $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e NO_3^- contendo oxigênio, foi efetuada uma nova escala utilizando a razão de massa N:O. O mapeamento de CaSO_4 foi feito por meio de um pico de extremidade de Ca na camada L (349,2 eV). No espectro de Cl (202,45 eV), permitiu a identificação de NaCl.

A OD na pré-borda de carbono (278 eV, 280 eV, 282eV) e pós-borda (316 eV, 318 eV, 320 eV) foi linear à massa de carbono e permitiu realizar o mapeamento quantitativo de carbono total nas amostras. Existe dois picos, que ocorrem entre a região 280-320 eV, de interesse no espectro do carbono para os elétrons em 1s. O

pico pré-borda, variando entre 278 a 283 eV (*OD*_{pré}) e o pico pós-borda, em ~320 eV (*OD*_{pós}). Para típicas partículas atmosféricas, o deslocamento da pré-borda é principalmente devido à absorção por elementos inorgânicos, enquanto que a região do pós-borda contém contribuições de átomos de carbono.

Na análise do espectro de carbono, as partículas que não contêm carbono apresentam *OD* menor ou igual na pós-borda do que no pré-borda, enquanto que as partículas que contêm uma grande quantidade de carbono indicaram um maior *OD* no pós-borda, uma vez que absorveu a luz na borda de carbono, resultando em maior *OD* para as energias acima dessa borda.

Todos os pixels que mostraram absorção na pré-borda de carbono, e que não foram identificados como qualquer um dos componentes acima, foram mapeados como inorgânicos (IN) ou não identificados. Após alinhamento e conversão de imagens, partículas únicas foram identificadas e armazenadas em uma estrutura. Foram criados mapas binários para cada componente, que foi contado para cada componente, indicando quantos pixels aparecem para uma partícula.

Para a amostragem do Criosfera-1, foram analisadas as amostras *Summer 5*, a partir do substrato de Si₃Ni₄ (TABELA 4), nas linhas de feixe 5.3.2.2 e 11.0.2. Para a Ilha Rei George, foi utilizado grids de transmissão (A5, conforme TABELA 4), apenas analisado na linha 5.3.2.2.

A fundamentação detalhada das características do STMX/NEXAFS está descrita no subitem 3.9.2.4.

4.2.3 Materiais e métodos: IR

As partículas foram analisadas em um Infravermelho micro-espectrômetro, em operação no LBNL, Berkeley, Califórnia. Instalado no ALS, na linha 1.4.3, foi utilizado um interferômetro *Nicolet Magna 760 FTIR* e um microscópio infravermelho *Nicolet Nic-Plan* (*spot size* de 2 – 10 μm), e como fonte de energia a luz síncrotron, a qual fornece vantagens no alto brilho (fluxo do feixe por unidade de área da amostra) para os detectores de elementos (MARTIN; MCKINNY, 2001). Foram analisadas 23 partículas proveniente do estágio 5 (impactador *May Impactor* e amostras conforme a TABELA 4), amostrado no período de verão no módulo Criosfera-1.

A fundamentação detalhada das características do IR está descrita no subitem 3.9.2.5.

4.2.4 Materiais e métodos: RAMAN

As análises de RAMAN se deram no LBNL, em Berkeley, Califórnia. Foi utilizado um microscópio RAMAN confocal WITec®, com o laser de 532 nm (luz verde), a 8 mW com um tempo de integração de 20 segundos. A amostra (TABELA 4) analisada foi do estágio 7 (*May Impactor*), do período do verão, no Criosfera-1.

A fundamentação detalhada da característica do RAMAN está descrita no subitem 3.9.2.5.

4.2.5 Materiais e métodos: AE 33

As partículas de *BC* foram amostradas online com o Aetalômetro modelo AE33, com a finalidade de estimar a contribuição antropogênica na Ilha Rei George. A amostra foi coletada em um rolo de fita de quartzo com uma área circular constante, com uma parcela de referência do filtro destinada para controlar a estabilidade da fonte óptica. O equipamento foi configurado para a fita avançar automaticamente a cada 24 horas, devido à baixa concentração de *BC* na área de amostragem.

A partir das equações E4, E5, E6 e E7 foram determinados os valores de segregação do *BC* e os expoentes de Angström.

A fundamentação detalhada da característica do AE 33, assim como o procedimento das equações indicadas acima, estão descritas no subitem 3.9.2.6.

4.2.6 Materiais e métodos: modelo HYSPLIT

O modelo de dispersão atmosférica *HYSPLIT* foi para auxiliar a discussão dos resultados. Com isso, foram calculadas as trajetórias de massas de ar que estiveram presentes no período da amostragem do módulo Criosfera-1 e no ponto amostral da Ilha Rei George (Bellinghausen), com o objetivo de estimar a origem das possíveis fontes de partículas. As trajetórias reversas calculadas pelo modelo *HYSPLIT* foram realizadas a partir de 10 metros acima do nível do solo (AGL) usando o Sistema Global de Assimilação de Dados (*GDAS*, 1° x 1° de resolução). Considerando que o tempo de vida residência aproximado para partículas de tamanho pequeno é de cerca de 10

dias (ALVES, 2005), utilizou-se o tempo de execução total para o modelo de 240 horas.

A fundamentação detalhada da característica do modelo HYSPLIT está descrita no subitem 3.9.3.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 TRAJETÓRIA REVERSAS E CONDIÇÕES CLIMÁTICAS

A FIGURA 22 retrata as massas de ar predominantes em trajetórias reversas, em dois períodos, 20 e 27 de dezembro 2014 (referente ao módulo Criosfera-1, FIGURA 22A) e 11 e 21 de fevereiro de 2015 (referente à Bellinghausen, FIGURA 22B), calculadas pelo modelo HYSPLIT. A FIGURA 22C sinaliza os principais pontos de origem das massas de ar para os períodos de amostragem.

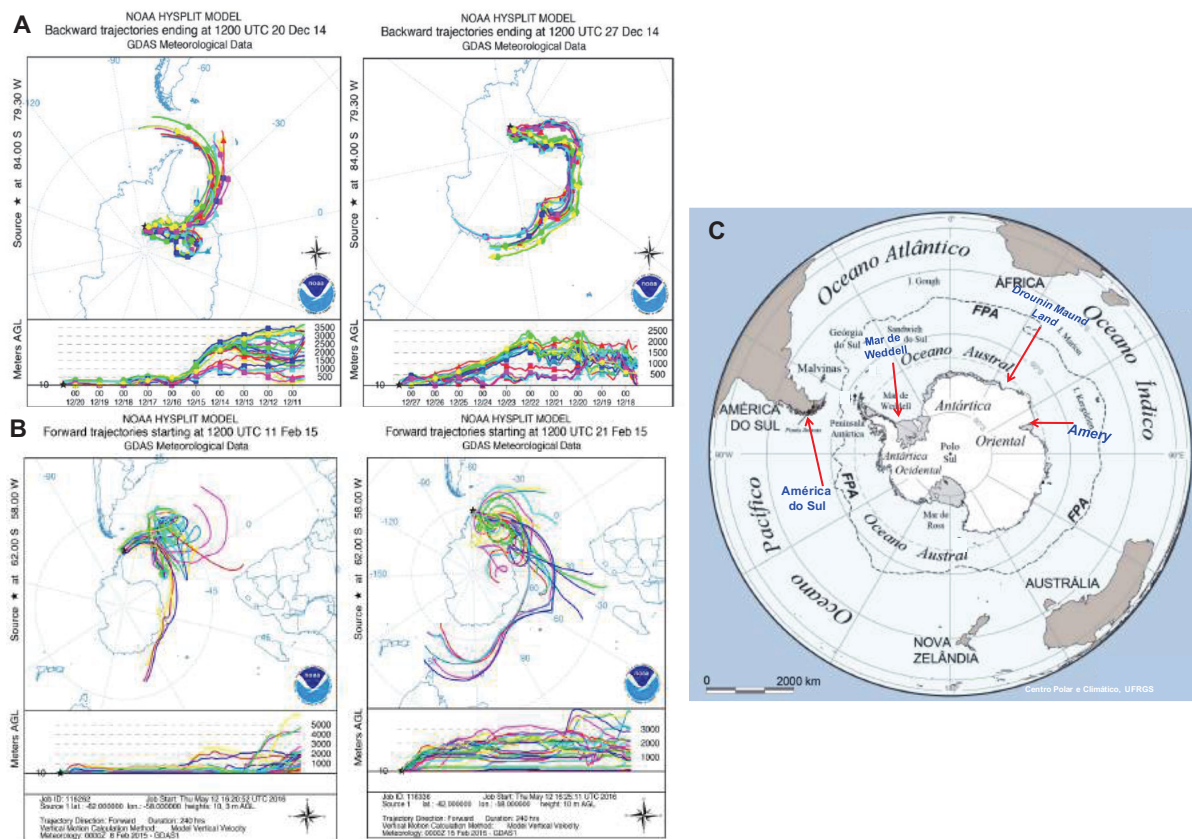


FIGURA 22. AS TRAJETÓRIAS REVERSAS DE 10 DIAS (240 HORAS), CALCULADAS A PARTIR DE 10 m ACIMA DO NÍVEL DO SOLO (AGL – ABOVE GROUND LEVEL) USANDO O MODELO HYSPLIT PARA OS DIAS A) 20 E 27 DE DEZEMBRO DE 2014 E B) 11 E 21 DE FEVEREIRO DE 2015. EM (C), OS POSSÍVEIS PONTOS DE ORIGEM DAS MASSAS.

As cores das trajetórias (FIGURA 22A E 22B) significam onde a sua localização proveniente, mostrando que a cada diferente massa de ar vieram de uma altura de nível especificada. Cada nível de trajetória utiliza uma cor diferente (até 7) para locais de partida. Portanto, cada local de partida obteve cores diferentes representando cada nível.

As trajetórias reversas para o Criosfera-1 mostraram que as massas de ar estão, preferencialmente, oriundas do mar de Weddell e da região da Plataforma de gelo *Amery*, com uma contribuição marinha significativa no início do período de amostragem. As massas que vêm do interior do continente permanecem por alguns dias entre 500 m e 1500 m de altura acima do solo. O mar de Ross tem uma contribuição importante no final do período dessa amostragem. Ainda, as trajetórias exibiram uma influência oriental predominante (*Dronning Maud Land*) com massas de ar que contornam o planalto da Antártica, este atuando como barreira para ventos de superfície, e também com contribuições do continente sul Americano. No ponto de amostragem em Bellinghausen, na Ilha Rei George, as trajetórias indicaram ser, preferencialmente, do mar.

A TABELA 5 apresenta os valores meteorológicos (média) para o Criosfera-1 e para Bellinghausen.

TABELA 5. MÉDIA DOS VALORES REFERENTES AOS PARÂMETROS METEOROLÓGICOS DO PERÍODO DE AMOSTRAGEM NO MÓDULO CRIOSFERA-1 E DE BELLINGHAUSEN.

| | Umidade relativa média (%) | Temperatura média (°C) | Velocidade média do vento (m s ⁻¹) |
|---------------|-------------------------------|---------------------------|--|
| Criosfera-1 | 74,6 | -13,7 | 7,7 |
| Bellinghausen | 91 | 1,4 | 6,4 |

Os registros meteorológicos indicaram que a temperatura do ar apresentou forte variação diurna durante o período de amostragem no Criosfera-1, onde a faixa de temperatura do ar foi, em média, de -13,7 °C, e a menor temperatura do ar registrado foi de -18 °C. Não foi observado queda de neve durante o período de amostragem neste local. A umidade relativa mostrou a média de 74,6 % (máximo, 95 % e mínimo, 9 %), enquanto que a velocidade média do vento durante a amostragem foi, em média, de 7,7 m s⁻¹. Para os registros de Bellinghausen, a temperatura média do ar foi de 1,4 °C, e maior umidade relativa que no Criosfera-1 (91 %).

5.2 MÓDULO CRIOSFERA-1

Os resultados deste item serão destinados à amostragem no módulo Criosfera-1 (descrito no subitem 4.1.1), no período do verão austral, durante os dias 17 e 27 de dezembro de 2014.

5.2.1 MEV/EDX

O MEV/EDX proporcionou, aproximadamente, a análise de 3.500 partículas. As amostras analisadas foram referentes a dois *grids* de transmissão amostrados no impactador *May Impactor*, as quais foram nomeadas como: *Summer 5*, referente ao estágio 5 e onde foram analisadas, aproximadamente, 1.000 partículas; e, *Summer 6*, contendo em torno de 2.500 partículas analisadas do estágio 6. A FIGURA 23 ilustra um exemplo de imagem adquirida pelo MEV para quatro partículas do Criosfera-1, com seus respectivos espectros elementares, obtido por EDX.

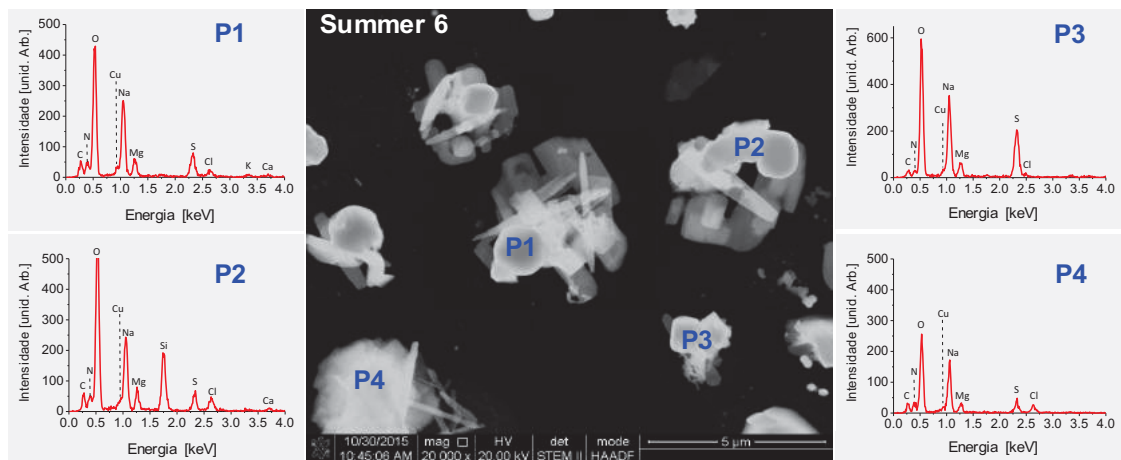


FIGURA 23. UMA IMAGEM DO MEV (CENTRO) E SEUS RESPECTIVOS ESPECTROS ELEMENTARES, OBTIDOS POR EDX, PARA QUATRO PARTÍCULAS (P1, P2, P3 E P4) REFERENTES À AMOSTRAGEM DO VERÃO (*SUMMER 6*), NO MÓDULO CRIOSFERA-1. O PICO RELATIVO AO ELEMENTO Cu É DERIVADO DO SUBSTRATO DOS *GRIDS*.

Após a obtenção dos espectros elementares de cada partícula, os quais revelaram os elementos C, N, O, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe e Zn nas amostras, as partículas foram classificadas em cinco classes principais devido às suas similaridades, visando a organização dos dados e uma análise estatística otimizada. Primeiramente, as partículas contendo Na, acima de 0,5 do percentual atômico ($[Na] >$

0), foram separadas daquelas que não apresentaram Na ($[Na] = 0$). A partir das partículas que contém Na, e que contém mais Na do que algum metal (Al, Si, Ca, K) detectado, foram subdivididas em duas classes: *sal marinho*, se $[Na] > [S]$; uma mistura de *sal marinho* e *sulfato*, se $[Na] < [S]$. As partículas que não contém Na foram subdivididas em duas classes adicionais: os *carbonáceos*, se a análise quantitativa de seus espectros de raios X mostraram a presença apenas de elementos como C, N e O; e os *sulfatos*, se o enxofre é o único elemento detectável juntamente com C, N e/ou O. Todas as partículas restantes foram atribuídas a uma única classe não específica, nomeada como *outros*, sendo que a principal contribuição neste agrupamento está relacionada as partículas de poeira mineral. Tal classificação foi baseada nos estudos de Laskin *et al.* (2012).

Resumidamente, os agrupamentos e classificação das composições das partículas segue o esquema do diagrama apresentado na FIGURA 24.

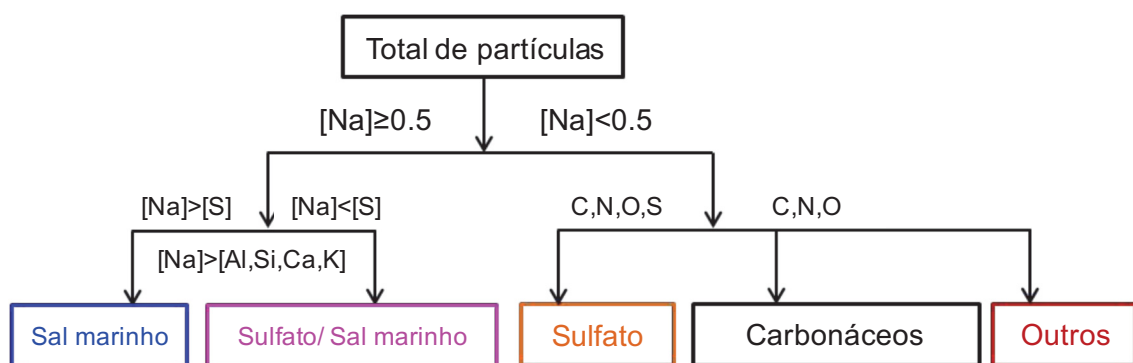


FIGURA 24. DIAGRAMA DE CLASSIFICAÇÃO DOS GRUPOS REFERENTES AOS TIPOS DE PARTÍCULAS RESULTANTES DAS ANÁLISES DOS ESPECTROS OBTIDOS POR EDX.

A FIGURA 25 ilustra um gráfico em colunas empilhadas (lado esquerdo), indicando a porcentagem (%) das partículas dentro de cada agrupamento. No lado direito, a FIGURA 25 apresenta uma imagem obtida pelo MEV, sinalizando a feição morfológica das partículas.

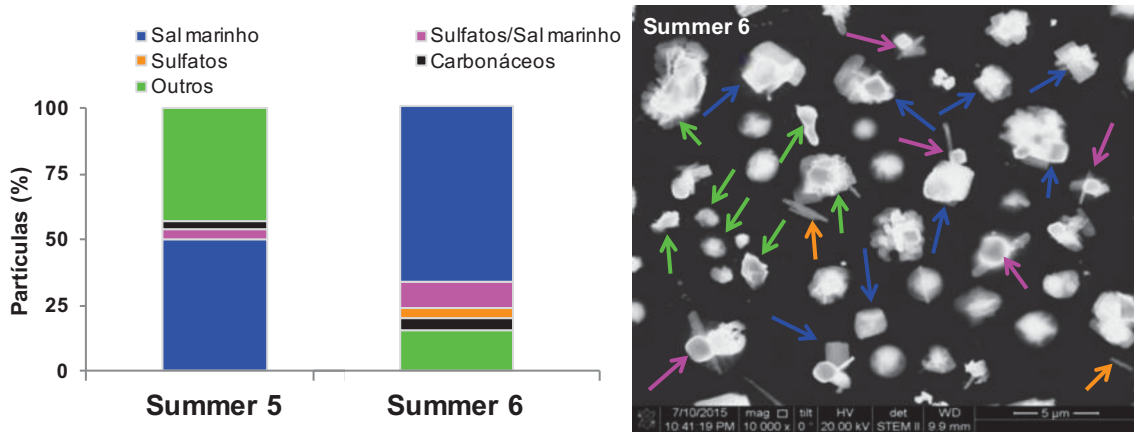


FIGURA 25. PORCENTAGEM (%) DAS PARTÍCULAS EM CADA AGRUPAMENTO (LADO ESQUERDO) REFERENTES À AMOSTRAGEM DO VERÃO (*SUMMER 5* E *6*), NO MÓDULO CRIOSFERA-1. A IMAGEM DO MEV (LADO DIREITO) INDICA UMA REPRESENTAÇÃO DA MORFOLOGIA DAS PARTÍCULAS, ONDE AS SETAS AZUIS INDICAM AS PARTÍCULAS DO SAL MARINHO, AS SETAS ROSAS INDICAM A MISTURA DE SULFATO E SAL MARINHO, AS SETAS VERDES INDICAM OUTROS TIPOS DE PARTÍCULAS E AS SETAS LARANJA INDICAM PARTÍCULA DE SULFATO.

Os gráficos ilustrados na FIGURA 26 apresentam a distribuição granulométrica das partículas, por diâmetro da área equivalente, apresentando o número de partículas para cada agrupamento, para as duas amostras obtidas no Criosfera-1.

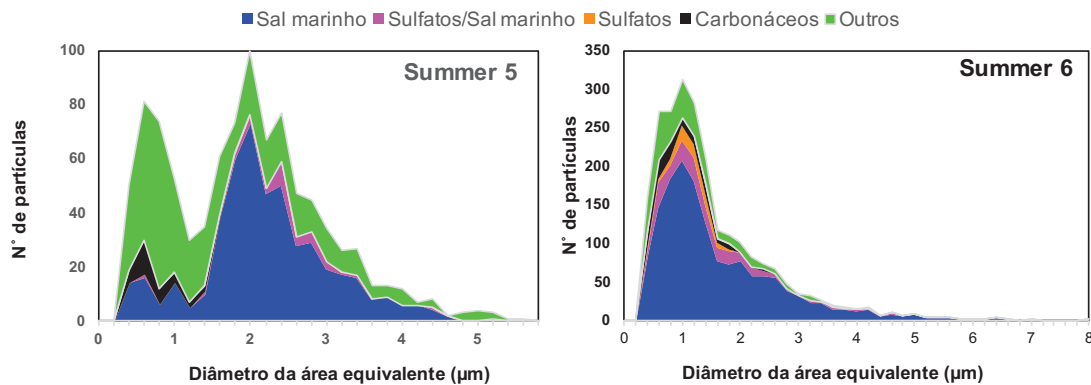


FIGURA 26. NÚMERO DE PARTÍCULAS EM SEUS AGRUPAMENTOS, PELA SUA DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA. AS PARTÍCULAS FORAM REFERENTES AS DUAS AMOSTRAS, *SUMMER 5* (N = 1.000 PARTÍCULAS) E *SUMMER 6* (N = 2.500 PARTÍCULAS) NO CRIOSFERA-1, NO PERÍODO DO VERÃO DE 2014, ANALISADAS NO MEV/EDX.

O sal marinho é reconhecido pela sua morfologia cúbica (LASKIN *et al.*, 2012) (FIGURA 25, setas de cor azul), e as partículas de sulfato apresentam um formato de agulha/fibra (FIGURA 25, setas de cor laranja). As classes apontaram que os sais marinhos predominam em todas as frações de tamanho, além de representarem em

torno de 70 % das partículas identificadas nas amostras. A maior abundância relativa de partículas de sais marinhos, na área de amostragem do Criosfera-1, pode estar associada às vias de transporte atmosférico (modelo HYSPLIT, FIGURA 22A) provenientes dos oceanos circundantes ao continente antártico.

Aparecendo em uma pequena fração (~ 2 %), as partículas puras de sulfatos também podem derivar do transporte, em escala continental, das partículas sobre o Atlântico Sul (CATALDO *et al.*, 2013). A abundância de partículas de sais marinhos contendo enxofre se mostrou inferior a 10 % do total de partículas. Uma vez que não há uma fonte óbvia de SO₂ na região central da Antártica (GOLDEMBERG, 2011), uma possível transformação nas partículas pode explicar o aparecimento desse agrupamento, como o processo de oxidação atmosférica de enxofre, com uma subsequente absorção de H₂SO₄ pelas partículas de sais do mar (LASKIN *et al.* 2003).

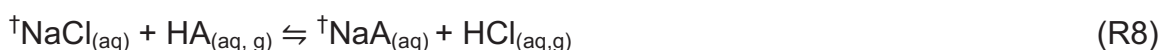
Ainda, um importante precursor gasoso para o aerossol marinho contendo enxofre é o dimetilsulfeto (DMS), que é produzido e emitido para a atmosfera pelo fitoplâncton marinho (WYLFFI *et al.*, 1993). As estimativas atuais de emissões globais indicam que o DMS é a maior fonte de enxofre natural (HOPKINS *et al.*, 2008). Na atmosfera, o DMS sofre uma complexa sequência de reações de oxidação na fase gasosa, produzindo uma variedade de produtos oxidados, que por sua vez interagem com gotículas aerossóis provenientes do mar através da condensação e reações químicas (BARNES; HJORTH; MIHALOPOULOS, 2006).

As partículas predominantemente compostas por carbono não ocorreram em abundância no período de amostragem no módulo Criosfera-1, uma vez que menos de 5 % das partículas foram classificadas neste tipo de agrupamento. Tais aerossóis podem resultar de espécies biogênicas e/ou substâncias do tipo húmico transportadas do meio marinho (MASKEY *et al.*, 2011; EOM *et al.*, 2016).

Para o agrupamento nomeado como “outros”, representando 43 % para a amostra *Summer 5* e, principalmente na fração de tamanho de 1 µm, indica que esses aerossóis são inorgânicos, sendo relacionado, sobretudo, as partículas de poeira mineral, reforçando a teoria de Cataldo *et al.* (2013), o quais correlacionaram a incursão desse tipo de partícula à ressuspensão terrestre dos continentes circundantes, chegando ao centro da Antártica Ocidental, devido, principalmente, à intensificação dos ventos de oeste.

5.2.1.1 Depleção do Cl em partículas de sais marinhos

A descoberta dos processos e reações que envolvem a mistura de sais marinhos com outros aerossóis se torna essencial na análise química das partículas, principalmente ao que remete as partículas encontradas na atmosfera da Antártica. Diversos estudos têm desvendado detalhes dessas partículas na troposfera e suas reações de origem, relatando uma notável depleção de cloro nas partículas de sal marinho (SHAW, 1988; KERMINEN, *et al.*, 1998; ZHUANG *et al.*, 1999; LASKIN *et al.*, 2002; FINLAYSON-PITTS, 2003; YAO; FANG; ZHANG, 2003; HOPKINS *et al.*, 2008; MASKEY *et al.*, 2011; LASKIN *et al.*, 2012). As reações que regem o deslocamento dos cloretos em sais marinhos com ácidos inorgânicos, presentes na atmosfera, pode ser expressa de forma generalizada:



onde ${}^{\dagger}\text{NaCl}$ designa um sal de cloreto, proveniente da água do mar, e HA são ácidos atmosféricos (como o H_2SO_4 e HNO_3). A reação (R8) libera $\text{HCl}_{(\text{g}, \text{volátil})}$ para a atmosfera (OUM *et al.*, 1998), deixando as partículas enriquecidas do correspondente sal resultante (${}^{\dagger}\text{NaA}$) e empobrecidas de cloro (LASKIN *et al.*, 2012).

Para analisar tais processos, Laskin *et al.* (2002) e Laskin *et al.* (2012) demonstraram razões elementares em laboratório, obtidas em análises do MEV/EDX, para interpretar o que ocorre nas partículas de sal marinho, conforme a reação (R8). As razões elementares foram utilizadas neste trabalho, visando compreender o processamento dos aerossóis de sais marinhos da região da amostragem.

A FIGURA 27 mostra as razões elementares de $\text{Cl} / (\text{Na} + 0,5 \text{ Mg})$ e $(\text{Cl} + \text{N} + 0,5\text{S}) / (\text{Na} + 0,5 \text{ Mg})$, conforme Laskin *et al.* (2002), para todas as partículas atribuídas como sal marinho das duas amostras do Criosfera-1 analisadas no MEV/EDX (*Summer 5* e *Summer 6*), totalizando 2.022 partículas. Tais razões indicam o processo de depleção do cloro e a subsequente substituição do cloro por nitrato e/ou enxofre.

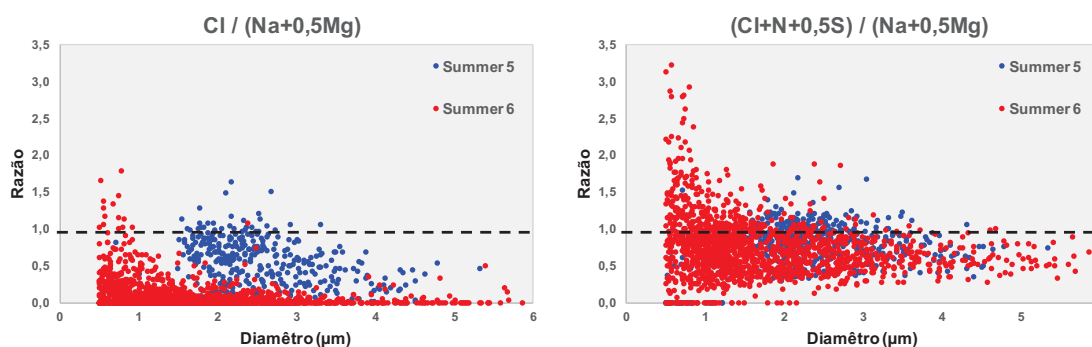


FIGURA 27. RAZÕES ELEMENTARES DE PARTÍCULAS CLASSIFICADAS COMO SAL MARINHO, MEDIDA PELO MEV/EDX, PARA AS AMOSTRAS *SUMMER 5* E *SUMMER 6* (N = 2.022 PARTÍCULAS). NO LADO ESQUERDO, A RELAÇÃO $Cl / (Na + 0,5 Mg)$, ONDE A LINHA TRACEJADA (RAZÃO = 1) CORRESPONDE AO SAL DO MAR QUE NÃO REAGIU. NO LADO DIREITO, A RAZÃO DE $(Cl + N + 0,5S) / (Na + 0,5 Mg)$, ONDE A LINHA TRACEJADA (RAZÃO = 1) CORRESPONDE A PARTÍCULAS DE SAL DO MAR COM Cl DESLOCADO DEVIDO AOS NITRATOS E SULFATOS.

A linha tracejada (razão = 1), na FIGURA 27 (lado esquerdo), indica a proporção característica das partículas de sal marinho que não reagiram (aerossóis “frescos”), e abaixo dessa ou acima dessa linha são classificadas como processadas. Pode-se observar pelos índices de $Cl / (Na + 0,5Mg)$, em sua maioria abaixo da linha de valor unitário, que os aerossóis foram processados (ou seja, que sofreram reações de transformações), indicando que uma quantidade majoritária dessas partículas está em falta de cloro. Laskin *et. al* (2012) indica que o aparecimento de Mg nessas razões é devido a constituição das partículas de sal marinho, além pelos picos de intensidade do Mg ter semelhanças notáveis com os picos de C, como indicado na FIGURA 23.

Na FIGURA 27 (lado direito), a razão unitária indica se a partícula contiver nitratos e/ou sulfatos na mesma proporção que o cloreto deslocado. Se todos os cloretos em falta fossem quantitativamente equilibrados pela formação de nitrato e sulfatos, exclusivamente, uma razão $(Cl + N + 0,5S) / (Na + 0,5Mg)$ resultaria em valores próximos do valor unitário (linha tracejada). No entanto, a maioria das proporções correspondentes à $(Cl + N + 0,5S) / (Na + 0,5 Mg)$ indicaram que menos de metade das partículas foram processadas completamente, resultando na formação completa de nitratos e / ou sulfatos. Portanto, as reações químicas adicionais devem contribuir significativamente (mais de 70 %) para a supressão do cloro observado, e uma parte das partículas foram quantitativamente equilibrados pela formação de nitrato e sulfatos.

Para verificar a presença de nitrato, uma vez que o pacote de neve é uma fonte notável de NO_x , o diagrama ternário (FIGURA 28) apresenta a relação entre Na, Cl e N para as amostras *Summer 5* e *Summer 6*, analisadas no MEV/EDX.

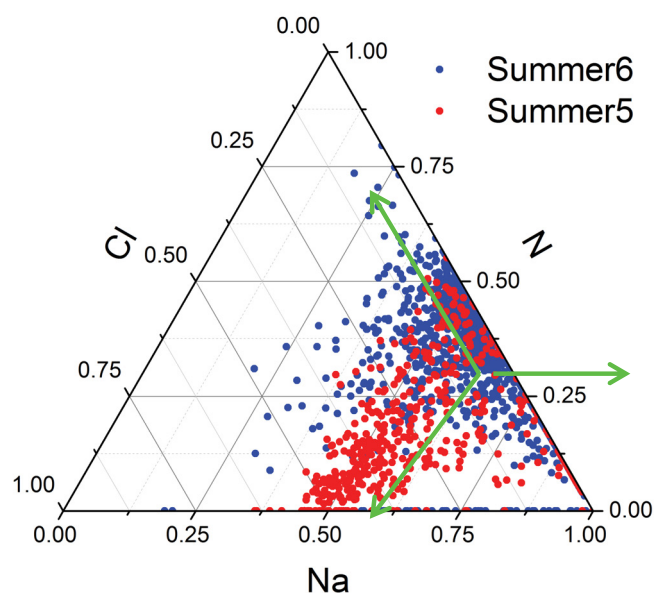


FIGURA 28. DIAGRAMA TERNÁRIO PARA RELAÇÃO DE Na, Cl E N, PARA AS AMOSTRAS DO CRIOSFERA-1, NO VERÃO. AS SETAS INDICAM A TENDÊNCIA DA COMBINAÇÃO DOS TRÊS ELEMENTOS.

O diagrama ternário da FIGURA 28 indica que a maioria das partículas de sal marinho tem alta quantidade de nitrogênio, sendo o primeiro indicativo, neste estudo, do processo de NO_x (reações relacionadas ao pacote de neve – subitem 3.7.2) que ocorre na Antártica.

As reações de cloreto de sódio com óxidos de nitrogênio geram precursores de átomos de cloro na atmosfera. Ainda, alguns estudos (OUM *et al.*, 1998; KNIPPING *et al.*, 2000; FINLAYSON-PITTS, 2003; LASKIN *et al.*, 2003) tem sugerido que o cloro molecular pode ser gerado a partir da fotólise do ozônio na presença de partículas de sal marinho acima do seu ponto de deliquescência, e este processo também pode ocorrer na camada superficial do oceano. Dada a distribuição global do ozônio, esse processo pode fornecer uma fonte adicional e global de cloro na atmosfera.

Finlayson-Pitts (2003) aponta que a perda do cloro pode ser atribuída a química heterogênea e de interface com uma variedade de espécies na atmosfera, incluindo OH^\cdot e O_3 , indicando que a depleção do cloro remete à um enriquecimento de oxigênio. De fato, uma vez que as razões elementares apontaram que as partículas

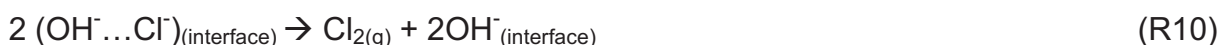
sofreram depleção de cloro, pode se observar nos grandes picos de oxigênio espectros de EDX (FIGURA 23).

Os processos na interface ar-água (ou ar-solução, em casos de estudos laboratoriais) podem desempenhar um papel fundamental na absorção e nas reações de gases com partículas no estado líquido na troposfera. Tais interações são fortes, e que ocorrem com gases e íons na interface de soluções concentradas como sendo uma propriedade geral de partículas atmosféricas (KNIPPING *et al.*, 2000; FINLAYSON-PITTS, 2003; LASKIN *et al.*, 2003), devendo ser levadas em consideração na compreensão e modelagem de processos atmosféricos.

Estudos laboratoriais realizados em câmaras simuladoras (OUM *et al.*, 1998; KNIPPING *et al.*, 2000; LASKIN *et al.*, 2003) de reações heterogêneas de OH com partículas de NaCl deliquescidas, mostraram a formação de produtos como NaOH, NaOCl a partir de Cl_{2(g)} através de química de interface ar-solução. Os primeiros passos dos processos dessa reação de interface são indicados pela R9 (KNIPPING *et al.*, 2000):



onde a estrutura da ligação entre OH e Cl⁻ é a interação entre o hidrogênio do OH e o íon cloreto. É assumido que a etapa intermediária (OH...Cl⁻)_{interface} sofre uma auto reação de maneira similar à de outro ânion com radical contendo cloro, gerando Cl_{2(g)}:



Laskin *et al.* (2003) assume que para uma média diária de concentrações de OH⁻ de 5x10⁶ radicais por cm³, a taxa de formação de OH⁻ da reação de interface para 10 partículas por cm³ é 9,6x10⁻⁴ s⁻¹ cm⁻³ de ar, ou 3,8x10⁻⁶ M s⁻² na fase líquida. Ao passo que a R10 ocorre, a alcalinidade aumenta (FINLAYSON-PITTS, 2003). Os resultados laboratoriais de Finlayson-Pitts (2003) e de Laskin *et al.* (2003), em partículas de NaCl mostraram que a reação com OH_(g), na camada limite da troposfera marinha, gera NaOH a partir do Cl₂ disponível (R11):



Posteriormente, o Cl_2 é hidrolisado em uma solução básica e absorvido na partícula para formar NaOCl (R12):



Logo, se o OH^- é formado na reação de interface das partículas, haverá uma conversão de NaCl em uma mistura com NaOH e/ou NaOCl, como indicado em condições laboratoriais (LASKIN *et al.*, 2003).

Assim, pode-se inferir que nas amostras do Criosfera-1 é consistente com a formação de NaOCl, uma vez comprovado pela razão elementar da FIGURA 29, onde a razão Cl/Na aponta a formação de NaOCl para valores menores que razão=1 (LASKIN *et al.*, 2003).

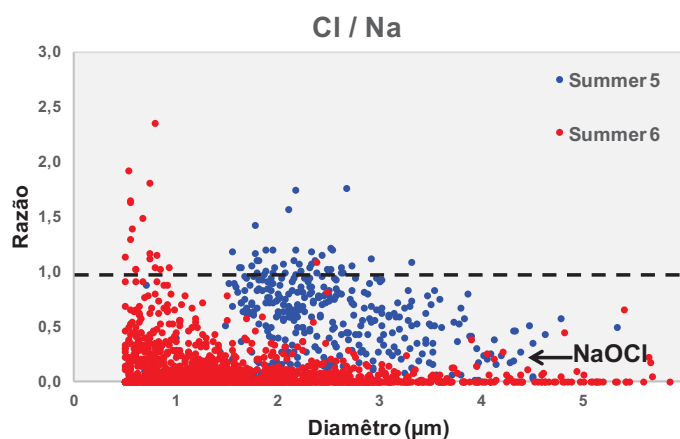


FIGURA 29. RAZÕES ELEMENTARES DE Cl / Na, INDICANDO A FORMAÇÃO DE NaOCl, DEVIDO AS REAÇÕES DE INTERFACE AR-SOLUÇÃO (R9) E (R10).

Ainda, além do contexto dos experimentos laboratoriais propostos acima, no meio ambiente antártico o NO_x proveniente do pacote de neve exerce uma forte influência nas reações de interface ar-solução. Então, a interação do $\text{Cl}_{2(g)}$ com partículas contendo NO_x pode ocorrer, indicando uma conversão de NaCl em NaNO_3 .

Em suma, os resultados de MEV/EDX indicaram que o tipo de partículas predominante na atmosfera do módulo Criosfera-1 é regido por sais marinhos que sofreram reações de modificação, onde o Cl foi substancialmente suprimido através da formação de, principalmente, nitratos e, em menor grau, de sulfatos (FIGURA 27). Ainda, as reações de interface sugerem que o Cl_2 disponível, devido à depleção

observada nas partículas de sal marinho, também age na formação e conversão dessas novas partículas.

O ciclo auto catalítico do cloro foi indicado nos estudos de Lawler *et al.* (2011). Mazzera *et al.* (2001) observaram a depleção de Cl em suas amostras realizadas na estação de McMurdo, indicando que a contribuição marinha é a melhor explicação para entender as concentrações de Na, Cl e nitratos. Ainda, no mesmo estudo, adicionam que é possível que sulfatos substituem o Cl nessas reações, corroborando com os resultados apresentados acima.

Fazendo um comparativo com o conteúdo presente na neve dos dados de Marques *et al.* (2014), para a composição iônica de um núcleo de gelo (IC-3 / UFRGS) obtido no mesmo local (Criofera-1), durante o verão de 2004/2005, pode se observar que o comportamento envolvendo a razão Cl / (Na + 0,5Mg) é inverso, revelando que o teor na neve indica o Cl como enriquecido. Conclusivamente, na atmosfera da Antártica as reações químicas adicionais contribuem significativamente para a depleção do cloro, indicando que a incidência da radiação UV-B, devido ao buraco da camada de ozônio, acentua essas reações na atmosfera, enquanto que nas camadas de gelo, o Cl ainda continua não processado. Com isso, devido à longa distância até as regiões costeiras, grande parte das partículas de sal marinho reagiram e se modificaram, ao passo que são transportadas para o centro do continente. As implicações ambientais referentes as essas modificações são, principalmente, aos efeitos óticos, aos núcleos de condensação de nuvens e a reatividade.

Por fim, uma atenção particular deve ser dada à alguns processos que envolvem as formações de aerossóis na Antártica, incluindo a deposição de espécies condensáveis, o ciclo atmosférico de nitrogênio reativo, a absorção de espécies de fase gasosa e uma variedade de reações químicas heterogêneas (GARD *et al.*, 1998; GRANNAS *et al.*, 2007; LEU *et al.*, 2005; MORIN *et al.*, 2008).

5.2.1.2 Partículas de poeira mineral

Considerando que a emissão local (ressuspensão terrestre) de partículas minerais é praticamente desprezível, uma vez que a crosta terrestre produz essas partículas, e como a superfície da rocha é coberta com neve, o transporte de longo alcance é a possível explicação que evidência a presença de aerossóis minerais no

local (CATALDO *et al.*, 2013). Compostos de aluminossilicatos vem sendo encontrados em testemunhos de gelo, sendo importantes indicadores do transporte dessas partículas, indicando a influência de outros continentes (LAMBERT *et al.*, 2008; GASSÓ *et al.*, 2010). Os aluminossilicatos são compostos, principalmente, por Al, Si e Fe (ALVES, 2005). O diagrama ternário, na FIGURA 30, aponta a relação entre Cl, N e Al+Si+Fe.

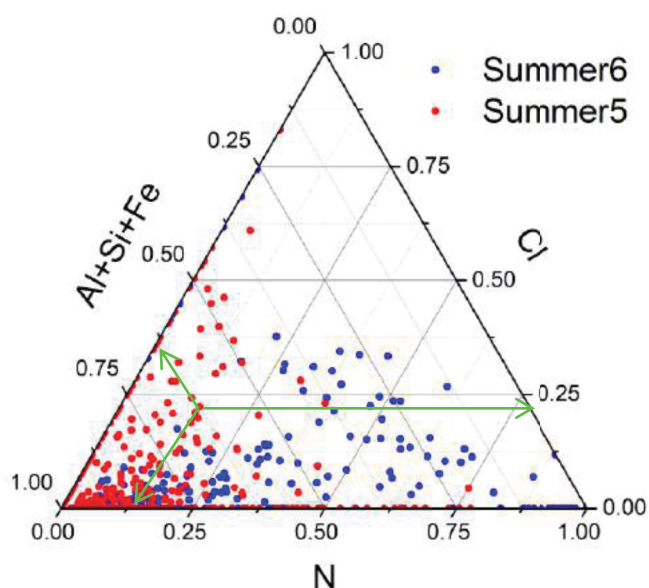


FIGURA 30. DIAGRAMA TERNÁRIO PARA RELAÇÃO DE ALUMINSILICATOS (Al+Si+Fe), Cl E N, PARA AS AMOSTRAS DO CRIOSFERA-1, NO VERÃO. AS SETAS INDICAM A TENDÊNCIA DA COMBINAÇÃO DOS ELEMENTOS.

Observou-se, pelo diagrama ternário, que as partículas constituídas de poeira (43 % do total das partículas), foram, predominantemente, dispostas juntamente com nitrato. Basicamente, se o aerossol pré-existente (poeira) foi, principalmente, não solúvel, a adição de espécies solúveis ao aerossol, como no caso de nitratos pode aumentar a absorção de água (LIDE, 2002), causando um aumento no número de gotículas de nuvens, ou seja, influenciando nos efeitos indiretos.

5.2.2 STMX/NEXAFS

As imagens e os picos de energia, gerados pelo STMX/NEXAFS, foram retirados de 23 regiões da amostra *Summer 5*. As partículas foram analisadas na borda da camada K, referente aos elementos C, N e O, e na borda da camada L,

relativo ao NaCl , NO_3^- , NH_4^+ , CaSO_4 e Cl_xO_y , totalizando 102 partículas analisadas individualmente.

Com isso foi possível obter informações mais detalhadas dos resultados do MEV/EDX, principalmente em relação à composição química e sobre o estado de mistura das partículas. A FIGURA 31 apresenta uma exemplificação de uma região de análise e sua caracterização por energia.

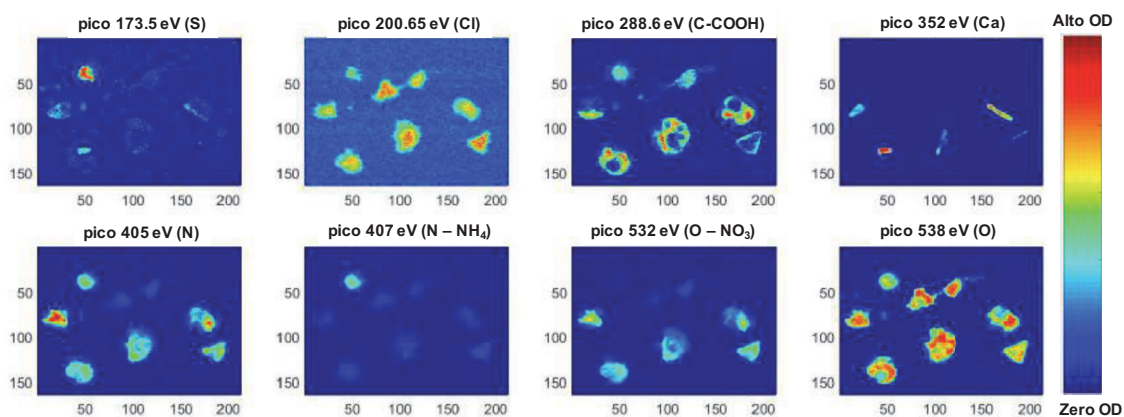


FIGURA 31. MAPA DE ENERGIAS REFERENTES ÀS PARTÍCULAS (9/102) ENCONTRADAS NA REGIÃO 93, DA AMOSTRA *SUMMER 5*, A PARTIR DA ANÁLISE POR STXM/NEXAFS, COM OS REFERENTES PICOS PARA CADA ELEMENTO E COMPOSTO.

O mapeamento químico, por meio do STXM, revelou a estrutura interna das partículas, a partir da combinação das imagens de NEXAFS. A FIGURA 32 apresenta o mapa binário (região 93), com coloração para identificação das partículas, em um corte transversal. A FIGURA 33 apresenta o mesmo mapa (região 93), em uma resolução 3D, indicando a superfície das partículas.

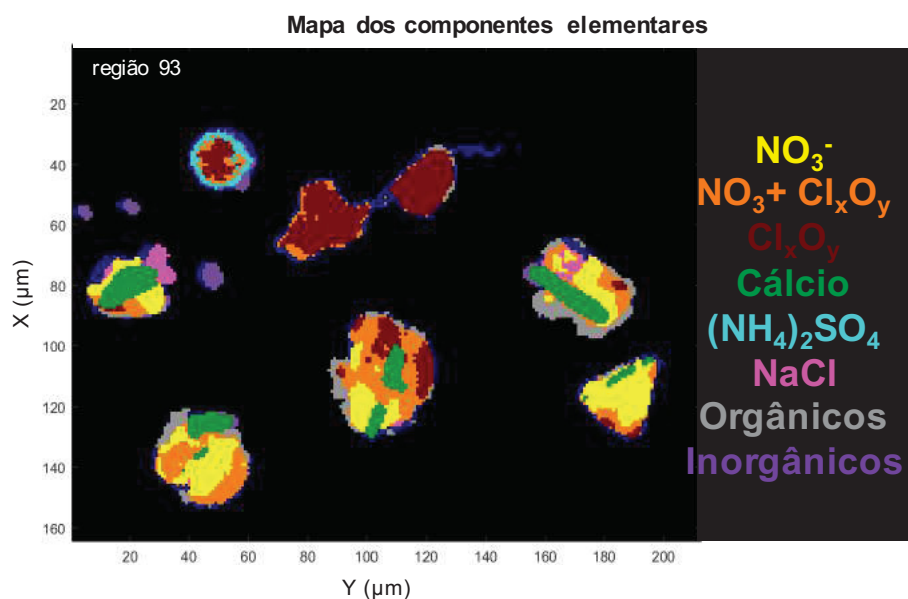


FIGURA 32. MAPAS BINÁRIOS DOS COMPONENTES ELEMENTARES PRESENTES NAS PARTÍCULAS (10/102) DA REGIÃO 93, AMOSTRA *SUMMER 5*, OBTIDO VIA STMX/NEXAFS.

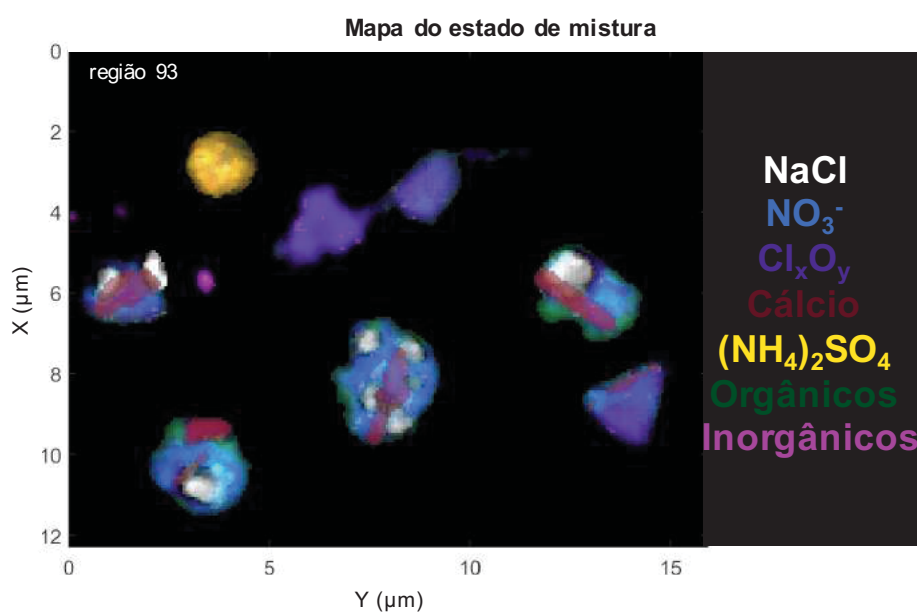


FIGURA 33. MAPA EM RESOLUÇÃO 3D DOS COMPONENTES ELEMENTARES PRESENTES NAS PARTÍCULAS (10/102) DA REGIÃO 93, AMOSTRA *SUMMER 5*, OBTIDO VIA STMX/NEXAFS.

É notável, pelo mapa da FIGURA 33, que algumas partículas foram recobertas, enquanto que na FIGURA 32 pode-se observar que algumas partículas apresentam a parte interna diferente do revestimento. As 23 regiões (região 75-98) estão apresentadas no APÊNDICE 1.

As partículas foram agrupadas segundo suas composições semelhantes, utilizando os espectros de STXM na borda da camada K e L, resultando na

abundância média correspondente para cada um desses tipos de partículas. Assim, 6 grupos de partículas, e seus estados de mistura, foram classificados a partir dos resultados encontrados por STMX, tais como: partículas de sal marinho (NaCl) com, principalmente, NO_3^- ; partículas de NaCl com, principalmente, Cl_xO_y ; partículas com, principalmente, OCl e contendo NO_3^- , porém sem conter NaCl; partículas contendo $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (sulfato de amônio); partículas contendo Cl_xO_y puro (sem NO_3^- e NaCl); e, por fim, partículas que não se encaixam nesses agrupamentos, sendo classificadas como poeira. Ainda, observou-se que partículas contém CaSO_4 ou não, e com isso foi gerado um subgrupo especificando a presença dessas partículas dentro dos grupos principais. O diagrama de classificação, citado anteriormente, está ilustrado na FIGURA 34.

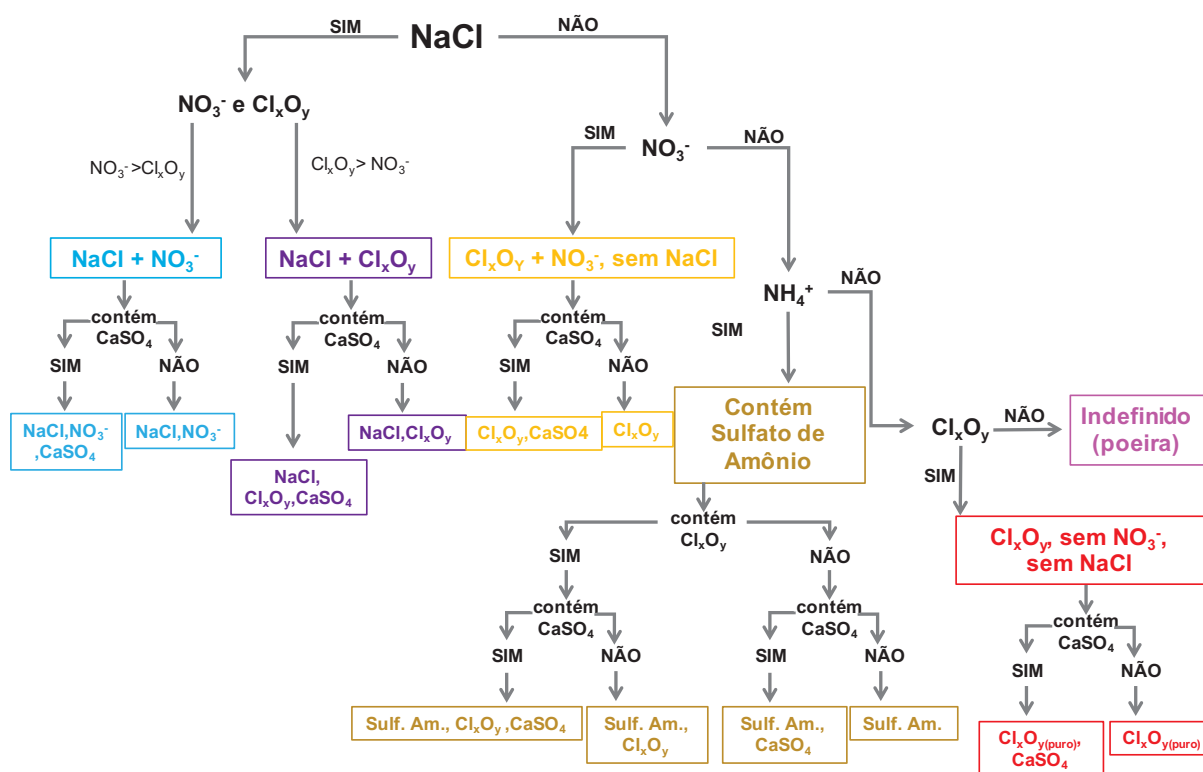


FIGURA 34. DIAGRAMA UTILIZADO NA CLASSIFICAÇÃO DE PARTÍCULAS.
 NOTA: Sulf. Am. = Sulfato de amônio, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

A TABELA 6 reúne o número de partículas por cada grupo e seus subgrupos respectivos, indicando seus intervalos de tamanho. A FIGURA 35 ilustra a distribuição granulométrica desses agrupamentos.

TABELA 6. QUANTIDADE DE PARTÍCULAS EM CADA AGRUPAMENTO, COM SEUS SUBGRUPOS RESPECTIVOS, REFERENTE AO INTERVALO DAS FRAÇÕES TAMANHO DE CADA PARTÍCULA, PARA A AMOSTRA DO CRIOSFERA-1.

| Grupo | | Distribuição das Partículas nos respectivos agrupamentos | | | | | | | | | | Total |
|--|--|--|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|------------|-------|
| | | Diâmetro da área equivalente (μm) | | | | | | | | | | |
| Grupo | Subgrupo | [0-0,5] | [0,5-1] | [1-1,5] | [1,5-2] | [2-2,5] | [2,5-3] | [3-3,5] | [3,5-4] | [4-4,5] | [4,5-5] | Total |
| NaCl + NO ₃ ⁻ | NaCl, NO ₃ ⁻ , CaSO ₄ | 0 | 0 | 0 | 9 | 13 | 5 | 1 | 1 | 0 | 0 | 31 |
| | NaCl, NO ₃ ⁻ | 0 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| NaCl + Cl _x O _y | NaCl, Cl _x O _y , CaSO ₄ | 0 | 0 | 0 | 5 | 10 | 4 | 4 | 1 | 1 | 0 | 26 |
| | NaCl, OCl | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| OCl+NO ₃ ⁻ , sem NaCl | Cl _x O _y , CaSO ₄ | 0 | 0 | 0 | 2 | 0 | 5 | 1 | 3 | 0 | 0 | 14 |
| | Cl _x O _y | 0 | 0 | 1 | 0 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| OCl, sem NO ₃ ⁻ , sem NaCl | Cl _x O _y puro, CaSO ₄ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 6 |
| | Cl _x O _y puro | 0 | 1 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 | 0 | |
| Contém (NH ₄) ₂ SO ₄ | (NH ₄) ₂ SO ₄ , Cl _x O _y , CaSO ₄ | 0 | 0 | 0 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 8 |
| | (NH ₄) ₂ SO ₄ , Cl _x O _y | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| | (NH ₄) ₂ SO ₄ , CaSO ₄ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| Indefinido (poeira) | (NH ₄) ₂ SO ₄ | 0 | 0 | 1 | 2 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 17 |
| | Indefinido (poeira) | 15 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| | | | | | | | | | | | 102 | |

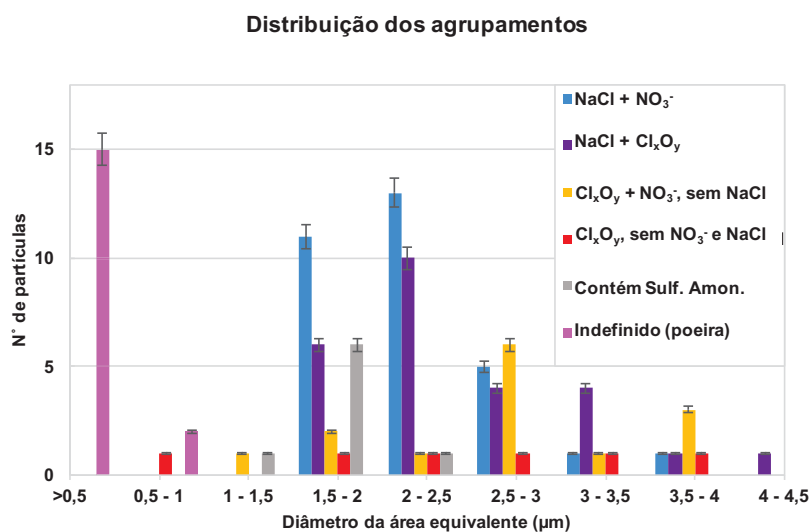


FIGURA 35. DISTRIBUIÇÃO DOS AGRUPAMENTOS OBTIDOS COM O DIAGRAMA DA FIGURA 34 E COM BASE NA TABELA 6, INDICANDO A QUANTIDADE DE PARTÍCULAS EM CADA GRUPO, EM SUAS FRAÇÕES DE TAMANHO RESPECTIVAS PARA A AMOSTRAGEM NO CRIOSFERA-1.

As partículas dos grupos de sal marinho (NaCl) misturado com NO₃⁻, correspondente à 30 % do total de partículas, e de NaCl contendo Cl_xO_y (25 %), apareceram em maior constituição nas amostras, principalmente na fração de 1,5 a 3 µm. As partículas de Cl_xO_y, contendo NO₃⁻ e sem a presença de NaCl, representaram 14 % do total, enquanto que, em menor constituição, partículas de (NH₄)₂SO₄ e de Cl_xO_y (sem NaCl e NO₃⁻) apresentaram 6 % e 8 %, respectivamente. As partículas de poeira (não identificadas dentro dos grupos anteriores) estão presentes em 17 % do total das partículas, aparecendo apenas na fração >1 µm.

Em primeira instância, o método STMX/NEXAFS revelou que partículas de sal marinho com NO₃⁻ e partículas de Cl_xO_y, contendo ou não NaCl, estão majoritariamente presentes nas amostras, corroboram com os resultados propostos por MEV/EDX, evocando os processos e reações do NO_x e do OH⁻ (R1, R2 e R3) como principais agentes modificadores das partículas. Agrupando os grupos contendo cloro e oxigênio, a FIGURA 36 apresenta a distribuição granulométrica das partículas de NaCl/NO₃⁻ e Cl_xO_y, assim como a distribuição para o total das partículas para comparação.

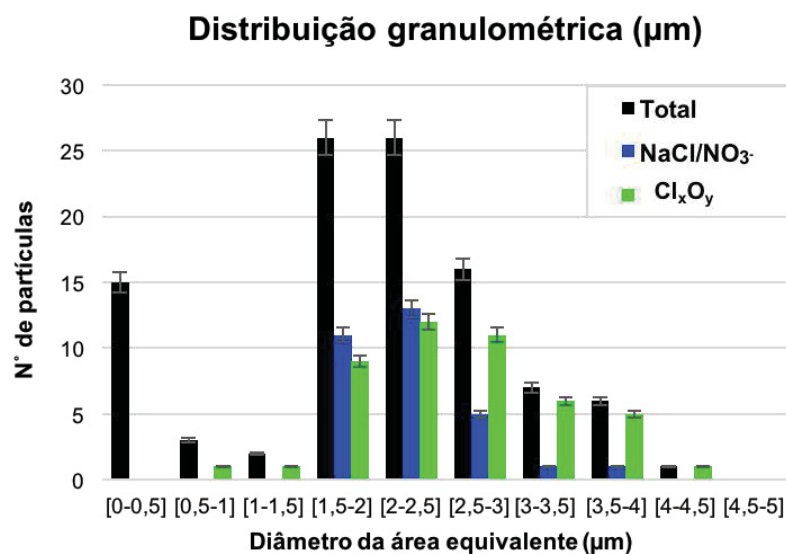


FIGURA 36. DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DE TODAS AS PARTÍCULAS ANALISADAS (AMOSTRA SUMMER 5, N = 102) EM RELAÇÃO À DISTRIBUIÇÃO PARA OS DOIS PRINCIPAIS COMPONENTES PRESENTES NAS AMOSTRAS (NaCl/NO₃⁻ E Cl_xO_y).

Todos os tipos de partículas existem com e sem a presença de CaSO₄ (FIGURA 34), e algumas partículas contêm outros sulfatos, como o (NH₄)₂SO₄. O (NH₄)₂SO₄ apareceu puro ou em contato com Cl_xO_y, enquanto que as partículas contendo NO₃⁻/NaCl apareceram com uma quantidade variável de Cl_xO_y, variando entre quase nenhuma até partículas de Cl_xO_y puras. As partículas de poeira consideradas aqui foram, provavelmente, provenientes de longas distâncias, comprovado pelo tamanho em que aparecerão nas amostras (>0,5 μm), pois partículas menores estão mais propensas à efeitos das massas de ar, assim como já exposto nas análises de MEV/EDX.

5.2.2.1 Partículas de NaCl revestidas de NO₃⁻

A reatividade química do NaCl em função da umidade relativa e atmosferas distintas tem sido estudada, indicando que o sal marinho reage com a fase gasosa NO_x/HNO₃, formando nitrato sobre NaCl (FRENEY; MARTIN; BUSECK, 2009), como prescrito na R8. Como dito, a neve é altamente reativa, onde as impurezas das suas camadas são fotolisadas para liberar gases e reativos, como NO e NO_x na atmosfera (GRANNAS *et al.*, 2007). As emissões na fase gasosa de óxidos de nitrogênio, como o NO, NO₂ e HONO, provenientes das camadas de neve, são submetidas a reações

atmosféricas homogêneas, produzindo espécies gasosas como N_2O_5 e HNO_3 (LEU *et al.*, 1995). O HNO_3 atmosférico é um dos produtos de oxidação de NO_x , desempenhando um papel significativo na formação de aerossóis de nitratos na região da Antártica (BROWN; STUTZ, 2012). Como visto, esses gases modificam substancialmente as propriedades químicas e físicas das partículas de sal marinho.

Os aerossóis que contêm sulfato, nitrato, amônio e componentes orgânicos contribuem para a dispersão da luz, especialmente no modo de acumulação, os quais possuem maior eficiência de espalhamento da luz (XU; PENNER, 2012; WANG *et al.*, 2015). Ainda, a troposfera da Antártica está mais exposta à radiação UV incidente, principalmente a cada primavera, devido à depleção estratosférica do ozônio em seu território, e essa exposição potencializa os mecanismos das reações do pacote de neve, aumentando as emissões de NO e NO_x e, também, afetando a produção de ozônio estratosférico (GRANNAS *et al.*, 2007; AULT *et al.*, 2013).

Um painel compilado dos mapas, obtidos por STMX/NEXAFS, das partículas individuais analisadas em diferentes regiões foram compilados em um único painel disposto na FIGURA 37, especificamente para as partículas de NaCl e NO_3 .

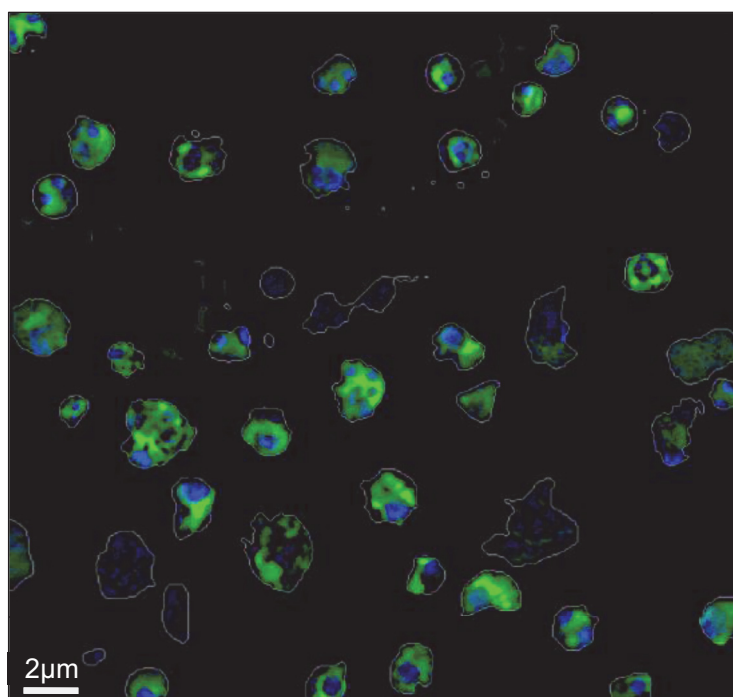


FIGURA 37. PAINEL COMPOSTO PELA COMPILAÇÃO DE VÁRIAS REGIÕES DA AMOSTRA SUMMER 5, OBTIDOS POR STMX/NEXAFS, REPRESENTANDO APENAS AS PARTÍCULAS (44/102) COM O CONTEÚDO DE NO_3 , ÁREAS EM VERDE, E NaCl, ÁREAS EM AZUL.

Especificamente, a FIGURA 37 fornece distribuição molecular precisa sobre NO_3 (áreas verdes) e NaCl (áreas azuis), revelando uma fração de partículas internamente misturadas com núcleos de NaCl (sinais de Cl estáveis) e revestimentos de nitrato não distribuídos homogeneamente na maioria das partículas (do total das partículas, 44 % contém nitrato). Esses resultados reforçam a ideia que o aerossol de nitrato é formado através de reações heterogêneas de radicais de nitrogênio, tais como N_2O_5 (gasoso) e HNO_3 dissolvidos em um aerossol hidratado, assim como se prospectava dos resultados de MEV/EDX. A assinatura espectral da presença de nitrato foi uma indicação confiável de que há uma cobertura do núcleo de sal marinho, e a subsequente formação de um “escudo”. A FIGURA 38 retrata esse comportamento, indicando a assinatura espectral.

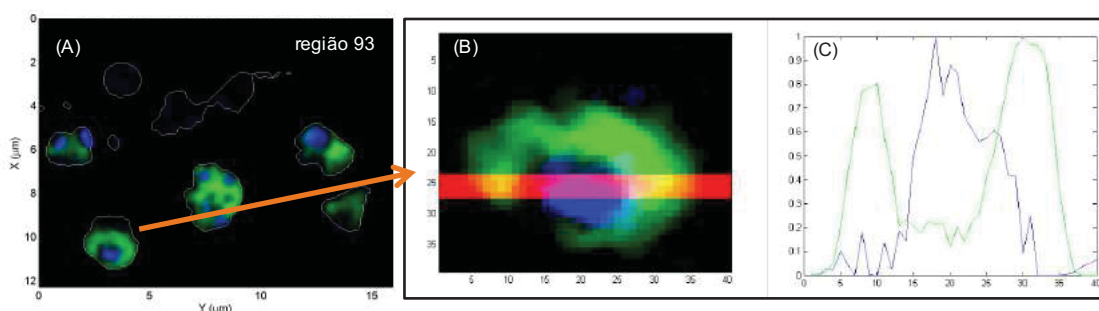


FIGURA 38. O GRÁFICO EM (A) REFLETE A DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DE NO_3 (VERDE) E DE NaCl (AZUL) EM PARTÍCULAS INDIVIDUAIS DETERMINADAS POR STXM / NEXAFS. A SEÇÃO TRANSVERSAL (B), EM VERMELHO, DE UMA ÚNICA PARTÍCULA INDICA AS INTENSIDADES NORMALIZADAS, REPRESENTANDO A ABUNDÂNCIA DE CADA COMPONENTE EM TODA A PARTÍCULA E EXPLORANDO AS CARACTERÍSTICAS ESPECTRAIS DO NITROGÊNIO (VERDE), NA BORDA DA CAMADA K, E DO CLORO (AZUL), NA BORDA DA CAMADA L (C).

O aerossol de sais de marinhos é fortemente dependente da umidade relativa e, conseqüentemente, o crescimento higroscópico dessas partículas se torna interessante devido aos seus efeitos sobre a dispersão da luz e propriedades de absorção, afetando a radiação da Terra e o clima, como qualidade e visibilidade do ar (RANGLES *et al.*, 2014). O efeito da mistura interna e/ou externa de aerossóis mostrou ser um ponto crítico para os forçantes climáticos (XU; PENNER, 2012; WANG *et al.*, 2017) e merece um destaque, uma vez que o impacto regional pode ser muito distinto e não tem sido representado pelos modelos climáticos (JACOBSON, 2001).

As implicações desses processos de transformações, por exemplo para as partículas de sal marinho ao se modificarem para NaNO_3 , está na redução do crescimento higroscópico, uma vez que o NaCl é menos solúvel do que o NaNO_3

(solubilidade de 36,0/100g e 91,2/100g (LIDE, 2002), respectivamente). Com isso, o NaCl requer mais água do que o NaNO_3 para formar uma solução saturada, o que indica que as partículas de NaCl crescem mais quando estão submetidas à umidade, logo a modificação remete à efeitos na formação de núcleos de condensação de nuvens e, portanto, na formação em nuvens (HANSSON *et al.*, 1998).

Dentro desse contexto, uma alteração na eficiência de dispersão de luz das partículas de sal do mar pode ocorrer como consequência da cobertura externa de nitrato, uma vez que a higroscopicidade de uma partícula mista de nitrato com sal foi menor, em comparação ao sal marinho puro (HOFFMAN; LASKIN; FINLAYSON-PITTIS, 2004; XU; PENNER, 2012). A reatividade química do NaCl, em função da UR %, foi descrita em alguns artigos (FRENEY *et al.*, 2009; FINLAYSON-PITTIS, 2010; LASKIN *et al.*, 2012; GUPTA *et al.*, 2015), os quais indicam que o sal marinho reage com nitrato, em uma reação heterogênea na fase gasosa, onde NO_x/HNO_3 se depositam sobre NaCl. No mesmo contexto, Wise *et al.* (2007) demonstraram, ainda, que a composição e o estado de mistura de partículas de sais marinhos afetam a sua absorção de água.

Gupta *et al.* (2015) mostraram que, para partículas de NaCl e NaNO_3 , os diâmetros aumentam 2 e 1,5 vezes, respectivamente, quando ocorre a deliquescência, indicando que NaCl requer mais água do que NaNO_3 para formar uma solução de saturação (WISE *et al.*, 2007), devido a diferente solubilidade dos sais. A mistura de aerossóis de cloro com outros compostos altera não só a higroscopicidade, mas também as suas propriedades ópticas, alterando assim a forçante radiativa (WANG *et al.*, 2017). Com isso, considerando a equação da óptica geométrica para a luz em relação à dispersão das partículas ($\alpha = \pi * D / \lambda$, onde é o D = diâmetro), pode-se inferir que a dispersão de partículas de NaCl é mais eficiente que àquelas NaNO_3 . A redução do crescimento higroscópico, causada especialmente por compostos orgânicos misturados internamente com sal marinho, pode causar uma diminuição significativa na dispersão de luz. Por fim, a mistura de cloro com sais inorgânicos tem a propriedade de aumentar a higroscopicidade e a reatividade heterogênea dos aerossóis (WANG *et al.*, 2007).

Como a formação de aerossóis de nitrato depende fortemente da disponibilidade de seus gases precursores e das condições ambientais específicas, o nitrato está predominantemente presente no modo submicrométrico (FIGURA 35),

exercendo uma contribuição significativa para os forçantes climáticos regionais (XU; PENNER, 2012). Liao e Seinfeld (2005) mostraram que os processos químicos de formações heterogêneas em aerossóis podem aumentar a forçante radioativa em 25 %, devido à presença de nitrato. Jacobson (2001) indicou que, em termos de magnitudes, o nitrato ($-0,2 \text{ W.m}^{-2}$) apresenta um forçante “menos negativa” do que o cloro ($-0,5 \text{ W.m}^{-2}$), evocando a ideia de que uma menor eficiência na dispersão de luz das partículas pode ocorrer como consequência da cobertura externa de nitrato, uma vez que a higroscopicidade de uma partícula mista de nitrato e sal é inferior em comparação com o cloro puro (RANDLES *et al.*, 2004; XU; PENNER, 2012) e, portanto, perturbando a produção de oxidantes fotoquímicos e alterando as taxas de fotólise.

Com isso, pode-se dizer que aliado à depleção do cloro em partículas de sais marinhos, a partículas recoberta de nitrato é um indicativo de que o impacto das emissões de NO_x da neve, sobre a capacidade de oxidação da troposfera no verão, pode ser significativo no interior da Antártica.

5.2.2.2 Partículas que contém sulfatos

Aerossóis contendo sulfato são formados, basicamente, pela oxidação do DMS emitido pelo fitoplâncton marinho. Isso ocorre principalmente no Hemisfério Sul (GONDWE *et al.*, 2003), onde as regiões oceânicas ainda não estão totalmente perturbadas pelas emissões antropogênicas de SO_2 , permanecendo dominadas pela emissão de DMS natural desses oceanos (BECAGLI *et al.*, 2012). Com os níveis de radiação solar e as temperaturas médias mais altas, principalmente devido à influência do buraco da camada de ozônio, o verão na Antártica tende a estimular as atividades do fitoplâncton, o que aumenta a produção e emissão de DMS (QUINN; BATES, 2011). O DMS volátil, na atmosfera, sofre sequências complexas de reações de oxidação em fase gasosa, gerando produtos contendo enxofre, como dimetilsulfóxido (DMSO), MSA, SO_2 e H_2SO_4 (BARNES; HJORTH; MIHALOPOULOS, 2006; GASTON *et al.*, 2010). Estes produtos oxidados podem se condensar em partículas pré-existentes (EOM *et al.*, 2016).

Uma vez que o DMSO é precursor de aerossóis contendo enxofre, uma possível fonte de DMS é a atividade do fitoplâncton marinho que circunda o continente e é

transportado até o módulo Criosfera-1. A FIGURA 39 apresenta a atividade planctônica na região, no período de amostragem, indicando a produtividade média moderada de clorofila-a $\sim 1,0 \text{ mg m}^{-3}$ durante o período de amostragem.

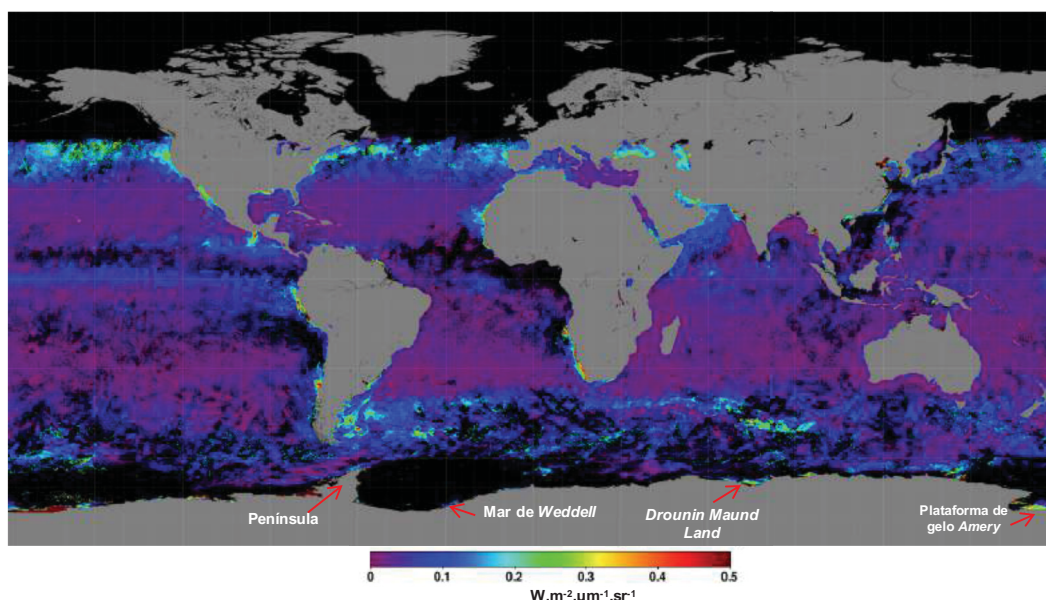


FIGURA 39. AFLORAMENTO DE CLOROFILA-A MAPEADA POR IMAGENS DE SATÉLITE (MODIS). A ALTURA DA LINHA DE FLUORESCÊNCIA FOI NORMALIZADA (NORMALIZED FLUORESCENCE LINE HEIGHT, NFLH) PARA $\text{W cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1} \text{sr}^{-1}$.

FONTE: https://oceancolor.gsfc.nasa.gov/atbd/chlor_a/ (2014).

As trajetórias reversas (FIGURA 22) indicaram que, presencialmente, as massas de ar têm contribuição significativa da região da Plataforma de gelo *Amery*, da região de *Dronning Maud Land* e do Mar de Weddell, onde pode-se constatar pelas FIGURA 39 uma grande atividade do afloramento de clorofila-a.

O fitoplâncton marinho produz o propionato de dimetil sulfônico (DMSP), que sofre biossíntese para formar DMS. Após a emissão para a atmosfera, DMS é oxidado pelo radical OH^\cdot para formar o SO_2 e o MSA (ANDREAE *et al.*, 1985). Com isso, o SO_2 pode ser absorvido pelas partículas diretamente, ou ser oxidado novamente, formando H_2SO_4 , tal que ao se combinar com outras espécies, na fase gasosa, formam partículas sólidas (a partir da nucleação homogênea). Assim, tanto o H_2SO_4 como o MSA podem se condensar em partículas existentes, contribuindo para o crescimento dessas partículas (FINLAYSON-PITTS, 2000; QUINN; BATES, 2011; SIMPSON *et al.*, 2014). O resultado final é uma fase particulada contendo SO_4^{2-} .

Uma vez que a maioria dos aerossóis, no ambiente antártico, presente na superfície da neve e na atmosfera provém, principalmente, dos oceanos (sal marinho)

e da atividade biológica marinha (partículas contendo SO_4^{2-}) devido ao transporte de longas distâncias (principalmente do oceano do Sul), o processo de reação do sal marinho com o H_2SO_4 é conhecido como sulfatização (JOURDAIN *et al.*, 2008; IIZUKA *et al.*, 2012). Assim, a reação R8 pode ser reescrita como:



Dados referentes à composição de água derretida da superfície do gelo e de núcleos de neve tem indicado a presença de Na, Cl e de íons de S, apontando que a reação de sulfatização ocorre não somente na atmosfera durante o transporte de partículas, mas também na superfície da neve (RÖTHLISBERGER *et al.*, 2003; IIZUKA *et al.*, 2012).

As amostras do Criosfera-1 revelaram a existência de partículas com e sem, exclusivamente, CaSO_4 , e algumas partículas contêm outros sulfatos, como $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. A mistura interna com CaSO_4 , das partículas analisadas, indicada na FIGURA 34, mostra que:

- 93,5 % das partículas de NaCl, contendo principalmente NO_3 , contêm CaSO_4 (29 de 31);
- 96,2 % das partículas de NaCl, contendo partículas de OCl, contêm CaSO_4 (25 de 26);
- 78,6 % de partículas que contem OCl, algumas que contem NO_3 e nenhuma partícula de NaCl contêm CaSO_4 (11 de 14);
- 37,5 % das partículas de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ contêm CaSO_4 (3 de 8);
- 0 % de partículas de poeira contêm CaSO_4 (0 de 17);
- 66,7 % de todas as partículas contêm CaSO_4 (68 de 102).

Os mapas dos componentes produzidos por STXM/NEXAFS indicaram a presença (formação) de partículas CaSO_4 internamente misturadas com outros compostos. O CaSO_4 misturado com aerossóis de NaCl foi amplamente identificado no ambiente da Antártica (ARTAXO *et al.*, 1992; HARA *et al.*, 2010; IIZUKA *et al.*, 2012; HARA *et al.*, 2014), onde são formadas e transportadas, principalmente, da costa da Antártica (EOM *et al.*, 2016) até as regiões centrais. Alguns mecanismos de

formação desse tipo de partícula foram propostos, tais como a cristalização de gotas contendo sal da água do mar, a reação heterogênea de gases de enxofre atmosférico com partículas de CaCO_3 biogênicas marinhas (cocolitos), e a partir da reação do CaCO_3 com o H_2SO_4 , se depositando em outras partículas. Ainda, considerando que os aerossóis de sal marinho, na Antártica, também podem ser gerados a partir da sublimação do gelo marinho, devido à interação com os raios solares e a fricção do vento, Geilfus *et al.* (2013) apontaram a formação de CaSO_4 por fracionamento de sal marinho do gelo marinho, subsequente às reações com o CaCO_3 biogênico marinho, em regiões polares com temperaturas típicas *in situ* do mar. Ault *et al.* (2013) forneceram evidências diretas de que após uma reação com NaCl , contendo Ca^{2+} e SO_4^{2-} , com HNO_3 gasoso, a depleção do Cl conduz à formação de CaSO_4 , ocorrendo sob condições atmosféricas.

Como já foi dito, o comportamento higroscópico dos aerossóis inorgânicos torna-se mais complexo à medida que há misturas de compostos presentes nas partículas (WISE, 2007). Com isso, devido a natureza hidrofóbica dos carbonatos, o comportamento higroscópico do NaCl contendo CaSO_4 foi alterado, aumentando o diâmetro seco da partícula, reduzindo a supersaturação necessária para a formação de gotículas de nuvem, por exemplo.

5.2.2.3 Sulfato de Amônio: a influência das pinguineiras

A TABELA 6 indica que 8 partículas (~8 % do total de partículas) foram identificadas contendo $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. O levantamento da literatura indica que a presença de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ no Criosfera-1 foi compatível com os aerossóis encontrados na Baía Terra Nova (sul da Antártica) (OSAN *et al.*, 2006), na região de *Dronning Maud Land* (leste da Antártica) (ASMI *et al.*, 2010) e na Baía de Prydz (Larsemann Hills) (BUDHAVANT; SAFAI; RAO, 2015), indicando que a costa da Antártica, como um todo, é a fonte desse composto.

As aves marinhas, em especial os pinguins, têm grande representatividade na região do continente antártico e transformam drasticamente as condições ambientais dos locais onde estabelecem suas colônias de reprodução via eutrofização do solo, sedimentos e da água (OTERO *et al.*, 2018). O material fecal excretado é o maior representante dentre os detritos orgânicos desses animais (RIDDICK *et al.*, 2012),

apresentando altas concentrações de macro e micronutrientes que se acumulam no meio ambiente antártico.

Tais colônias podem gerar efeitos regionais ou globais, principalmente referente ao ciclo do nitrogênio (LINDEBOOM, 1984). Otero *et al.* (2018) estimaram as quantidades mundiais de N_{total} e P_{total} excretado pelas aves marinhas, usando um inventário de populações de aves marinhas globais aplicadas a um modelo bioenergético, apontando que as estimativas indicam fluxos de N e P, respectivamente, de $591 \text{ Gg N ano}^{-1}$ e 99 Gg P ano^{-1} , sendo da costa uma das Antártica maiores saídas desses elementos.

Em um contexto geral, a amônia (NH_3) representa a base mais abundante na atmosfera e, portanto, é uma espécie chave no controle da acidez da atmosfera (LEGRAND *et al.*, 1998). As colônias de aves marinhas, especialmente os pinguins, representam uma fonte significativa de NH_3 em sistemas marítimos remotos (RIDDICK *et al.*, 2012). Essas emissões são ambientalmente relevantes, sendo uma fonte de nitrogênio significativa (LINDEBOOM, 1984). Croft *et al.* (2012) indicaram contribuições significativas das aves marinhas na região do Ártico (Canadá) na formação de partículas contendo NH_3 na atmosfera, apontando implicações no albedo e nas formações de nuvens.

Uma atenção especial tem sido dada à presença de NH_3 na atmosfera via mineralização do ácido úrico ($\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$) presente nos excrementos de aves marinhas (RIDDICK *et al.*, 2012; OTERO *et al.*, 2018), sendo que tais emissões podem afetar significativamente os ecossistemas, tanto dentro como fora das colônias (FRETWELL *et al.*, 2012). A mineralização do ácido úrico pode produzir diferentes formas de N, tais como via amonificação, gerando NH_3 e NH_4^+ e via nitrificação, produzindo a oxidação de NO_3^- por NH_4^+ (LINDEBOOM, 1984; OTERO *et al.*, 2018). Mesmo que os processos termodinâmicos e a disponibilidade de água limitam a formação de NH_3 a partir da excreta desses animais, Riddick *et al.* (2014) sugerem que a proporção de N excretado é volatilizada como NH_3 , aumentando sua biodisponibilidade a curto prazo em águas continentais e costeiras próximas às colônias de aves marinhas (OTERO *et al.*, 2018).

Xie *et al.* (2002) coletaram excrementos de pinguins e sedimentos em lagos em uma ilha da Península Antártica e encontraram compostos de enxofre, relatando que as composições de aerossóis nas regiões costeiras da Antártica podem ser

influenciadas pela presença de pinguineiras devido as suas emissões. Tais contribuições são significativas para o enxofre presente na atmosfera das regiões de altas latitudes do Sul, e, portanto, os autores alertam que tais emissões precisam ser consideradas ao se investigar os ciclos biogeoquímicos do enxofre.

Os dados obtidos por Legrand *et al.* (1998) mostraram que as mudanças nos níveis totais de enxofre na atmosfera em Dumont D'Urville (leste da Antártica), onde estão localizadas grandes colônias de pinguins, podem estar relacionadas as variações nas concentrações de NH_3 e NH_4^+ . Uma vez que o material fecal de pinguins é uma significativa fonte de NH_3 e NH_4^+ atmosférico, essa correlação entre o enxofre e o íon amônio sugere que as colônias de pinguins podem ser uma fonte de enxofre biogênico não-marinho.

A influência das pinguineiras na região do Criosfera-1 foi estimada a partir das trajetórias reversas da FIGURA 22 sobrepostas no mapa da localização de colônias de pinguins imperadores. Tal mapa foi produzido pelos autores Fretwell *et al.* (2012). A FIGURA 40 apresenta a sobreposição das trajetórias sob o mapa, indicando a influência das pinguineiras no local de amostragem.

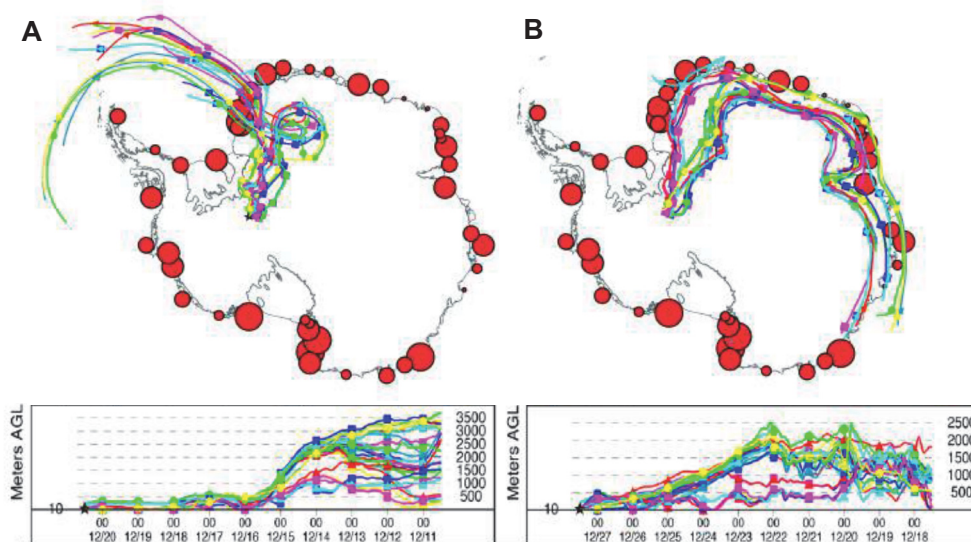


FIGURA 40. MAPAS DE COLÔNIAS DE PENGUINS IMPERADORES (CÍRCULOS EM VERMELHO) (FRETWEEL *et al.*, 2012) SOBREPOSTOS PELAS TRAJETÓRIAS REVERSAS DA FIGURA 22.
 FONTE: Adaptado de FRETWEEL *et al.* (2012).

As possíveis contribuições das pinguineiras para as partículas com conteúdo de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ no local de amostragem é notável, identificadas pelas trajetórias (FIGURA 40), indicando que as partículas são transportadas e se modificam ao chegar

no Criosfera-1. Assim, como o número de pinguins na Antártica é potencialmente grande, os excrementos desses animais podem constituir uma fonte potencialmente significativa de nitrato, amônia e enxofre em partículas na atmosfera, como identificado neste estudo.

5.2.2.4 Conteúdo de carbono

O conteúdo de carbono presente nas partículas do Criosfera-1, no período de amostragem, está representado na FIGURA 41, indicando a densidade ótica (OD) de absorção e o mapa de carbono da região 93.

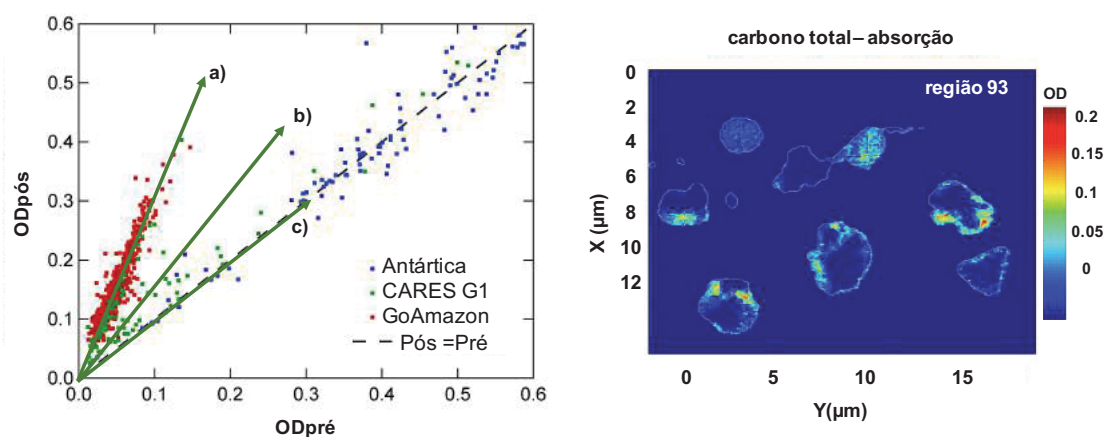


FIGURA 41. CONTEÚDO DE CARBONO PRESENTE NAS AMOSTRAS DO CRIOSFERA-1, NO PERÍODO DE AMOSTRAGEM DO VERÃO, REFERENTE A INTENSIDADE DE OD (320 eV - 280 eV). NO LADO ESQUERDO, A QUANTIDADE DE CARBONO EM RELAÇÃO À QUANTIDADE DE CONTEÚDO INORGÂNICO PRESENTE A PARTIR DE UM GRÁFICO COMPARATIVO COM OUTROS DOIS ESTUDOS, INDICANDO SUAS LINHAS DE TENDÊNCIAS. A PARTE DIREITA APRESENTA O MAPA DE ENERGIA REFERENTE À REGIÃO 93, EVIDENCIANDO A POUCA QUANTIDADE DE CARBONO.

A absorção de carbono na pré-borda (ODpré) foi proporcional ao número de átomos não carbonosos, enquanto que a absorção na pós-borda de carbono (ODpós) foi proporcional ao número de átomos de carbono (HENKE *et al.*, 1993). Portanto, a razão ODpós/ODpré pode ser um indicador inorgânico na análises de partículas individuais, uma vez que os componentes inorgânicos de aerossol (Na, K, Ca, etc.) são relativamente bem conhecidos. A FIGURA 41 (lado esquerdo), apresenta uma linha pontilhada (inclinação 0,765: 1) que representa a relação calculada para os inorgânicos puros, se a contribuição inorgânica de carbono na camada K for dominada

por NaCl. Quanto mais íngreme a inclinação, maior a quantidade relativa de carbono dentro de uma partícula.

Com isso, a FIGURA 41 (lado esquerdo) faz apontamentos sobre a matéria orgânica em três ambientes muito distintos: a) a Floresta Amazônica (GoAmazon) (CHINA *et al.*, 2016), onde ocorre a interação intensiva do ecossistema local com a atmosfera, indicando alto teor de partículas orgânicas, com poucas partículas inorgânicas; b) a baía de São Francisco (CARES G1) (LASKIN *et al.*, 2012), onde há uma mistura de partículas de sal marinho com poluentes antropogênicos; e os dados deste estudo, em c) indicando as partículas do módulo Criosfera-1, revelando a presença de aerossóis marinhos, em sua maior parte processados, com pouco carbono orgânico.

A pré-borda de carbono também pode ser usada para estimar o componente inorgânico. Nas amostras do Criosfera-1, observou-se que as partículas não estão revestidas de carbono (FIGURA 41, lado direito), ao contrário do que se esperava, pois há uma alta influência da incidência da radiação UV-B e, conseqüentemente, grande emissão matéria biogênica do fitoplâncton marinho (subitem 5.2.2.2., FIGURA 39). Reforçando e comprovando os aspectos propostos anteriormente, esse comportamento pode ser reflexo do processo de oxidação de aerossóis que contêm uma certa quantidade de matéria orgânica, e que ocorre na atmosfera antes de chegar ao ponto amostral. Ainda, para afirmar essas suposições, os estudos de George e Abbatt (2010) indicam que o radical hidroxila promove a oxidação do aerossol orgânico, em uma reação heterogênea do aerossol atmosférico. A ausência de matéria orgânica, pela atmosfera oxidante, torna as partículas menos absorventes de radiação, uma vez que uma propriedade notável de aerossóis carbonosos é de absorver calor. No entanto, e como resultado importante, essa atmosfera favorece a formação de fotoquímica do aerossóis, principalmente do nitrato.

Compreender as diferenças entre as partículas em ambientes "ricos em carbono" e "pobres em carbono" podem aumentar as previsões dos modelos sobre como a mudança climática afeta o processamento de aerossóis, implicando, ainda, no derretimento da camada de gelo da Antártica. Alguns tópicos sobre o carbono, principalmente na Ilha Rei George, ainda serão avaliados nos próximos itens deste trabalho.

5.2.2.5 Partículas com conteúdo do tipo Cl_xO_y

As análises de STXM/NEXAFS apontaram uma alta abundância de íons do tipo Cl_xO_y (45 % das 102 partículas investigadas, TABELA 6) na maioria das frações de tamanho. O aparecimento de Cl_xO_y nas partículas, como dito anteriormente, pode ser possivelmente associado a produtos de oxidação do OH^- com partículas de sal marinho e NaOCl.

A FIGURA 42 apresenta um painel compilado (25 de 102 partículas), representando a abundância das partículas do tipo Cl_xO_y .

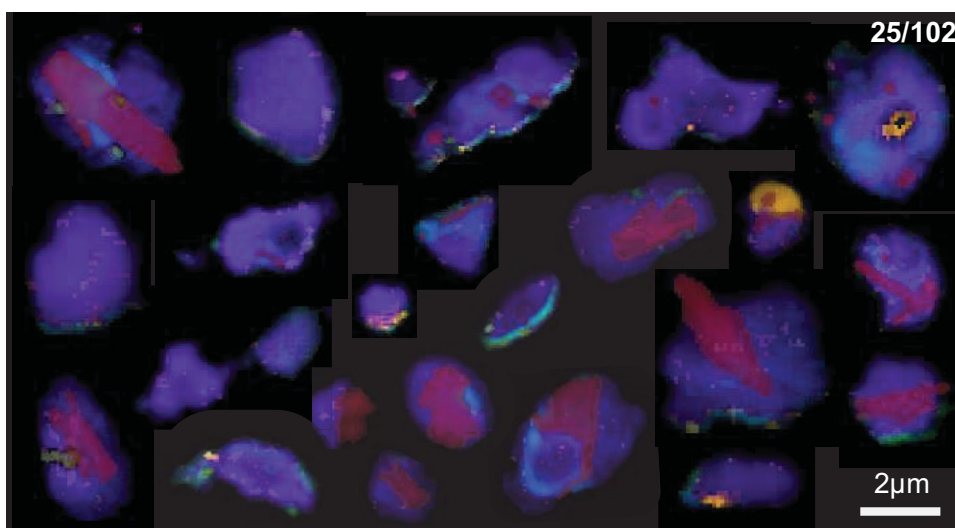
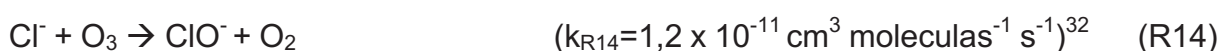


FIGURA 42. PAINEL COMPIADO COM PARTÍCULAS DE DIFERENTES REGIÕES DE ANÁLISES, OBTIDAS POR STXM/NEXAFS, DE PARTÍCULAS QUE CONTÉM Cl_xO_y (25/102). DO TOTAL, TAIS PARTÍCULAS APARECERAM 45 % NAS AMOSTRAS DO CRIOSFERA-1, DA AMOSTRA SUMMER 5, E ESTÃO REPRESENTADAS PELA COR ROXA.

Como já citado no subitem 7.2.1.1., Laskin *et al.* (2002) observaram a mistura e formação de NaCl e NaOCl, como produto da reação do OH^- com aerossóis de NaCl deliquescentes (R9-R12). Como consequência do processamento das partículas de sal marinho, disponibilizando átomos de cloro, Finlayson-Pitts (2003) propõe ainda a formação de ClO^- a partir de O_3 disponível (R14):



Com isso, a discussão pode ser levada à hipótese sobre a formação de aerossóis do tipo Cl_yO_x na região de amostragem, especialmente focada no papel de

íons percloratos (ClO_4^-) presentes nas partículas, assim como demonstrou RAO *et al.* (2010). Vale ressaltar que o método analítico aplicado foi destinado a identificar o aparecimento do conteúdo de OCl, e com isso é um grande indicativo da presença de percloratos (Cl_yO_x , onde $y=1$, $x=4$), deixando uma lacuna para futuros trabalhos específicos sobre o detalhamento da presença de tais compostos. Dito isso, a discussão será destinada a traçar as primeiras estimativas do impacto de partículas contendo ClO_4^- , estimando suas implicações na camada de gelo, principalmente devido à depleção do ozônio, na região de estudo.

A formação do ClO_4^- troposférico pode acontecer devido a diferentes vias químicas (DASGUPTA *et al.*, 2005). Em termo gerais, e devido à depleção de ozônio intensificar os ventos de oeste, há uma intensificação do fluxo de sal do mar nas placas de gelo da Antártica e, conseqüentemente, um aumento da interação superfície com a radiação incidente UV-B, levando à ativação da neve. O sal do mar (NaCl) pode interagir com NO_2 , O_3 e OH^- provenientes do pacote de neve, ocorrendo uma série de reações, levando à formação do perclorato (como dito no subitem 7.2.1.1). Após a sua formação, o perclorato pode se depositar no pacote de neve, se acumulando ao longo do tempo.

Um diagrama esquemático na FIGURA 43 ilustra as reações descritas acima.

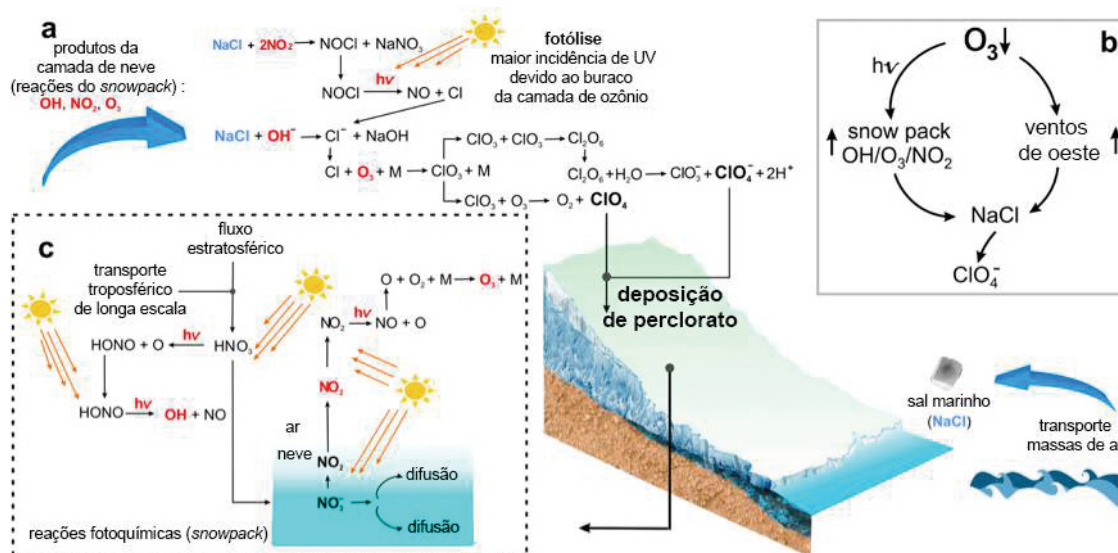


FIGURA 43. REAÇÕES QUÍMICAS QUE ENVOLVEM O PROCESSO DE FORMAÇÃO DO PERCLORATO TROPOSFÉRICO E SUA SUBSEQUENTE DEPOSIÇÃO NA NEVE. EM (A) AS REAÇÕES DE INTERAÇÃO DO NaCl COM OS PRODUTOS DA CAMADA DE NEVE. EM (B) A RELAÇÃO ENTRE O O_3 E OS VENTOS DE OESTE E EM (C) A ILUSTRAÇÃO DA INTERAÇÃO DE RADIAÇÃO UV-B COM PACOTE DE NEVE.

Recentemente, Jiang *et al.* (2016) relataram concentrações de perclorato na neve profunda e superficial no polo sul, na região do Dome A (Antártica oriental) e no oeste central da Antártica, indicando variações significativas, as quais dependem da taxa de acumulação de neve e / ou da taxa de produção atmosférica. O registro de um núcleo de gelo do polo sul mostrou que a história de deposição de perclorato mudou significativamente, variando de $<10 \text{ ng kg}^{-1}$, como *background*, para mais de 100 ng kg^{-1} , datados desde meados dos anos 70. Para comparação, as concentrações atuais do Ártico geralmente não excedem 10 ng kg^{-1} (PETERSON, 2016). Uma comparação de séries temporais de perclorato no polo sul com a espessura da camada de ozônio, aparentemente, sugerem que uma fonte primária de perclorato na Antártida é a perda de cloreto associada à depleção de ozônio, uma vez que a curva média da quantidade de ozônio é inversamente proporcional à quantidade de perclorato (FIGURA 44).

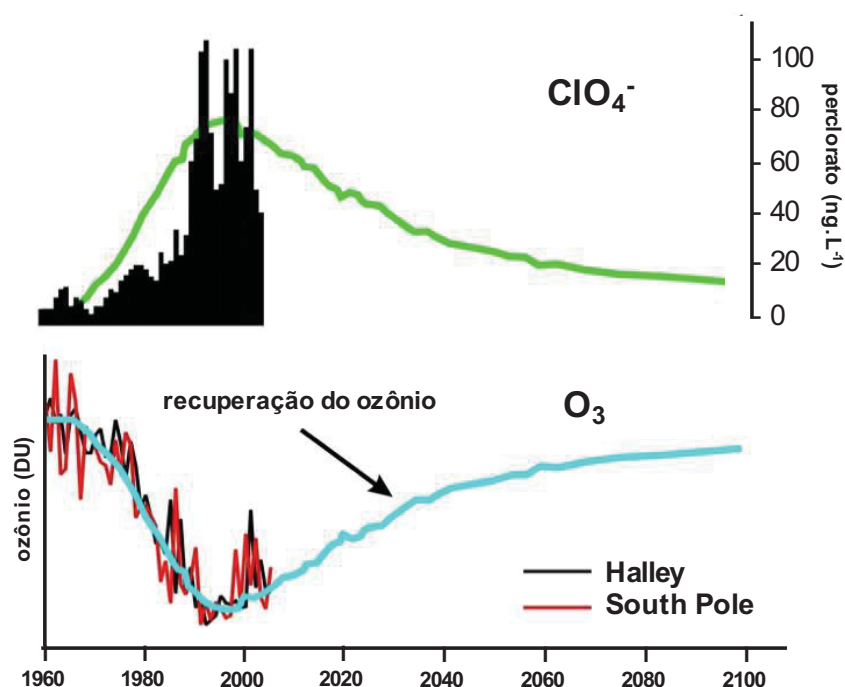


FIGURA 44. COMPOSIÇÃO DE PERCLORATO EM UM NÚCLEO DE GELO NA ANTÁRTICA DATADOS POR VÁRIOS ANOS POR JIANG *et al.* (2016), E AS MEDIÇÕES DE OZÔNIO ESTRATOSFÉRICO EM DUAS ESTAÇÕES ANTÁRTICAS (EM *SOUTH POLE* E *HALLEY*). A LINHA GROSSA É O MELHOR AJUSTE DE OZÔNIO E SUA PROJEÇÃO PARA AS PRÓXIMAS DÉCADAS (RECUPERAÇÃO DE OZÔNIO) DE ACORDO COM O IPCC (PACHAURI *et al.*, 2014). UM AJUSTE SEMELHANTE É ASSUMIDO AQUI PARA O PERCLORATO, ATÉ AS PRÓXIMAS DÉCADAS.

O perclorato, observado durante a época de maior depleção do ozônio, pode ser parcialmente produzido perto da superfície como resultado de subprodutos

fotoquímicos da neve com NaCl, ativados pela radiação UV-B. Um ponto que surge é qual a origem do perclorato, tal como estratosférico ou baseado em seu tempo transporte atmosférico desde a sua formação, na estratosfera inferior, até sua deposição na superfície (troposfera). Porém, a presença de OCl na atmosfera do Criosfera-1 é notável.

As reações apresentadas acima, envolvendo NaCl e subprodutos provenientes da neve, mostram o ClO_4^- como sendo o último estágio da formação de moléculas do tipo OCl, que posteriormente é depositado no gelo da Antártica. Pestova *et al.* (2005) demonstraram que as soluções salinas que envolvem o perclorato podem não cristalizar durante o resfriamento, permanecendo em estado líquido super-resfriado até formar uma estrutura amorfa próxima de -70°C , contrariamente a outros sais abundantes na neve da Antártica, como o NaCl puro, cujo ponto eutético é por volta da temperatura de -21°C . Portanto, o perclorato pode estabilizar a água na forma líquida sob temperaturas muito baixas, devido à queda do ponto de congelamento. Ainda, o perclorato é excepcionalmente estável no ambiente e, devido à sua alta solubilidade em água, pode persistir e se acumular no ambiente polar.

Com base nessa teoria e na hipótese dada anteriormente, a capacidade do perclorato de estabilizar a água na forma líquida, produzindo salmoura, em fluxos mais elevados teriam, potencialmente, implicações no processo de derretimento do gelo, na formação de "neve macia", ou, até mesmo, no processo de migração para a base do solo da geleira através de rachaduras no gelo. Os estudos de Borghini e Bargagli (2004) e Udisti *et al.* (1998) têm sugerido que após a deposição dos íons, o desenvolvimento do derretimento da camada de neve pode ser iniciado a partir da fusão superficial, seguido de eluição e redistribuição vertical de íons e partículas, resultando em uma ampliação da concentração em camadas abaixo da superfície. Portanto, a ação do perclorato é particularmente importante nas zonas de ablação das geleiras. Kounaves *et al.* (2010) surgiram a hipótese de que a deposição de perclorato nas regiões polares tem ocorrido sistematicamente e, associada a percolações sucessivas nas camadas de gelo, resultaria em concentrações ampliadas de ClO_4^- nas camadas de gelo, podendo formar salmouras lubrificantes, e, conseqüentemente, contribuem para o aumento das taxas de degelo. A FIGURA 45 ilustra o efeito de degelo causado pelo perclorato.

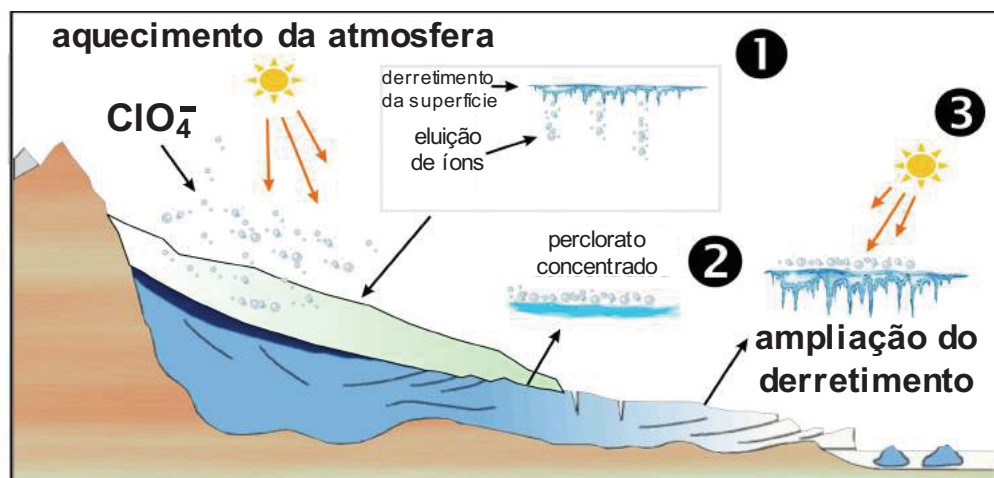


FIGURA 45. MECANISMO SIMPLIFICADO DO EFEITO DO PERCLORATO SOBRE AS GELEIRAS: (1) O PERCLORATO É DEPOSITADO NAS CAMADAS DE GELO EM CONCENTRAÇÕES MAIS BAIXAS. O AQUECIMENTO ATMOSFÉRICO LEVA À FUSÃO SUPERFICIAL E OS ÍONS ELUEM VERTICALMENTE; (2) O PERCLORATO É CONCENTRADO EM SUCESSIVAS CAMADAS DE GELO DA SUPERFÍCIE. A SUPERFÍCIE SUPERIOR PODE SOFRER O DERRETIMENTO POR FUSÃO OU ATIVIDADE DO VENTO; (3) O AQUECIMENTO DE CAMADAS EM QUE O PERCLORATO É CONCENTRADO RESULTA NA AMPLIFICAÇÃO DO DERRETIMENTO.

Em resumo, os processos que ocorrem após a deposição de perclorato na neve, e que envolvem a complexa geoquímica da interação do ar com a neve, podem atuar como um parâmetro adicional na dinâmica da fusão da camada de gelo nas regiões antárticas. É provável que o "perclorato em excesso" proveniente da depleção de ozônio possa produzir um pequeno efeito de derretimento, especialmente nas zonas de ablação das geleiras, induzindo à uma perda de massa intensa devido ao aquecimento. Com isso, o impacto desse efeito como salmoura lubrificante, quando acumulado à longo prazo nas camadas das geleiras, é um ponto importante a considerar mais a fundo, exigindo que o monitoramento e a investigação sejam totalmente confirmados em futuros trabalhos, levando em consideração a alta estabilidade e a persistência do perclorato no meio ambiente.

5.2.3 IR-FT e RAMAN

A FIGURA 46 indica as oito regiões da amostra do estágio 5 (*Summer 5*), do amostrador *May Impactor*, no módulo Criosfera-1, totalizando a análise de 23 partículas por IR-FT. Os espectros de infravermelho adquiridos, para cada partícula, foram interpretados seguindo estudos de referência, gráficos e tabelas de correlação. Para

identificar as bandas, foi acurado o erro de $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ na análise das frequências. Foram obtidos 88 picos de absorção, indicando suas feições de absorção. Todos os picos encontrados, com seus respectivos espectros, estão apresentados na seção APÊNDICE 2.

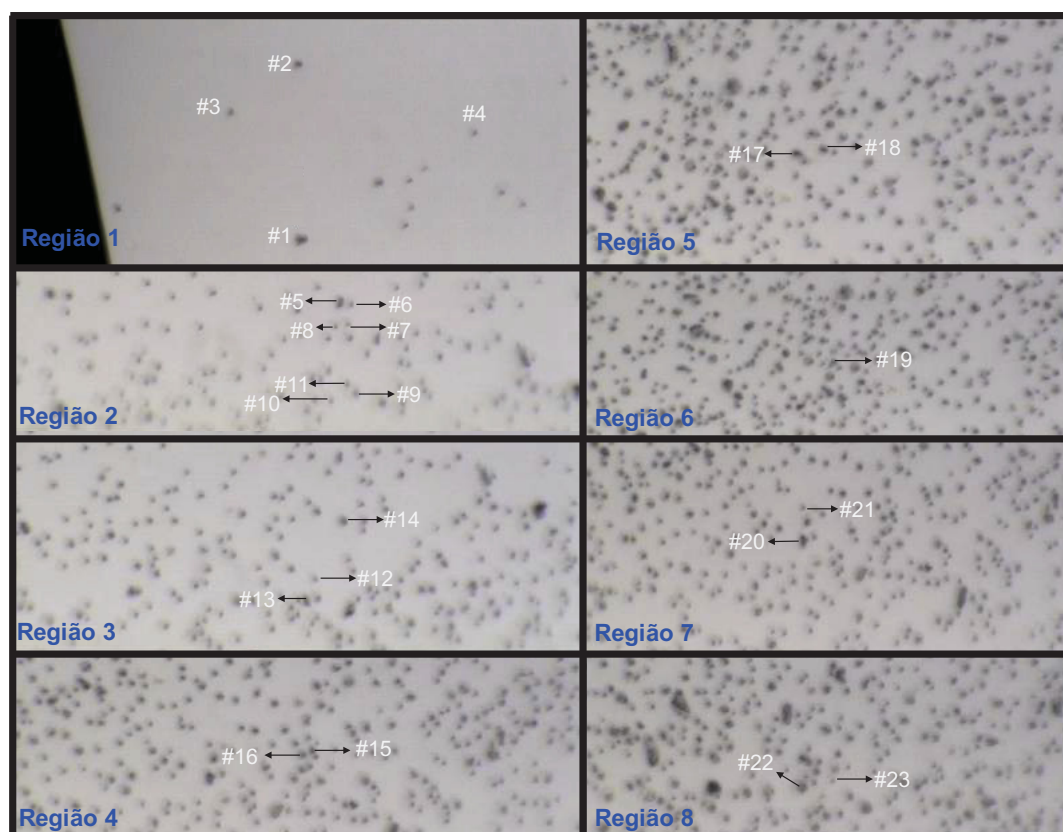


FIGURA 46. REGIÕES DE ANÁLISES REFERENTES AO IR-FT, PARA A AMOSTRA *SUMMER 5*, NO MÓDULO CRIOSFERA-1. FORAM ANALISADAS 23 PARTÍCULAS, INDICADAS EM SUA RESPECTIVA REGIÃO.

As partículas indicadas nas regiões de análises do IR, indicadas na figura acima, foram as mesmas analisadas em algumas regiões de análises do STMX/NEXAFS, com o objetivo de complementar as informações e a caracterização das mesmas. A TABELA 7 indica as partículas e as regiões de cada método.

TABELA 7. PARTÍCULAS ANALISADAS TANTO POR IR QUANTO POR STMX/NEXAFS, REFERENTE A AMOSTRA SUMMER 5, NO MÓDULO CRIOSFERA-1.

| <i>Infrared (IR)</i> | | <i>STMX/NEXAFS</i> |
|----------------------|----------------|--------------------|
| Região | Partícula (n°) | Região |
| 1 | #1, #2, #3, #4 | -- |
| 2 | #5, #6, #7, #8 | 75 |
| | #9, #10, #11 | 76 |
| 3 | #12, #13, #14 | 77 |
| 4 | #15, #16 | 93 |
| 5 | #17, #18 | 94 |
| 6 | #19 | -- |
| 7 | #20, #21 | 95 |
| 8 | #22, #23 | 92 |

NOTA: (--) região indefinida

Os 88 picos de absorção encontrados foram reunidos e subdivididos em agrupamentos, conforme a sua similaridade, tais como:

- Nitratos: picos de absorção na banda de espécies de nitratos (1360 cm^{-1}), assim como íons NO_3^- (1375 cm^{-1}), NO_3^{2-} ($\sim 1390\text{ cm}^{-1}$) e NaNO_3 ($\sim 836\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1358\text{ cm}^{-1}$).
- Carbonatos: feições de absorções características de carbonato (1400 cm^{-1}), íons CO_3^{2-} ($\sim 1600\text{ cm}^{-1}$), KHCO_3 ($\sim 1410\text{ cm}^{-1}$), NaHCO_3 ($\sim 2040\text{ cm}^{-1}$).
- Sulfatos: absorções referentes ao sulfato ($\sim 1120\text{ cm}^{-1}$), Na_2SO_4 ($\sim 1115\text{ cm}^{-1}$), CaSO_4 ($\sim 1135\text{ cm}^{-1}$) e íons SO_4^{2-} ($\sim 1122\text{ cm}^{-1}$).
- Biogênicos: a vibração desse agrupamento está relacionada ao pico observado por Maskey *et al.* (2011), em $\sim 1364\text{ cm}^{-1}$, e denominado como “espécies biogênicas, húmicas ou húmicas proveniente do meio ambiente marinho”;
- H_2O : pico de água em $\sim 1640\text{ cm}^{-1}$;
- Mg: observação de vibração em $\sim 1384\text{ cm}^{-1}$, indicando $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (MASKEY *et al.*, 2011);
- C-O: feições de absorção de estiramento de C-O.

A FIGURA 47 ilustra a distribuição dos 88 picos de absorção encontrados, subdivididos em agrupamentos.

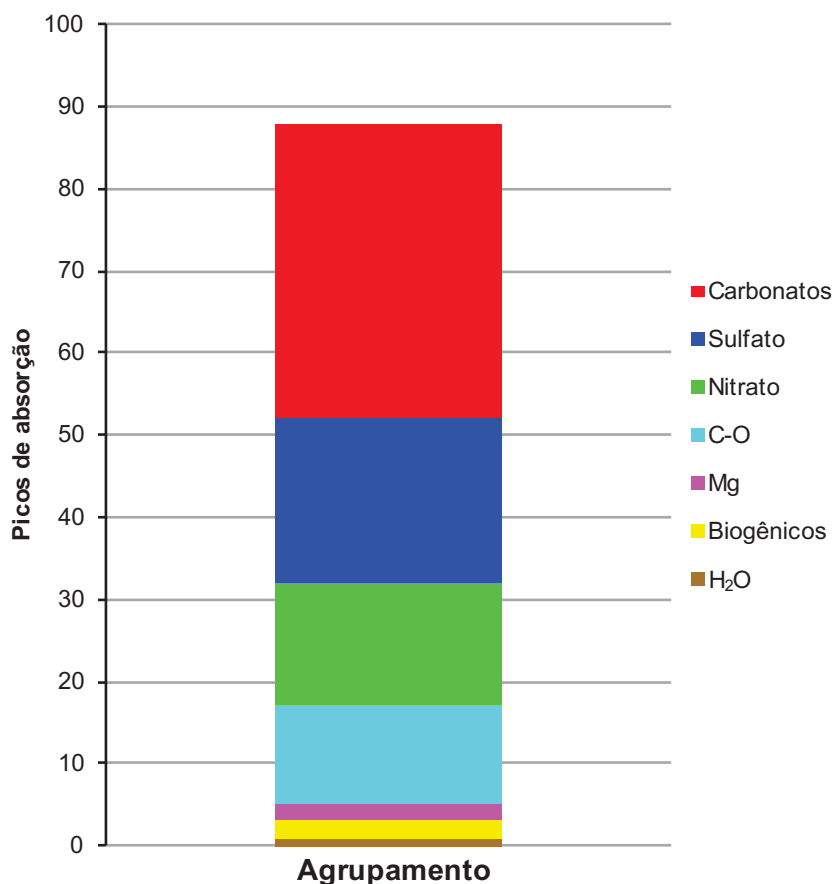


FIGURA 47. DISTRIBUIÇÃO DOS 88 PICOS DE ABSORÇÃO ENCONTRADOS POR IR-FT, SUBDIVIDIDOS EM AGRUPAMENTOS, REFERENTE À AMOSTRA *SUMMER 5*.

A característica principal do conjunto de aerossóis analisados por IR indica que 41 % das partículas (36 partículas) contém carbonatos, enquanto que 23 % (20 partículas) e 17 % (15 partículas) contém sulfatos e nitratos, respectivamente. As análises revelaram a mistura de sulfatos e nitratos, confirmando as evidências retratadas anteriormente, além de uma aparente contribuição dos carbonatos.

Os espectros característicos da Região 4, referentes as partículas #15 e #16, estão indicadas na FIGURA 48 e 49, respectivamente.

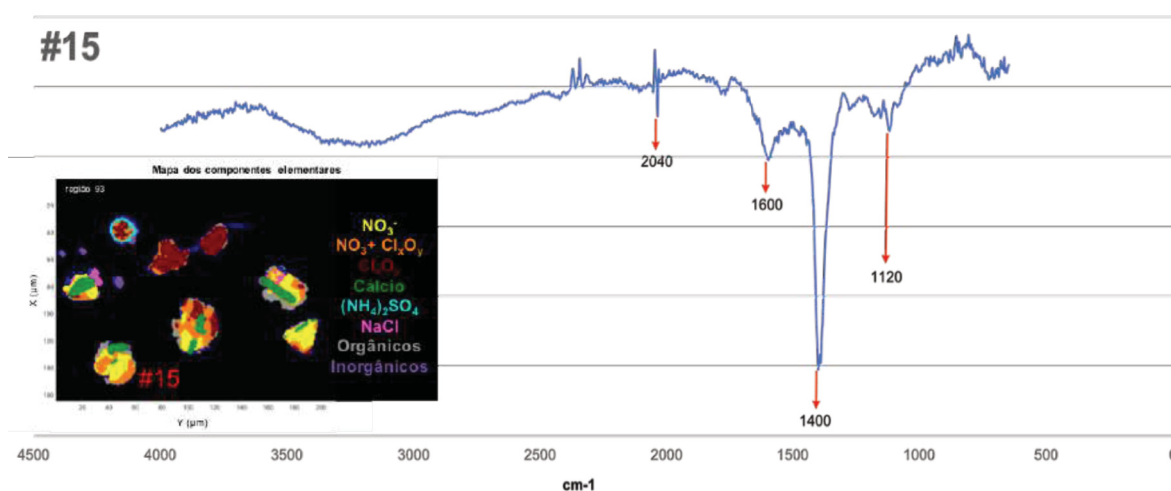


FIGURA 48. ESPECTRO IR-FT DA PARTÍCULA #15, LOCALIZADA NA REGIÃO 4, INDICANDO OS PICOS E AS FEIÇÕES DE ABSORÇÃO, REFERENTE À AMOSTRA *SUMMER 5*. ESSA PARTÍCULA É A MESMA QUE ESTÁ PRESENTE NA REGIÃO 93, NA IMAGEM OBTIDA POR NEXAFS.

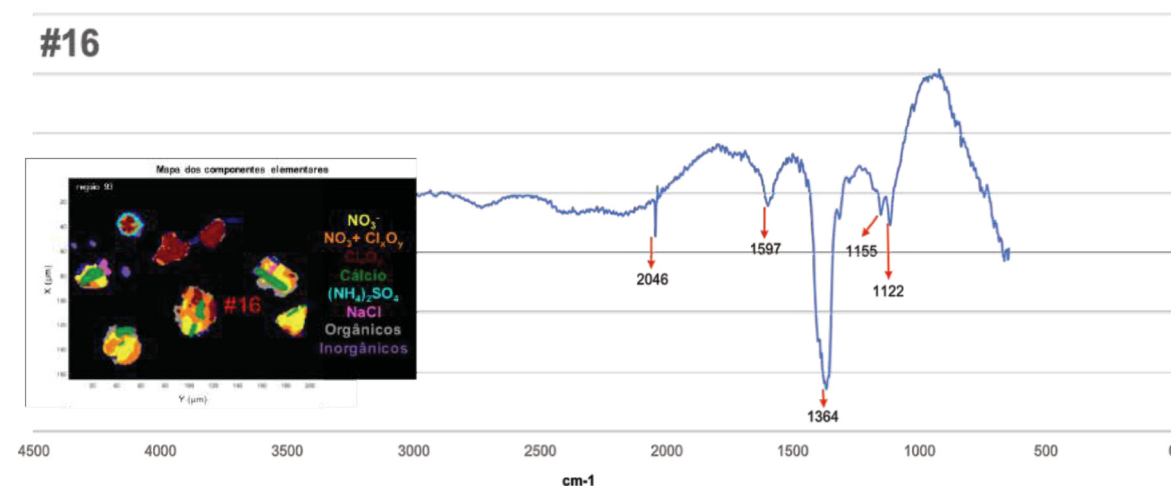


FIGURA 49. ESPECTRO IR-FT DA PARTÍCULA #16, LOCALIZADA NA REGIÃO 4, INDICANDO OS PICOS E AS FEIÇÕES DE ABSORÇÃO, REFERENTE À AMOSTRA *SUMMER 5*. ESSA PARTÍCULA É A MESMA QUE ESTÁ PRESENTE NA REGIÃO 93, NA IMAGEM OBTIDA POR NEXAFS.

O espectro e os picos característicos da partícula #15 (FIGURA 48) indicaram a presença da banda de sulfato ($\sim 1120 \text{ cm}^{-1}$), de carbonato ($\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$) e NaHCO_3 ($\sim 2040 \text{ cm}^{-1}$), apontando a mistura de sulfato com carbonato. A partícula #16 (FIGURA 49) apresentou a presença de CO devido aos picos em $\sim 2046 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 1155 \text{ cm}^{-1}$, CO_3^{2-} ($\sim 1597 \text{ cm}^{-1}$) e dois picos específicos, em $\sim 1364 \text{ cm}^{-1}$ indicando a presença de espécies biogênicas de ambiente marinho (MASKEY *et al.*, 2011), e em $\sim 1122 \text{ cm}^{-1}$, evidenciando a presença de sulfato proveniente de sal marinho (SO_4^{2-}).

Complementarmente, o STXM/NEXAFS apresentou, ainda, que as partículas nesta região contêm Cl e Ca.

Os espectros de RAMAN, adquiridos de 60 partículas para a amostra de verão no módulo Criosfera-1, revelou 300 picos detectados. Para identificar as bandas, foi acurado o erro de $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ na análise das frequências de espalhamento. A FIGURA 50 apresenta a distribuição dos picos de RAMAN, classificados conforme a similaridades referentes as suas vibrações características. Todos os picos encontrados, com seus respectivos espectros, estão apresentados na seção APÊNDICE 3.

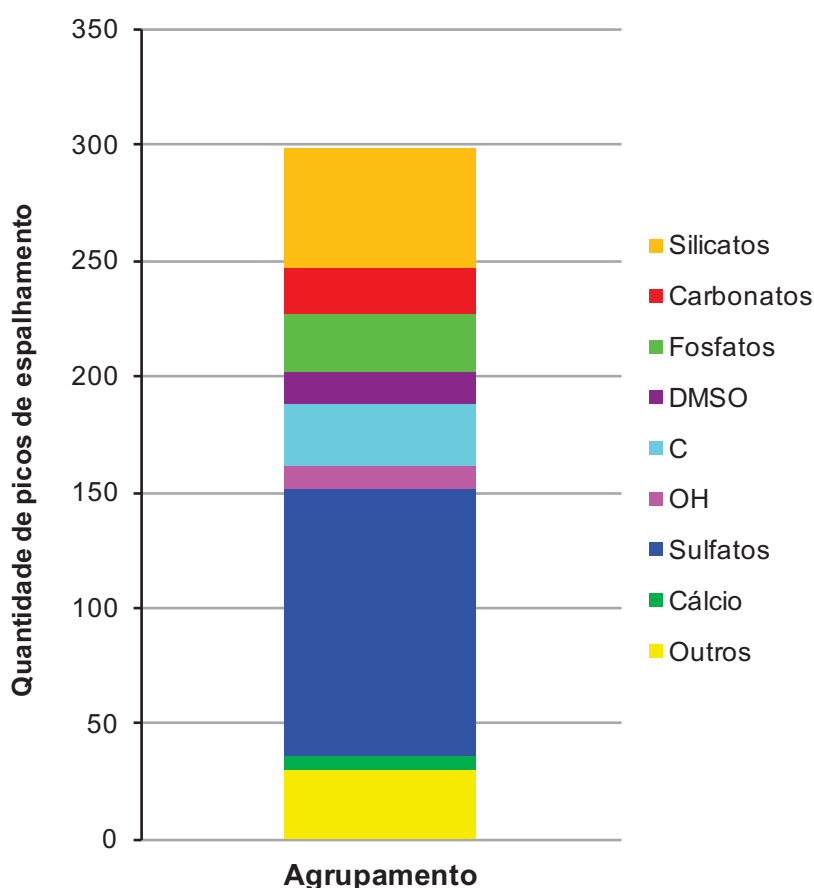


FIGURA 50. DISTRIBUIÇÃO DOS PICOS (TOTAL DE 300 PICOS ENCONTRADOS) DE ABSORÇÃO ENCONTRADOS PELO MÉTODO DE MICROESPECTROSCOPIA RAMAN, REFERENTE À AMOSTRA *SUMMER 5*, SUBDIVIDIDOS EM AGRUPAMENTOS.

Os agrupamentos foram classificados conforme a similaridade dos picos encontrados nos espectros de RAMAN. Seguindo a mesma lógica do agrupamento do IR-FT, os grupos e as vibrações são:

- Silicatos: representando as vibrações em SiO ($\sim 782 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 971 \text{ cm}^{-1}$) e O-

Si-O ($\sim 621 \text{ cm}^{-1}$);

- Carbonatos: indica a presença de picos de carbonatos entre $1091\text{-}1096 \text{ cm}^{-1}$ e CaCO_3 ($\sim 1087 \text{ cm}^{-1}$);
- Fosfatos: picos em 612 cm^{-1} , 452 cm^{-1} e 444 cm^{-1} ;
- DMSO: vibrações na região de 1057 cm^{-1} (simetria na ligação S-O), $\sim 1410 \text{ cm}^{-1}$ e em $\sim 2937 \text{ cm}^{-1}$, indicando a ligação de C-H;
- C: vibrações que indicam a presença de carbono, tais como C=O ($\sim 443 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1661 \text{ cm}^{-1}$), C-C ($\sim 997 \text{ cm}^{-1}$), C-H ($\sim 1198 \text{ cm}^{-1}$) e CH_2 ($\sim 1414 \text{ cm}^{-1}$);
- Hidroxila: a presença de OH pela banda de $\sim 1406 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 3021 \text{ cm}^{-1}$;
- Sulfatos: representado por vibrações em sulfato ($\sim 443 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 447 \text{ cm}^{-1}$), Na_2SO_4 ($\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$), ~ 1065 e $\sim 1074 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_3 \text{ SO}_4$), $\sim 617 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_4 \text{ SO}_4$), $\sim 992 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_1 \text{ SO}_4$), PbSO_4 ($\sim 553 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 979 \text{ cm}^{-1}$), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ($\sim 975 \text{ cm}^{-1}$);
- Cálcio: grupo referente ao pico $\sim 787 \text{ cm}^{-1}$, indicando óxido/hidróxido de cálcio;
- Outros: outros tipos de vibrações sem similaridade e não relevantes para este estudo.

A análise dos picos e das partículas, em um conjunto geral, indicam uma forte presença de partículas de sulfato. Um espectro comum às amostras apresentou diversos modos de vibrações referentes aos sulfatos (ν_2 , ν_3 , ν_4). Os picos também indicaram que há mistura, principalmente, entre sulfatos e carbonatos. Os silicatos, os quais também obtiveram uma aparente contribuição, podem ser interpretados como poeira mineral, proveniente do transporte atmosférico (CATALDO *et al.*, 2013). A FIGURA 51 ilustra imagens geradas pelo microscópio confocal RAMAN, indicando a morfologia das partículas.

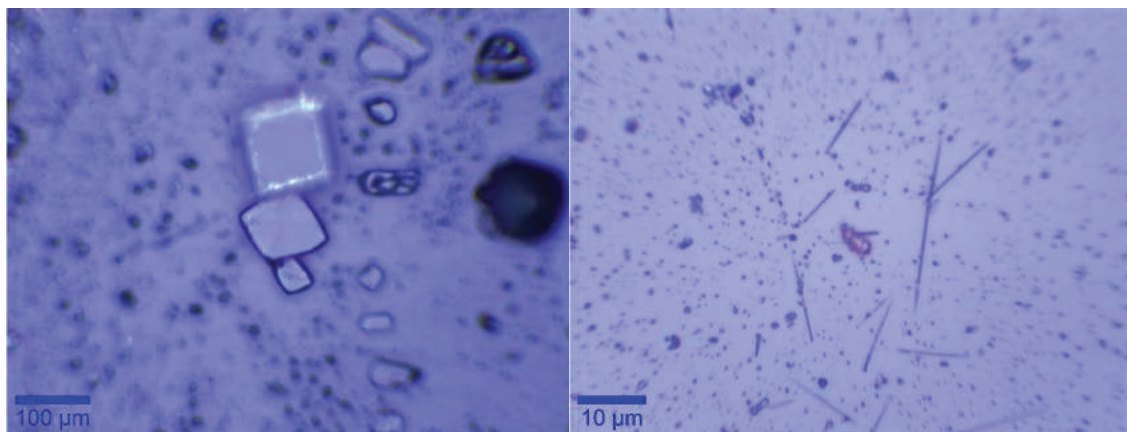


FIGURA 51. IMAGENS DO MICROSCÓPIO CONFOCAL RAMAN, INDICANDO A MORFOLOGIA DAS PARTÍCULAS, EM 100X, REFERENTE A AMOSTRA *SUMMER 7* DO VERÃO DO MÓDULO CRIOSFERA-1.

O formato cúbico e de agulhas, assim como a imagem do MEV (FIGURA 25), se mostrou presente nas amostras, indicando a frequência de sulfatos e sal marinho, mesmo este não sendo identificado nas análises vibracionais. A TABELA 8 apresenta um comparativo entre as técnicas vibracionais, relacionando os agrupamentos encontrados. Não houve feições de espalhamento aparente em bandas referentes aos nitratos, porém, sabe-se que há uma forte presença desse tipo de agrupamento (confirmado pelos espectros de IR e por STXM/NEXAFS). A presença de carbonatos e sulfatos apareceu nos dois métodos vibracionais, assim como as vibrações suplementares de ligações contendo carbono. Complementarmente as outras metodologias, os espectros de RAMAN indicaram a presença de DMSO em 14 partículas analisadas e o IR indicou um pico referente à água, referente, provavelmente, à algum composto que tenha afinidade com a molécula H_2O .

TABELA 8. COMPARATIVO ENTRE AS TÉCNICAS VIBRACIONAIS E OS AGRUPAMENTOS REFERENTES AOS PICOS ENCONTRADOS NA ANÁLISE DOS ESPECTROS DE IV E RAMAN, RESPECTIVAMENTE.

| Agrupamentos | IV | RAMAN |
|---------------------|-----------|--------------|
| Carbonatos | x | x |
| Nitratos | x | |
| Sulfatos | x | x |
| Carbono | x | x |
| OH | | x |
| Cálcio | | x |
| DMSO | | x |
| Silicatos | | x |
| Fosfatos | | x |
| H ₂ O | x | |

A FIGURA 52 apresenta o espectro de RAMAN contendo DMSO, evidenciando a presença do composto em dois picos ($\sim 1057 \text{ cm}^{-1}$ e 2937 cm^{-1}), e sendo confirmada pelas vibrações nas bandas de sulfato ($\sim 448 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 \text{ SO}_4$ em $\sim 553 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu_4 \sim 617 \text{ cm}^{-1}$) e as vibrações de referente ao composto $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ($\sim 975 \text{ cm}^{-1}$). Tais feições de espalhamento comprovam a origem das partículas que contém sulfato e amônia, principalmente confirmando as reações de oxidação do DMS à DMSO e da contribuição das pinguineiras, respectivamente.

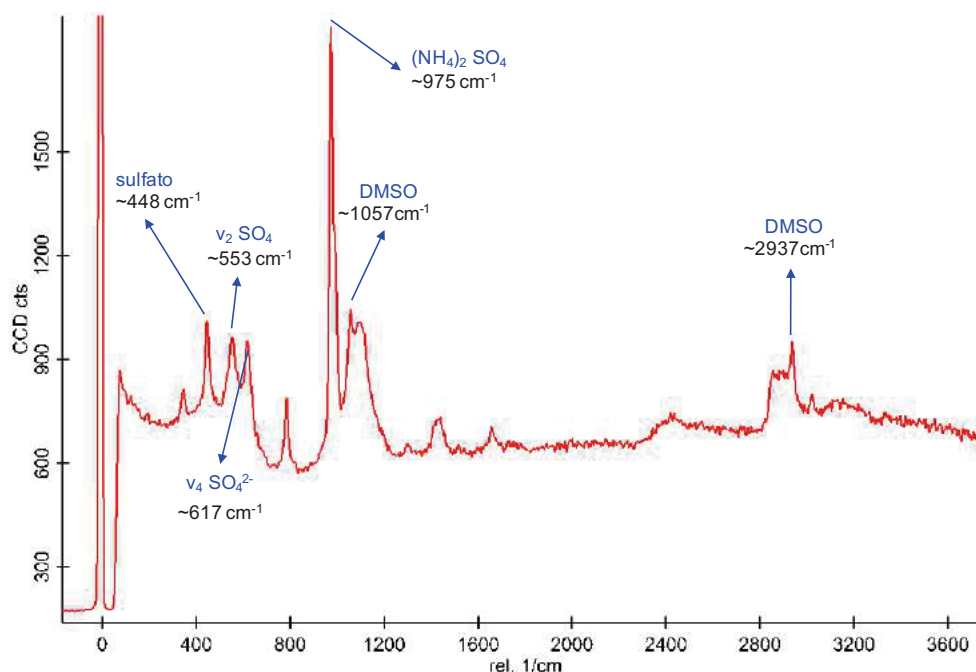


FIGURA 52. ESPECTRO DE RAMAN INDICANDO AS BANDAS DE DMSO E BANDAS DE VIBRAÇÃO DE SULFATO, REFERENTE À AMOSTRA *SUMMER 7* DO MÓDULO CRIOSFERA-1 (AMOSTRA DO VERÃO).

O perfil das técnicas vibracionais revelou e reforçou que a atividade marinha tem grande influência no centro da Antártica ocidental, uma vez revelados muitos picos referentes à composto de sulfatos e os derivados de suas reações. O transporte da costa continental até o centro da Antártica é a provável explicação que evidência a presença de tais partículas. Eom *et al.* (2016) investigaram partículas individuais na costa da Antártica (King Sejong, estação Coreana localizada na ilha Rei George), utilizando métodos de análises similares (IR-FT, RAMAN, MEV/EDX), fazendo uma distinção entre o verão e o inverno. Os autores indicaram diferenças substanciais na composição das partículas, nos diferentes períodos, apontando a alta atividade planctônica e maior depleção de Cl^- no verão. Os dados de RAMAN e IR-FT revelaram diferentes partículas orgânicas e inorgânicas, onde CaSO_4 apareceu tanto no verão quanto no inverno, enquanto que outras espécies de inorgânicos (como Na_2SO_4 e NaNO_3) foram mais significativos no verão. Os resultados de IR-FT de Maskey *et al.* (2011) também apontam à atividade do fitoplâncton como uma das maiores fontes/formadores de aerossóis no local de amostragem (Ilha Rei George).

As técnicas STXM/NEXAFS e MEV/EDX indicaram a presença de NaCl, complementando a limitação das técnicas vibracionais RAMAN e IR, uma vez que as espécies contendo cloreto, tais como NaCl, KCl, MgCl_2 e CaCl_2 , são inativas para as análises vibracionais (MASKEY *et al.*, 2011; SOBANSKA *et al.*, 2012). Os dados da

microscopia vibracional poderão servir, principalmente, como base de referência dos picos de espalhamento/absorção para outros estudos.

5.3 ILHA REI GEORGE

Os resultados deste item serão destinados à amostragem na Ilha Rei George, no ponto amostral da estação Bellinghausen (descrito no subitem 3.1.2), no período do verão austral de 2015.

5.3.1 MEV/EDX

Foram analisadas, aproximadamente, 1.700 partículas das amostras referentes à amostragem na Ilha Rei George. A FIGURA 53 apresenta uma imagem do MEV e um gráfico indicando a distribuição das partículas por tamanho, em seus respectivos agrupamentos. Foi utilizado o mesmo diagrama apresentado na FIGURA 24 para classificar as partículas.

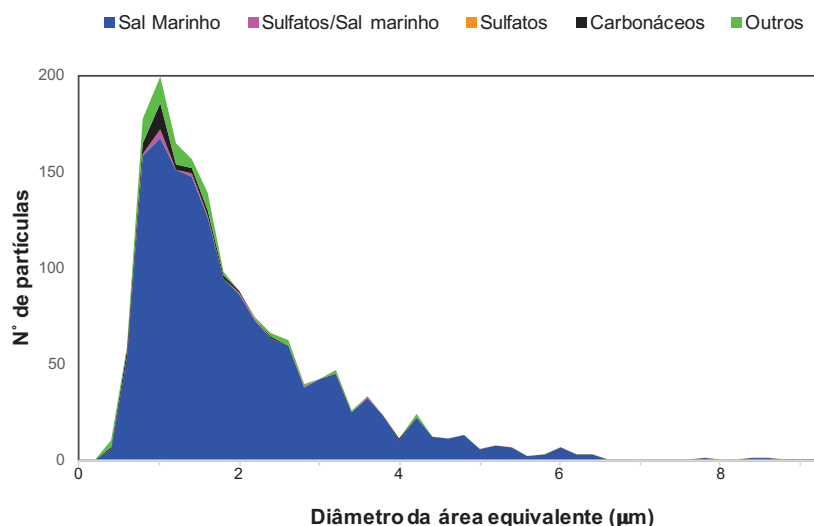


FIGURA 53. DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DAS PARTÍCULAS (TOTAL DE 1.700) E SEUS AGRUPAMENTOS, REFERENTE AS AMOSTRAS REALIZADAS NA ILHA REI GEORGE (ESTAÇÃO DE BELLINGHAUSEN), NO PERÍODO DO VERÃO DE 2015, ANALISADAS NO MEV/EDX.

É possível observar a presença significativa de partículas de sal do mar (93 % das partículas identificadas), em todas as frações de tamanho, porém dominantes entre 0,5-2 µm. Apenas uma fração menor de sulfatos que se misturam com sal marinho (~ 1 %) e partículas carbonáceas (~ 2 %) foram detectadas pelo método. A

classe “outros”, 4 % do total, é classificada como poeira mineral. A abundância relativa de partículas de sal marinho no local da Ilha Rei George, durante a campanha, está associada à proximidade com o ambiente marinho.

A razão $Cl/(Na+0,5Mg)$ está disposta na FIGURA 54, revelando que os sais marinhos (1.500 partículas do total de 1.700) se mostraram frescos (não reagidos) em sua maioria.

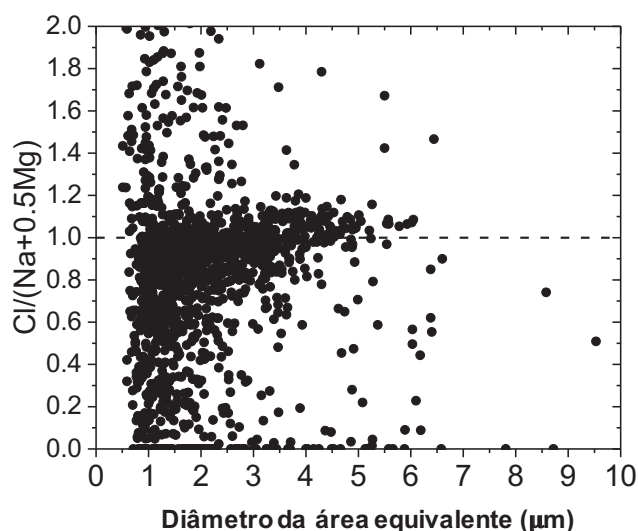


FIGURA 54. RAZÃO $Cl/(Na+0,5Mg)$ PARA AS PARTÍCULAS DO AGRUPAMENTO DE “SAL MARINHO” (1.500 PARTÍCULAS) DA AMOSTRAGEM DA ILHA REI GEORGE. A LINHA TRACEJADA INDICA OS AERROSSÓIS DE SAL MARINHO QUE AINDA NÃO SOFRERAM REAÇÕES (PARTÍCULAS FRESCAS).

Com base na FIGURA 54, a razão proposta reafirma a proximidade com o ambiente costeiro, indicando que a maioria das partículas de sal marinho ainda não sofreram reações, em contraponto àquelas encontradas no módulo Criosfera-1. Diversos estudos relatam que o sal marinho é o principalmente constituinte dos aerossóis na Antártica (ÓSAN *et al.*, 2006; UDISTI *et al.*, 2012; EOM *et al.*, 2016), e é importante salientar a alta afinidade dessas partículas com a água (higroscopicidade) (AMIS *et al.*, 2010).

5.3.2 Análise da concentração de BC

As concentrações de BC, obtidos pelo AE33, para o período de amostragem na Ilha Rei George, estão dispostas na FIGURA 55 e 56. Os dados foram acumulados em 30 minutos (FIGURA 55), permitindo uma análise mais consistente dos dados. As médias diárias, com valores máximos e mínimos, estão apresentadas na FIGURA 56.

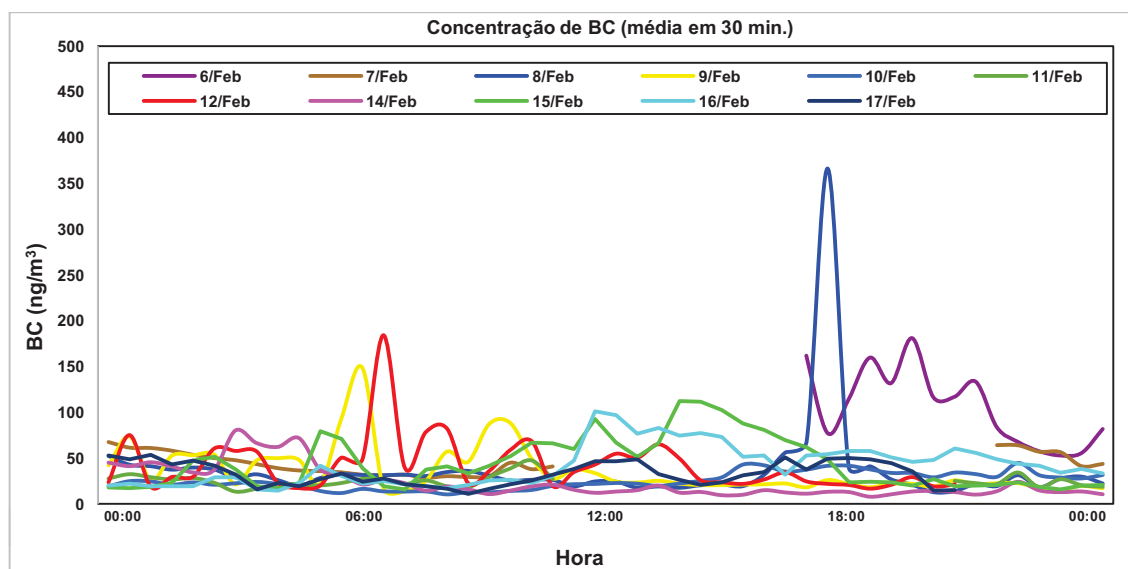


FIGURA 55. CONCENTRAÇÕES DE BC (ng m⁻³) AO LONGO DO DIA, EM MÉDIA ACUMULADA (30 min), DOS DIAS DE AMOSTRAGEM NA ILHA REI GEORGE, EM 2015.

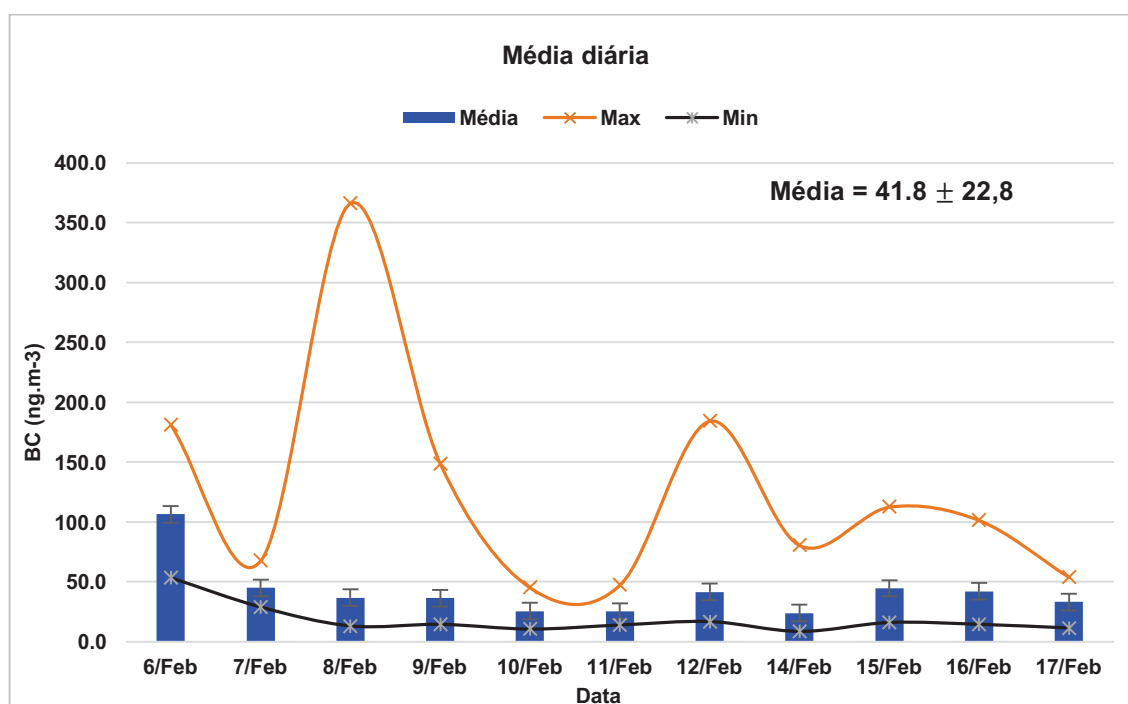


FIGURA 56. MÉDIAS DIÁRIAS DA CONCENTRAÇÃO DE BC (ng m⁻³), COM VALORES MÁXIMO E MÍNIMOS, DOS DIAS DE AMOSTRAGEM NA ILHA REI GEORGE, EM 2015.

As contribuições da concentração BC foram significativas e indicaram uma fonte pontual na região de análise, uma vez que os valores seguiram um padrão irregular, atingindo valores de concentração de até duas ordens de grandeza superiores à média total (41,8 ± 22,8 ng m⁻³), em contraste com o que acontece com

as concentrações relacionadas ao transporte de longas distâncias, onde a concentração apresenta um crescimento contínuo no tempo e um decaimento, seguindo quase que um mesmo padrão (PEREIRA *et al.*, 2006). A FIGURA 56 mostra a média diária de concentração de BC, indicando uma grande variabilidade entre a maior concentração $366,1 \pm 49,1 \text{ ng m}^{-3}$ (8 / fev) e o mínimo $8,4 \pm 17,5 \text{ ng m}^{-3}$ (14 / fev), evidenciando ainda mais uma forte influência da região local.

Com isso, pode-se inferir que a emissões locais é o ponto de maior contribuição de BC na região da Ilha Rei George. Estes valores de BC podem ser atribuídos, especialmente, à presença das estações científicas na região, assim como a frequência de navios e voos que fazem o traslado de cargas e pessoas para a Antártica, ressaltando o crescimento do turismo local e atividades científicas nos últimos anos, principalmente durante o verão austral (PEREIRA *et al.*, 2006; GRAF *et al.*, 2010). Vale indicar, especialmente, a Base Aérea Presidente Eduardo Frei Montalva, a aproximadamente 1 km de distância do ponto de amostragem, como uma das principais fontes de partículas de BC na região.

Weller *et al.* (2013) encontraram valores na faixa de $2,1 - 1,6 \text{ ng m}^{-3}$ para concentrações de BC na estação de Neumayer, sendo associado ao impacto local das atividades humanas e ao grande transporte meridional. Algumas estimativas iniciais indicaram menores concentrações de BC no polo sul, exibindo valores por volta de $0,65 \text{ ng m}^{-3}$ (BODHAINE, 1995) para média anual. Dados referentes à locais costeiros mostraram um acréscimo, sendo registrado uma média anual de 1 a 2 ng m^{-3} em Halley (WOLFF; CACHIER, 1998). Valores ainda maiores foram encontrados na península do continente, atingindo aproximadamente 8 ng m^{-3} na base brasileira, observado nas medições anuais de Pereira *et al.* (2006) e nos estudos de Leal *et al.* (2008). Ainda, valores significativamente maiores nas amostras de Hansen *et al.* (2001), na estação de McMurdo (Ilha de Ross), apontaram uma concentração de 20 ng m^{-3} . Os dados das amostras de verão nas estações indianas Maitri e Larsemann Hills resultaram em $75 \pm 33 \text{ ng m}^{-3}$ e $13 \pm 4 \text{ ng m}^{-3}$ (CHAUBEY *et al.*, 2010), respectivamente. Os dados aqui apresentados mostram uma média alta em relação aos estudos anteriores ($41,8 \pm 22,8 \text{ ng m}^{-3}$), indicando o impacto significativamente de emissões antropogênicas na área de amostragem, e destacando um gradiente de concentração de BC do polo sul para a costa (em direção ao oceano), assim como mencionado por Weller *et al.* (2013).

A FIGURA 57 indica os valores fracionados (conforme desmostrado em 5.9.2.6.1) das contribuições de biomassa (bb) e das contribuições de fuligem, ou também chamada de combustível fóssil (cf), relativas ao período de amostragem.

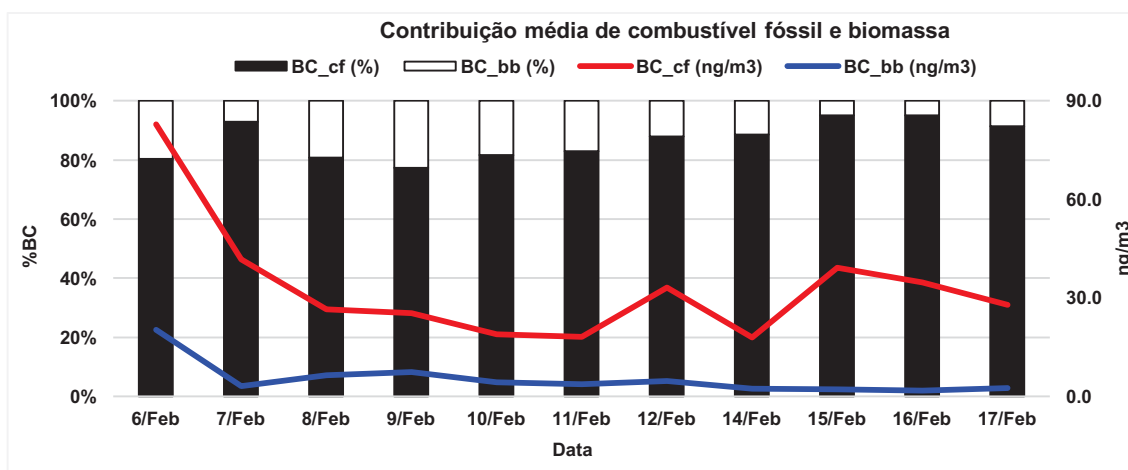


FIGURA 57. CONTRIBUIÇÃO DAS FRAÇÕES REFERENTES À QUEIMA DE COMBUSTÍVEL FÓSSIL (BC_cf) E DE BIOMASSA (BC_bb), EM PORCENTAGEM (%) (LADO ESQUERDO) E EM CONCENTRAÇÃO (LADO DIREITO), DOS DIAS DE AMOSTRAGEM NA ILHA REI GEORGE, EM 2015.

Os dados, calculados segundo o modelo proposto por Sandradewi *et al.* (2008a), sugerem um desempenho considerável de emissões de combustível fóssil para todo o período de amostragem. Apenas os dias 6, 8 e 9 de fevereiro apontaram uma porção de biomassa aparentemente considerável, associada aproximadamente à 20 % do BC total. Isso indica uma contribuição substancial da fração de combustível fóssil na região, evidenciado pela tendência geral relacionada a principal fonte de BC na região.

A FIGURA 58 apresenta os valores encontrados para expoente de Angström (α), apresentando um intervalo de $\alpha = 0,9$ a $2,0$, com a média total de $\alpha = \sim 1,3$.

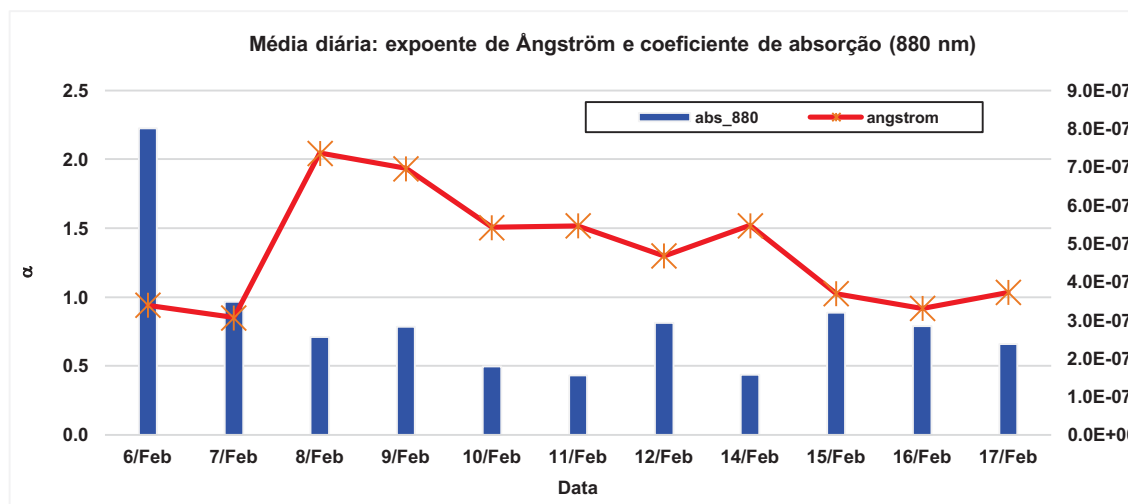


FIGURA 58. COEFICIENTE DE ABSORÇÃO NO COMPRIMENTO DE ONDA 880 nm (abs_880) (EIXO DO LADO DIREITO) E OS VALORES DO EXPOENTE DE ÅNGSTRÖM (α) (EIXO DO LADO ESQUERDO), PARA A MÉDIA DE CADA DIA DE AMOSTRAGEM NA ILHA REI GEORGE, EM 2015.

A literatura indica valores de α com diferentes intervalos, medidos a partir de diversas fontes e em vários locais de amostragem diferentes. Bergstrom *et al.* (2007) mostraram que os aerossóis emitidos por caminhões à diesel apresentam valores de α entre 0,8 a 1,1, aproximadamente. Alguns autores indicam que fontes ligadas aos aerossóis provenientes da queima de biomassa estão em uma faixa de 0,9 a 3,5 (CHEN; BOND, 2010). De maneira geral, os estudos estão mostrando valores similares de 1,0 a 1,3 relacionado aos combustíveis, enquanto para a queima de biomassa em torno de $\alpha= 2$ (SCHNAITER *et al.*, 2003; KIRCHSTETTER *et al.*, 2004; SANDRADEWI *et al.*, 2008b).

Especialmente para o dia 6, 7, 12, 15, 16 e 17 de fevereiro a contribuição α_{cf} foi significativa, mostrando o valor médio de $\alpha < 1,3$, reforçando a queima de combustível fóssil como principal fonte de BC na região. Os estudos de Pereira *et al.* (2006) e de Leal *et al.* (2008) indicaram que a fonte de BC local mais importante, na região da Estação Brasileira Comandante Ferraz (Ilha Rei George, baía de Almirantado), vem dos motores a diesel, utilizados pelos veículos e na geração de energia, além de fontes relacionadas ao processo de incineração de resíduos orgânicos da estação.

Estudos recentes estimaram os principais danos e fontes relacionadas à contaminação química local na Antártica, tais como o descarte de lixo, produtos químicos descartados através do sistema de esgoto, emissões provenientes dos processos de combustão (incineração), liberação de outros contaminantes

persistentes, derramamento de combustível, emissão de metais pesados, contaminação com policlorobifenilo (PCB) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) (TIN *et al.*, 2009). Os dias com $\alpha \geq 1,5$, apontando para a contribuição de queima de biomassa, pode estar relacionado à incineração de resíduos praticado pelas estações da região de amostragem.

5.3.3 STMX/NEXAFS: mapa de carbono

O STMX/NEXAFS tem sido eficiente para estudar uma variedade de partículas carbonosas e foi aplicado em vários estudos nessa área (LEHMANN *et al.*, 2005; DI STASIO; BRAUN, 2006; HOPKINS *et al.*, 2007; HEYMANN *et al.*, 2011). A diferença nas ligações químicas em partículas que contém fuligem e biomassa, reveladas a partir do método de STXM/NEXAFS, tem sido discutido em alguns artigos (BRAUN *et al.*, 2004; HOPKINS *et al.*, 2008; VERNOOIJ *et al.*, 2009).

Os espectros de NEXAFS apresentam diversas picos de absorção entre o pré-borda e o pós-borda, onde a diferença entre essas absorções representam a quantidade de um elemento particular em uma amostra (HOPKINS *et al.*, 2007), sendo para a análise de carbono a região de 278 a 320 eV (MOFFET; TIVANSKI; GILLES, 2011). Com isso, para a identificação preliminar da presença de compostos carbono, os espectros em torno de 278 eV, 285,4 eV e 288,7 eV fornecem uma assinatura para espécies inorgânicas não carbonáceas, fuligem e carbono orgânico (MOFFET *et al.*, 2013), respectivamente.

As medidas STXM/NEXAFS, para as amostras da Ilha Rei George, foram realizadas na camada-K de absorção (280-320 eV), sendo que um total de 109 partículas individuais foram analisadas. Um exemplo do espectro NEXAFS de carbono da camada-K está indicado na FIGURA 59, para três partículas amostradas. É possível observar que os espectros revelam uma contribuição dominante de ácidos carboxílicos, indicado pela transição $C\ 1s \rightarrow \pi^*_{COOH}$ em torno de 288,6 eV, e em 290,4 eV, correspondendo a $C\ 1s \rightarrow \pi^*_{CO_3}$, indicando a presença de carbonato (MOFFET *et al.*, 2010). Algumas características do grupo fenol-C ($\sim 286,6$ eV) e carbonila aromático ($\sim 287,4$ eV) (LEHMANN *et al.*, 2005; HOPKINS *et al.*, 2007) também podem ser observadas.

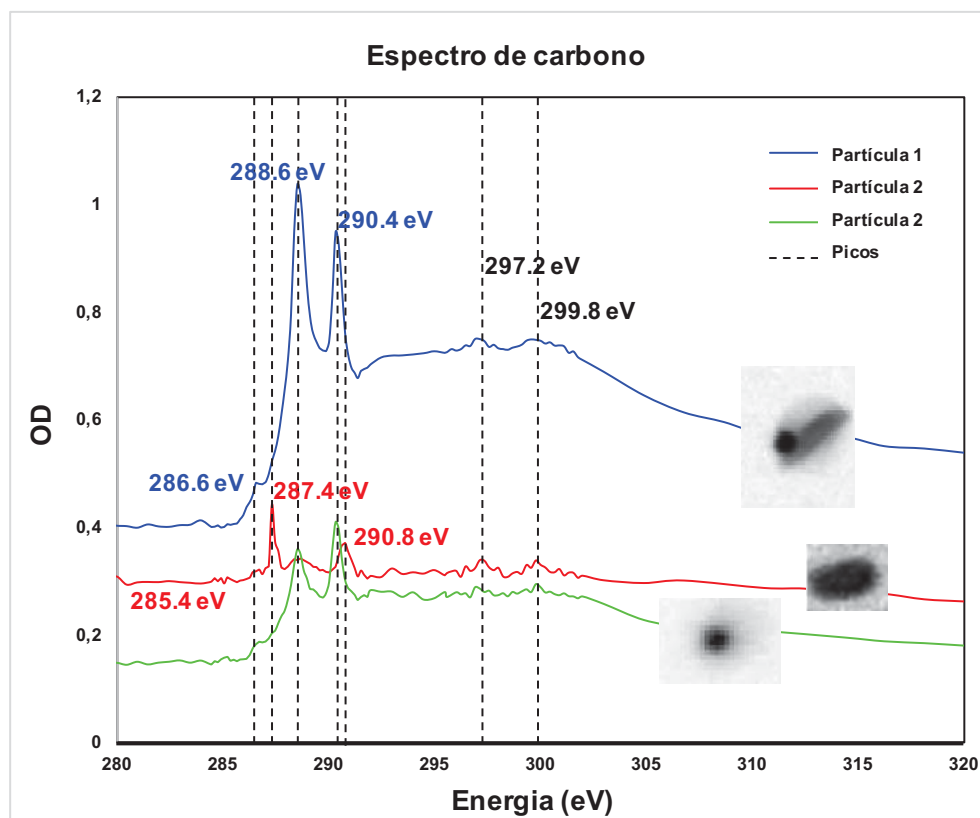


FIGURA 59. ESPECTRO STMX/NEXAFS DE CARBONO PARA TRÊS PARTÍCULAS DA AMOSTRAGEM NA ILHA REI GEORGE, ANO DE 2015.

Algumas investigações têm sido associadas a ligações C = C como indicador de fuligem (DI STASIO; BRAUN, 2006; MOFFET; TIVANSKI; GILLES, 2011). Moffet *et al.* (2013), na campanha de amostragem *MILAGRO*, apontaram uma forte contribuição de grupos carboxílicos em partículas de fuligem, destacando possíveis reações superficiais ou oxidação fotoquímica rápida em espécies de fase gasosa de condensação. Hopkins *et al.* (2007) concluíram que os aerossóis de BC são caracterizados por uma alta proporção do C aromático, enquanto que fração de biomassa possui baixas quantidades desse grupo funcional. Com isso, os estados de mistura de aerossóis relacionados à biomassa e às partículas de fuligem se mostraram representativos, indicado pela presença nos espectros de NEXAFS, reforçando os dados do AE33, revelando que a região amostrada possui uma grande porcentagem de aerossóis com carbono.

O mapa de carbono detectado por STMX/NEXAFS (FIGURA 60) indicou a presença de carbono nas partículas (área da cor verde) e na fase chamada de *IN* (área azul), sendo uma região de constituintes que não contém carbono (inorgânicos).

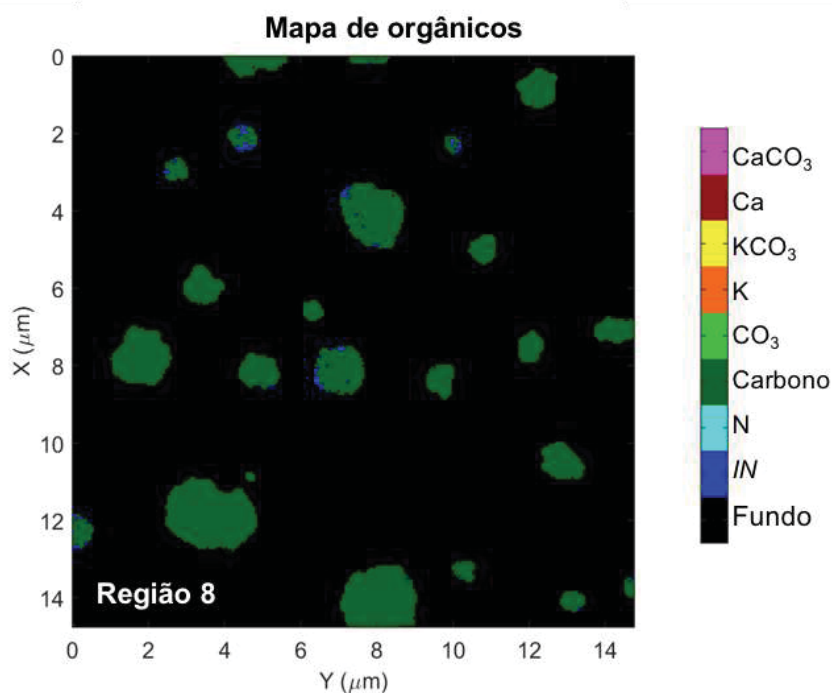


FIGURA 60. O MAPA DE COMPOSIÇÃO DE ORGÂNICOS E INORGÂNICOS (IN, COR AZUL), REVELANDO QUE AS PARTÍCULAS ESTÃO, EM SUA MAIORIA, RECOBERTAS DE CARBONO (COR VERDE).

Em relação à área total das partículas que contém carbono (FIGURA 61) é possível observar uma contribuição significativa de carbono no local de Bellinghausen, onde mais de 90 % das partículas analisadas contêm carbono. Comparando a área total das partículas com a área do conteúdo de carbono, e relacionando com as amostras do Criosfera-1, *CARES G1*, *GoAmazon*, *PtReyes* e os dados de *Stinson* (HOPKINS *et al.*, 2008), todas as partículas amostradas tem quase que, exclusivamente, uma grande área de carbono.

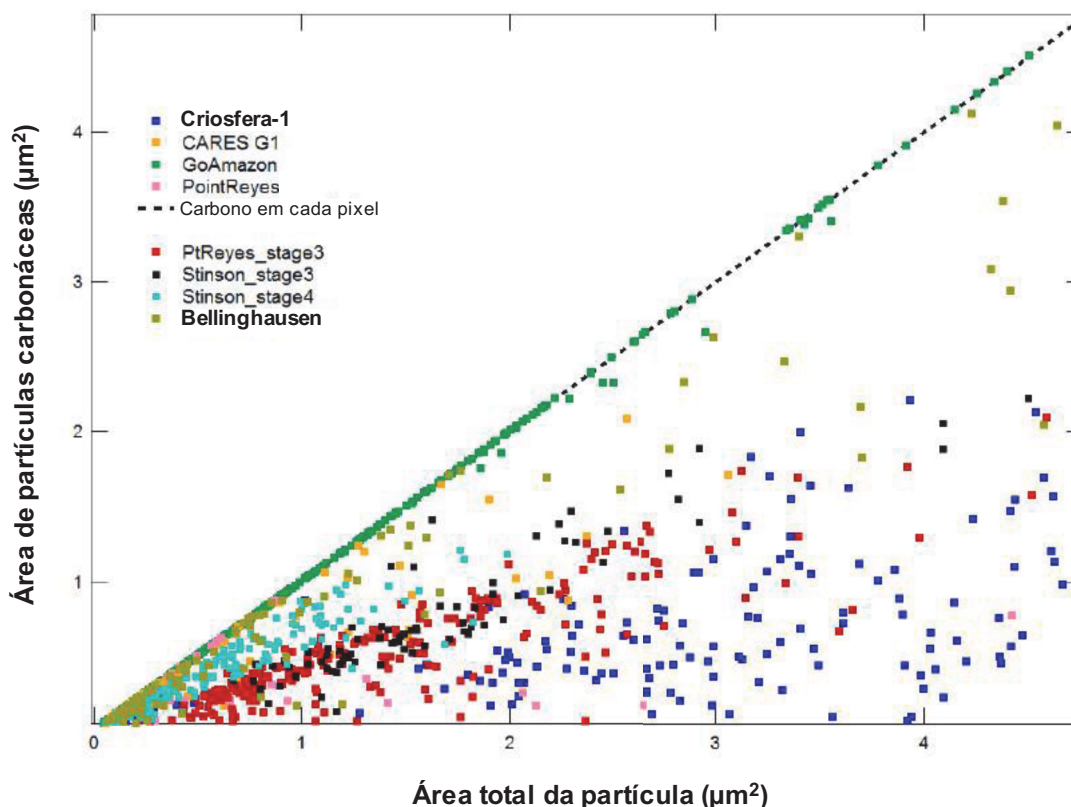


FIGURA 61. RELAÇÃO ENTRE A ÁREA TOTAL DA PARTÍCULA COM A ÁREA DO CONTEÚDO DE CARBONO PRESENTE, JUNTAMENTE COM A COMPARAÇÃO COM OUTROS ESTUDOS.

Em suma, a análise de partículas individuais, reveladas pelos mapas de STMX/NEXAFS, indicaram um comportamento contrário ao que se observou nas amostras do Criosfera-1. Devido à proximidade com o oceano (FIGURA 39), juntamente com as emissões de BC, era esperado encontrar partículas com alta abundância de carbono, o que confirma potencial oxidativo da atmosfera da Antártica, uma vez que tais partículas se transformam ao serem transportadas para regiões centrais do continente, onde apresentam baixa quantidade de carbono devido à oxidação, assim como indicou os resultados no Criosfera-1.

5.3.4 Implicações das ações e impactos humanos como fontes locais de aerossóis na ilha Rei George

A alta abundância de partículas carbonáceas na região, reveladas a partir dos métodos aplicados, direciona a discussão para a origem de tais partículas e suas implicações ao meio ambiente. As partículas que contêm uma quantidade significativa de carbono exercem uma influência no sistema superfície-atmosfera devido à

absorção de radiação, causando um aquecimento local e, como consequência, diminuindo os efeitos de resfriamento da atmosfera. A absorção ocorre quando a luz (energia radiante do sol) entra em uma substância (partícula) e é convertida em energia interna, alterando a temperatura da substância. Então, a partícula reemite uma parte dessa energia interna no comprimento de onda longa (infravermelho) e assim, conseqüentemente, aquecendo o ar. Por absorver todos os comprimentos de onda, e não transmitir nenhum (por isso a aparência negra), as partículas de BC são os absorvedores mais fortes (JACOBSON, 2012).

Os aerossóis que contêm alta quantidade de carbono liberados na troposfera são um dos responsáveis pelos processos de aquecimento global terrestre (NOVAKOV, 1984), enquanto que as partículas puras de sulfatos e nitratos refletem quase toda a radiação incidentes, esfriando a atmosfera. O oceano tem um papel importante na emissão de partículas com conteúdo de carbono devido ao fitoplâncton marinho, como exposto anteriormente na FIGURA 39.

As implicações das ações humanas têm sido reflexo do aumento do aquecimento global, principalmente devido às emissões de gases de efeito estufa e aerossóis que podem absorver a radiação que chega do sol (JACOBSON, 2012). Em termos de média global, as partículas de BC contribuíram significativamente para a forçante climática média, em comparação com a forçante radiativa de CO₂ (cerca de +1,5 W m⁻²) de origem antropogênica, enquanto que em escala regional, tem sido observado que as forçantes relacionadas aos aerossóis podem ser uma ordem de grandeza maior que dos gases de efeito estufa (SATHEESH; RAMANTHAN, 2000). Jacobson (2012) indica que o BC, especialmente a fração referente aos combustíveis fósseis, pode aquecer o ar mais de 1 milhão de vezes por unidade de massa na atmosfera do que o CO₂ (g). Dentro desse contexto, os aerossóis de carbono devem ser incluídos em modelos para estimar as forçantes antropogênicas, especialmente em áreas remotas que tem aumentado a influência de fontes locais a cada ano.

As partículas de poeira afetam a radiação em graus variados e, dependendo da composição dos constituintes que o compõem e se estão revestidos com carbono, aumentam seus efeitos ópticos (JACOBSON, 2012). Como consequência, o efeito dos aerossóis causados pela absorção de luz altera o perfil de temperatura vertical da atmosfera (JACOBSON, 1998; CONANT *et al.*, 2002; GAO *et al.*, 2008), influenciando a convecção e a mistura na camada limite planetária (BARBARO *et al.*, 2013).

Para resumir, partículas de BC quando suspensas na atmosfera aquecem o ar e, depositadas na neve e no gelo, podem acelerar o derretimento das geleiras, impactando diretamente o clima das regiões onde ocorre a deposição. Ainda, as regiões da camada limite em que ocorre a absorção UV por meio dessas partículas, causam uma redução na radiação UV local, reduzindo assim as taxas de fotólise nas reações de alguns gases e, conseqüentemente, diminuindo a taxa de formação de ozônio (JACOBSON, 1998).

A comunidade científica tem debatido intensamente os resultados recentes dos estudos meteorológicos na Antártida, especialmente relacionados às mudanças de temperatura. Existe uma grande preocupação com regiões maiores da Antártica, principalmente sobre as áreas costeiras, devido à proximidade com outros continentes e a constante perda de massa através da aceleração do derretimento das geleiras (HELSEN *et al.*, 2008). No Ártico, alguns documentos indicam que BC pode ter uma contribuição significativa para o aquecimento rápido (HANSEN *et al.*, 2005). Paolo, Fricker e Padman (2015) mostram que as camadas de gelo perderam sua espessura significativa, devido ao aquecimento rápido, ao longo dos anos na Antártica. Além disso, Quayle *et al.* (2002) indicaram que a península experimentou alguns dos aumentos mais rápidos da temperatura do ar na Terra (2 °C nos últimos 40 a 50 anos).

6 CONCLUSÕES

A caracterização dos aerossóis, por meio de técnicas analíticas combinadas, possibilitou compreender e avaliar as composições e transformações químicas das partículas nos pontos amostrais, indicando resultados distintos na região central e peninsular da Antártica.

Uma vez que o Criosfera-1 conta com uma atmosfera praticamente intocada, as observações apontaram características inéditas para as partículas da região, sob o ponto de vista da química dos aerossóis. A grande quantidade de nitratos encontrados revela a ação eficaz das reações de fotoquímica da neve (processos com NO_x), principalmente ao que se refere a maior incidência da radiação UV devido ao buraco da camada de ozônio, alterando a composição das partículas.

Foi possível observar a conversão heterogênea/parcial de cloreto de sódio (sal marinho) em nitrato de sódio, a partir da utilização do MEV/EDX e STMX/NEXAFS, favorecida pelos processos de fotoquímica da neve, podendo desempenhar um papel significativo nas alterações das propriedades químicas e físicas das partículas, como no tamanho de núcleos de formações de nuvens e nas forçantes radiativas, implicando ainda na eficiência de dispersão de luz, tendo em vista o decréscimo da higroscopicidade devido a transformação. Esta nova constatação sugere que os modelos climáticos devem levar em consideração a deposição de nitrato nas partículas de sal marinho, principalmente para avaliar os efeitos aerossóis secundários sobre o microclima local.

As identificações sobre o conteúdo Cl_xO_y levou a hipótese de partículas ricas em ClO_4^- , o que pode implicar no aumento das taxas de degelo devido ao comportamento de superesfriamento do perclorato e, conseqüentemente, produzindo um efeito adicional ao derretimento, especialmente nas zonas de ablação das geleiras. Como indicações de trabalhos futuros, é recomendado estudos que confirmem as investigações sobre a presença e as implicações de perclorato na troposfera e no manto de gelo da Antártica.

As técnicas vibracionais aplicadas indicaram a presença, principalmente, de moléculas de sulfato, corroborando e confirmando os resultados das outras técnicas, possibilitando esclarecer o entendimento da composição das partículas encontradas no Criosfera-1. Os espectros de absorção e espalhamento provenientes do IR-FT e

de RAMAN, respectivamente, podem servir como base de referência de valores espectrais para futuros trabalhos.

Ainda, em relação ao Criosfera-1, pode se concluir que a reduzida presença e composição da fração de massa orgânica dos aerossóis pode estar ligada aos processos degradativos do centro da Antártica, uma vez que o STMX/NEXAFS não identificou alta presença de conteúdo de carbono, evidenciando o potencial oxidante da atmosfera local.

Em contraponto, os altos níveis de aerossóis contendo carbono, revelados pelos dados do AE33 e por STMX/NEXAFS na região da Ilha Rei George, podem ser explicados por um efeito local ligado à expansão de atividades humanas, correspondente ao aumento da circulação de aviões, navios e atividades de turismo, operações logísticas das estações científicas, como também devido a proximidade com o oceano, sendo este um importante contribuinte para o conteúdo orgânico na região.

Como a região costeira tem maior contato com as interferências humanas, os principais resultados indicaram que o ambiente com neve e gelo são muito sensíveis às variações da temperatura local e as ações antropogênicas, respondendo sinergicamente a essas mudanças. Vale ressaltar que as consequências climáticas nas regiões costeiras requerem cuidados, sendo as observações e quantificação dos impactos humanos locais essenciais em áreas remotas. Portanto, é razoável supor que existe uma interconexão entre a quantidade de aerossóis de carbono e, como indicam outros estudos, a variação da temperatura da atmosfera local da Península Antártica e das suas ilhas adjacentes, considerando a proximidade com o alto fluxo de pessoas, especialmente no verão austral, e a maior densidade de estações científicas na região.

A TABELA 9 resume os principais resultados encontrados, fazendo uma comparação entre os pontos de amostragem.

TABELA 9. PRINCIPAIS OBSERVAÇÕES E RESULTADOS NOS DOIS PONTOS DE AMOSTRAGEM.

| Criosfera-1 | Ilha Rei George |
|---|--|
| Alta quantidade de partículas contendo sal marinho que sofreram a depleção do Cl; | Alta quantidade de partículas contendo sal marinho ainda não processadas (conteúdo fresco); |
| Reações com NO _x (snowpack) gerando nitratos sobre o sal marinho; | Alta influência de ações antropogênicas; |
| OH ⁻ e O ₃ gerando partículas do tipo Cl _x O _y , gerando implicações no pacote de neve; | Alta concentração de BC, podendo implicar no aumento da temperatura na região; |
| Baixa quantidade de partículas com conteúdo de carbono (degradação oxidativa); | Abundância de conteúdo de carbono, devido a proximidade com o oceano e fontes de BC; |
| Presença de SO ₄ ²⁻ (Ca ⁻ , NH ₄ ⁺) indicando a influência das emissões do fitoplâncton e pinguineiras; | Combustível fóssil com maior contribuição para a quantidade de BC na região (aviões, navios, estações, etc.) |

Como indicações de trabalhos futuros seria, principalmente, aprofundar as medições e quantificações de perclorato na Antártica, estimando a concentração no ar e na camada de gelo, para que assim se possa comprovar e ampliar as premissas ditas neste trabalho. Esses estudos podem complementar o cenário proposto por modelos em Marte e no deserto do Atacama, sendo o sal marinho, devido aos mecanismos fotoquímicos, como precursor primário de perclorato na Antártica. Ainda, se faz necessário um estudo de aprofundamento sobre um modelo de química atmosférica da região antártica, evidenciando, principalmente, a termodinâmica e entropia das reações de maior ocorrência em regiões de baixas temperaturas.

Por fim, os efeitos de aquecimento ou resfriamento no continente antártico podem ter intensidades distintas dentre as regiões estudadas, dependendo das fontes de aerossol e suas reações de transformação. Com isso, a importância da caracterização dos aerossóis em diferentes locais deve ser priorizada, tanto em novos estudos quanto nos modelos climáticos, principalmente ao que remete aos aerossóis naturais.

REFERÊNCIAS

- ALVES, C. Aerossóis atmosféricos: perspectiva histórica, fontes, processos químicos de formação e composição orgânica. *Química Nova*, v. 28, n. 5, p. 859, 2005.
- ANDERSON, J. O., J. G. THUNDIYIL, STOLBACH, A. Clearing the Air: A Review of the Effects of Particulate Matter Air Pollution on Human Health. *Journal of Medical Toxicology* 8,p. 166-175, 2012.
- ANDREAE, M. O., CHARLSON, R. J., BRUYNSEELS, F., STORMS, H., VAN GRIEKEN, R., MAENHAUT, W. Internal mixture of sea salt, silicates, and excess sulfate in marine aerosols. *Science*, 232 (4758), p.1620–1623, 1986.
- ANDREAE, M. O., GELENCSÉR, A. Black carbon or brown carbon? The nature of light-absorbing carbonaceous aerosols. *Atmos. Chem. Phys.*, 6 (10), 3131-3148, 2006.
- ANDREAE, M., FERREK, R., BERMOND, F., BYRD, K., ENGSTROM, R., HARDIN, S., HOUMERE, P., LEMARREC, F., RAEMDONCK, H., CHATFIELD, R. Dimethyl sulfide in the marine atmosphere. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 90 (D7), 12891-12900, 1985.
- ÅNGSTRÖM, A. On the atmospheric transmission of sun radiation and on dust in the air. *Geografiska Annaler*, 11, 156-166, 1929.
- ANGUELOVA, M. D. Whitecaps, Sea-Salt Aerosols and Climate. Dissertação de Mestrado. Faculty of the University of Delaware, 2002.
- ARTAXO, P., RABELLO, M. L. C., MAENHAUT, W., GRIEKEN, R. V. Trace elements and individual particle analysis of atmospheric aerosols from the Antarctic peninsula. *Tellus B*, 44 (4), 318–334, 1992.
- ASMI, E., FREY, A., VIRKKULA, A., EHN, M., MANNINEN, H. E., TIMONEN, H, TOLONEN-KIVIMAKI, O., AURELA, M., HILLAMO, R., KULMALA, M. Hygroscopicity and chemical composition of Antarctic sub-micrometre aerosol Particles and observations of new Particle formation. *Atmospheric Chemistry and Physics*, v. 10, n. 9, p. 4253-4271, 2010.
- AULT, A. P., GUASCO, T. L., RYDER, O. S., BALTRUSAITIS, J., CUADRA-RODRIGUEZ, L. A., COLLINS, D. B., RUPPEL, M. J., BERTRAM, T. H., PRATHER, K. A., GRASSIAN, V. H. Inside versus outside: Ion redistribution in nitric acid reacted sea spray aerosol Particles as determined by single Particle analysis. *Journal of the American Chemical Society*, v. 135, n. 39, p. 14528-14531, 2013.
- AVIGO JR., D. Qualidade do ar em escolas de Curitiba. Dissertação de Mestrado. *Gestão Ambiental*, Universidade Positivo. Curitiba, 2008.

BABU, S. S. Aerosol Studies on and Around Antarctica. Proceedings of the Indian National Science Academy, 83 (2), 441-447, 2017.

BARBARO, E., DE ARELLANO, J. V.-G., KROL, M., HOLTSLAG, A. Impacts of aerosol shortwave radiation absorption on the dynamics of an idealized convective atmospheric boundary layer. Boundary-layer meteorology, 148 (1), 31-49, 2013.

BARNES, I., HJORTH, J., MIHALOPOULOS, N. Dimethyl sulfide and dimethyl sulfoxide and their oxidation in the atmosphere. Chemical reviews, v. 106, n. 3, p. 940-975, 2006.

BASILE, I., GROUSSET, F. E., REVEL, M., PETIT, J. R., BISCAYE, P. E., BARKOV, N. I. Patagonian origin of glacial dust deposited in East Antarctica (Vostok and Dome C) during glacial stages 2, 4 and 6. Earth and Planetary Science Letters, v. 146, n. 3, p. 573-589, 1997.

BAUSTIAN, K. J., WISE, M. E., TOLBERT, M. A. Depositional ice nucleation on solid ammonium sulfate and glutaric acid Particles. Atmospheric Chemistry and Physics, v. 10, n. 5, p. 2307-2317, 2010.

BECAGLI, S., SCARCHILLI, C., TRAVERSIA, R., DAYAN, U., SEVERI, M., FROSINI, D., VITALE, V., MAZZOLAD, M., LUPI, A., NAVA, S., UDISTI, R. Study of present-day sources and transport processes affecting oxidized sulphur compounds in atmospheric aerosols at Dome C (Antarctica) from year-round sampling campaigns. Atmospheric environment, v. 52, p. 98-108, 2012.

BEINE, H.J., DOMINÉ, F., IANNIELLO, A., NARDINO, M., ALLEGRI, I., TENILÄ, K., HILLAMO, R. Fluxes of nitrates between snow surfaces and the atmosphere in the European high Arctic. Atmospheric Chemistry and Physics, v.3, p. 335-346, 2003.

BERGSTROM, R. W., PILEWSKIE, P., RUSSELL, P. B., REDEMANN, J., BOND, T. C., QUINN, P. K., SIERAU, B. Spectral absorption properties of atmospheric aerosols. Atmospheric Chemistry and Physics, 7 (23), 5937-5943, 2007.

BIANCATO, D., CECCATO, D., CHIMINELLO, F., MITTNER, P. Micro-PIXE and principal component analysis in a study of internal mixing phenomena in Antarctic coastal aerosol. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, v. 249, n. 1, p. 561-565, 2006.

BISIAUX, M. M., EDWARDS, R., MCCONNELL, J. R., CURRAN, M. A. J., VAN OMMEN, T. D., SMITH, A. M., NEUMANN, T. A., PASTERIS, D. R., PENNER, J. E., TAYLOR, K. Changes in black carbon deposition to Antarctica from two high-resolution ice core records, 1850–2000 AD. Atmospheric Chemistry and Physics, 12 (9), 4107-4115, 2012.

BODHAINE, B. A. Aerosol absorption measurements at Barrow, Mauna Loa and the south pole. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 100 (D5), 8967-8975, 1995.

BOND, T. C., BHARDWAJ, E., DONG, R., JOGANI, R., JUNG, S., RODEN, C., STREETS, D. G., TRAUTMANN, N. M. Historical emissions of black and organic carbon aerosol from energy-related combustion, 1850-2000. *Global Biogeochemical Cycles*, 21 (2), 2007.

BOND, T. C., DOHERTY, S. J., FAHEY, D., FORSTER, P., BERNTSEN, T., DEANGELO, B., FLANNER, M., GHAN, S., KÄRCHER, B., KOCH, D. Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 118 (11), 5380-5552, 2013.

BOREDDY, S. K. R., KAWAMURA, K., JUNG, J. Hygroscopic properties of Particles nebulized from water extracts of aerosols collected at Chichijima Island in the western North Pacific: An outflow region of Asian dust. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, v. 119, n. 1, p. 167-178, 2014.

BORGHINI, F., BARGAGLI, R. Changes of major ion concentrations in melting snow and terrestrial waters from northern Victoria Land, Antarctica. *Antarctic Science* 16, 107-115, 2004.

BOUCHER, O. *Atmospheric Aerosols: Properties and Climate Impacts*. Springer, 2015.

BRAUN, A., SHAH, N., HUGGINS, F. E., HUFFMAN, G. P., WIRICK, S., JACOBSEN, C., KELLY, K., SAROFIM, A. F. A study of diesel PM with X-ray microspectroscopy. *Fuel*, 83 (7), 997-1000, 2004.

BROMWICH, D. H., NICOLAS, J. P., HINES, K. M., KAY, J. E., KEY, E. L., LAZZARA, M. A., LUBIN, D., MCFARQUHAR, G. M., GORODETSKAYA, I. V., GROSVENOR, D. P., LACHLAN-COPE, T., VAN LIPZIG, N. P. M. Tropospheric clouds in Antarctica, *Reviews of Geophysics*, v. 50, 2012.

BROWN, S. S., STUTZ, J. Nighttime radical observations and chemistry. *Chem. Soc. Rev.*, 41 (19), 6405-6443, 2012.

BUDHAVANT, K., SAFAI, P. D., RAO, P. S. P. Sources and elemental composition of summer aerosols in the Larsemann Hills (Antarctica). *Environmental Science and Pollution Research*, v. 22, n. 3, p. 2041-2050, 2015.

CATALDO, M., EVANGELISTA, H., SIMÕES, J. C., GODOI, R. H. M., SIMMONDS, I., HOLLANDA, M. H., WAINER, I., AQUINO, F., GRIEKEN, R. V. Mineral dust variability in central West Antarctica associated with ozone depletion. *Atmospheric Chemistry and Physics*, v. 13, n. 4, p. 2165-2175, 2013.

Centro Polar e Climático. UFRGS. Brasil e as duas regiões polares, visão em perspectiva, 2013.

CHAUBEY, J. P., MOORTHY, K. K., BABU, S. S., NAIR, V. S., TIWARI, A. Black carbon aerosols over coastal Antarctica and its scavenging by snow during the Southern Hemispheric summer. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, v. 115, n. D10, 2010.

CHEN, G., DAVIS, D., CRAWFORD, J., NOWAK, J., EISELE, F., MAULDIN, R., TANNER, D., BUHR, M., SHETTER, R., LEFER, B. An investigation of South Pole HO_x chemistry: Comparison of model results with ISCAT observations. *Geophysical Research Letters* 28(19): 3633-3636, 2001.

CHEN, Y., BOND, T. Light absorption by organic carbon from wood combustion. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10 (4), 1773-1787, 2010.

CHENG, M.-D., Geolocating Russian sources for Arctic black carbon. *Atmospheric Environment*, 92, 398-410, 2014.

CHIA, L., RICKETTS, S. *Basic Techniques and Experiments in Infrared and FT-IR Spectroscopy*. Perkin Elmer, 1988.

CHINA, S., SCARNATO, B., OWEN, R.C., ZHANG, B., AMPADU, M.T., KUMAR, S., DZEPINA, K., DZIOBAK, M.P., FIALHO, P., PERLINGER, J.A., HUEBER, J., HELMIG, D., MAZZOLENI, L. R., MAZZOLENI, C. Morphology and mixing state of aged soot Particles at a remote marine free troposphere site: Implications for optical properties. *Geophysical Research Letters*, v. 42, n. 4, p. 1243-1250, 2015.

CHINA, S., WANG, B., WEIS, J., RIZZO, L., BRITO, J., CIRINO, G. G., KOVARIK, L., ARTAXO, P., GILLES, M. K., LASKIN, A. Rupturing of Biological Spores As a Source of Secondary Particles in Amazonia. *Environ. Sci. Technol.*, 50 (22), 12179–12186, 2016.

CHOOBARI, O. A., ZAWAR-REZA, P., STURMAN, A. The global distribution of mineral dust and its impacts on the climate system: A review. *Atmospheric Research*, v. 138, p.152–165, 2014.

CHUNG, S. H., SEINFELD, J. H., Global distribution and climate forcing of carbonaceous aerosols. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 107 (D19), 2002.

CHYLEK, P., JOHNSON, B., WU, H. Black carbon concentration in Byrd Station ice core: from 13,000 to 700 years before present. In: *Annales geophysicae*. Copernicus, p. 625-629, 1992.

CICCIOLI, P., CENTRITTO, M., LORETO, F. Biogenic volatile organic compound emissions from vegetation fires. *Plant, cell, environment*, v. 37, n. 8, p. 1810-1825, 2014.

CONANT, W. C., NENES, A., SEINFELD, J. H. Black carbon radiative heating effects on cloud microphysics and implications for the aerosol indirect effect 1. Extended Köhler theory. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 2002, 107 (D21), 2002.

CROFT, B., WENTWORTH, G. R., MARTIN, R. V., LEITCH, W. R., MURPHY, J. G., MURPHY, B. N., KODROS, J. K., ABBATT, J. P., PIERCE, J. R. Contribution of Arctic seabird-colony ammonia to atmospheric particles and cloud-albedo radiative effect. *Nature communications* 7: 13444, 2016.

DAVIS, D., CHEN, G., BUHR, M., CRAWFORD, J., LENSCHOW, D., LEFER, B., SHETTER, R., EISELE, F., MAULDIN, L., HOGAN, A. South Pole NO_x Chemistry: an assessment of factors controlling variability and absolute levels. *Atmospheric Environment* 38, 5375-5388, 2004.

DAVIS, D., SEELIG, J., HUEY, G., CRAWFORD, J., CHEN, G., WANG, Y., BUHR, M., HELMIG, D., NEFF, W., BLAKE, D. A reassessment of Antarctic plateau reactive nitrogen based on ANTCI 2003 airborne and ground based measurements. *Atmospheric Environment*, 42 (12), p. 2831–2848, 2008.

DE ANGELIS, M., TISON, J. L., MOREL-FOURCADE, M. C., SUSINI, J. Micro-investigation of EPICA Dome C bottom ice: evidence of long term in situ processes involving acid–salt interactions, mineral dust, and organic matter. *Quaternary science reviews*, v. 78, p. 248-265, 2013.

DELMONTE, B., BASILE-DOELSCH, I, PETIT, J. R., MAGGI, V., REVEL-ROLLAND, M., MICHARD, A., JAGOUTZ, E., GROUSSET, F. Comparing the Epica and Vostok dust records during the last 220,000 years: stratigraphical correlation and provenance in glacial periods. *Earth-Science Reviews*, v. 66, n. 1, p. 63-87, 2004.

DASGUPTA, P. K., MARTINELANGO, P. K., JACKSON, W. A., ANDERSON, T. A., TIAN, K., TOCK, R. W., RAJAGOPALAN, S. The origin of naturally occurring perchlorate: the role of atmospheric processes. *Environmental Science, Technology*, 39 (6), 1569-1575, 2005.

DI STASIO, S., BRAUN, A. Comparative NEXAFS study on soot obtained from an ethylene/air flame, a diesel engine, and graphite. *Energy, Fuels*, 20 (1), 187-194, 2006.

DIBB, J. E., ARSENAULT, M. Shouldn't snowpacks be sources of monocarboxylic acids? *Atmospheric Environment*, 36(15), 2513-2522, 2002.

DOMINÉ, F., SALVATORI, R., LEGAGNEUX, L., SALZANO, R., FILY, M., CASACCHIA, R. Correlation between the specific surface area and the shortwave infrared (SWIR) reflectance of snow. *Cold Reg. Science Technol.*, v. 46, p. 60-68, 2006.

DOMINÉ, F., SHEPSON, P. B. Air-snow interactions and atmospheric chemistry. *Science*, v. 297, n. 5586, p. 1506-1510, 2002.

DRAXLER, R. R., HESS, G. D. An overview of the HYSPLIT_4 modelling system for trajectories. *Australian meteorological magazine*, v. 47, n. 4, p. 295-308, 1998.

DRAXLER, R. R., TAYLOR, A. D. Horizontal dispersion parameters for long-range transport modeling. *Journal of Applied Meteorology*, v. 21, n. 3, p. 367-372, 1982.

EBERT, M., INERLE-HOF, M., WEINBRUCH, S. Environmental scanning electron microscopy as a new technique to determine the hygroscopic behavior of individual aerosol Particles. *Atmospheric Environment*, v. 36, n. 39, p. 5909-5916, 2002.

EOM, H. J., GUPTA, D., CHO, H. R., HWANG, H. J., HUR, S. D., GIM, Y., RO, C. U. Single-Particle investigation of summertime and wintertime Antarctic sea spray aerosols using low-Z Particle EPMA, Raman microspectrometry, and ATR-FTIR imaging techniques. *Atmospheric Chemistry and Physics*, v. 16, n. 21, p. 13823-13836, 2016.

EPA. US Environmental Protection Agency. 2016. <https://www.epa.gov/pm-pollution/particulate-matter-pm-basics#PM> (acesso em 25 de outubro de 2016).

EVANGELISTA, H., MALDONADO, J., GODOI, R. H. M., PEREIRA, E. B., KOCH, D., TANIZAKI-FONSECA, K., VAN GRIEKEN, R., SAMPAIO, M., SETZER, A., ALENCAR, A., GONÇALVES, S. C. Sources and transport of urban and biomass burning aerosol black carbon at the South–West Atlantic Coast. *Journal of Atmospheric Chemistry*, v. 56, n. 3, p. 225-238, 2007.

FARMER, D. K., CAPPA, C. D., KREIDENWEIS, S. M. Atmospheric processes and their controlling influence on cloud condensation nuclei activity. *Chemical reviews*, v. 115, n. 10, p. 4199-4217, 2015.

FARMAN, J. C., GARDINER, B. G., SHANKLIN, J. D. Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO_x/NO_x interaction. *Nature*, 315(6016), 207-210, 1985.

FENG, Y., RAMANATHAN, V., KOTAMARTHI, V. R. Brown carbon: a significant atmospheric absorber of solar radiation? *Atmos. Chem. Phys.*, 13 (17), 8607-8621, 2013.

FINLAYSON-PITTS, B. J. The Tropospheric Chemistry of Sea Salt: A Molecular-Level View of the Chemistry of NaCl and NaBr. *Chemical Reviews* 103, 4801-4822, 2003.

FISCHER, H., SIGGAARD-ANDERSEN, M. L., RUTH, U., RÖTHLISBERGER, R., WOLFF, E. Glacial/interglacial changes in mineral dust and sea-salt records in polar ice cores: Sources, transport, and deposition. *Reviews of Geophysics*, v. 45, n. 1, 2007.

FLANNER, M. G., ZENDER, C. S., RANDERSON, J. T., RASCH, P. J. Present-day climate forcing and response from black carbon in snow. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, v. 112, n. D11, 2007.

FLEMING, Z. L., MONKS, P. S., MANNING, A. J. Review: Untangling the influence of air-mass history in interpreting observed atmospheric composition. *Atmospheric Research*, v. 104, p. 1-39, 2012.

FRENEY, E. J., MARTIN, S. T., BUSECK, P. R. Deliquescence and Efflorescence of Potassium Salts Relevant to Biomass-Burning Aerosol Particles. *Aerosol Science and Technology*, 43 (8), 799–807, 2009.

FRETWELL, P. T., LARUE, M. A., MORIN, P., KOOYMAN, G. L., WIENECKE, B., RATCLIFFE, N., FOX, A. J., FLEMING, A. H., PORTER, C., TRATHAN, P. N. An

emperor penguin population estimate: the first global, synoptic survey of a species from space. *PLoS One*, 7, (4), e33751, 2012.

FREY, M. M., ROSCOE, H., KUKUI, A., SAVARINO, J., FRANCE, J., KING, M., LEGRAND, M., PREUNKERT, S. Atmospheric nitrogen oxides (NO and NO₂) at Dome C, East Antarctica, during the OPALE campaign. *Atmospheric Chemistry and Physics*, v. 15, n. 14, p. 7859-7875, 2015.

GAIERO, D. M., BRUNET, F., PROBST, J. L., DEPETRIS, P. J. A uniform isotopic and chemical signature of dust exported from Patagonia: Rock sources and occurrence in southern environments. *Chemical Geology*, v. 238, n. 1, p. 107-120, 2007.

GAO, R., HALL, S., SWARTZ, W., SCHWARZ, J., SPACKMAN, J., WATTS, L., FAHEY, D., AIKIN, K., SHETTER, R., BUI, T. Calculations of solar shortwave heating rates due to black carbon and ozone absorption using in situ measurements. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 113 (D14), 2008.

GARD, E. E., KLEEMAN, M. J., GROSS, D. S., HUGHES, L. S., ALLEN, J. O., MORRICAL, B. D., FERGENSON, D. P., DIENES, T., GÄLLI, M. E., JOHNSON, R. J. CASS, G. R., PRATHER, K. A. Direct Observation of Heterogeneous Chemistry in the Atmosphere. *Science*, 279 (5354), 1184–1187, 1998.

GASSÓ, S., STEIN, A., MARINO, F., CASTELLANO, E., UDISTI, R., CERATTO, J. A combined observational and modeling approach to study modern dust transport from the Patagonia desert to East Antarctica. *Atmos. Chem. Phys.*, v.10, p. 8287–8303, 2010.

GASTON, C. J., PRATT, K. A., QIN, X., PRATHER, K. A. Real-time detection and mixing state of methanesulfonate in single Particles at an inland urban location during a phytoplankton bloom. *Environ. Sci. Technol.*, 44 (5), p. 1566–1572, 2010.

GEBAUER, J. S., TREUEL, L. Influence of individual ionic components on the agglomeration kinetics of silver nanoParticles. *Journal of colloid and interface science*, v. 354, n. 2, p. 546-554, 2011.

GEILFUS, N. X., GALLEY, R. J., COOPER, M., HALDEN, N., HARE, A., WANG, F., SØGAARD, D. H., RYSGAARD, S. Gypsum crystals observed in experimental and natural sea ice. *Geophys. Res. Lett.*, 40 (24), 6362–6367, 2013.

GEORGE, I. J., ABBATT, J. P. D. Heterogeneous oxidation of atmospheric aerosol Particles by gas-phase radicals. *Nature Chemistry*, v. 2, n. 9, p. 713-722, 2010.

GHAN, S. J., SCHWARTZ, S. E. Aerosol properties and processes. *Bulletin of the American Meteorological Society*, v. 88, n. 7, p. 1059, 2007.

GHAUCH, A., DEVEAU, P. A., JACOB, V., BAUSSAND, P. Use of FTIR spectroscopy coupled with ATR for the determination of atmospheric compounds. *Talanta*, 68(4), 1294-1302, 2006.

GOLDEMBERG, J. Antártica e as Mudanças Globais: um desafio para a humanidade. Série Sustentabilidade. Blucher. São Paulo, 2011.

GOLLEDGE, N. R., KOWALEWSKI, D. E., NAISH, T. R., LEVY, R. H., FOGWILL, C. J., GASSON, E. G. W. The multi-millennial Antarctic commitment to future sea-level rise. *Nature*, 526 (7573), p. 421–425, 2015.

GONDWE, M., KROL, M., GIESKES, W., KLAASSEN, W., DE BAAR, H. The contribution of ocean-leaving DMS to the global atmospheric burdens of DMS, MSA, SO₂, and NSS SO₄²⁻. *Global Biogeochem. Cycles* 17 (2), 1056. doi:10.1029/2002GB001937, 2003.

GRAF, H.-F., SHIRSAT, S., OPPENHEIMER, C., JARVIS, M., PODZUN, R., JACOB, D. Continental scale Antarctic deposition of sulphur and black carbon from anthropogenic and volcanic sources. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10 (5), 2457-2465, 2010.

GRANNAS, A. M., JONES, A. E., DIBB, J., AMMANN, M., ANASTASIO, C., BEINE, H. J., BERGIN, M., BOTTENHEIM, J., BOXE, C. S., CARVER, G., CHEN, G., CRAWFORD, J. H., DOMINÉ, F., FREY, M. M., GUZMÁN, M. I., HEARD, D. E., HELMIG, D., HOFFMANN, M. R., HONRATH, R. E., HUEY, L. G., HUTTERLI, M., JACOBI, H. W., KLÁN, P., LEFER, B., MCCONNELL, J., PLANE, J., SANDER, R., SAVARINO, J., SHEPSON, P. B., SIMPSON, W. R., SODEAU, J. R., VON GLASOW, R., WELLER, R., WOLFF, E. W., ZHU, T. An overview of snow photochemistry: evidence, mechanisms and impacts. *Atmospheric Chemistry and Physics*, v. 7, n. 16, p. 4329-4373, 2007.

GRIFFITHS, P. R., HASETH, J. A. Fourier transform infrared spectrometry. John Wiley, Sons, 2007.

GOLDSTEIN, J. I., NEWBURY, D. E., MICHAEL, J. R., RITCHIE, N. W.; SCOTT, J. H. J., JOY, D. C. SCANNING ELECTRON MICROSCOPY AND X-RAY MICROANALYSIS. SPRINGER: 2017.

GUPTA, D., KIM, H., PARK, G., LI, X., EOM, H. J., RO, C. U. Hygroscopic properties of NaCl and NaNO₃ mixture Particles as reacted inorganic sea-salt aerosol surrogates. *Atmospheric Chemistry and Physics*, v. 15, n. 6, p. 3379-3393, 2015.

HADLEY, O. L., KIRCHSTETTER, T. W. Black-carbon reduction of snow albedo. *Nature Climate Change*, v. 2, n. 6, p. 437-440, 2012.

HANSEN, A. D. A., BODHAINE, B. A., DUTTON, E. G., SCHNELL, R. C. Aerosol black carbon measurements at the South Pole: Initial results, 1986-1987. *Geophysical Research Letters*, v. 15, n. 11, p. 1193-1196, 1988.

HANSEN, A. D., LOWENTHAL, D. H., CHOW, J. C., WATSON, J. G. Black carbon aerosol at McMurdo station, Antarctica. *Journal of the Air, Waste Management Association*, v. 51, n. 4, p. 593-600, 2001.

HANSEN, J. E., SATO, M., RUEDY, R., NAZARENKO, L., LACIS, A., SCHMIDT, G., RUSSELL, G., ALEINOV, I., BAUER, M., BAUER, S. Efficacy of climate forcings. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 110 (D18), 2005.

HANSSON, H. C., ROOD, M. J., KOLOUTSOU-VAKAKIS, S., HÄMERI, K., ORSINI, D., WIEDENSOHLER, A. NaCl aerosol Particle hygroscopicity dependence on mixing with organic compounds. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 31(3), 321-346, 1998.

HARA, K., IWASAKA, Y., WADA, M., IHARA, T., SHIBA, H., OSADA, K., YAMANOUCHI, T. Aerosol constituents and their spatial distribution in the free troposphere of coastal Antarctic regions. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, v. 111, n. D15, 2006.

HARA, K., OSADA, K., KIDO, M., MATSUNAGA, K., IWASAKA, Y., HASHIDA, G., YAMANOUCHI, T. Variations of constituents of individual sea-salt Particles at Syowa station, Antarctica. *Tellus B*, v. 57, n. 3, p. 230-246, 2005.

HARA, K., NAKAZAWA, F., FUJITA, S., FUKUI, K., ENOMOTO, H., SUGIYAMA, S. Horizontal distributions of aerosol constituents and their mixing states in Antarctica during the JASE traverse. *Atmos. Chem. Phys.*, 14 (18), 10211–10230, 2014.

HELSEN, M. M., M.R. VAN DEN BROEKE, R. S. W. VAN DE WAL, W. J. VAN DE BERG, E. VAN MEIJGAARD, C. H. DAVIS, Y. LI, I. GOODWIN. Elevation changes in Antarctica mainly determined by accumulation variability. *Science*, v: 320, p. 1626-1629, 2008.

HENKE, B. L., GULLIKSON, E. M., DAVIS, J. C. X-Ray Interactions: Photoabsorption, Scattering, Transmission, and Reflection at $E = 50\text{-}30,000$ eV, $Z = 1\text{-}92$. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 54 (2), 181–342, 1993.

HEYMANN, K., LEHMANN, J., SOLOMON, D., SCHMIDT, M. W., REGIER, T. C 1s K-edge near edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) spectroscopy for characterizing functional group chemistry of black carbon. *Organic geochemistry*, 42 (9), 1055-1064, 2011.

HOFFER, A., GELENCSÉR, A., GUYON, P., KISS, G., SCHMID, O., FRANK, G., ARTAXO, P., ANDREAE, M. Optical properties of humic-like substances (HULIS) in biomass-burning aerosols. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6 (11), 3563-3570, 2006.

HOFFMAN, R. C., LASKIN, A., FINLAYSON-PITTS, B. J. Sodium nitrate Particles: physical and chemical properties during hydration and dehydration, and implications for aged sea salt aerosols. *Journal of Aerosol Science*, 35 (7), 869–887, 2004.

HOFMANN, D. J., ROSEN, J. M., FULLER, A. L., MARTELL, D. W., OLSEN, G., SCHMELTEKOPF, A. L., GOLDAN, P. D. Trace Gas and Aerosol Measurements To 30-Kilometers in Antarctica. *Antarctic Journal of The United States*, v. 13, n. 4, p. 185-186, 1978.

HONDAS, N., ZUEND, A., MUI, W., FLAGAN, R. C., SEINFELD, J. H. Influence of Particle-phase state on the hygroscopic behavior of mixed organic–inorganic aerosols. *Atmospheric Chemistry and Physics*, v. 15, n. 9, p. 5027-5045, 2015.

HOPKINS, R. J., DESYATERIK, Y., TIVANSKI, A. V., ZAVERI, R. A., BERKOWITZ, C. M., TYLISZCZAK, T., GILLES, M. K., LASKIN, A. Chemical speciation of sulfur in marine cloud droplets and Particles: Analysis of individual Particles from the marine boundary layer over the California current. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, v. 113, n. D4, 2008.

HOPKINS, R. J., TIVANSKI, A. V., MARTEN, B. D., GILLES, M. K. Chemical bonding and structure of black carbon reference materials and individual carbonaceous atmospheric aerosols. *Journal of Aerosol Science*, 38 (6), 573-591, 2007.

IIZUKA, Y., TSUCHIMOTO, A., HOSHINA, Y., SAKURAI, T., HANSSON, M., KARLIN, T., FUJITA, K., NAKAZAWA, F., MOTOYAMA, H., FUJITA, S. The rates of sea salt sulfatization in the atmosphere and surface snow of inland Antarctica. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 117 (D4), 2012.

ITO, T. Size distribution of Antarctic submicron aerosols. *Tellus B*, v. 45, n. 2, p. 145-159, 1993.

JACOBSON, M. Z. Global direct radiative forcing due to multicomponent anthropogenic and natural aerosols. *J. Geophys. Res.*, 106 (D2), 1551–1568, 2001.

JACOBSON, M. Z., *Air pollution and global warming: History, science, and solutions*. Cambridge University Press: 2012.

JACOBSON, M.C., HANSSON, H.C., NOONE, K. J., CHARLSON, R.J. Organic atmospheric aerosols: Review and state of the science. *Reviews of Geophysics*, v. 38, n. 2, p. 267-294, 2000.

JIANG, S., COX, T. S., COLE-DAI, J., PETERSON, K. M., SHI, G. Trends of perchlorate in Antarctic snow: Implications for atmospheric production and preservation in snow. *Geophysical Research Letters*, 43(18), 9913-9919, 2016.

JONES, A. E., SHANKLIN, J. D. Continued decline of total ozone over Halley, Antarctica, since 1985. *Nature*, 376(6539), 409-411, 1995.

JONES, A. E., WOLFF, E. W. An analysis of the oxidation potential of the South Pole boundary layer and the influence of stratospheric ozone depletion. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 108 (D18), 2003.

JONES, A. E., WELLER, R., WOLFF, E. W., JACOBI, H. W. Speciation and rate of photochemical NO and NO₂ production in Antarctic snow. *Geophysical Research Letters*, 27(3), 345-348, 2000.

JOURDAIN, B. Year-round records of bulk and size-segregated aerosol composition and HCl and HNO₃ levels in the Dumont D'Urville (coastal Antarctica) atmosphere:

Implications for sea-salt aerosol fractionation in the winter and summer. *J. Geophys. Res.*, 107 (D22), p. 4645–13, 2002.

JOURDAIN, B., PREUNKERT, S., CERRI, O., CASTEBRUNET, H., UDISTI, R., LEGRAND, M. Year-round record of size-segregated aerosol composition in central Antarctica (Concordia station): Implications for the degree of fractionation of sea-salt Particles. *J. Geophys. Res.*, 113 (D14), p. D14308–D14309, 2008.

JUNG, H. J., EOM, H. J., KANG, H. W., MOREAU, M., SOBANSKA, S., RO, C. U. Combined use of quantitative ED-EPMA, Raman microspectrometry, and ATR-FTIR imaging techniques for the analysis of individual Particles. *Analyst*, v. 139, n. 16, p. 3949-3960, 2014.

KERMINEN, V. M., TEINILÄ, K., HILLAMO, R. Chemistry of sea-salt Particles in the summer Antarctic atmosphere. *Atmospheric Environment*, v. 34, n. 17, p. 2817-2825, 2000.

KERMINEN, V. M., TEINILÄ, K., HILLAMO, R., PAKKANEN, T. Substitution of chloride in sea-salt Particles by inorganic and organic anions. *Journal of aerosol science*, 29(8), 929-942, 1998.

KILCOYNE, A. L. D., TYLISZCZAK, T., STEELE, W. F., FAKRA, S., HITCHCOCK, P., FRANCK, K., ANDERSON, E., HARTENECK, B., RIGHTOR, E. G., MITCHELL, G. E., HITCHCOCK, A. P., YANG, L., WARWICK, T., ADE, H. Interferometer-controlled scanning transmission X-ray microscopes at the Advanced Light Source. *Journal of synchrotron radiation*, v. 10, n. 2, p. 125-136, 2003.

KIRCHSTETTER, T. W., NOVAKOV, T., HOBBS, P. V. Evidence that the spectral dependence of light absorption by aerosols is affected by organic carbon. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 109 (D21), 2004.

KOCH, D., HANSEN, J. Distant origins of Arctic black carbon: a Goddard Institute for Space Studies ModelE experiment. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 110 (D4), 2005.

KNIPPING, E., LAKIN, M., FOSTER, K., JUNGWIRTH, P., TOBIAS, D., GERBER, R., DABDUB, D., FINLAYSON-PITTS, B. Experiments and simulations of ion-enhanced interfacial chemistry on aqueous NaCl aerosols. *Science*, 288, (5464), 301-306, 2000.

KOUNAVES, S. P., STROBLE, S. T., ANDERSON, R. M., MOORE, Q., CATLING, D. C., DOUGLAS, S., MCKAY, C. P., MING, D. W., SMITH, P. H., TAMPPARI, L. K. Discovery of Natural Perchlorate in the Antarctic Dry Valleys and Its Global Implications. *Environmental Science, Technology* 44, 2360-2364, doi:10.1021/es9033606, 2010.

KREUTER, A., BURAS, R., MAYER, B., WEBB, A., KIFT, R., BAIS, A., KOUREMETI, N., BLUMTHALER, M. Solar irradiance in the heterogeneous albedo environment of the Arctic coast: measurements and a 3-D model study. *Atmospheric Chemistry and Physics*, v. 14, n. 12, p. 5989-6002, 2014.

KRINNER, G., PETIT, J. R., DELMONTE, B. Altitude of atmospheric tracer transport towards Antarctica in present and glacial climate. *Quaternary science reviews*, v. 29, n. 1, p. 274-284, 2010.

LAMARE, M. L., LEE-TAYLOR, J., KING, M. D. The impact of atmospheric mineral aerosol deposition on the albedo of snow, sea ice: are snow and sea ice optical properties more important than mineral aerosol optical properties? *Atmospheric Chemistry and Physics*, v. 16, n. 2, p. 843-860, 2016.

LAMBERT, F., DELMONTE, B., PETIT, J. R., BIGLER, M., KAUFMANN, P. R., HUTTERLI, M. A., STOCKER, T. F., RUTH, U., STEFFENSEN, J. P., MAGGI, V. Dust-climate couplings over the past 800,000 years from the EPICA Dome C ice core. *Nature*, v. 452, n. 7187, p. 616-619, 2008.

LAN, Z. J., HUANG, X. F., YU, K. Y., SUN, T. L., ZENG, L. W., HU, M. Light absorption of black carbon aerosol and its enhancement by mixing state in an urban atmosphere in South China. *Atmospheric Environment*, v. 69, p. 118-123, 2013.

LASKIN, A. 18 Electron Beam Analysis and Microscopy of Individual Particles. *Fundamentals and Applications in Aerosol Spectroscopy*, p. 463, 2010.

LASKIN, A., IEDEMA, M. J., COWIN, J. P. Quantitative time-resolved monitoring of nitrate formation in sea salt Particles using a CCSEM/EDX single Particle analysis. *Environmental science, technology*, 36(23), 4948-4955, 2002.

LASKIN, A., GASPAR, D. J., WANG, W., HUNT, S. W., COWIN, J. P., COLSON, S. D., FINLAYSON-PITTS, B. J. Reactions at interfaces as a source of sulfate formation in sea-salt Particles. *Science*, 301 (5631), 340-344, 2003.

LASKIN, A., GILLES, M. K., KNOPF, D. A., WANG, B., CHINA, S. Progress in the Analysis of Complex Atmospheric Particles. *Annual Review of Analytical Chemistry*, Vol. 9: 117 -143, 2016.

LASKIN, A., MOFFET, R. C., GILLES, M. K., FAST, J. D., ZAVERI, R. A., WANG, B., NIGGE, P., SHUTTHANANDAN, J. Tropospheric chemistry of internally mixed sea salt and organic Particles: Surprising reactivity of NaCl with weak organic acids. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 117 (D15), 2012.

LAWLER, M. J., SANDER, R., CARPENTER, L. J., LEE, J. D., GLASOW, R. V., SOMMARIVA, R., SALTZMAN, E. S. HOCl and Cl₂ observations in marine air. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(15), 7617-7628, 2011.

LEAL, M., JOPERT, M., LICÍNIO, M., EVANGELISTA, H., MALDONADO, J., DALIA, K., LIMA, C., LEITE, C. B., CORREA, S., MEDEIROS, G. Atmospheric impacts due to Anthropogenic activities in remote areas: the case study of Admiralty Bay/King George Island/Antarctic Peninsula. *Water, air, and soil pollution*, 188 (1-4), 67-80, 2008.

LECK, C., BIGG, E. K. Comparison of sources and nature of the tropical aerosol with the summer high Arctic aerosol. *Tellus B*, v. 60, n. 1, p. 118-126, 2008.

LEE, A. K. Y., LING, T. Y., CHAN, C. K. Understanding hygroscopic growth and phase transformation of aerosols using single Particle Raman spectroscopy in an electrodynamic balance. *Faraday Discussions*, v. 137, p. 245-263, 2008.

LEE, M. J., JUNG, H. J., EOM, H. J., MASKEY, S., KIM, H. K., RO, C. U. Hygroscopic behavior of individual NaNO_3 Particles. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, v. 11, n. 8, p. 23203-23229, 2011.

LEGRAND, M., DUCROZ, F., WAGENBACH, D., MULVANEY, R., HALL, J. Ammonium in coastal Antarctic aerosol and snow: Role of polar ocean and penguin emissions. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 103(D9), 11043-11056, 1998.

LEHMANN, J., LIANG, B., SOLOMON, D., LEROTIC, M., LUIZÃO, F., KINYANGI, J., SCHÄFER, T., WIRICK, S., JACOBSEN, C. Near-edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) spectroscopy for mapping nano-scale distribution of organic carbon forms in soil: Application to black carbon Particles. *Global Biogeochemical Cycles*, 19 (1), 2005.

LEU, M. T., TIMONEN, R. S., KEYSER, L. F., YUNG, Y. L. Heterogeneous Reactions of $\text{HNO}_{3(g)} + \text{NaCl}_{(s)} \rightarrow \text{HCl}_{(g)} + \text{NaNO}_{3(s)}$ and $\text{N}_2\text{O}_{5(g)} + \text{NaCl}_{(s)} \rightarrow \text{ClNO}_{2(g)} + \text{NaNO}_{3(s)}$. *The Journal of Physical Chemistry*, 99(35), 13203-13212, 1995.

LI, F., GINOUX, P., RAMASWAMY, V. Distribution, transport, and deposition of mineral dust in the Southern Ocean and Antarctica: Contribution of major sources. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, v. 113, n. D10, 2008.

LI, W., SHAO, L., ZHANG, D., RO, C. U., HU, M., BI, X., GENG, H., MATSUKI, A., NIU, H., CHEN, J. A review of single aerosol Particle studies in the atmosphere of East Asia: morphology, mixing state, source, and heterogeneous reactions. *Journal of Cleaner Production*, v. 112, p. 1330-1349, 2016.

LIAO, H, SEINFELD, J. H. Global impacts of gas-phase chemistry-aerosol interactions on direct radiative forcing by anthropogenic aerosols and ozone. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, v. 110, n. D18, 2005.

LIDE, D. R. *Handbook of Chemistry and Physics* Eighty third ed., CRC Press, Boca Raton, Florida, 2002.

LINDEBOOM, H. The nitrogen pathway in a penguin rookery. *Ecology*, 65, (1), 269-277, 1984.

LIN-VIEN, D., COLTHUP, N. B., FATELEY, W. G., GRASSELLI, J. G. *The handbook of infrared and Raman characteristic frequencies of organic molecules*. Elsevier, 1991.

LIU, X., VAN ESPEN, P., ADAMS, F., CAFMEYER, J., MAENHAUT, W. Biomass burning in southern Africa: Individual Particle characterization of atmospheric aerosols and savanna fire samples. *Journal of Atmospheric Chemistry*, v. 36, n. 2, p. 135-155, 2000.

LONG, C. M., NASCARELLA, M. A., VALBERG, P. A. Carbon black vs. black carbon and other airborne materials containing elemental carbon: Physical and chemical distinctions. *Environmental pollution*, 181, 271-286, 2013.

LU, P.D., HE, T., ZHANG, Y.H. Relative humidity anneal effect on hygroscopicity of aerosol Particles studied by rapid-scan FTIR-ATR spectroscopy. *Geophysical Research Letters*, v. 35, n. 20, 2008.

LYNCH, H., CROSBIE, K., FAGAN, W., NAVEEN, R. Spatial patterns of tour ship traffic in the Antarctic Peninsula region. *Antarctic Science*, 22 (2), 123-130, 2010.

LYON, L. A., KEATING, C. D., FOX, A. P., BAKER, B. E., HE, L., NICEWARNER, S. R., MULVANEY, S. P., NATAN, M. J. Raman spectroscopy. *Analytical Chemistry*, v. 70, n. 12, p. 341-362, 1998.

MALEK, M. A., KIM, B., JUNG, H. J., SONG, Y. C., RO, C. U. Single-Particle mineralogy of Chinese soil Particles by the combined use of low-Z Particle electron probe X-ray microanalysis and attenuated total reflectance-FT-IR imaging techniques. *Analytical chemistry*, v. 83, n. 20, p. 7970-7977, 2011.

MANNHEIMER, W. A. *Microscopia dos materiais: uma introdução*. Editora E-papers, 2002.

MARIA, S. F., RUSSELL, L. M., GILLES, M. K., MYNENI, S. C. Organic aerosol growth mechanisms and their climate-forcing implications. *Science*, v. 306, n. 5703, p. 1921-1924, 2004.

MARQUES, M. M., PERALBA, M. D. C. R., SIMÕES, J. C., BERNARDO, R. T., SNEED, S. B., CASASSA, G. Analysis of an Antarctic ice core by ion chromatography (Mg^{2+} , Na^+ , Cl^- , and SO_4^{2-} content). *Geochimica Brasiliensis* 28(1), 89-96, 2014.

MARTIN, M. C., MCKINNY, W. R. The first synchrotron infrared beamlines at the Advanced Light Source: spectromicroscopy and fast timing. *Ferroelectrics*, 249, p. 1-10, 2001.

MASKEY, S., GENG, H., SONG, Y. C., HWANG, H., YOON, Y. J., AHN, K. H., RO, C. U. Single-Particle characterization of summertime Antarctic aerosols collected at King George Island using quantitative energy-dispersive electron probe X-ray microanalysis and attenuated total reflection Fourier transform-infrared imaging techniques. *Environmental science, technology*, v. 45, n. 15, p. 6275-6282, 2011.

MAY, K. R. An ultimate cascade impactor for aerosol assessment. *Journal of Aerosol Science*, v. 6, n. 6, p. 413IN3417-416419, 1975.

MAY, K. R. The cascade impactor: an instrument for sampling coarse aerosols. *Journal of Scientific instruments*, v. 22, n. 10, p. 187, 1945.

MAZZERA, D. M., LOWENTHAL, D. H., CHOW, J. C., WATSON, J. G. Sources of PM₁₀ and sulfate aerosol at McMurdo station, Antarctica. *Chemosphere*, 45(3), 347-356, 2001.

MINSKY, M. Memoir on inventing the confocal scanning microscope. *Scanning*, 10(4), 128-138, 1988.

MITCHELL, R. I., PILCHER, J. M. Improved cascade impactor for measuring aerosol particles sizes. *Industrial, Engineering Chemistry*, v. 51, n. 9, p. 1039-1042, 1959.

MOFFET, R. C., HENN, T., LASKIN, A., GILLES, M. K. Automated Chemical Analysis of Internally Mixed Aerosol Particles Using X-ray Spectromicroscopy at the Carbon K-Edge. *Analytical chemistry*, v. 82, n. 19, p. 7906-7914, 2010.

MOFFET, R. C., TIVANSKI, A. V., GILLES, M. K. Scanning transmission X-ray microscopy: Applications in atmospheric aerosol research. Lawrence Berkeley National Laboratory, 2011.

MORIN, S., SAVARINO, J., FREY, M. M., YAN, N., BEKKI, S., BOTTENHEIM, J. W., MARTINS, J. M. F. Tracing the Origin and Fate of NO_x in the Arctic Atmosphere Using Stable Isotopes in Nitrate. *Science*, 322 (5902), 730–732, 2008.

MULVANEY, R., WAGENBACH, D., WOLFF, E. W. Post depositional change in snowpack nitrate from observation of year-round near-surface snow in coastal Antarctica. *Journal of geophysical research*, v. 103, n. D9, p. 11,021-11,031, 1998.

NASA Goddard Space Flight Center, Ocean Biology Processing Group: Sea-viewing Wide Field-of-view Sensor (SeaWiFS) Ocean Color Data, NASA, Greenbelt, MD, USA. http://doi.org/10.5067/ORBVIEW-2/SEAWIFS_OC.2014.0. Maintained by NASA Ocean Biology Distributed Active Archive Center (OB.DAAC), Goddard Space Flight Center, Greenbelt MD, 2014. Acessado em 2017/02/23.

NAZAROFF, W., ALVAREZ-COHEN, L. *Environmental Engineering Science*, 2001.

NOAA. How much water is in the ocean? <https://oceanservice.noaa.gov/facts/oceanwater.html>. Acessado em 13/07/2017.

NOVAKOV, T. The role of soot and primary oxidants in atmospheric chemistry. *Science of the Total Environment*, 36, 1-10, 1984.

O'DOWD, C. D, DE LEEUW, G. Marine aerosol production: a review of the current knowledge. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, v. 365, n. 1856, p. 1753-1774, 2007.

OGUNRO, O., ELLIOTT, S., JEFFERY, N., HOFFMAN, F., WANG, H., WINGENTER, O. Light Absorption in Arctic Sea Ice: Chlorophyll and Black Carbon. arXiv preprint arXiv:1702.03325, 2017.

- OLSON, M. R., VICTORIA GARCIA, M., ROBINSON, M. A., VAN ROOY, P., DIETENBERGER, M. A., BERGIN, M., SCHAUER, J. J. Investigation of black and brown carbon multiple-wavelength-dependent light absorption from biomass and fossil fuel combustion source emissions. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 120 (13), 6682-6697, 2015.
- OSAN, J., TÖRÖK, S., BECKHOFF, B., ULM, G., HWANG, H., RO, C. U., ABETE, C., FUOCO, R. Nitrogen and sulfur compounds in coastal Antarctic fine aerosol Particles—an insight using non-destructive X-ray microanalytical methods. *Atmospheric Environment*, v. 40, n. 25, p. 4691-4702, 2006.
- OTERO, X. L., PEÑA-LASTRA, S., PÉREZ-ALBERTI, A., FERREIRA, T. O., HUERTA-DIAZ, M. A. Seabird colonies as important global drivers in the nitrogen and phosphorus cycles. *Nature communications*, 9 (1), 246, 2018.
- OUM, K. W., LAKIN, M., DEHAAN, D. O., BRAUERS, T., FINLAYSON-PITTS, B. J. Formation of molecular chlorine from the photolysis of ozone and aqueous sea-salt particles. *Science*, 279, (5347), p. 74-76, 1998.
- PACHAURI, R. K., ALLEN, M. R., BARROS, V. R., BROOME, J., CRAMER, W., CHRIST, R., CHURCH, J. A., CLARKE, L., DAHE, Q., DASGUPTA, P. Climate change 2014: synthesis report. Contribution of Working Groups I, II and III to the fifth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. (IPCC, 2014).
- PAIVA, D. L., LAMPMAN, G. M., KRIZ, G. S., VYVYAN, J. R. Introdução à espectroscopia. Cengage Learning, v. 4, 2010.
- PAOLO, F. S., FRICKER, H. A., PADMAN, L. Volume loss from Antarctic ice shelves is accelerating. *Science*, v. 348, n. 6232, p. 327-331, 2015.
- PEREIRA, E. B., EVANGELISTA, H., PEREIRA, K. C. D., CAVALCANTI, I. F., SETZER, A. W. Apportionment of black carbon in the south Shetland Islands, Antarctic Peninsula. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, v. 111, n. D3, 2006.
- PERKINS, W. D. Fourier transform infrared spectroscopy. Part II. Advantages of FT-IR. *J. Chem. Educ*, 64(11), A269, 1987.
- PERKINS, W. D. Fourier transform-infrared spectroscopy: Part I. Instrumentation. *J. Chem. Educ*, 63(1), A5, 1986.
- PESTOVA, O. N., MYUND, L. A., KHRIPUN, M. K., PRIGARO, A. V. Polythermal Study of the Systems $M(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($M_2^+ = \text{Mg}_2^+, \text{Ca}_2^+, \text{Sr}_2^+, \text{Ba}_2^+$). *Russian Journal of Applied Chemistry* 78, 409-413, doi:10.1007/s11167-005-0306-z, 2005.
- PETERSON, K. Perchlorate variations over 300 years: Influence of human activities, volcanic eruptions, and bolide events. (South Dakota State University, 2016).
- PÖHLKER, C., WIEDEMANN, K. T., SINHA, B., SHIRAIWA, M., GUNTHER, S. S., SMITH, M., SU, H., ARTAXO, P., CHEN, Q., CHENG, Y., ELBERT, W., GILLES M. K., KILCOYNE, A. L. D., MOFFE, R. C., WEIGAND, M., MARTIN, S. T., PÖSCHL, U.,

ANDREAE, M. O. Biogenic potassium salt Particles as seeds for secondary organic aerosol in the Amazon. *Science*, v. 337, n. 6098, p. 1075-1078, 2012.

POLIAN, G., LAMBERT, G., ARDOUIN, B., JEGOU, A. Long-range transport of continental radon in subantarctic and antarctic areas. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 38 (3-4), 178-189, 1986.

PÖSCHL, U. Atmospheric aerosols: composition, transformation, climate and health effects. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 44, n. 46, p. 7520-7540, 2005.

PRÉNDEZ, M., WACHTER, J., VEGA, C., FLOCCHINI, R. G., WAKAYABASHI, P., MORALES, J. R. PM_{2.5} aerosols collected in the Antarctic Peninsula with a solar powered sampler during austral summer periods. *Atmospheric Environment*, v. 43, n. 34, p. 5575-5578, 2009.

QUAYLE, W. C., PECK, L. S., PEAT, H., ELLIS-EVANS, J. C., HARRIGAN, P. R. Extreme responses to climate change in Antarctic lakes. *Science*, v. 295, n. 5555, p. 645-645, 2002.

QUINN, P. K., BATES, T. S. The case against climate regulation via oceanic phytoplankton sulphur emissions. *Nature*, v. 480, n. 7375, p. 51-56, 2011.

QUINN, P., SHAW, G., ANDREWS, E., DUTTON, E., RUOHO-AIROLA, T., GONG, S. Arctic haze: current trends and knowledge gaps. *Tellus B*, 59 (1), 99-114, 2007.

RAMAN, C. V., KRISHNAN, K. S. $h\nu$ o $h\nu$. *Nature*, 121, 501, 1928.

RAMANATHAN, V., LI, F., RAMANA, M. V., PRAVEEN, P. S., KIM, D., CORRIGAN, C. E., NGUYEN, H., STONE, E. A., SCHAUER, J. J., CARMICHAEL, G. R., ADHIKARY, B., YOON, S. C. Atmospheric brown clouds: Hemispherical and regional variations in long-range transport, absorption, and radiative forcing. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, v. 112, n. D22, 2007.

RANGLES, C. A., RUSSELL, L. M., RAMASWAMY, V. Hygroscopic and optical properties of organic sea salt aerosol and consequences for climate forcing. *Geophysical Research Letters*, v. 31, n. 16, 2004.

RAO, B., ANDERSON, T. A., REDDER, A., JACKSON, W. A. Perchlorate Formation by Ozone Oxidation of Aqueous Chlorine/O_{xy}-Chlorine Species: Role of Cl_xO_y Radicals. *Environmental Science, Technology* 44, 2961-2967, doi:10.1021/es903065f, 2010.

RATHKE, C., NOTHOLT, J., FISCHER, J., HERBER, A. Properties of coastal Antarctic aerosol from combined FTIR spectrometer and sun photometer measurements. *Geophysical research letters*, v. 29, n. 23, 2002.

RIDDICK, S., DRAGOSITS, U., BLACKALL, T., DAUNT, F., WANLESS, S., SUTTON, M. The global distribution of ammonia emissions from seabird colonies. *Atmospheric Environment*, 55, 319-327, 2012.

RIDDICK, S., BLACKALL, T., DRAGOSITS, U., DAUNT, F., BRABAN, C., TANG, Y., MACFARLANE, W., TAYLOR, S., WANLESS, S., SUTTON, M. Measurement of ammonia emissions from tropical seabird colonies. *Atmospheric Environment* 89: 35-42, 2014.

RÖTHLISBERGER, R., MULVANEY, R., WOLFF, E. W., HUTTERLI, M. A., BIGLER, M., DE ANGELIS, M., HANSSON, M. E., STEFFENSEN, J. P., UDISTI, R. Limited dechlorination of sea-salt aerosols during the last glacial period: Evidence from the European Project for Ice Coring in Antarctica (EPICA) Dome C ice core. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 108 (D16), 2003.

RUSSELL, L. M., MARIA, S. F., MYNENI, S. C. Mapping organic coatings on atmospheric Particles. *Geophysical Research Letters*, v. 29, n. 16, 2002.

RUZER, L. S., HARLEY, N. H. *Aerosols handbook: measurement, dosimetry, and health effects*. CRC press, 2012.

RYU, J., RO, C.U. Attenuated total reflectance FT-IR imaging and quantitative energy dispersive-electron probe X-ray microanalysis techniques for single Particle analysis of atmospheric aerosol Particles. *Analytical chemistry*, v. 81, n. 16, p. 6695-6707, 2009.

SALA, O. *Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho*. [SI]: Editora da UNESP. ISBN 85-7139-111-4, 1996.

SANDRADEWI, J., PRÉVÔT, A., WEINGARTNER, E., SCHMIDHAUSER, R., GYSEL, M., BALTENSBERGER, U. A study of wood burning and traffic aerosols in an Alpine valley using a multi-wavelength Aethalometer. *Atmospheric Environment*, 42 (1), 101-112, 2008a.

SANDRADEWI, J., PRÉVÔT, A. S., SZIDAT, S., PERRON, N., ALFARRA, M. R., LANZ, V. A., WEINGARTNER, E., BALTENSBERGER, U. Using aerosol light absorption measurements for the quantitative determination of wood burning and traffic emission contributions to particulate matter. *Environmental science, technology*, 42 (9), 3316-3323, 2008b.

SATHEESH, S. K., MOORTHY, K. K. Radiative effects of natural aerosols: A review. *Atmospheric Environment*, v. 39, n. 11, p. 2089-2110, 2005.

SATHEESH, S., RAMANATHAN, V. Large differences in tropical aerosol forcing at the top of the atmosphere and Earth's surface. *Nature*, 405 (6782), 60, 2000.

SCHNAITER, M., HORVATH, H., MÖHLER, O., NAUMANN, K.-H., SAATHOFF, H., SCHÖCK, O. UV-VIS-NIR spectral optical properties of soot and soot-containing aerosols. *Journal of Aerosol Science*, 34 (10), 1421-1444, 2003.

SCHULZ, M., TEXTOR, C., KINNE, S., BALKANSKI, Y., BAUER, S., BERNTSEN, T., BERGLEN, T., BOUCHER, O., DENTENER, F., GUIBERT, S., ISAKSEN, I. S. A., IVERSEN, T., KOCH, D., KIRKEVÅG, A., LIU, X., MONTANARO, V., MYHRE, G., PENNER, J. E., PITARI, G., REDDY, S., SELAND, Ø., STIER, P., TAKEMURA, T.

Radiative forcing by aerosols as derived from the AeroCom present-day and pre-industrial simulations. *Atmos. Chem. Phys.*, 6 (12), 5225-5246, 2006.

SHAW, G. E. Antarctic aerosols: A review. *Reviews of Geophysics*, v. 26, n. 1, p. 89-112, 1988.

SHAW, G. E. On physical properties of aerosol at Ross Island, Antarctica. *Journal of aerosol science*, v. 17, n. 6, p. 937-945, 1986.

SHRESTHA, R., KIM, S. W., YOON, S. C., KIM, J. H. Attribution of aerosol light absorption to black carbon and volatile aerosols. *Environmental monitoring and assessment*, v. 186, n. 8, p. 4743-4751, 2014.

SIMPSON, R., HOWELL, S. G., BLOMQUIST, B. W., CLARKE, A. D., HUEBERT, B. J. Dimethyl sulfide: Less important than long-range transport as a source of sulfate to the remote tropical Pacific marine boundary layer. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 119(14), 9142-9167, 2014.

SKOOG, D., CROUCH, S. R., HOLLER, F. J. *Princípios de análise instrumental*. Bookman, ISBN: 9788577804603, p. 1-1054, 2009.

SLAYTER, E. M., SLAYTER, H. S. *Light and electron microscopy*. Cambridge University Press, 1992.

SLUSHER, D. L., NEFF, W. D., KIM, S., HUEY, L. G., WANG, Y., ZENG, T., TANNER, D. J., BLAKE, D. R., BEYERSDORF, A., LEFER, B. L., CRAWFORD, J. H., EISLE, F. L., MAULDIN, R. L., KOSCIUCH, E., BUHR, M. P., WALLACE, H. W., DAVIS, D. D. Atmospheric chemistry results from the ANTCI 2005 Antarctic plateau airborne study. *J. Geophys. Res.*, 115 (D7), p. D07304–D07318, 2010.

SOBANSKA, S., HWANG, H., CHOËL, M., JUNG, H. J., EOM, H. J., KIM, H., BARBILLAT, J., RO, C. U. Investigation of the chemical mixing state of individual Asian dust Particles by the combined use of electron probe X-ray microanalysis and Raman microspectrometry. *Analytical chemistry*, v. 84, n. 7, p. 3145-3154, 2012.

SODRÉ, E. D. Emissões atmosféricas e implicações potenciais sobre a biota terrestre devido as atividades antrópicas na Baía do Almirantado/Ilha Rei George-Antártica. 2011. Tese de Doutorado. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Biologia Roberto Alcântara Gomes.

SONBAWNE, S. M., DEVARA, P. C. S., REDDY, R. C., SAFAI, P. D., SALVEKAR, P. S. Polar aerosol characterization, sources and impacts. *Mausam*, v. 62, n. 4, p. 585-594, 2011.

SONG, Y. C., EOM, H. J., JUNG, H. J., MALEK, M. A., KIM, H. K., GENG, H., RO, C. U. Investigation of aged Asian dust Particles by the combined use of quantitative ED-EPMA and ATR-FTIR imaging. *Atmospheric Chemistry and Physics*, v. 13, n. 6, p. 3463-3480, 2013.

SONG, Y. C., RYU, J., MALEK, M. A., JUNG, H. J., RO, C. U. Chemical speciation of individual airborne Particles by the combined use of quantitative energy-dispersive electron probe X-ray microanalysis and attenuated total reflection Fourier transform-infrared imaging techniques. *Analytical chemistry*, v. 82, n. 19, p. 7987-7998, 2010.

STEIG, E. J., SCHNEIDER, D. P., RUTHERFORD, S. D., MANN, M. E., COMISO, J. C., SHINDELL, D. T. Warming of the Antarctic ice-sheet surface since the 1957 International Geophysical Year. *Nature*, 457(7228), 459, 2009.

STEIN, A. F., DRAXLER, R. R., ROLPH, G. D., STUNDER, B. J. B., COHEN, M. D., NGAN, F. NOAA's HYSPLIT atmospheric transport and dispersion modeling system. *Bulletin of the American Meteorological Society*, v. 96, n. 12, p. 2059-2077, 2015.

STRANGER, M. Characterisation of health related particulate and gasphase compounds in multiple indoor and outdoor sites in Flanders. Universiteit Antwerpen, Faculteit Wetenschappen, Departement Scheikunde, 2005.

STUART, Barbara. Infrared spectroscopy. John Wiley, Sons, Inc., 2005.

SUDARCHIKOVA, N., MIKOLAJEWICZ, U., TIMMRECK, C., O'DONNELL, D., SCHURGERS, G., SEIN, D., ZHANG, K. Modelling of mineral dust for interglacial and glacial climate conditions with a focus on Antarctica. *Climate of the Past*, v. 11, n. 5, p. 765-779, 2015.

SWITHINBANK, C. Airborne tourism in the Antarctic. *Polar Record*, 29 (169), 103-110, 1993.

TAKAHAMA, S., GILARDONI, S., RUSSELL, L. M., KILCOYNE, A. L. D. Classification of multiple types of organic carbon composition in atmospheric particles by scanning transmission X-ray microscopy analysis. *Atmospheric Environment*, v. 41, n. 40, p. 9435-9451, 2007.

TEINILÄ, K., KERMINEN, V., HILLAMO, R. A study of size-segregated aerosol chemistry in the Antarctic atmosphere. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, v. 105, n. D3, p. 3893-3904, 2000.

THERMO NICOLET. Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry. Thermo Nicolet Corporation ©. Disponível em <http://mmrc.caltech.edu/FTIR/FTIRintro.pdf>, 2001. Acessado em agosto de 2016.

TIN, T., FLEMING, Z. L., HUGHES, K. A., AINLEY, D., CONVEY, P., MORENO, C., PFEIFFER, S., SCOTT, J., SNAPE, I. Impacts of local human activities on the Antarctic environment. *Antarctic Science*, 21 (1), 3-33, 2009.

TOMASI, C., VITALE, V., LUPI, A., DI CARMINE, C., CAMPANELLI, M., HERBER, A., TREFFEISEN, R., STONE, R., ANDREWS, E., SHARMA, S. Aerosols in polar regions: A historical overview based on optical depth and in situ observations. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 112 (D16), 2007.

TOMASSI, C., YAMANOUCHI, T., O'NEILL, N. T. Physical, chemical, optical and radiative properties of polar aerosols–IPY 2007–2008. *Atmospheric Environment*, v. 52, p. 1-3, 2012.

TURNER, J. The El Niño–southern oscillation and Antarctica. *International Journal of Climatology* 24, 1-31, doi:10.1002/joc.965, 2004.

TURNER, J., COMISO, J. C., MARSHALL, G. J., LACHLAN-COPE, T. A., BRACEGIRDLE, T., MAKSYM, T., MEREDITH, M. P., WANG, Z., ORR, A. Non-annular atmospheric circulation change induced by stratospheric ozone depletion and its role in the recent increase of Antarctic sea ice extent. *Geophysical Research Letters*, v. 36, n. 8, 2009a.

TURNER, J., ANDERSON, P., LACHLAN-COPE, T., COLWELL, S., PHILLIPS, T., KIRCHGAESSNER, A., MARSHALL, G. J., KING, J. C., BRACEGIRDLE, T., VAUGHAN, D. G. Record low surface air temperature at Vostok station, Antarctica. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 114, 2009b.

UDISTI, R., DAYAN, U., BECAGLI, S., Busetto, M., FROSINI, D., LEGRAND, M., LUCARELLI, F., PREUNKERT, S., SEVERI, M., TRAVERSI, R., VITALE, V. Sea spray aerosol in central Antarctica. Present atmospheric behaviour and implications for paleoclimatic reconstructions. *Atmospheric Environment*, v. 52, p. 109-120, 2012.

UDISTI, R., TRAVERSI, R., BECAGLI, S., PICCARDI, G. Spatial distribution and seasonal pattern of biogenic sulphur compounds in snow from northern Victoria Land, Antarctica. *Annals of Glaciology* 27, 535-542, 1998.

UTRY, N., AJTAI, T., FILEP, Á., PINTÉR, M., TÖRÖK, Z., BOZÓKI, Z., SZABÓ, G. Correlations between absorption Angström exponent (AAE) of wintertime ambient urban aerosol and its physical and chemical properties. *Atmospheric environment*, 91, 52-59, 2014.

VAN DEN BROEKE, M. R. On the role of Antarctica as heat sink for the global atmosphere. *J. Phys. IV France*, v. 121, p. 115-124, 2004.

VECCHIATO, M., ARGIRIADIS, E., ZAMBON, S., BARBANTE, C., TOSCANO, G., GAMBARO, A., PIAZZA, R. Persistent Organic Pollutants (POPs) in Antarctica: occurrence in continental and coastal surface snow. *Microchemical Journal*, v. 119, p. 75-82, 2015.

VERBITSKY, J. Antarctic tourism management and regulation: the need for change. *Polar Record*, 49 (3), 278-285, 2013.

VERNOOIJ, M. G., MOHR, M., TZVETKOV, G., ZELENAY, V., HUTHWELKER, T., KAEGI, R., GEHRIG, R., GROBÉTY, B. On source identification and alteration of single diesel and wood smoke soot Particles in the atmosphere, an X-ray microspectroscopy study. *Environmental science, technology* 2009, 43 (14), 5339-5344, 2009.

WACE, N., Antarctica: a new tourist destination. *Applied Geography*, 10 (4), 327-341, 1990.

WANG, Y., HOPKE, P. K., RATTIGAN, O. V., XIA, X., CHALUPA, D. C., UTELL, M. J. Characterization of residential wood combustion Particles using the two-wavelength aethalometer. *Environmental Science, Technology*, 45 (17), 7387-7393, 2011.

WARWICK, T., ADE, H., KILCOYNE, D., KRITSCHER, M., TYLISCZAK, T., FAKRA, S., HITCHCOCK, A., HITCHCOCK, P., PADMORE, H. A new bend-magnet beamline for scanning transmission X-ray microscopy at the Advanced Light Source. *J. Synchrotron Rad* (2002). 9, 254-257, 1–4, 2002.

WEINGARTNER, E., SAATHOFF, H., SCHNAITER, M., STREIT, N., BITNAR, B., BALTENSBERGER, U. Absorption of light by soot Particles: determination of the absorption coefficient by means of aethalometers. *Journal of Aerosol Science*, 34 (10), 1445-1463, 2003.

WELLER, R., LAMPERT, A. Optical properties and sulfate scattering efficiency of boundary layer aerosol at coastal Neumayer Station, Antarctica. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, v. 113, n. D16, 2008.

WELLER, R., MINIKIN, A., PETZOLD, A., WAGENBACH, D., KÖNIG-LANGLO, G. Characterization of long-term and seasonal variations of black carbon (BC) concentrations at Neumayer, Antarctica. *Atmospheric Chemistry and Physics*, v. 13, n. 3, p. 1579-1590, 2013.

WILLIS, R. D., BLANCHARD, F. T., CONNER, T. L. Guidelines for the application of SEM/EDX analytical techniques to particulate matter samples. EPA. Washington, US, 2002.

WILSON, T. W., LADINO, L. A., ALPERT, P. A., BRECKELS, M. N., BROOKS, I. M., BROWSE, J., BURROWS, S. M., CARSLAW, K. S., HUFFMAN, A., JUDD, C., KILTHAU, W. P., MASON, H. R., MCFIGGANS, G., MILLER, L. A., NAJERA, J. J., POLISHCHUK, E., ERA, S., SCHILLER, C. L., SI, M., TEMPRADO, J. V., WHALE, T. F., WONG, J. P. S., WURL, O., YAKOBI-HANCOCK, J. D., ABBATT, J. P. D., ALLER, J. Y., BERTRAM, A. K., KNOPF, D. A., MURRAY, B. J. A marine biogenic source of atmospheric ice-nucleating Particles. *Nature*, v. 525, n. 7568, p. 234-238, 2015.

WISE, M. E., SEMENIUK, T. A., BRUINTJES, R., MARTIN, S. T., RUSSELL, L. M., BUSECK, P. R. Hygroscopic behavior of NaCl-bearing natural aerosol Particles using environmental transmission electron microscopy. *J. Geophys. Res.*, 112 (D10), D10224–12, 2007.

WOLFF, E. W., CACHIER, H. Concentrations and seasonal cycle of black carbon in aerosol at a coastal Antarctic station. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, v. 103, n. D9, p. 11033-11041, 1998.

WOLFF, E. W., JONES, A. E., MARTIN, T. J., GRENFELL, T. C. Modelling photochemical NO_x production and nitrate loss in the upper snowpack of Antarctica. *Geophysical Research Letters*, v. 29, n. 20, 2002.

WYLFFI, D. J., MORA, M. H. S., BOYD, S., LILEY, J. Dimethylsulfide and aerosol measurements at Ross Island, Antarctica. *Dimethylsulphide: Oceans, Atmosphere and Climate*, v. 43, p. 85, 1993.

XIE, Z. Q., SUN, L. G., WANG, J. J., LIU, B. Z. A potential source of atmospheric sulfur from penguin colony emissions. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 107 (D22), 2002.

XU, L., PENNER, J. E. Global simulations of nitrate and ammonium aerosols and their radiative effects. *Atmospheric Chemistry and Physics*, v. 12, n. 20, p. 9479-9504, 2012.

YAO, X., FANG, M., CHAN, C. The size dependence of chloride depletion in fine and coarse sea-salt Particles. *Atmospheric Environment*, v. 37, n. 6, p. 743-751, 2003.

ZHANG, Q., THOMPSON, J. E. Effect of Particle mixing morphology on aerosol scattering and absorption: A discrete dipole modeling study. *GeoResJ*, v. 3, p. 9-18, 2014.

ZHAO, L. J., WANG, F., ZHANG, K., ZENG, Q. X., ZHANG, Y. H. Deliquescence and efflorescence processes of aerosol Particles studied by in situ FTIR and Raman spectroscopy. *Chinese Journal of Chemical Physics*, v. 21, n. 1, p. 1-11, 2008.

ZHUANG, H., CHAN, C. K., FANG, M., WEXLER, A. S. Formation of nitrate and non-sea-salt sulfate on coarse Particles. *Atmospheric Environment*, 33(26), 4223-4233, 1999.

APÊNDICE 1 – REGIÕES DAS ANÁLISES DE STMX/NEXAFS

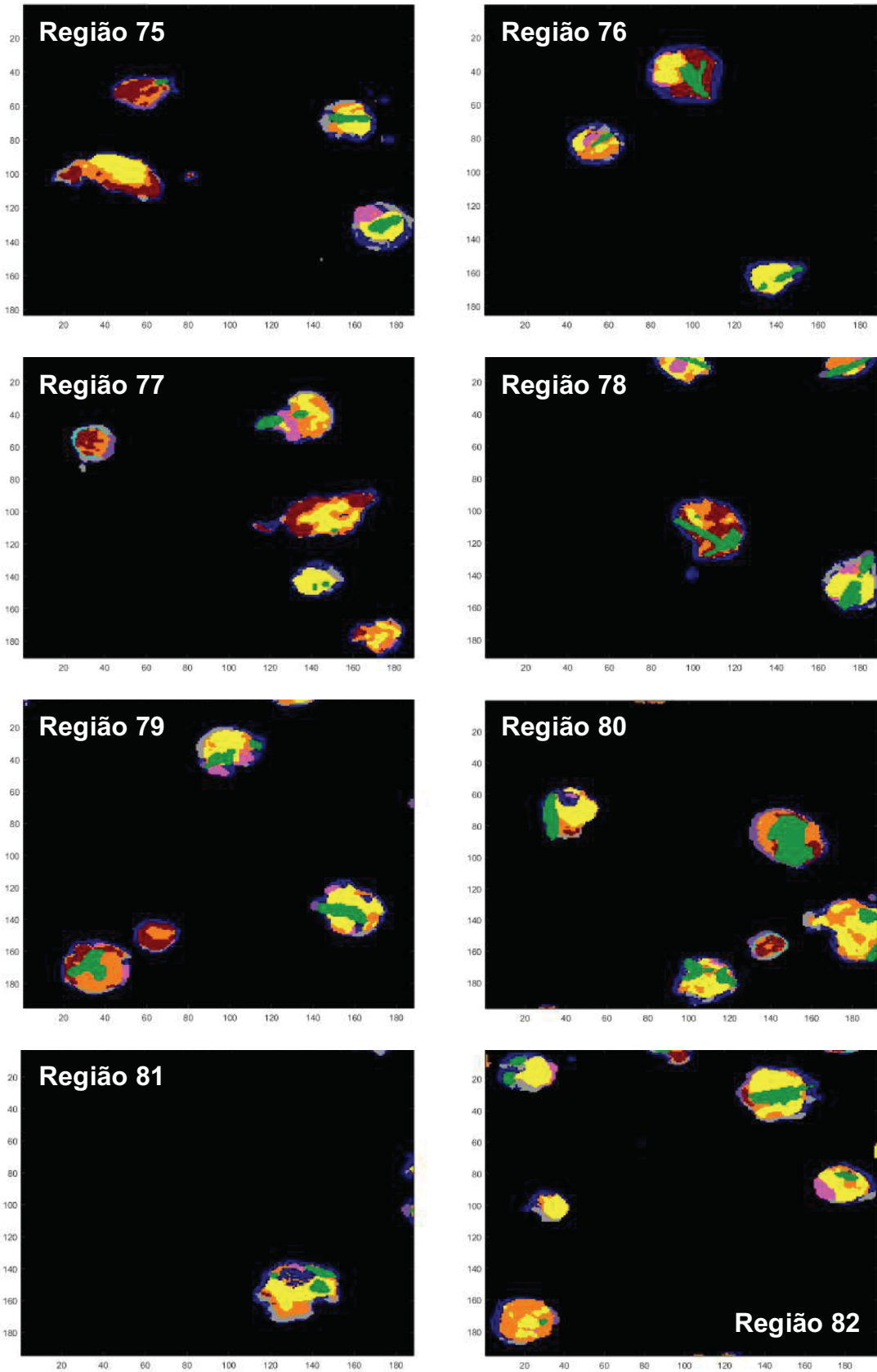


FIGURA 62. REGIÃO 75 A REGIÃO 82, INDICANDO O MAPEAMENTO DAS PARTÍCULAS ANALISADAS POR STMX/NEXAFS.

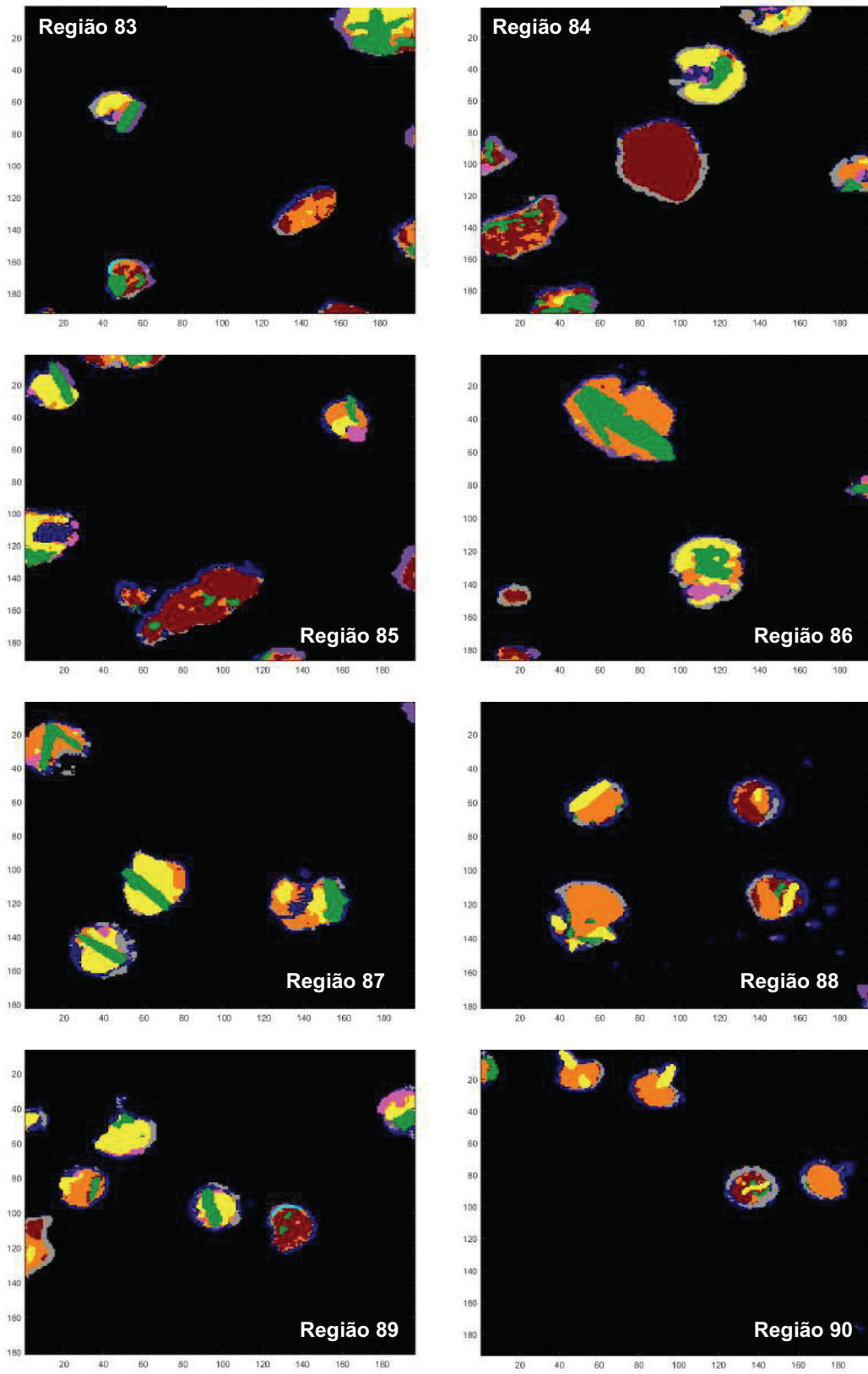


FIGURA 63. REGIÃO 83 A REGIÃO 90, INDICANDO O MAPEAMENTO DAS PARTÍCULAS ANALISADAS POR STMX/NEXAFS.

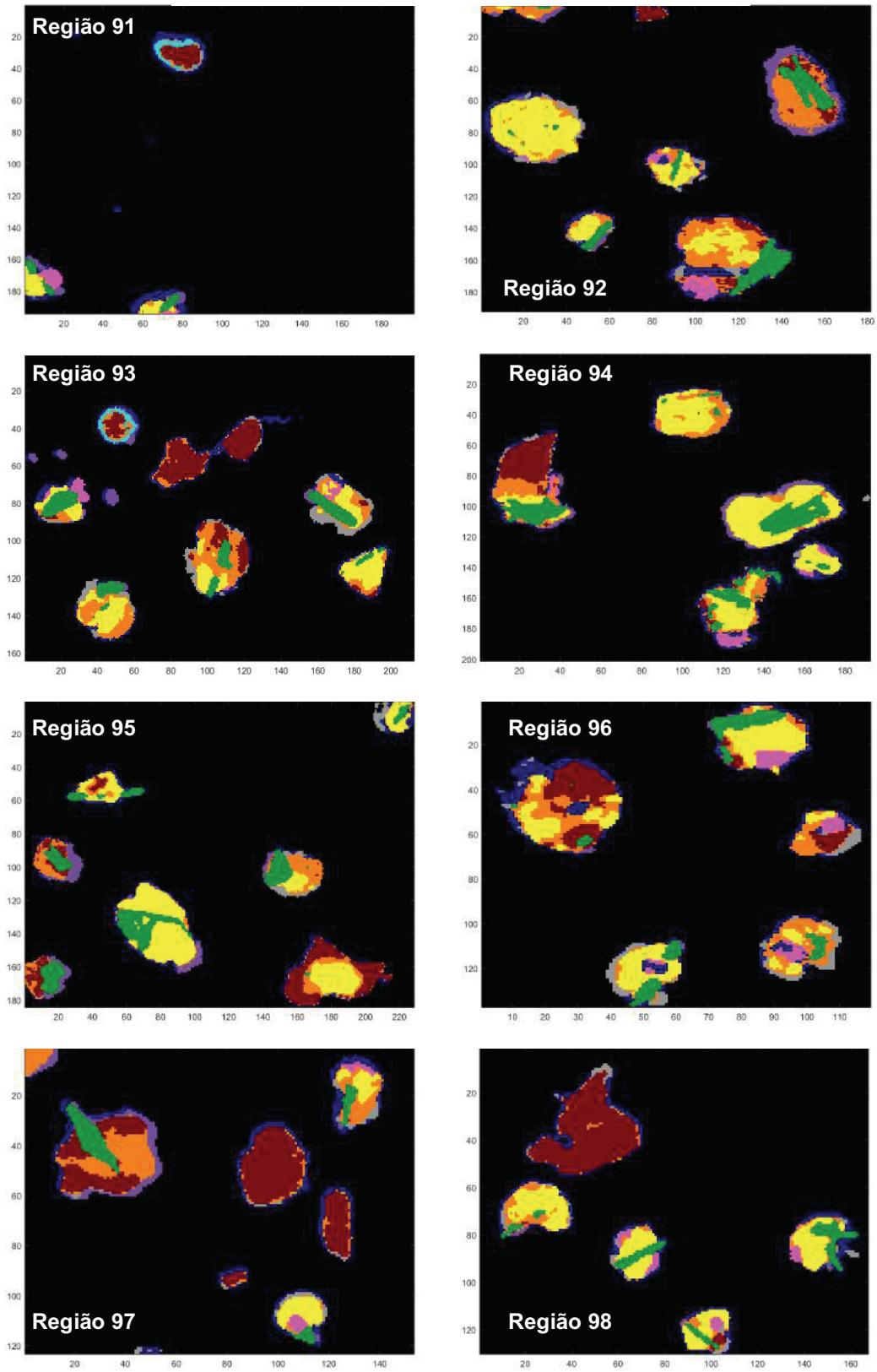


FIGURA 64. REGIÃO 91 A REGIÃO 98, INDICANDO O MAPEAMENTO DAS PARTÍCULAS ANALISADAS POR STMX/NEXAFS.

APÊNDICE 2 – FEIÇÕES DE ABSORÇÃO DOS PICOS DE IR-FT

Os espectros das quatro partículas (#1, #2, #3 e #4) analisados da Região 1 estão apresentadas na FIGURAS 65, 66, 67 e 68.

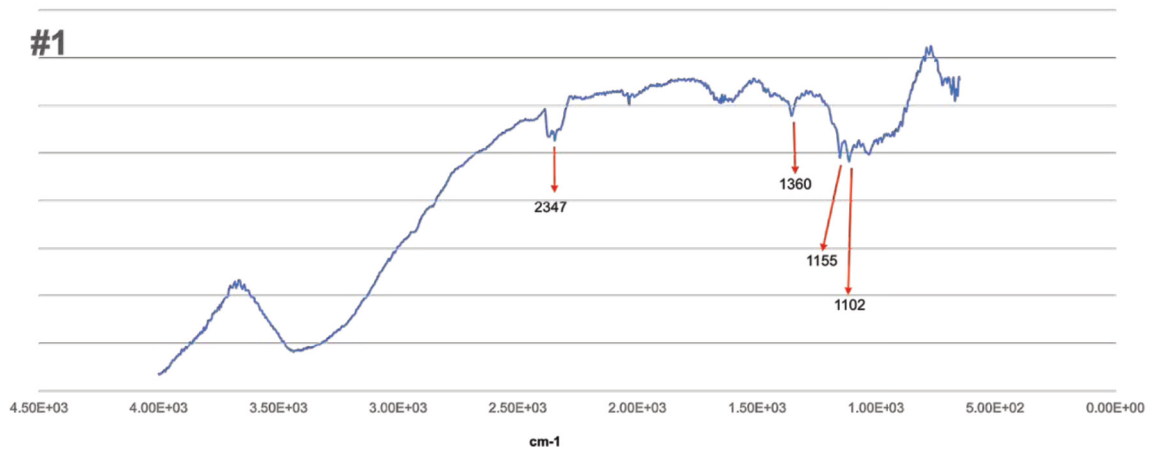


FIGURA 65. ESPECTRO DE IR DA PARTÍCULA #1.

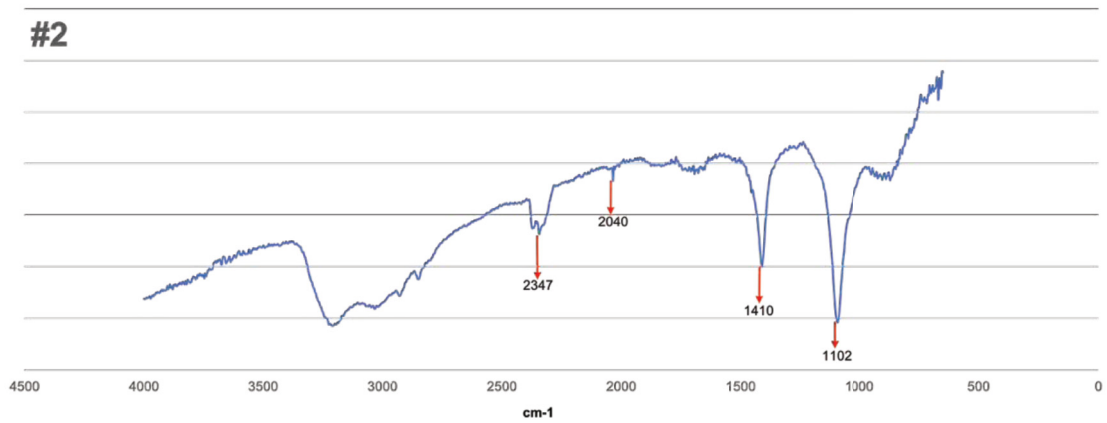


FIGURA 66. ESPECTRO DE IR DA PARTÍCULA #2.

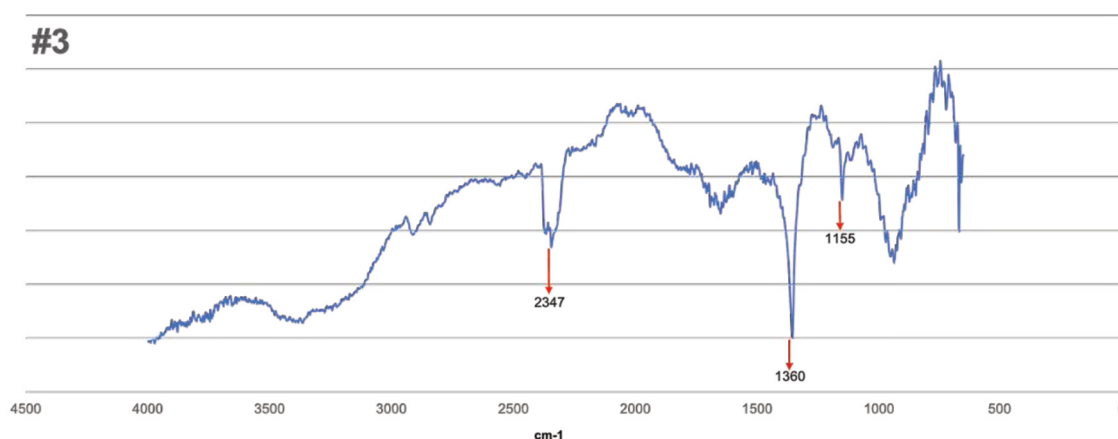


FIGURA 67. ESPECTRO DE IR DA PARTÍCULA #3.

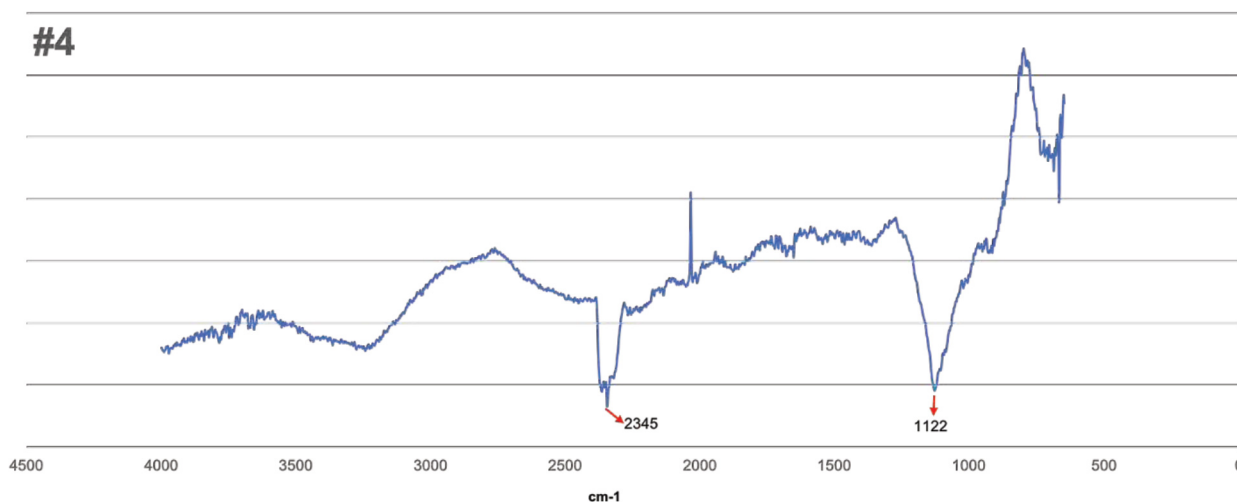


FIGURA 68. ESPECTRO DE IR DA PARTÍCULA #4.

A partícula #1 apresentou quatro picos de absorção, indicando a presença de carbono, pelo pico de intensidade média em $\sim 2347 \text{ cm}^{-1}$ (banda CO_2) e estiramento C-O ($\sim 1155 \text{ cm}^{-1}$), ainda apresentou feições de absorção de sulfato ($-\text{SO}_4$) atribuído ao pico de $\sim 1102 \text{ cm}^{-1}$ (Na_2SO_4) e também com espécies de nitrato ($-\text{NO}_3$), evidenciado em 1360 cm^{-1} . Com picos semelhantes a partícula #1, em 1102 cm^{-1} e em 2347 cm^{-1} , o espectro da partícula #2 ainda revelou picos de absorção referentes aos carbonatos, KHCO_3 ($\sim 1410 \text{ cm}^{-1}$) e NaHCO_3 ($\sim 2040 \text{ cm}^{-1}$). A assinatura espectral da partícula #3 apresentou picos similares a partícula #1 (1155 cm^{-1} , 1360 cm^{-1} e 2347 cm^{-1}), enquanto que a partícula #4 indicou o mesmo pico que #1, #2 e #3 em $\sim 2347 \text{ cm}^{-1}$ e também um pico de absorção em $\sim 1122 \text{ cm}^{-1}$, que se refere ao sulfato (SO_4^{2-}).

Os espectros das sete partículas (#5, #6, #7, #8, #9, #10 e #11), da Região 2, estão apresentadas na FIGURAS 69, 70, 71, 72, 73, 74, e 75.

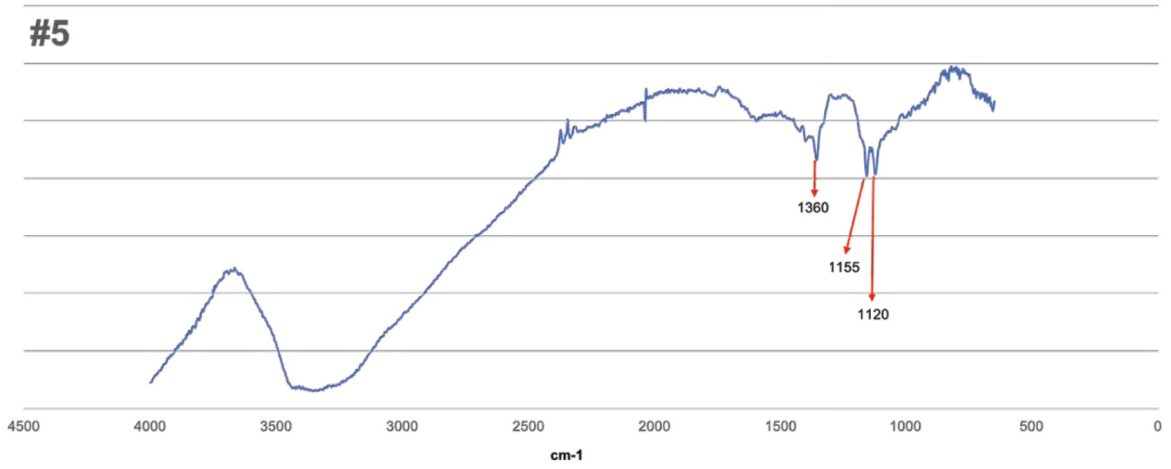


FIGURA 69. ESPECTRO DE IR DA PARTÍCULA #5.

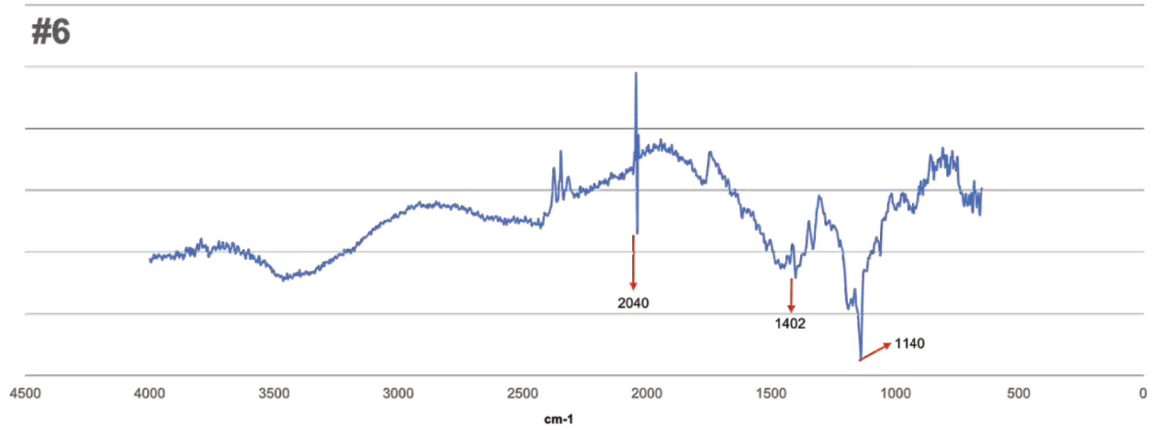


FIGURA 70. ESPECTRO DE IR DA PARTÍCULA #6.

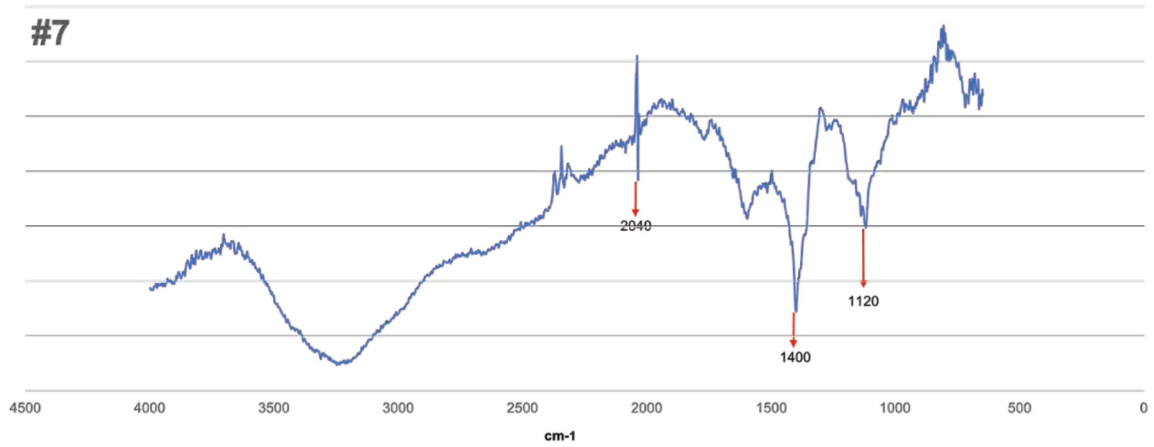


FIGURA 71 ESPECTRO DE IR DA PARTÍCULA #7.

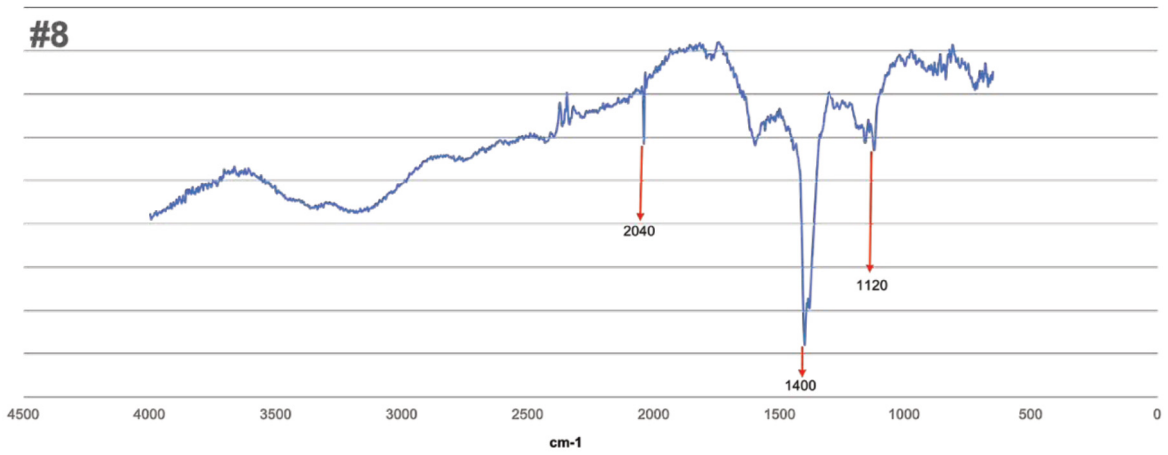


FIGURA 72. ESPECTRO DE IR DA PARTÍCULA #8.

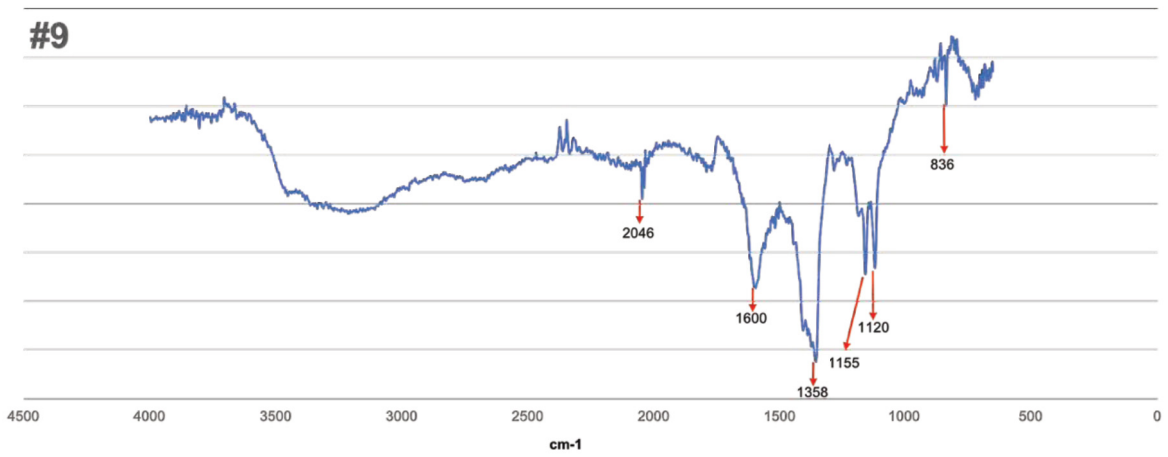


FIGURA 73 ESPECTRO DE IR DA PARTÍCULA #9

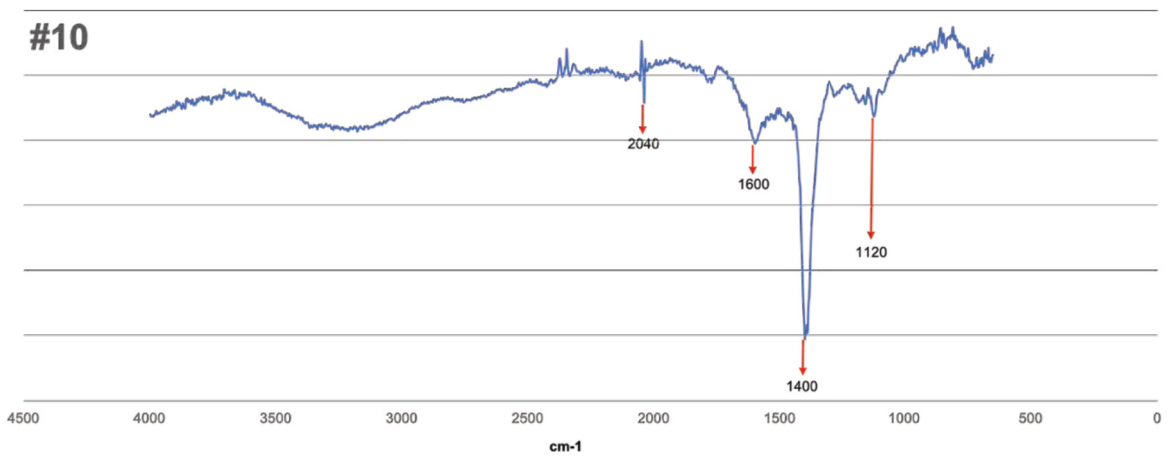


FIGURA 74. ESPECTRO DE IR DA PARTÍCULA #10.

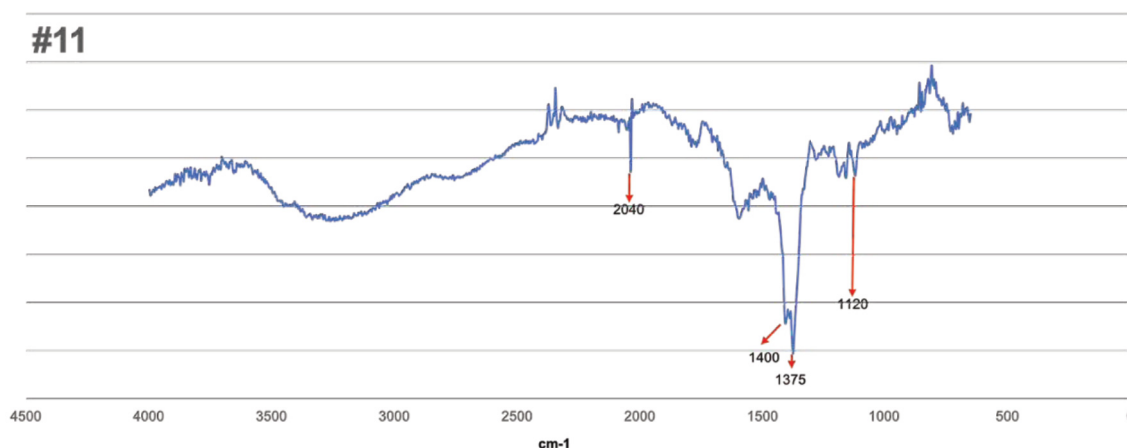


FIGURA 75. ESPECTRO DE IR DA PARTÍCULA #11.

A partícula #5 indicou feições de absorção em $\sim 1120 \text{ cm}^{-1}$ (sulfato), estiramento para C-O ($\sim 1155 \text{ cm}^{-1}$) e pico característico de espécies de nitrato em 1360 cm^{-1} . As partículas #6, #7 e #8 apresentaram assinaturas espectrais semelhantes, com picos de carbonato ($\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$), carbonato de sódio (NaHCO_3 , $\sim 2040 \text{ cm}^{-1}$), sulfato ($\sim 1120 \text{ cm}^{-1}$) para #7 e #8, e CaSO_4 ($\sim 1135 \text{ cm}^{-1}$) em #6. O espectro da partícula #9 indicou uma mistura entre sulfato ($\sim 1120 \text{ cm}^{-1}$), carbonato ($\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$), com picos em $\sim 1155 \text{ cm}^{-1}$ e em $\sim 2046 \text{ cm}^{-1}$ indicando a ligação C-O, e dois picos característicos de nitrato elucidam a presença de NaNO_3 ($\sim 836 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1358 \text{ cm}^{-1}$). As partículas #10 e #11 mostraram picos semelhantes de sulfato em $\sim 1120 \text{ cm}^{-1}$, carbonato ($\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$) e carbonato de sódio (NaHCO_3 , 2040 cm^{-1}). Ainda, a partícula mostrou um pico de intensidade forte em $\sim 1375 \text{ cm}^{-1}$, característico de NO_3^- .

Os espectros das três partículas (#12, #13, e #14) da Região 3 estão apresentadas na FIGURAS 76, 77 e 78.

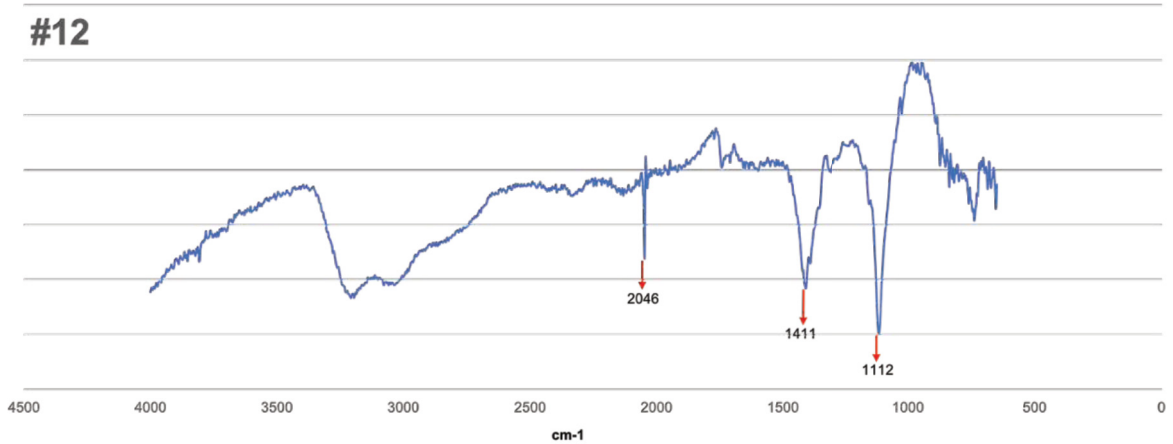


FIGURA 76. ESPECTRO DE IR DA PARTÍCULA #12.

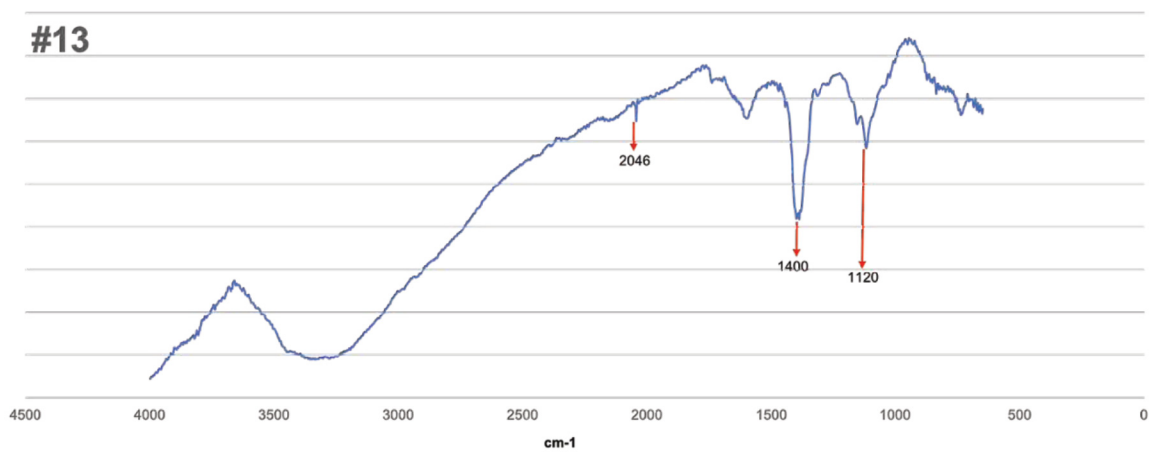


FIGURA 77. ESPECTRO DE IR DA PARTÍCULA #13.

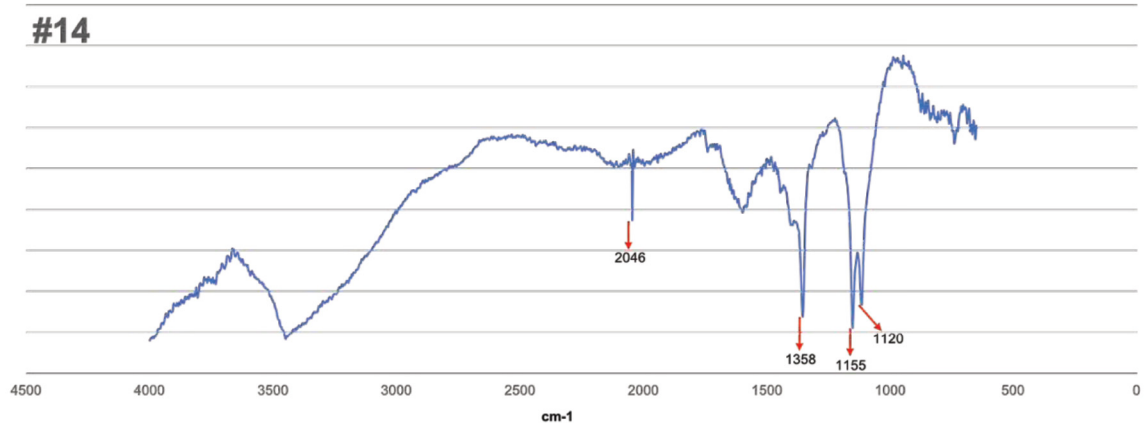


FIGURA 78. ESPECTRO DE IR DA PARTÍCULA #14.

Os picos característicos da partícula #12 indicaram feições de absorção para Na_2SO_4 ($\sim 1115 \text{ cm}^{-1}$), KHCO_3 ($\sim 1410 \text{ cm}^{-1}$) e a presença de CO ($\sim 2046 \text{ cm}^{-1}$). A partícula #13 mostrou picos de sulfato e nitrato, $\sim 1120 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$,

respectivamente, e a presença de CO ($\sim 2046 \text{ cm}^{-1}$). As assinaturas espectrais da partícula #14 resultaram em picos característicos de C-O ($\sim 1155 \text{ cm}^{-1}$ e 2046 cm^{-1}), sulfato ($\sim 1120 \text{ cm}^{-1}$) e NaNO₃ (1358 cm^{-1}).

Os espectros das partículas #15 e #16, localizadas na Região 4, estão indicadas na FIGURA 79 e 80, respectivamente.

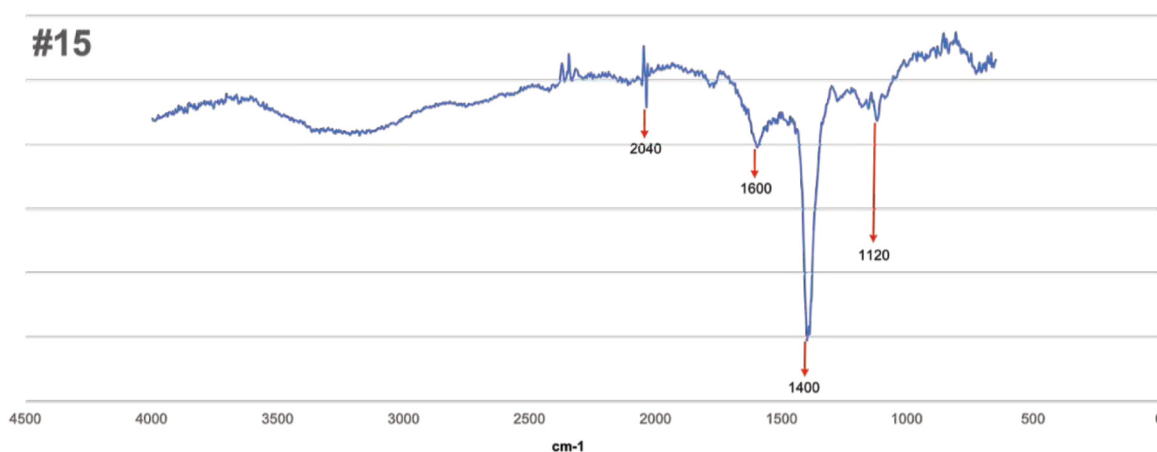


FIGURA 79. ESPECTRO DE IR DA PARTÍCULA #15.

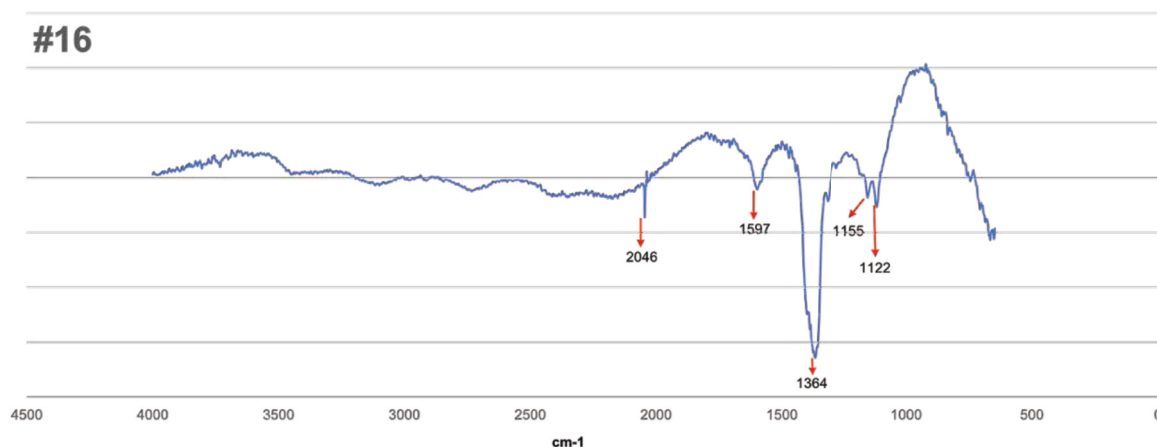


FIGURA 80. ESPECTRO DE IR DA PARTÍCULA #16.

O espectro e os picos característicos da partícula #15 indicaram a presença da banda de sulfato ($\sim 1120 \text{ cm}^{-1}$), de carbonato ($\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$) e NaHCO₃ ($\sim 2040 \text{ cm}^{-1}$). A partícula #16 apresentou a presença de CO devido aos picos em $\sim 2046 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 1155 \text{ cm}^{-1}$, CO₃²⁻ ($\sim 1597 \text{ cm}^{-1}$) e dois picos específicos, em $\sim 1364 \text{ cm}^{-1}$ indicando a presença de espécies biogênicas de ambiente marinho (MASKEY *et al.*, 2011), e em $\sim 1122 \text{ cm}^{-1}$, evidenciando a presença de sulfato proveniente de sal marinho (SO₄²⁻).

A FIGURA 81 e 82 apresentam os espectros das partículas #17 e #18,

respectivamente, localizadas na Região.

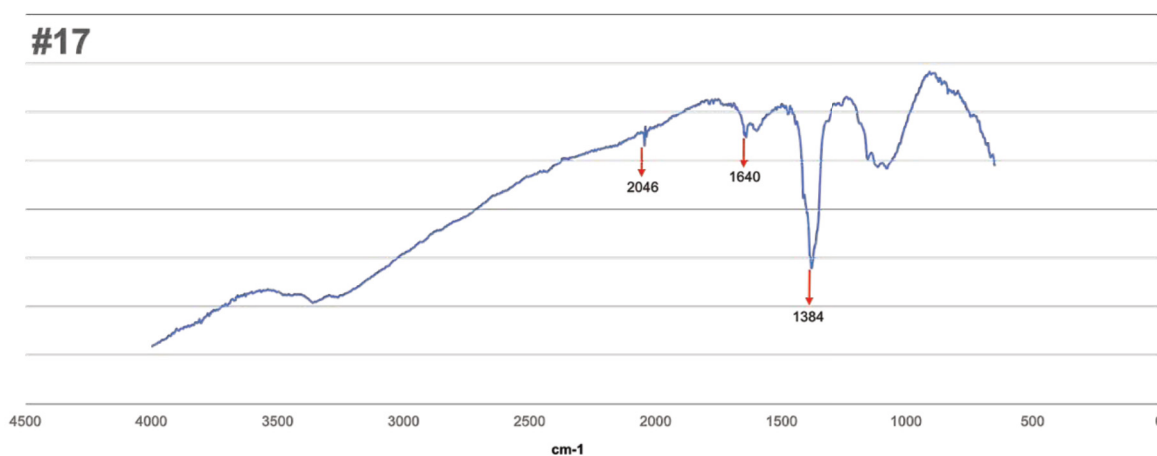


FIGURA 81. ESPECTRO DE IR DA PARTÍCULA #17.

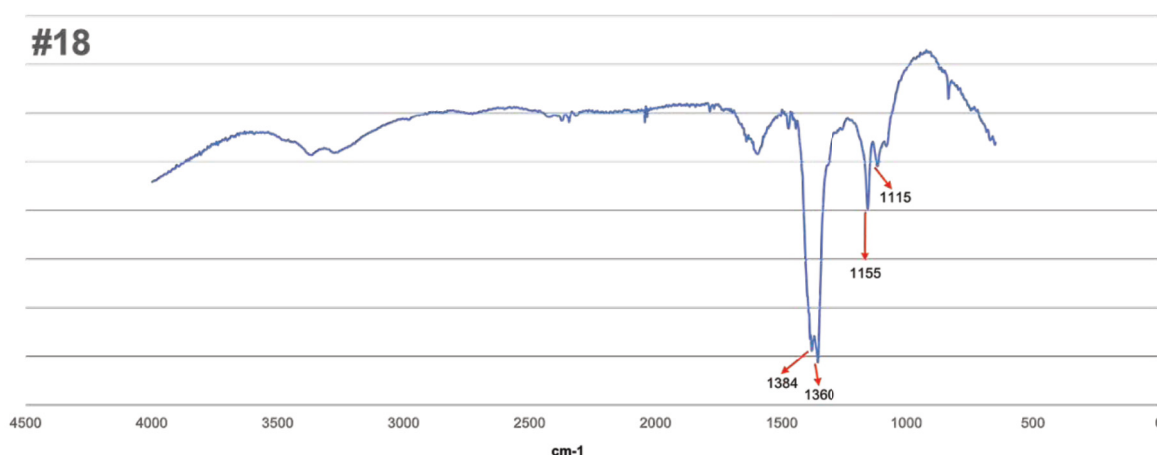


FIGURA 82. ESPECTRO DE IR DA PARTÍCULA #18.

A partícula #17 apresentou picos em $\sim 1384\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1640\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 2046\text{ cm}^{-1}$. Eom *et al.* (2016) indica que o pico de 1384 cm^{-1} , observado em partículas de spray de sal marinho, é correspondente ao $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, enquanto que o pico de $\sim 1640\text{ cm}^{-1}$, é indicado como característica da absorção das ligação da partícula de H_2O (EOM *et al.*, 2016; SONG *et al.*, 2013; MASKEY *et al.*, 2011). O pico aparente em $\sim 2046\text{ cm}^{-1}$ mostra a presença de CO.

A partícula #18, apresentou a presença de espécies de nitrato (1360 cm^{-1}), estiramento de C-O aparente no pico 1155 cm^{-1} , Na_2SO_4 pelo pico em 1115 cm^{-1} e, similarmente à #17, um pico em $\sim 1384\text{ cm}^{-1}$, apontando $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Os espectros característicos da partícula #19, localizada na Região 6, está

ilustrado na FIGURA 83.

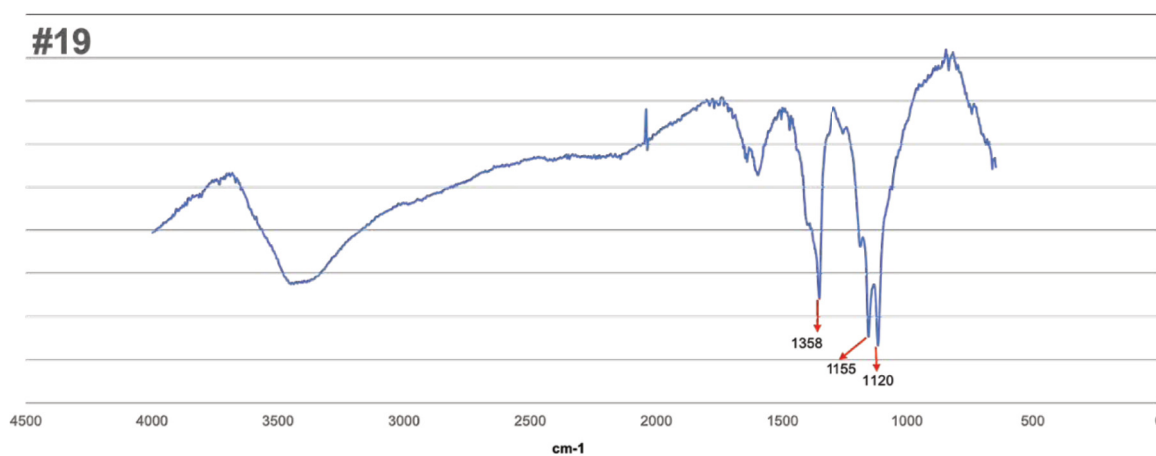


FIGURA 83. ESPECTRO DE IR DA PARTÍCULA #19.

A partícula #19 mostrou feições de absorção em 1120 cm^{-1} , indicando a presença de sulfato, estiramento de C-O em $\sim 1155\text{ cm}^{-1}$ e NaNO_3 ($\sim 1358\text{ cm}^{-1}$).

Os espectros característicos da Região 7, para as partículas #20 e #21, estão ilustrados na FIGURAS 84 e 85.

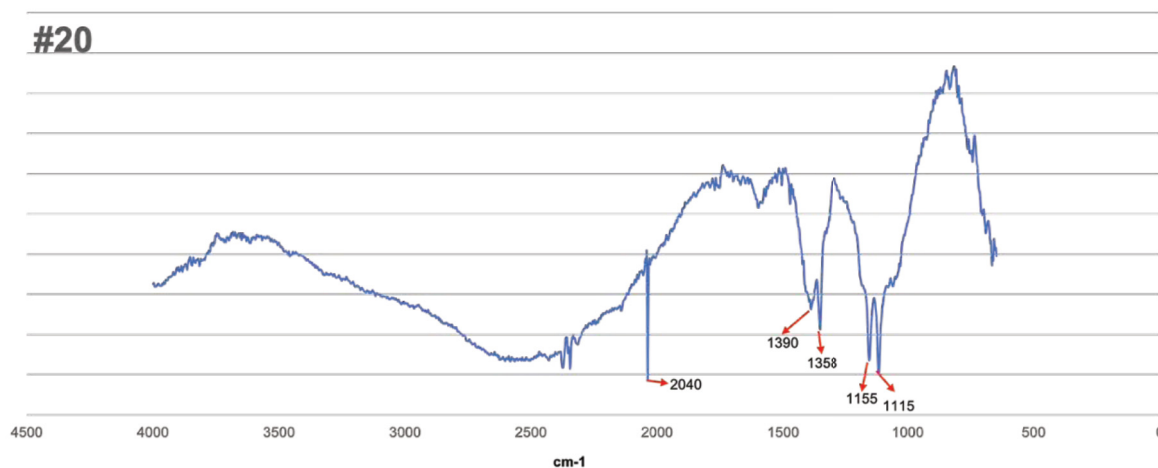


FIGURA 84. ESPECTRO DE IR DA PARTÍCULA #20.

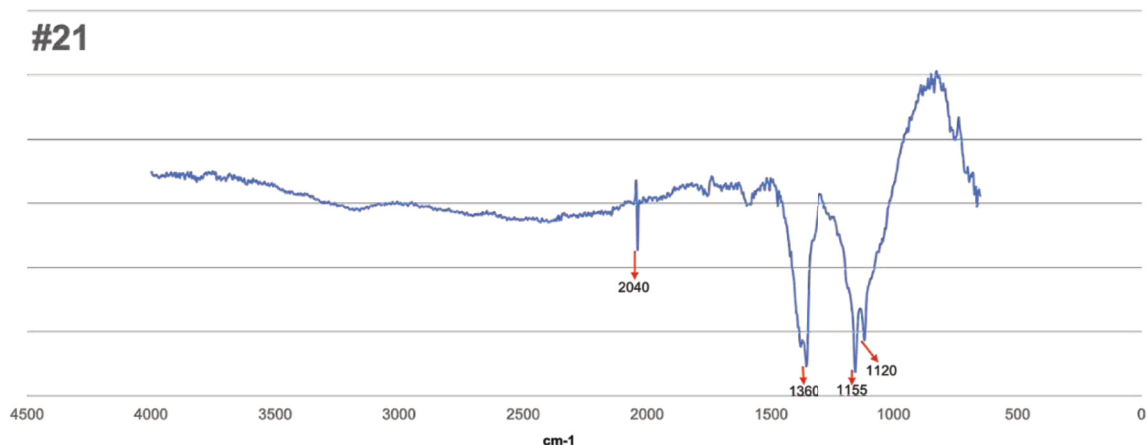


FIGURA 85.ESPECTRO DE IR DA PARTÍCULA #21.

As partículas #20 e #21 apresentaram picos semelhantes em 2040 e 1155 cm^{-1} , indicando NaHCO_3 e estiramento em C-O, respectivamente. Ainda, a partícula #20 mostrou feições de absorção em 1115 cm^{-1} (Na_2SO_4) e nitratos em $\sim 1358 \text{ cm}^{-1}$ (NaNO_3) e $\sim 1390 \text{ cm}^{-1}$ (NO_3^{2-}). A partícula #21 indicou a presença de sulfato ($\sim 1120 \text{ cm}^{-1}$) e espécies de nitrato (1360 cm^{-1}).

Os espectros característicos da Região 8, para as partículas #22 e #23, estão ilustrados na FIGURA 86 e 87.

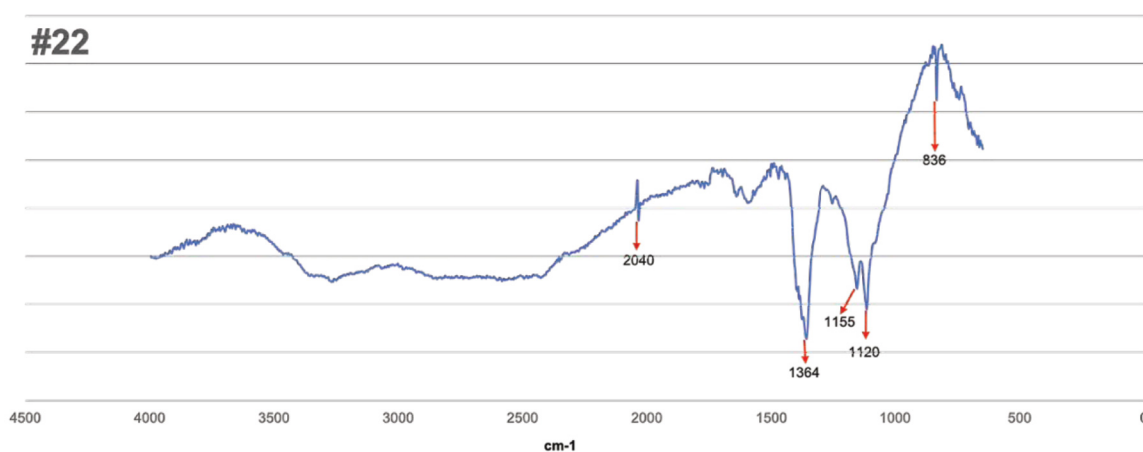


FIGURA 86.ESPECTRO DE IR DA PARTÍCULA #22.

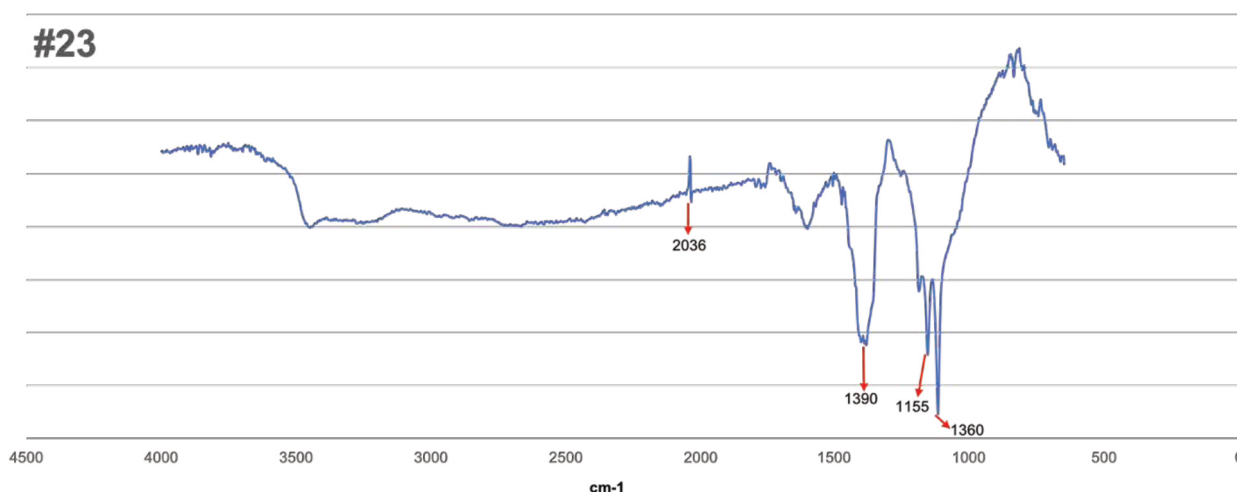


FIGURA 87.ESPECTRO DE IR DA PARTÍCULA #23.

A partícula #22 apresentou picos relativos ao NaNO_3 ($\sim 836 \text{ cm}^{-1}$), à banda de sulfato ($\sim 1120 \text{ cm}^{-1}$), estiramento de C-O ($\sim 1155 \text{ cm}^{-1}$), espécies biogênicas de ambiente marinho ($\sim 1364 \text{ cm}^{-1}$) e NaHCO_3 ($\sim 2040 \text{ cm}^{-1}$). A partícula #23 mostrou feições de absorção em 1155 cm^{-1} (estiramento em C-O), 1360 cm^{-1} (espécies de nitrato), 1390 cm^{-1} (NO_3^{2-}) e $\sim 2040 \text{ cm}^{-1}$ (NaHCO_3).

A TABELA 11 resume todos os picos encontrados para o IR, identificando os agrupamentos de cada feição de absorção.

TABELA 10. PICOS E FEIÇÕES ENCONTRADAS NAS AMOSTRAS, PELA ANÁLISE DE IR.

| Partícula (n° #) | Pico de absorção | Feição de absorção | Referência | Agrupamento |
|------------------|------------------|--------------------|---------------------------|------------------|
| #22 | ~836 | NaNO ₃ | Eom <i>et al.</i> , 2016 | Nitrato |
| #9 | ~836 | NaNO ₃ | Eom <i>et al.</i> , 2016 | |
| #14 | ~1358 | NaNO ₃ | Miller e Wilkins, 1952 | |
| #20 | ~1358 | NaNO ₃ | Miller e Wilkins, 1952 | |
| #9 | ~1358 | NaNO ₃ | Miller e Wilkins, 1952 | |
| #19 | ~1358 | NaNO ₃ | Miller e Wilkins, 1952 | |
| #1 | ~1360 | Nitrato | El-Bahy, 2013 | |
| #3 | ~1360 | Nitrato | El-Bahy, 2013 | |
| #18 | ~1360 | Nitrato | El-Bahy, 2013 | |
| #21 | ~1360 | Nitrato | El-Bahy, 2013 | |
| #23 | ~1360 | Nitrato | El-Bahy, 2013 | |
| #5 | ~1360 | Nitrato | El-Bahy, 2013 | |
| #11 | ~1375 | Nitrato | Song <i>et al.</i> , 2013 | |
| #20 | ~1390 | Nitrato | Song <i>et al.</i> , 2013 | |
| #23 | ~1390 | Nitrato | Song <i>et al.</i> , 2013 | |
| #10 | ~1400 | CO ₃ | Song <i>et al.</i> , 2013 | Carbonato |
| #13 | ~1400 | CO ₃ | Song <i>et al.</i> , 2013 | |
| #15 | ~1400 | CO ₃ | Song <i>et al.</i> , 2013 | |
| #6 | ~1400 | CO ₃ | Song <i>et al.</i> , 2013 | |
| #7 | ~1400 | CO ₃ | Song <i>et al.</i> , 2013 | |
| #8 | ~1400 | CO ₃ | Song <i>et al.</i> , 2013 | |
| #11 | ~1400 | CO ₃ | Song <i>et al.</i> , 2013 | |
| #12 | ~1410 | KHCO ₃ | Miller e Wilkins, 1952 | |
| #2 | ~1410 | KHCO ₃ | Miller e Wilkins, 1952 | |
| #16 | ~1597 | CO ₃ | Song <i>et al.</i> , 2010 | |
| #9 | ~1600 | CO ₃ | Song <i>et al.</i> , 2011 | |
| #10 | ~1600 | CO ₃ | Song <i>et al.</i> , 2012 | |
| #15 | ~1600 | CO ₃ | Song <i>et al.</i> , 2013 | |
| #19 | ~1600 | CO ₃ | Song <i>et al.</i> , 2014 | |
| #2 | ~2040 | NaHCO ₃ | Miller e Wilkins, 1952 | |
| #22 | ~2040 | NaHCO ₃ | Miller e Wilkins, 1952 | |
| #23 | ~2040 | NaHCO ₃ | Miller e Wilkins, 1952 | |
| #21 | ~2040 | NaHCO ₃ | Miller e Wilkins, 1952 | |
| #6 | ~2040 | NaHCO ₃ | Miller e Wilkins, 1952 | |
| #7 | ~2040 | NaHCO ₃ | Miller e Wilkins, 1952 | |
| #8 | ~2040 | NaHCO ₃ | Miller e Wilkins, 1952 | |

| | | | | |
|-----|-------|---|--|--------------------------------|
| #10 | ~2040 | NaHCO ₃ | Miller e Wilkins, 1952 | |
| #11 | ~2040 | NaHCO ₃ | Miller e Wilkins, 1952 | |
| #15 | ~2040 | NaHCO ₃ | Miller e Wilkins, 1952 | |
| #20 | ~2040 | NaHCO ₃ | Miller e Wilkins, 1952 | |
| #12 | ~2046 | C-O | Kalamaras <i>et al.</i> , 2009 | |
| #13 | ~2046 | C-O | Kalamaras <i>et al.</i> , 2009 | |
| #14 | ~2046 | C-O | Kalamaras <i>et al.</i> , 2009 | |
| #16 | ~2046 | C-O | Kalamaras <i>et al.</i> , 2009 | |
| #17 | ~2046 | C-O | Kalamaras <i>et al.</i> , 2009 | |
| #18 | ~2046 | C-O | Kalamaras <i>et al.</i> , 2009 | |
| #9 | ~2046 | C-O | Kalamaras <i>et al.</i> , 2009 | |
| #2 | ~2347 | v ₃ CO ₂ | Wang <i>et al.</i> , 2003 | |
| #3 | ~2347 | v ₃ CO ₂ | Wang <i>et al.</i> , 2003 | |
| #4 | ~2347 | v ₃ CO ₂ | Wang <i>et al.</i> , 2003 | |
| #1 | ~2347 | v ₃ CO ₂ | Wang <i>et al.</i> , 2003 | |
| #20 | ~1155 | C-O | Wong <i>et al.</i> , 1991 | |
| #14 | ~1155 | C-O | Wong <i>et al.</i> , 1991 | |
| #3 | ~1155 | C-O | Wong <i>et al.</i> , 1191 | |
| #5 | ~1155 | C-O | Wong <i>et al.</i> , 1191 | |
| #9 | ~1155 | C-O | Wong <i>et al.</i> , 1191 | |
| #19 | ~1155 | C-O | Wong <i>et al.</i> , 1191 | |
| #22 | ~1155 | C-O | Wong <i>et al.</i> , 1191 | |
| #18 | ~1155 | C-O | Wong <i>et al.</i> , 1191 | |
| #21 | ~1155 | C-O | Wong <i>et al.</i> , 1191 | |
| #23 | ~1155 | C-O | Wong <i>et al.</i> , 1191 | |
| #1 | ~1155 | C-O | Wong <i>et al.</i> , 1191 | |
| #16 | ~1155 | C-O | Wong <i>et al.</i> , 1191 | |
| #16 | ~1364 | espécies biogênicas ou húmicas (ambiente marinho) | Maskey <i>et al.</i> , 2011 | espécies biogênicas |
| #22 | ~1364 | | Maskey <i>et al.</i> , 2011 | |
| #17 | ~1640 | H ₂ O | Maskey <i>et al.</i> , 2011 Song <i>et al.</i> , 2013 | H₂O |
| #1 | ~1102 | Na ₂ SO ₄ | Eom <i>et al.</i> , 2016 | Sulfatos |
| #2 | ~1102 | Na ₂ SO ₄ | Eom <i>et al.</i> , 2016 | |
| #12 | ~1115 | Na ₂ SO ₄ | Song <i>et al.</i> , 2013 | |
| #18 | ~1115 | Na ₂ SO ₄ | Song <i>et al.</i> , 2013 | |
| #20 | ~1115 | Na ₂ SO ₄ | Song <i>et al.</i> , 2013 | |
| #11 | ~1120 | Sulfato | Song <i>et al.</i> , 2013 | |
| #14 | ~1120 | Sulfato | Song <i>et al.</i> , 2013 | |

| | | | | |
|-----|-------|--|-----------------------------|---|
| #19 | ~1120 | Sulfato | Song <i>et al.</i> , 2013 | |
| #5 | ~1120 | Sulfato | Song <i>et al.</i> , 2013 | |
| #7 | ~1120 | Sulfato | Song <i>et al.</i> , 2013 | |
| #9 | ~1120 | Sulfato | Song <i>et al.</i> , 2013 | |
| #21 | ~1120 | Sulfato | Song <i>et al.</i> , 2013 | |
| #22 | ~1120 | Sulfato | Song <i>et al.</i> , 2013 | |
| #8 | ~1120 | Sulfato | Song <i>et al.</i> , 2013 | |
| #10 | ~1120 | Sulfato | Song <i>et al.</i> , 2013 | |
| #13 | ~1120 | Sulfato | Song <i>et al.</i> , 2013 | |
| #15 | ~1120 | Sulfato | Song <i>et al.</i> , 2013 | |
| #16 | ~1122 | Sulfato | Maskey <i>et al.</i> , 2011 | |
| #4 | ~1122 | Sulfato | Maskey <i>et al.</i> , 2011 | |
| #6 | ~1135 | CaSO ₄ | Eom <i>et al.</i> , 2016 | |
| #17 | ~1384 | Mg(NO ₃) ₂ -xH ₂ O | Eom <i>et al.</i> , 2016 | Mg(NO₃)₂-xH₂O |
| #18 | ~1384 | Mg(NO ₃) ₂ -xH ₂ O | Eom <i>et al.</i> , 2016 | |

APÊNDICE 3 – FEIÇÕES DE ESPALHAMENTO DOS PICOS DE RAMAN

Os espectros de RAMAN, juntamente com seus respectivos picos, estão dispostos a seguir na TABELA 12 a seguir.

TABELA 11. PICOS DE ESPALHAMENTO DE 66 PARTÍCULAS (300 PICOS) REFERENTES AO RAMAN, NA AMOSTRA DO CRIOSFERA-1.

| Partícula 1 | | | | | |
|------------------|---------------------|---|--|---------------------------------|------------------------------|
| cm ⁻¹ | Intensidade do pico | | Feições de espalhamento | | |
| 457 | Fraca | K ₂ SO ₄ | v ₂ SO ₄ | Buzgar <i>et al.</i> , 2009 | Montero <i>et al.</i> , 1974 |
| 621 | Fraca | | O-Si-O modo de flexão | Frost <i>et al.</i> , 2007 | |
| 979 | Moderada | PbSO ₄ | v ₁ SO ₄ | Buzgar <i>et al.</i> , 2009 | Susana <i>et al.</i> , 2006 |
| 997 | Fraca | | v(C-C) | F, Wang <i>et al.</i> , 2008 | |
| Partícula 2 | | | | | |
| cm ⁻¹ | Intensidade do pico | | Feições de espalhamento | | |
| 453 | Fraca | | v(S-S) | Horiba | |
| 617 | Muito Fraca | | v ₄ -SO ₄ ²⁻ | Rudolph, Irmer and Hefter, 2003 | |
| 979 | Moderada | PbSO ₄ | v ₁ SO ₄ | Buzgar <i>et al.</i> , 2009 | Susana <i>et al.</i> , 2006 |
| 1091 | Muito Fraca | | v ₁ (CO ₃) ²⁻ | Frost <i>et al.</i> , 2008 | |
| Partícula 3 | | | | | |
| cm ⁻¹ | Intensidade do pico | | Feições de espalhamento | | |
| 452 | Fraca | | v ₄ dobramento PO ₄ | Frost <i>et al.</i> , 2004 | |
| 621 | Fraca | | O-Si-O | Frost <i>et al.</i> , 2007 | |
| 979 | Forte | PbSO ₄ | v ₁ SO ₄ | Buzgar <i>et al.</i> , 2009 | Susana <i>et al.</i> , 2006 |
| 1104 | Muito Fraca | | v ₃ (SO ₄) ²⁻ modo alongamento antisimétrico | Frost <i>et al.</i> , 2013 | Buzgar <i>et al.</i> , 2009 |
| 2673 | Muito Fraca | | | Kang <i>et al.</i> , 2015 | |
| Partícula 4 | | | | | |
| cm ⁻¹ | Intensidade do pico | | Feições de espalhamento | | |
| 443 | Fraca | | v(S-S) | Horiba | |
| 617 | Fraca | | v ₄ SO ₄ ²⁻ | Rudolph, Irmer and Hefter, 2003 | |
| 971 | Muito Forte | | v (SiO ₄) ⁴⁻ | Frost <i>et al.</i> , 2007 | |
| 1096 | Fraca | Cu ₂ CO ₃ (OH) ₂ | Vibrações de carbonato | Frost <i>et al.</i> , 2002 | |
| 1406 | Muito Fraca | | Vibrações de hidroxila | Xu <i>et al.</i> , 2014 | |

| Partícula 5 | | | | |
|------------------|---------------------|---------------------------------|--|-----------------------------------|
| cm ⁻¹ | Intensidade do pico | | Feições de espalhamento | |
| 443 | Moderada | | v(S-S) | Horiba |
| 549 | Fraca | | v ₄ (PO ₄) ₃ | Frost <i>et al.</i> , 2007 |
| 617 | Fraca | | v ₄ SO ₄ ²⁻ | Rudolph, Irmer and Hefter, 2003 |
| 971 | Forte | | v (SiO ₄) ⁴⁻ | Frost <i>et al.</i> , 2007 |
| 1095 | Fraca | | Bandas de alongamento simétricas de carbonato | Frost <i>et al.</i> , 2002 |
| Partícula 6 | | | | |
| cm ⁻¹ | Intensidade do pico | | Feições de espalhamento | |
| 443 | Fraca | | v(S-S) | Horiba |
| 553 | Fraca | PbSO ₄ | v ₂ SO ₄ | Buzgar <i>et al.</i> , 2009 |
| 617 | Fraca | | v ₄ SO ₄ ²⁻ | Rudolph, Irmer and Hefter, 2003 |
| 971 | Moderada | | v (SiO ₄) ⁴⁻ | Frost <i>et al.</i> , 2007 |
| 1079 | Fraca | | | |
| 1092 | Fraca | | v ₁ modos de alongamento simétricos de (CO ₃) ²⁻ | Frost <i>et al.</i> , 2004 |
| Partícula 7 | | | | |
| cm ⁻¹ | Intensidade do pico | | Feições de espalhamento | |
| 443 | Fraca | | v(S-S) | Horiba |
| 608 | Fraca | Fe ₂ O ₃ | | Jorge-Villar <i>et al.</i> , 2006 |
| 971 | Muito Forte | | v (SiO ₄) ⁴⁻ | Frost <i>et al.</i> , 2007 |
| 1092 | Fraca | | v ₁ modos de alongamento simétricos de (CO ₃) ²⁻ | Frost <i>et al.</i> , 2004 |
| Partícula 8 | | | | |
| cm ⁻¹ | Intensidade do pico | | Feições de espalhamento | |
| 443 | Fraca | | v(S-S) | Horiba |
| 617 | Fraca | | v ₄ SO ₄ ²⁻ | Rudolph, Irmer and Hefter, 2003 |
| 971 | Muito Forte | | v (SiO ₄) ⁴⁻ | Frost <i>et al.</i> , 2007 |
| 1100 | Fraca | Na ₂ SO ₄ | | RRUFF |
| 1406 | Muito Fraca | | Vibrações de hidroxila | Xu <i>et al.</i> , 2014 |

| Partícula 9 | | | | |
|------------------|---------------------|---|--|-----------------------------------|
| cm ⁻¹ | Intensidade do pico | | Feições de espalhamento | |
| 443 | Moderada | | v(S-S) | Horiba |
| 553 | Fraca | PbSO ₄ | v ₂ SO ₄ | Buzgar <i>et al.</i> , 2009 |
| 612 | Fraca | | v ₄ PO ₄ ³⁻ | Reddy <i>et al.</i> , 2005 |
| 787 | Fraca | | vibrações de óxido de cálcio / hidróxido | Chiriu <i>et al.</i> , 2014 |
| 971 | Muito Forte | | v (SiO ₄) ⁴⁻ | Frost <i>et al.</i> , 2007 |
| 1079 | Fraca | | | Pešková <i>et al.</i> , 2011 |
| Partícula 10 | | | | |
| cm ⁻¹ | Intensidade do pico | | Feições de espalhamento | |
| 443 | Fraca | | C=C torção | Chaabane <i>et al.</i> , 2008 |
| 612 | Fraca | | v ₄ PO ₄ ³⁻ | Reddy <i>et al.</i> , 2005 |
| 971 | Muito Forte | | v (SiO ₄) ⁴⁻ | Frost <i>et al.</i> , 2007 |
| Partícula 11 | | | | |
| cm ⁻¹ | Intensidade do pico | | Feições de espalhamento | |
| 447 | Moderada | | SO ₄ | Periasamy <i>et al.</i> , 2009 |
| 791 | Moderada | | v ₁ (TeO ₃) ²⁻ | Frost <i>et al.</i> , 2008 |
| 975 | Muito Forte | (NH ₄) ₂ SO ₄ | | Sze <i>et al.</i> , 2001 |
| 1074 | Forte | | v ₃ SO ₄ | Buzgar <i>et al.</i> , 2009 |
| 2937 | Moderada | DMSO | C-H alongamento simétrico | Martens <i>et al.</i> , 2002 2002 |
| 3021 | Moderada | | alongamento – hidroxila | Frost <i>et al.</i> , 2003 |
| Partícula 12 | | | | |
| cm ⁻¹ | Intensidade do pico | | Feições de espalhamento | |
| 447 | Moderada | | SO ₄ | Periasamy <i>et al.</i> , 2009 |
| 617 | Moderada | | v ₄ SO ₄ ²⁻ | Rudolph, Irmer and Hefter, 2003 |
| 971 | Muito Forte | | v (SiO ₄) ⁴⁻ | Frost <i>et al.</i> , 2007 |
| 1095 | Moderada | | bandas de alongamento simétricas de carbonato | Frost <i>et al.</i> , 2002 |
| Partícula 13 | | | | |
| cm ⁻¹ | Intensidade do pico | | Feições de espalhamento | |
| 447 | Moderada | | SO ₄ | Periasamy <i>et al.</i> , 2009 |
| 787 | Moderada | | vibrações de óxido de cálcio / hidróxido | Chiriu <i>et al.</i> , 2014 |
| 971 | Muito Forte | | v (SiO ₄) ⁴⁻ | Frost <i>et al.</i> , 2007 |
| 1074 | Forte | | v ₃ SO ₄ | Buzgar <i>et al.</i> , 2009 |

| Partícula 14 | | | |
|------------------|---------------------|---------------------------------|--|
| cm ⁻¹ | Intensidade do pico | | Feições de espalhamento |
| 443 | Fraca | | C=C torção Chaabane <i>et al.</i> , 2008 |
| 617 | Fraca | | v ₄ SO ₄ ²⁻ Rudolph, Irmer and Hefter, 2003 |
| 971 | Muito Forte | | v (SiO ₄) ⁴⁻ Frost <i>et al.</i> , 2007 |
| 1100 | Muito Fraca | Na ₂ SO ₄ | RRUFF |
| 1406 | Muito Fraca | | vibrações de hidroxila Xu <i>et al.</i> , 2014 |
| 1657 | Muito Fraca | | C=O vibrações de alongamento Gunasekaran, <i>et al.</i> , 2009 |
| Partícula 15 | | | |
| cm ⁻¹ | Intensidade do pico | | Feições de espalhamento |
| 443 | Fraca | | C=C torção Chaabane <i>et al.</i> , 2008 |
| 612 | Fraca | | v ₄ PO ₄ ³⁻ Reddy <i>et al.</i> , 2005 |
| 971 | Muito Forte | | v (SiO ₄) ⁴⁻ Frost <i>et al.</i> , 2007 |
| Partícula 16 | | | |
| cm ⁻¹ | Intensidade do pico | | Feições de espalhamento |
| 443 | Moderada | | C=C torção Chaabane <i>et al.</i> , 2008 |
| 612 | Fraca | | v ₄ PO ₄ ³⁻ Reddy <i>et al.</i> , 2005 |
| 971 | Muito Forte | | v (SiO ₄) ⁴⁻ Frost <i>et al.</i> , 2007 |
| Partícula 17 | | | |
| cm ⁻¹ | Intensidade do pico | | Feições de espalhamento |
| 443 | Fraca | | C=C torção Chaabane <i>et al.</i> , 2008 |
| 617 | Fraca | | SO ₄ ²⁻ Rudolph, Irmer and Hefter, 2003 |
| 971 | Muito Forte | | v (SiO ₄) ⁴⁻ Frost <i>et al.</i> , 2007 |
| 1095 | Fraca | | bandas de carbonato Frost <i>et al.</i> , 2002 |
| Partícula 18 | | | |
| cm ⁻¹ | Intensidade do pico | | Feições de espalhamento |
| 443 | Fraca | | C=C torção Chaabane <i>et al.</i> , 2008 |
| 608 | Fraca | Fe ₂ O ₃ | Jorge-Villar <i>et al.</i> , 2006 |
| 971 | Muito Forte | | v (SiO ₄) ⁴⁻ Frost <i>et al.</i> , 2007 |
| 1065 | Muito Fraca | | sulfato Donald <i>et al.</i> , 1996 |

| Partícula 19 | | | | |
|--------------|---------------------|---|-------------------------------------|-----------------------------------|
| cm-1 | Intensidade do pico | | Feições de espalhamento | |
| 443 | Fraca | | C=C torção | Chaabane <i>et al.</i> , 2008 |
| 617 | Fraca | | SO ₄ ²⁻ | Rudolph, Irmer and Hefter, 2003 |
| 971 | Muito Forte | | v (SiO ₄) ⁴⁻ | Frost <i>et al.</i> , 2007 |
| 1100 | Muito Fraca | Na ₂ SO ₄ | | RRUFF |
| 1406 | Muito Fraca | | vibrações de hidroxilas | Xu <i>et al.</i> , 2014 |
| 1661 | Muito Fraca | | v C=O | El-Bahy, 2005 |
| Partícula 20 | | | | |
| cm-1 | Intensidade do pico | | Feições de espalhamento | |
| 443 | Fraca | | C=C torção | Chaabane <i>et al.</i> , 2008 |
| 617 | Fraca | | SO ₄ ²⁻ | Rudolph, Irmer and Hefter, 2003 |
| 971 | Muito Forte | | v (SiO ₄) ⁴⁻ | Frost <i>et al.</i> , 2007 |
| 1096 | Fraca | Cu ₂ CO ₃ (OH) ₂ | carbonato | Frost <i>et al.</i> , 2002 |
| 1406 | Fraca | | vibrações de hidroxilas | Xu <i>et al.</i> , 2014 |
| 1669 | Fraca | | C=O alongamento | Gunasekaran, <i>et al.</i> , 2009 |
| Partícula 21 | | | | |
| cm-1 | Intensidade do pico | | Feições de espalhamento | |
| 443 | Fraca | | C=C torção | Chaabane <i>et al.</i> , 2008 |
| 608 | Fraca | Fe ₂ O ₃ | | Jorge-Villar <i>et al.</i> , 2006 |
| 971 | Muito Forte | | v (SiO ₄) ⁴⁻ | Frost <i>et al.</i> , 2007 |
| Partícula 22 | | | | |
| cm-1 | Intensidade do pico | | Feições de espalhamento | |
| 443 | Fraca | | C=C torção | Chaabane <i>et al.</i> , 2008 |
| 608 | Fraca | Fe ₂ O ₃ | | Jorge-Villar <i>et al.</i> , 2006 |
| 971 | Muito Forte | | v (SiO ₄) ⁴⁻ | Frost <i>et al.</i> , 2007 |
| 1091 | Fraca | | v1 (CO ₃) ²⁻ | Frost <i>et al.</i> , 2008 |
| 2435 | Fraca | | B-H alongamento | Callini <i>et al.</i> , 2016 |
| Partícula 23 | | | | |
| cm-1 | Intensidade do pico | | Feições de espalhamento | |
| 443 | Forte | | C=C torção | Chaabane <i>et al.</i> , 2008 |
| 608 | Moderada | Fe ₂ O ₃ | | Jorge-Villar <i>et al.</i> , 2006 |
| 971 | Muito Forte | | v (SiO ₄) ⁴⁻ | Frost <i>et al.</i> , 2007 |
| 1410 | Moderada | DMSO | HCH/DCD deformação | Martens <i>et al.</i> , 2002 2002 |

| Partícula 24 | | | | |
|--------------|---------------------|---------------------------------|-------------------------------------|--|
| cm-1 | Intensidade do pico | Feições de espalhamento | | |
| 443 | Moderada | | C=C torção | Chaabane <i>et al.</i> , 2008 |
| 617 | Moderada | | SO ₄ ²⁻ | Rudolph, Irmer and Hefter, 2003 |
| 971 | Muito Forte | | v (SiO ₄) ⁴⁻ | Frost <i>et al.</i> , 2007 |
| 1100 | Moderada | Na ₂ SO ₄ | | RRUFF |
| Partícula 25 | | | | |
| cm-1 | Intensidade do pico | Feições de espalhamento | | |
| 452 | Moderada | | PO ₄ | Frost <i>et al.</i> , 2004 |
| 979 | Muito Forte | PbSO ₄ | SO ₄ | Buzgar <i>et al.</i> , 2009 Susana <i>et al.</i> , 2006 |
| 1095 | Moderada | | bandas de carbonato | Frost <i>et al.</i> , 2002 |
| 2435 | Fraca | | B-H alongamento | Callini <i>et al.</i> , 2016 |
| Partícula 26 | | | | |
| cm-1 | Intensidade do pico | Feições de espalhamento | | |
| 443 | Moderada | | C=C torção | Chaabane <i>et al.</i> , 2008 |
| 617 | Moderada | | SO ₄ ²⁻ | Rudolph, Irmer and Hefter, 2003 |
| 971 | Muito Forte | | v (SiO ₄) ⁴⁻ | Frost <i>et al.</i> , 2007 |
| 1083 | Moderada | CaCO ₃ | | Buzgar <i>et al.</i> , 2009 |
| Partícula 27 | | | | |
| cm-1 | Intensidade do pico | Feições de espalhamento | | |
| 447 | Fraca | | SO ₄ | Periasamy <i>et al.</i> , 2009 |
| 617 | Fraca | | SO ₄ ²⁻ | Rudolph, Irmer and Hefter, 2003 |
| 971 | Muito Forte | | v (SiO ₄) ⁴⁻ | Frost <i>et al.</i> , 2007 |
| 1100 | Muito Fraca | Na ₂ SO ₄ | | RRUFF |
| 1410 | Muito Fraca | DMSO | HCH/DCD deformação | Martens <i>et al.</i> , 2002 2002 |
| 1661 | Muito Fraca | | v C=O | El-Bahy, 2005 |
| Partícula 28 | | | | |
| cm-1 | Intensidade do pico | Feições de espalhamento | | |
| 447 | Fraca | | SO ₄ | Periasamy <i>et al.</i> , 2009 |
| 617 | Fraca | | SO ₄ ²⁻ | Rudolph, Irmer and Hefter, 2003 |
| 971 | Muito Forte | | v (SiO ₄) ⁴⁻ | Frost <i>et al.</i> , 2007 |
| 1100 | Fraca | Na ₂ SO ₄ | | RRUFF |
| 1406 | Muito Fraca | | vibrações de hidroxilas | Xu <i>et al.</i> , 2014 |

| Partícula 29 | | | |
|--------------|---------------------|---|--|
| cm-1 | Intensidade do pico | Feições de espalhamento | |
| 447 | Fraca | SO ₄ | Periasamy <i>et al.</i> , 2009 |
| 612 | Fraca | PO ₄ ³⁻ | Reddy <i>et al.</i> , 2005 |
| 971 | Muito Forte | v (SiO ₄) ⁴⁻ | Frost <i>et al.</i> , 2007 |
| Partícula 30 | | | |
| cm-1 | Intensidade do pico | Feições de espalhamento | |
| 448 | Moderada | v ₂ sulfato | Buzgar <i>et al.</i> , 2009 |
| 617 | Moderada | SO ₄ ²⁻ | Rudolph, Irmer and Hefter, 2003 |
| 782 | Moderada | SiO alongamento | Frost <i>et al.</i> , 2015 |
| 975 | Muito Forte | (NH ₄) ₂ SO ₄ | Sze <i>et al.</i> , 2001 |
| Partícula 31 | | | |
| cm-1 | Intensidade do pico | Feições de espalhamento | |
| 448 | Moderada | v ₂ sulfato | Buzgar <i>et al.</i> , 2009 |
| 544 | Fraca | CO ₃ | Buzgar <i>et al.</i> , 2009 |
| 558 | Fraca | vibrações de Fe-C-O | Uno <i>et al.</i> , 1985 |
| 617 | Moderada | SO ₄ ²⁻ | Rudolph, Irmer and Hefter, 2003 |
| 782 | Fraca | SiO alongamento | Frost <i>et al.</i> , 2015 |
| 975 | Muito Forte | (NH ₄) ₂ SO ₄ | Sze <i>et al.</i> , 2001 |
| 1074 | Moderada | SO ₄ | Buzgar <i>et al.</i> , 2009 |
| 1100 | Moderada | Na ₂ SO ₄ | RRUFF |
| Partícula 32 | | | |
| cm-1 | Intensidade do pico | Feições de espalhamento | |
| 447 | Fraca | SO ₄ | Periasamy <i>et al.</i> , 2009 |
| 617 | Fraca | SO ₄ ²⁻ | Rudolph, Irmer and Hefter, 2003 |
| 787 | Muito Fraca | óxido de cálcio/ hidroxila | Chiru <i>et al.</i> , 2014 |
| 971 | Muito Forte | v (SiO ₄) ⁴⁻ | Frost <i>et al.</i> , 2007 |
| 1100 | Fraca | Na ₂ SO ₄ | RRUFF |
| 1414 | Fraca | CH ₂ deformação | Motaghi and Shahidi, 2014 |
| 1657 | Muito Fraca | C=O alongamento | Gunasekaran, <i>et al.</i> , 2009 |
| 2756 | Fraca | C-H alongamento | Mani and Suresh, 2009 |
| 2937 | Fraca | DMSO | C-H alongamento Martens <i>et al.</i> , 2002 2002 |

| Partícula 33 | | | | |
|--------------|---------------------|---|--|-----------------------------------|
| cm-1 | Intensidade do pico | Feições de espalhamento | | |
| 322 | Moderada | CaF ₂ | | Klar <i>et al.</i> , 2013 |
| 447 | Moderada | | SO ₄ | Periasamy <i>et al.</i> , 2009 |
| 617 | Moderada | | SO ₄ ²⁻ | Rudolph, Irmer and Hefter, 2003 |
| 975 | Muito Forte | (NH ₄) ₂ SO ₄ | | Sze <i>et al.</i> , 2001 |
| 1087 | Forte | CaCO ₃ | | RRUFF |
| Partícula 34 | | | | |
| cm-1 | Intensidade do pico | Feições de espalhamento | | |
| 443 | Fraca | | v(S-S) | Horiba |
| 617 | Fraca | | SO ₄ ²⁻ | Rudolph, Irmer and Hefter, 2003 |
| 971 | Muito Forte | | v(SiO ₄) ⁴⁻ | Frost <i>et al.</i> , 2007 |
| 1100 | Fraca | Na ₂ SO ₄ | | RRUFF |
| 1414 | Fraca | | CH ₂ deformação | Motaghi and Shahidi, 2014 |
| 1653 | Muito Fraca | | | |
| Partícula 35 | | | | |
| cm-1 | Intensidade do pico | Feições de espalhamento | | |
| 345 | Fraca | | Cu-O | Frost <i>et al.</i> , 2002 |
| 447 | Moderada | | SO ₄ | Periasamy <i>et al.</i> , 2009 |
| 617 | Moderada | | SO ₄ ²⁻ | Rudolph, Irmer and Hefter, 2003 |
| 791 | Moderada | | v ₁ (TeO ₃) ²⁻ | Frost <i>et al.</i> , 2008 |
| 971 | Muito Forte | | v(SiO ₄) ⁴⁻ | Frost <i>et al.</i> , 2007 |
| 1074 | Moderada | | v ₃ SO ₄ | Buzgar <i>et al.</i> , 2009 |
| 2937 | Moderada | DMSO | C-H alongamento | Martens <i>et al.</i> , 2002 2002 |
| Partícula 36 | | | | |
| cm-1 | Intensidade do pico | Feições de espalhamento | | |
| 345 | Fraca | | Cu-O | Frost <i>et al.</i> , 2002 |
| 447 | Fraca | | SO ₄ | Periasamy <i>et al.</i> , 2009 |
| 539 | Fraca | Cl ₂ | | Aggarwal <i>et al.</i> , 2016 |
| 567 | Fraca | | v ₄ (PO ₄) ³⁻ | Frost <i>et al.</i> , 2004 |
| 617 | Fraca | | SO ₄ ²⁻ | Rudolph, Irmer and Hefter, 2003 |
| 791 | Moderada | | v ₁ (TeO ₃) ²⁻ | Frost <i>et al.</i> , 2008 |
| 971 | Muito Forte | | v(SiO ₄) ⁴⁻ | Frost <i>et al.</i> , 2007 |
| 1074 | Moderada | | SO ₄ | Buzgar <i>et al.</i> , 2009 |
| 1410 | Fraca | DMSO | HCH/DCD deformação | Martens <i>et al.</i> , 2002 2002 |
| 2937 | Moderada | DMSO | C-H alongamento | Martens <i>et al.</i> , 2002 2002 |
| 3021 | Fraca | | hidroxila-alongamento | Frost <i>et al.</i> , 2003 |

| Partícula 37 | | | | |
|--------------|---------------------|---------------------------------|--|-----------------------------------|
| cm-1 | Intensidade do pico | Feições de espalhamento | | |
| 444 | Fraca | Ca-P-O picos | mineral | Jorge-Villar <i>et al.</i> , 2006 |
| 617 | Fraca | | (SiO ₄) ²⁻ | Rudolph, Irmer and Hefter, 2003 |
| 971 | Muito Forte | | v (SiO ₄) ⁴⁻ | Frost <i>et al.</i> , 2007 |
| 1100 | Muito Fraca | Na ₂ SO ₄ | | RRUFF |
| 1410 | Muito Fraca | DMSO | HCH/DCD deformação | Martens <i>et al.</i> , 2002 2002 |
| 1661 | Muito Fraca | | C=O | El-Bahy, 2005 |
| Partícula 38 | | | | |
| cm-1 | Intensidade do pico | Feições de espalhamento | | |
| 447 | Fraca | | SO ₄ | Periasamy <i>et al.</i> , 2009 |
| 612 | Fraca | | (PO ₄) ³⁻ | Reddy <i>et al.</i> , 2005 |
| 971 | Muito Forte | | v (SiO ₄) ⁴⁻ | Frost <i>et al.</i> , 2007 |
| 1062 | Muito Fraca | | CO ₃ | Frost and Ericksson, 2005 |
| Partícula 39 | | | | |
| cm-1 | Intensidade do pico | Feições de espalhamento | | |
| 443 | Fraca | | v(S-S) | Horiba |
| 612 | Fraca | | (PO ₄) ³⁻ | Reddy <i>et al.</i> , 2005 |
| 971 | Muito Forte | | v (SiO ₄) ⁴⁻ | Frost <i>et al.</i> , 2007 |
| Partícula 40 | | | | |
| cm-1 | Intensidade do pico | Feições de espalhamento | | |
| 345 | Muito Fraca | | Cu-O | Frost <i>et al.</i> , 2002 |
| 447 | Fraca | | SO ₄ | Periasamy <i>et al.</i> , 2009 |
| 612 | Fraca | | (PO ₄) ³⁻ | Reddy <i>et al.</i> , 2005 |
| 787 | Muito Fraca | | óxido de cálcio/ vibrações de hidroxila | Chiru <i>et al.</i> , 2014 |
| 971 | Muito Forte | | v (SiO ₄) ⁴⁻ | Frost <i>et al.</i> , 2007 |
| 1065 | Fraca | | S-O sulfato | Donald <i>et al.</i> , 1996 |
| 1414 | Muito Fraca | | CH ₂ vibrações de deformações | Motaghi and Shahidi, 2014 |
| 2940 | Fraca | aminoácidos | | Howell <i>et al.</i> , 1999 |
| Partícula 41 | | | | |
| cm-1 | Intensidade do pico | Feições de espalhamento | | |
| 447 | Fraca | | SO ₄ | Periasamy <i>et al.</i> , 2009 |
| 612 | Fraca | | (PO ₄) ³⁻ | Reddy <i>et al.</i> , 2005 |
| 971 | Muito Forte | | v (SiO ₄) ⁴⁻ | Frost <i>et al.</i> , 2007 |
| 1074 | Fraca | | v ₃ SO ₄ | Buzgar <i>et al.</i> , 2009 |

| Partícula 43 | | | | |
|--------------|---------------------|---|---|-----------------------------------|
| cm-1 | Intensidade do pico | | Feições de espalhamento | |
| 448 | Moderada | | v ₂ sulfato | Buzgar <i>et al.</i> , 2009 |
| 552 | Forte | | (PO ₄) ³⁻ | Fros <i>et al.</i> , 2011 |
| 617 | Forte | | (SiO ₄) ²⁻ | Rudolph, Irmer and Hefter, 2003 |
| 782 | Forte | | SiO vibrações de alongamento | Frost <i>et al.</i> , 2015 |
| 975 | Muito Forte | (NH ₄) ₂ SO ₄ | | Sze <i>et al.</i> , 2001 |
| 992 | Forte | | v ₁ SO ₄ | Buzgar <i>et al.</i> , 2009 |
| 1057 | Forte | DMSO | S-O alongamento | Martens <i>et al.</i> , 2002 |
| 2940 | Forte | aminoácidos | | Howell <i>et al.</i> , 1999 |
| Partícula 44 | | | | |
| cm-1 | Intensidade do pico | | Feições de espalhamento | |
| 345 | Moderada | | Cu-O modo flexão | Frost <i>et al.</i> , 2002 |
| 447 | Moderada | | SO ₄ | Periasamy <i>et al.</i> , 2009 |
| 553 | Moderada | PbSO ₄ | v ₂ SO ₄ | Buzgar <i>et al.</i> , 2009 |
| 617 | Moderada | | (SiO ₄) ²⁻ | Rudolph, Irmer and Hefter, 2003 |
| 782 | Moderada | | SiO vibrações de alongamento | Frost <i>et al.</i> , 2015 |
| 975 | Muito Forte | (NH ₄) ₂ SO ₄ | | Sze <i>et al.</i> , 2001 |
| 1057 | Moderada | DMSO | SO alongamento | Martens <i>et al.</i> , 2002 |
| 1091 | Moderada | | v ₁ (CO ₃) ²⁻ | Frost <i>et al.</i> , 2008 |
| 2937 | Moderada | DMSO | C-H alongamento | Martens <i>et al.</i> , 2002 2002 |
| Partícula 45 | | | | |
| cm-1 | Intensidade do pico | | Feições de espalhamento | |
| 447 | Fraca | | SO ₄ | Periasamy <i>et al.</i> , 2009 |
| 548 | Fraca | | PO ₄ | Frost <i>et al.</i> , 2004 |
| 617 | Fraca | | (SiO ₄) ²⁻ | Rudolph, Irmer and Hefter, 2003 |
| 971 | Forte | | v (SiO ₄) ⁴⁻ | Frost <i>et al.</i> , 2007 |
| 1100 | Fraca | Na ₂ SO ₄ | | RRUFF |
| Partícula 46 | | | | |
| cm-1 | Intensidade do pico | | Feições de espalhamento | |
| 548 | Fraca | | PO ₄ | Frost <i>et al.</i> , 2004 |
| 787 | Fraca | | óxido de cálcio/ vibrações de hidroxila | Chiriu <i>et al.</i> , 2014 |
| 988 | Fraca | | PO ₄ | Frost, 2004 |
| 1091 | Fraca | | v ₁ (CO ₃) ²⁻ | Frost <i>et al.</i> , 2008 |

| | | | | |
|---------------------|---------------------|---|---|-----------------------------------|
| 2735 | Fraca | | S-H | Ding, 2015 |
| Partícula 47 | | | | |
| cm-1 | Intensidade do pico | Feições de espalhamento | | |
| 448 | Moderada | | ν_2 sulfato | Buzgar <i>et al.</i> , 2009 |
| 612 | Moderada | | ν_4 (PO ₄) ³⁻ | Reddy <i>et al.</i> , 2005 |
| 971 | Muito Forte | | ν (SiO ₄) ⁴⁻ | Frost <i>et al.</i> , 2007 |
| 992 | Forte | | ν_1 SO ₄ | Buzgar <i>et al.</i> , 2009 |
| 1198 | Fraca | | C-H flexão | Lee <i>et al.</i> , 2010 |
| Partícula 48 | | | | |
| cm-1 | Intensidade do pico | Feições de espalhamento | | |
| 448 | Moderada | | ν_2 sulfato | Buzgar <i>et al.</i> , 2009 |
| 612 | Fraca | | ν_4 (PO ₄) ³⁻ | Reddy <i>et al.</i> , 2005 |
| 971 | Muito Forte | | ν (SiO ₄) ⁴⁻ | Frost <i>et al.</i> , 2007 |
| 992 | Forte | | ν_1 SO ₄ | Buzgar <i>et al.</i> , 2009 |
| Partícula 49 | | | | |
| cm-1 | Intensidade do pico | Feições de espalhamento | | |
| 448 | Moderada | | ν_2 sulfato | Buzgar <i>et al.</i> , 2009 |
| 562 | Forte | | PO ₄ | Frost <i>et al.</i> , 2013 |
| 608 | Moderada | Fe ₂ O ₃ | | Jorge-Villar <i>et al.</i> , 2006 |
| 791 | Forte | | ν_1 (TeO ₃) ²⁻ | Frost <i>et al.</i> , 2008 |
| 975 | Muito Forte | (NH ₄) ₂ SO ₄ | | Sze <i>et al.</i> , 2001 |
| 1074 | Forte | | ν_3 SO ₄ | Buzgar <i>et al.</i> , 2009 |
| 2937 | Forte | DMSO | C-H alongamento simétrico | Martens <i>et al.</i> , 2002 2002 |
| 3021 | Moderada | | alongamento de hidroxila | Frost <i>et al.</i> , 2003 |
| Partícula 50 | | | | |
| cm-1 | Intensidade do pico | Feições de espalhamento | | |
| 345 | Fraca | | Cu-O modo de flexão | Frost <i>et al.</i> , 2002 |
| 448 | Fraca | | ν_2 sulfato | Buzgar <i>et al.</i> , 2009 |
| 567 | Moderada | | ν_4 (PO ₄) ³⁻ | Frost <i>et al.</i> , 2004 |
| 608 | Fraca | | | Jorge-Villar <i>et al.</i> , 2006 |
| 791 | Moderada | | ν_1 (TeO ₃) ²⁻ | Frost <i>et al.</i> , 2008 |
| 971 | Forte | | ν (SiO ₄) ⁴⁻ | Frost <i>et al.</i> , 2007 |
| 1074 | Forte | | ν_3 SO ₄ | Buzgar <i>et al.</i> , 2009 |
| 1414 | Moderada | | CH ₂ deformação | Motaghi and Shahidi, 2014 |
| 2937 | Muito Forte | DMSO | C-H alongamento simétrico | Martens <i>et al.</i> , 2002 2002 |
| 3021 | Forte | | alongamento de hidroxila | Frost <i>et al.</i> , 2003 |

| Partícula 51 | | | | |
|--------------|---------------------|---------------------------------|---|-----------------------------------|
| cm-1 | Intensidade do pico | Feições de espalhamento | | |
| 447 | Moderada | | SO ₄ | Periasamy <i>et al.</i> , 2009 |
| 612 | Moderada | | v ₄ PO ₄ ³⁻ | Reddy <i>et al.</i> , 2005 |
| 971 | Muito Forte | | v (SiO ₄) ⁴⁻ | Frost <i>et al.</i> , 2007 |
| 1410 | Moderada | DMSO | HCH/DCD deformação | Martens <i>et al.</i> , 2002 2002 |
| Partícula 52 | | | | |
| cm-1 | Intensidade do pico | Feições de espalhamento | | |
| 448 | Fraca | | v ₂ sulfato | Buzgar <i>et al.</i> , 2009 |
| 553 | Fraca | | v ₂ SO ₄ | Buzgar <i>et al.</i> , 2009 |
| 612 | Fraca | | v ₄ PO ₄ ³⁻ | Reddy <i>et al.</i> , 2005 |
| 971 | Moderada | | v (SiO ₄) ⁴⁻ | Frost <i>et al.</i> , 2007 |
| 992 | Fraca | | v ₁ SO ₄ | Buzgar <i>et al.</i> , 2009 |
| 1096 | Fraca | | vibrações de carbonatos | Frost <i>et al.</i> , 2002 |
| Partícula 53 | | | | |
| cm-1 | Intensidade do pico | Feições de espalhamento | | |
| 447 | Fraca | | SO ₄ | Periasamy <i>et al.</i> , 2009 |
| 617 | Fraca | | v ₄ SO ₄ ²⁻ | Rudolph, Irmer and Hefter, 2003 |
| 971 | Forte | | v (SiO ₄) ⁴⁻ | Frost <i>et al.</i> , 2007 |
| 1100 | Fraca | Na ₂ SO ₄ | | RRUFF |
| Partícula 54 | | | | |
| cm-1 | Intensidade do pico | Feições de espalhamento | | |
| 447 | Fraca | | SO ₄ | Periasamy <i>et al.</i> , 2009 |
| 544 | Fraca | | CO ₃ | Buzgar <i>et al.</i> , 2009 |
| 617 | Fraca | | v ₄ SO ₄ ²⁻ | Rudolph, Irmer and Hefter, 2003 |
| 971 | Forte | | v (SiO ₄) ⁴⁻ | Frost <i>et al.</i> , 2007 |
| 1100 | Fraca | Na ₂ SO ₄ | | RRUFF |
| Partícula 56 | | | | |
| cm-1 | Intensidade do pico | Feições de espalhamento | | |
| 544 | Fraca | | CO ₃ | Buzgar <i>et al.</i> , 2009 |
| 1091 | Fraca | | v ₁ (CO ₃) ²⁻ | Frost <i>et al.</i> , 2008 |
| Partícula 57 | | | | |
| cm-1 | Intensidade do pico | Feições de espalhamento | | |
| 2428 | Fraca | | -- | |
| 2435 | Fraca | | B-H alongamento | Callini <i>et al.</i> , 2016 |
| 3021 | Muito Forte | | alongamento de hidroxila | Frost <i>et al.</i> , 2003 |

| Partícula 58 | | | | |
|--------------|---------------------|---------------------------------|--|-----------------------------------|
| cm-1 | Intensidade do pico | Feições de espalhamento | | |
| 447 | Moderada | | SO ₄ | Periasamy <i>et al.</i> , 2009 |
| 608 | Moderada | Fe ₂ O ₃ | | Jorge-Villar <i>et al.</i> , 2006 |
| 971 | Muito Forte | | v (SiO ₄) ⁴⁻ | Frost <i>et al.</i> , 2007 |
| Partícula 59 | | | | |
| cm-1 | Intensidade do pico | Feições de espalhamento | | |
| 447 | Moderada | | SO ₄ | Periasamy <i>et al.</i> 2009 |
| 617 | Moderada | | v ₄ SO ₄ ²⁻ | Rudolph, Irmer and Hefter, 2003 |
| 971 | Muito Forte | | v (SiO ₄) ⁴⁻ | Frost <i>et al.</i> , 2007 |
| 1074 | Moderada | | v ₃ SO ₄ | Buzgar <i>et al.</i> ,2009 |
| 1100 | Moderada | Na ₂ SO ₄ | | RRUFF |
| Partícula 60 | | | | |
| cm-1 | Intensidade do pico | Feições de espalhamento | | |
| 447 | Moderada | | SO ₄ | Periasamy <i>et al.</i> 2009 |
| 787 | Moderada | | Óxido de cálcio / vibrações de hidroxila | Chiriu <i>et al.</i> , 2014 |
| 971 | Muito Forte | | v (SiO ₄) ⁴⁻ | Frost <i>et al.</i> , 2007 |
| 1074 | Forte | | v ₃ SO ₄ | Buzgar <i>et al.</i> ,2009 |
| Partícula 61 | | | | |
| cm-1 | Intensidade do pico | Feições de espalhamento | | |
| 447 | Moderada | | SO ₄ | Periasamy <i>et al.</i> 2009 |
| 612 | Moderada | | v ₄ PO ₄ ³⁻ | Reddy <i>et al.</i> , 2005 |
| 791 | Moderada | | v ₁ (TeO ₃) ²⁻ | Frost <i>et al.</i> , 2008 |
| 971 | Muito Forte | | v (SiO ₄) ⁴⁻ | Frost <i>et al.</i> , 2007 |
| 1074 | Moderada | | v ₁ SO ₄ | Buzgar <i>et al.</i> ,2009 |

REFERÊNCIAS SUPLEMENTARES

ALI, A. J., THANGARASU, S., ATHIMOOLAM, S., BAHADUR, S. A. Experimental and Theoretical Vibrational Spectra, Factor Group Analysis and Quantum Chemical Calculations Of Creatininium Benzoate. International Journal of ChemTech Research, 2013.

BUZGAR N., BUZATU A., SANISLAV I. V. The Raman study on certain sulfates. Analele Stiintifice ale Universitatii "Al. I. Cuza" - Iasi, Tome 55, issue 1, 5-23, 2009.

CALLINI, E., SZILAGYI, P. A., PASKEVICIUS, M., STADIE, N. P., REHAULT, J., BUCKLEY, C. E., ZUETTEL, A. Stabilization of volatile $Ti(BH_4)_3$ by nano-confinement in a metal-organic framework. Chemical Science, 7(1), 666-672, 2016.

CAMERLINGO, C., DELFINO, I. PERNA, G., CAPOZZI, V., LEPORE, M. Micro-Raman Spectroscopy and Univariate Analysis for Monitoring Disease Follow-Up." Sensors (Basel, Switzerland) 11(9): 8309-8322, 2011.

CHAABANE, I., HLEL, F., GUIDARA, K. Synthesis, Infra-red, Raman, NMR and structural characterization by X-ray Diffraction of $[C_{12}H_{17}N_2]_2CdCl_4$ and $[C_6H_{10}N_2]_2Cd_3Cl_{10}$ compounds. Physics B, 1:11 DOI: 10.1186/1754-0429-1-11,2008.

CHIRIU, D., RICCI, P. C., POLCARO, A., BRACONI, P., LANZI, D., NADALI, D. Raman Study on Pompeii Potteries: The Role of Calcium Hydroxide on the Surface Treatment," Journal of Spectroscopy, Article ID 435026, 10 pages, 2014. doi:10.1155/2014/435026, 2014.

DAVIDSON, G. Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds: Volume 30, P006-P006. DOI:10.1039/9781847555144-FP006, 2006.

DHAKAL, S., CHAO, K., SCHMIDT, W., QIN, J., KIM, M., & CHAN, D. Evaluation of turmeric powder adulterated with metanil yellow using FT-Raman and FT-IR spectroscopy. Foods, 5(2), 36, 2016.

DONALD, H. A., ADOLFAS, K. G., VYTAS, R. Structural Analysis of Heparin by Raman Spectroscopy, Journal of Pharmaceutical Sciences, Volume 85, Issue 1, Pages 52-56, ISSN 0022-3549, <http://dx.doi.org/10.1021/js950216c>, 1996.

EL-BAHY, G. M. S. FTIR AND RAMAN SPECTROSCOPIC STUDY OF FENUGREEK (*Trigonella foenum graecum* L.) SEEDS. Journal of Applied Spectroscopy, Vol. 72, No. 1, 2005.

EOM, H. J., GUPTA, D., CHO, H. R., HWANG, H. J., HUR, S. D., GIM, Y., & RO, C. U. Single-Partícula investigation of summertime and wintertime Antarctic sea spray aerosols using low-Z Partícula EPMA, Raman microspectrometry, and ATR-FTIR imaging techniques. Atmospheric Chemistry and Physics, v. 16, n. 21, p. 13823-13836, 2016.

FROST, R. L., ČEJKA, J., AYOKO, G. A., WEIER, M. A Raman spectroscopic study of the uranyl phosphate mineral bergenite. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and

Biomolecular Spectroscopy, Volume 66, Issues 4–5, Pages 979-984, ISSN 1386-1425, <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2006.04.036>, 2007.

FROST, R. L., SCHOLZ, R., LÓPEZ, A., XI, Y. Vibrational spectroscopic characterization of the sulphate mineral khademite $\text{Al}(\text{SO}_4)\text{F} \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, Volume 116, Pages 165-169, ISSN 1386 1425, <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2013.07.020>, 2013.

FROST, R. L., SCHOLZ, R., LÓPEZ, A., XI, Y., LIMA, R. M. F., FERREIRA, C. M. Vibrational spectroscopic characterization of the phosphate mineral series eosphorite–childrenite– $(\text{Mn,Fe})\text{Al}(\text{PO}_4)(\text{OH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$. Vibrational Spectroscopy, 67, pp. 14-21, 2013.

FROST, R. L. An infrared and Raman spectroscopic study of the uranyl micas. Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy. 60(7):p. 1469-80, 2004.

FROST, R. L. *et al.* A vibrational spectroscopic study of the silicate mineral normandite – $\text{NaCa}(\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+})(\text{Ti, Nb, Zr})\text{Si}_2\text{O}_7(\text{O, F})_2$. Spectrochimica Acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy, v. 135, p. 801-804, 2015.

FROST, R. L., DICKFOS, M. J. Raman and infrared spectroscopic study of the anhydrous carbonate minerals shortite and barytocalcite. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 71(1):pp. 143-146, 2008.

FROST, R. L., E., K. Raman spectroscopic study of the hydrotalcite desautelsite $\text{Mg}_6\text{Mn}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 61(11):2697, 2005.

FROST, R. L., MARTENS, W. N., RINTOUL, L. AND MAHMUTAGIC, E. AND KLOPROGGE, J. T. Raman spectroscopic study of azurite and malachite at 298 and 77 K. Journal of Raman Spectroscopy, 33(4). pp. 252-259, 2002.

FROST, R. L., MARTENS, W. N., WILLIAMS, P. A. The basic copper phosphate minerals pseudomalachite, ludjibaite and reichenbachite: an infrared emission and Raman spectroscopic study. Neues Jahrbuch fur Mineralogie - Monatshefte 8(1):pp. 337-362, 2003.

FROST, R. L., PALMER, S. J., POGSON, R. Raman spectroscopy of newberyite $\text{Mg}(\text{PO}_3\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – a cave mineral. Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 79(5), pp. 1149-1153, 2011.

FROST, R. L., PINTO, C. S. Raman spectroscopy of the joaquinite minerals. Journal of Raman Spectroscopy 38(7):841 – 845, 2007.

FROST, R. L., SEJKORA, J., ČEJKA, J., & KEEFFE, E. C. Vibrational spectroscopic study of the arsenate mineral strashimirite $\text{Cu}_8(\text{AsO}_4)_4(\text{OH})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — Relationship to other basic copper arsenates. Vibrational Spectroscopy, 50(2), 289-297, 2009.

FROST, R. L., WEIER, M. L., ERICKSON, K. L., CARMODY, O., MILLS, S. J. Raman spectroscopy of phosphates of the variscite mineral group. *J. Raman Spectrosc.*, 35: 1047–1055. doi: 10.1002/jrs.1251, 2004.

Gao, S., & Holmes, A. S. (2004, May). Surface enhanced Raman spectroscopy for non-destructive analysis of surfaces following excimer laser removal of polyimide. In *Advanced Semiconductor Manufacturing. ASMC'04. IEEE Conference and Workshop* (pp. 487-491), 2004.

GUNASEKARAN, S., SAILATHA, E., SESHADRI, S., KUMARESAN, S. FTIR, FT Raman spectra and molecular structural confirmation of isoniazid. *IJPAP Vol.47(01)*, 2009.

HOPE, G. A., WOODS, R. Transient Adsorption of Sulfate Ions during Copper Electrodeposition. *Journal of The Electrochemical Society*, 151(9), C550-C553. doi:10.1149/1.1774186, 2004.

HORIBA, Jobin Yvon. Raman Instrumental Application Note - HORIBA <http://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Documents/Raman/bands.pdf>.

HOWELL, N. K., ARTEAGA, G., NAKAI, S., LI-CHAN, E. C. Raman spectral analysis in the C–H stretching region of proteins and amino acids for investigation of hydrophobic interactions. *Journal of agricultural and food chemistry*, 47(3), 924-933, 1999.

IANOUL, A., COLEMAN, T., ASHER, S. A. UV Resonance Raman Spectroscopic Detection of Nitrate and Nitrite in Wastewater Treatment Processes. *Analytical Chemistry*, 74(6), 1458-1461. doi:10.1021/ac010863q, 2002.

JORRGE-VILLAR, S.E., EDWARDS, H.G., BENNING, L.G Raman spectroscopic and scanning electron microscopic analysis of a novel biological colonisation of volcanic rocks, *Icarus*, Volume 184, Issue 1, Pages 158-169, 2006.

JOVANOVSKI, G., MAKREVSKI, P., SHOPTRAJANOV, B., KAITNER, B., BOEV, B. Minerals from Macedonia Complementary use of vibrational spectroscopy and powder X-ray diffraction for identification and detection purposes. *Prilozi - Makedonska Akademija na Naukite i Umetnostite Oddelenie na Matematicko-Tehnichki Nauki*, 26(1), 7-84, 2005.

KALAMARAS, C. M., PANAGIOTOPOULOU, P., KONDARIDES, D. I., EFSTATHIOU, A. M. Kinetic and mechanistic studies of the water–gas shift reaction on Pt/TiO₂ catalyst. *Journal of Catalysis*, 264(2), 117-129, 2009.

KANG, S., MANDAL, A., CHU, J. H., PARK, J. H., KWON, S. Y., & LEE, C. R. Ultraviolet photoconductive devices with an n-GaN nanorod-graphene hybrid structure synthesized by metal-organic chemical vapor deposition. *Scientific reports*, 5, 2015.

Lee, J., Kim, D., Kim, O. H., Anderson, T., Koller, J., Denomme, D., McElwee-White, L. Analysis of the Homogeneous Thermal Decomposition of the Tungsten

Dimethylhydrazido Complex Cl_4 (CH_3CN) W (NNMe_2) Using in situ Raman Spectroscopy and DFT Calculations. *ECS Transactions*, 28(15), 15-26, 2010.

LI, J., KO, J. W., KO, W. B. Photocatalytic activities of carbon nanocapsules encircled by nickel nanoparticle composites to organic dyes degradation. *Journal of Ceramic Processing Research*, 16(5), 457-461, 2015.

MANI, P., SURESH, S. Vibrational Spectra and Normal Coordinate Analysis Of Acetic Acid Cyclohexyl Ester. *RJC*, 2(2), 307-311, 2009.

MARTENS, W. N., FROST, R. L., KRISTOF, J., THEO KLOPROGGE, J. Raman spectroscopy of dimethyl sulphoxide and deuterated dimethyl sulphoxide at 298 and 77 K. *J. Raman Spectrosc.*, 33: 84–91. doi: 10.1002/jrs.827, 2002.

MASKEY, S., GENG, H., SONG, Y. C., HWANG, H., YOON, Y. J., AHN, K. H., & RO, C. U. Single-Particula characterization of summertime Antarctic aerosols collected at King George Island using quantitative energy-dispersive electron probe X-ray microanalysis and attenuated total reflection Fourier transform-infrared imaging techniques. *Environmental science & technology*, v. 45, n. 15, p. 6275-6282, 2011.

MILLER, F. A., WILKINS, C. H. Infrared spectra and characteristic frequencies of inorganic ions. *Analytical Chemistry* 24, no. 8, 1253-1294, 1952.

MONTERO S., SCHMOLZ R. Raman spectra of orthorhombic sulfate single crystals I: K_2SO_4 , Rb_2SO_4 , Cs_2SO_4 and Tl_2SO_4 . *Journal of Raman Spectroscopy*, 2, p. 101-113, 1974.

MOTAGHI, Z., SHAHIDI, S. FT-Raman Spectroscopy and Electrical Conductivity on Cotton Fabrics via Single-Walled and Carboxylated Single-Walled Carbon Nanotube Treatment. *J Fashion Technol Textile Eng* 2:3. doi:10.4172/2329-9568.1000112, 2014.

P. KLAR, E. LIDORIKIS, A. ECKMANN, I. A. VERZHBITSKIY, A. C. Ferrari, and C. Casiraghi. Raman scattering efficiency of graphene. *Phys. Rev. B* 87, 205435, 2013.

PEŠKOVÁ, Š., MACHOVIČ, V., PROCHÁZKA, P. Raman spectroscopy structural study of fired concrete. *Ceramics - Silikáty. Roč.* 55,4, 410-417, 2011.

R. L. AGGARWAL, FARRAR, L. W., DI CECCA, S., JEYS, T. H. Raman spectra and cross sections of ammonia, chlorine, hydrogen sulfide, phosgene, and sulfur dioxide toxic gases in the fingerprint region 400-1400 cm^{-1} . *AIP Advances* 6, 025310, doi: 10.1063/1.4942109, 2016.

REDDY, B. J., FROST, R. L., MARTENS, W. N. Characterization of conichalcite by SEM, FTIR, Raman and electronic reflectance spectroscopy *Mineralogical Magazine*. 69 (2) 155-167; DOI: 10.1180/0026461056920243, 2005.

RRUFF (American Mineralogist Crystal Structure Database) <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>. Acessado em 20/11/2016.

RUDOLPH, W. W., IRMER, G., HEFTER, G. T. Raman spectroscopic investigation of

speciation in $\text{MgSO}_{4(\text{aq})}$. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5, 5253-5261. DOI: 10.1039/B308951G, 2003.

SOBANSKA, S., HWANG, H., CHOËL, M., JUNG, H. J., EOM, H. J., KIM, H., BARBILLAT, J., RO, C. U. Investigation of the chemical mixing state of individual Asian dust particles by the combined use of electron probe X-ray microanalysis and Raman microspectrometry. *Analytical chemistry*, 84(7), 3145-3154.

SONG, Y. C., EOM, H. J., JUNG, H. J., MALEK, M. A., KIM, H. K., GENG, H. & RO, C. U. Investigation of aged Asian dust Particulas by the combined use of quantitative ED-EPMA and ATR-FTIR imaging. *Atmospheric Chemistry and Physics*, v. 13, n. 6, p. 3463-3480, 2013.

SZE, S. K., SIDDIQUE, N., SLOAN, J. J., ESCRIBANO, R. Raman spectroscopic characterization of carbonaceous aerosols. *Atmospheric Environment*, 35, 561–568, 2001.

UNO, T., NISHIMURA, Y., MAKINO, R., IIZUKA, T., ISHIMURA, Y., TSUBOI, M. The resonance Raman frequencies of the Fe-CO stretching and bending modes in the CO complex of cytochrome P-450cam. *J. Biol. Chem.*, 260, 2023– 2026, 1985.

VAN MANEN, H. J., LENFERINK, A., OTTO, C. Noninvasive Imaging of Protein Metabolic Labeling in Single Human Cells Using Stable Isotopes and Raman Microscopy. *Analytical Chemistry*, 80(24), 9576-9582. doi:10.1021/ac801841y, 2008.

WANG, F., ZHANG, Y.H., ZHAO, L.J., *et al.* Micro-Raman study on the conformation behavior of succinate in supersaturated sodium succinate aerosols. *Phys. Chem.*, 10, p. 4154, 2008.

WANG, L., M. ZHANG AND S. A. T. REDFERN. Infrared study of CO_2 incorporation into Pyrophyllite $[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ during Dehydroxylation. *Clays and Clay Minerals* 51(4): 439-444, 2003.

WATANABE, K., PALONPON, A. F., SMITH, N. I., CHIU, L.-D., KASAI, A., HASHIMOTO, H., FUJITA, K. Structured line illumination Raman microscopy. *Nat Commun*, 6. doi:10.1038/ncomms10095, 2015.

WONG, P. T., WONG, R. K., CAPUTO, T. A., GODWIN, T. A., RIGAS, B. Infrared spectroscopy of exfoliated human cervical cells: evidence of extensive structural changes during carcinogenesis. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 88(24), 10988–10992, 1991.

XU, Z., AO, Z., CHU, D., YOUNIS, A., LI, C.M., LI, S. Reversible hydrophobic to hydrophilic transition in graphene via water splitting induced by UV irradiation. *Sci. Rep.* 4, 6450, 2014.

ZHU, J., ZHOU, J., GUO, J., CAI, W., LIU, B., WANG, Z., & SUN, Z. Surface-enhanced Raman spectroscopy investigation on human breast cancer cells. *Chemistry Central Journal*, 7(1), 37, 2013.