

A COMPOSIÇÃO ELEMENTAR E AS FONTES DE AEROSSÓIS NA ATMOSFERA

PAULO ARTAXO, FÁTIMA ANDRADE e ALBERTO SETZER (1)

Universidade de São Paulo
C.P. 20516, 01498 São Paulo, SP, Brasil
Instituto de Pesquisas Espaciais (1)
C.P. 515, 12201 São José dos Campos, SP, Brasil

ABSTRACT

This work reports a composition study of aerosols sampled since 1985 at the Brazilian Antarctic station Com. Ferraz, King George Island in Antarctica. Nuclear method for total analysis like PIXE as well as X-ray electron micropulse method for individual particle analysis have been employed. Very low aerosol concentrations are found; 85% of the aerosol have marine composition but soil and sulphur compounds are also present in the fine particulate.

RESUMO

Este trabalho descreve um estudo da composição dos aerossóis coletados desde 1985 na Estação Antártica Comandante Ferraz, Ilha Rei George. Foram empregados métodos nucleares para análise total, como o PIXE, bem como a microsonda eletrônica de Raios-X para análise a nível de partícula individual. A massa total encontrada foi bastante baixa. 85% dos aerossóis são de origem marinha, mas partículas de solo e compostos de enxofre também foram encontrados na fração mais fina.

INTRODUÇÃO

A atmosfera do nosso planeta está sofrendo modificação sensível na composição de gases como CO_2 , CH_4 , clorofluorcarbonos, ozônio e outros. As atividades antropogênicas, também injetam na atmosfera grande quantidade de aerossóis com concentrações apreciáveis de metais pesados e enxofre. O monitoramento da concentração de metais pesados na atmosfera pode fornecer dados importantes ao estudo do impacto que as atividades antropogênicas realizam sobre a biosfera. Este efeito será mais fácil de ser detectado em áreas remotas, longe das fontes, com impacto direto sobre os receptores. Para estudos deste tipo é essencial utilizarmos técnicas de muita sensibilidade como o PIXE, acoplados com modernas análises multivariadas de dados.

AMOSTRAGEM

Aerossóis estão sendo amostrados desde janeiro de 1985 na Estação Brasileira "Comandante Ferraz", na Ilha Rei George, na Península Antártica. Estão sendo utilizados amostradores de particulado fino e grosso, com filtros Nuclepore. O particulado grosso ($2.0 < dp < 15 \mu\text{m}$) é coletado em um fil-

tro de 8.0 μm de poro, e o particulado fino ($d_p < 2.0 \mu\text{m}$) em um filtro de 0.4 μm .

TÉCNICAS ANALÍTICAS

A concentração total do particulado fino e grosso foi medido em uma microbalança eletrônica no Instituto de Física da Universidade de São Paulo (IFUSP). A concentração elementar foi determinada pelo método de análise nuclear PIXE ("Particle Induced X-ray Emission"). Através da irradiação com um feixe de prótons de 2,4 MeV, medimos a concentração elementar de 21 elementos. Os limites de detecção são extremamente baixos, da ordem de 0,01 ng/m^3 para elementos com $Z > 26$. A precisão e correção do PIXE são da ordem de 10 % para elementos mais pesados que o alumínio, e de 15 % para o sódio e o magnésio. A análise de partículas individuais foi feita pelo Método "Automated Electron Probe X-ray Microanalysis (EPMA)". (Storms et al., 1987), em um microscópio eletrônico JEOL JXA 733 superprobe.

ANÁLISE DOS DADOS

As concentrações elementares medidas por PIXE foram analisadas pela técnica multivariada APFA

("Absolute Principal Factor Analysis") (Artaxo et al., 1987). A solução da análise de fatores principais sofreu rotação VARIMAX e um procedimento de renormalização para estudar os perfis elementares das fontes discriminadas. Para a análise dos dados de partículas individuais utilizou-se "Hierarchical Cluster Analysis", onde se obteve a composição elementar média dos diferentes grupos de partículas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A concentração elementar média para as partículas finas e grossas é apresentada na Tabela 1. A concentração muito baixa de elementos originados de fontes antropogênicas (como Cr, V, Ni, Cu, Pb) mostra a ausência de contribuições antropogênicas locais ou transporte de longa distância de massas de ar poluídas. Os elementos majoritários são os relacionados à produção de aerossóis pelo mar (Na, Mg, Cl). Os elementos relacionados com aerossóis gerados pela ação do vento na crosta terrestre (Al, Si, Ti, Mn, Fe) aparecem em concentrações muito baixas. Enxofre também comparece em baixas concentrações (77.1 ng/m³ na moda fina e 81.01 ng/m³ na moda grossa), e provém de emissões biogênicas de algas marinhas.

TABELA 1
CONCENTRAÇÕES ELEMENTARES MÉDIAS PARA O
AERROSSOL ANTÁRTICO

ELEMENTO	FRAÇÃO FINA (ng/m ³)			FRAÇÃO GROSSA (ng/m ³)		
Na	157.4	± 98.2	(46)	320.4	± 247.9	(47)
Mg	22.9	± 15.5	(46)	56.35	± 33.67	(47)
Al	3.37	± 2.81	(18)	9.94	± 8.07	(47)
Si	83.7	± 45.3	(10)	20.08	± 19.80	(47)
P	--			3.824	± 1.628	(5)
S	77.1	± 45.3	(46)	81.01	± 44.99	(47)
Cl	386	± 291	(46)	1036	± 631	(47)
K	11.6	± 7.19	(46)	28.51	± 15.35	(47)
Ca	14.1	± 10.9	(46)	36.55	± 20.38	(47)
Ti	0.278	± 0.235	(4)	1.089	± 1.029	(47)
Cr	0.459	± 0.293	(12)	0.477	± 0.307	(23)
Mn	0.149	± 0.087	(4)	0.401	± 0.401	(28)
Fe	1.248	± 1.802	(46)	12.94	± 13.40	(47)
Ni	0.0953	± 0.0963	(3)	0.184	± 0.132	(24)
Cu	0.126	± 0.094	(23)	0.617	± 0.565	(40)
Zn	3.093	± 11.26	(46)	10.67	± 13.77	(47)
Se	0.0563	± 0.0311	(18)	--		
Br	2.736	± 1.987	(46)	--		
Rb	0.176	± 0.053	(5)	0.507	± 0.407	(4)
Sr	0.237	± 0.159	(46)	0.674	± 0.432	(47)
Pb	0.171	± 0.109	(14)	0.625	± 0.595	(35)
Massa	2344	± 1198	(46)	4550	± 2230	(47)

OBS.: As concentrações estão em ng/m³ e o número de amostras onde o elemento foi detectado é mostrado em parêntesis. Massa é a concentração total de aerossóis na fração fina (dp < 2.0 µm) ou grossa (2.0 ≤ dp ≤ 15.0 µm).

A Tabela 2 apresenta a estrutura de autovalores da matriz de correlação das concentrações elementares na moda grossa. Somente dois fatores são estatisticamente significantes, e eles explicam 94.9% da variabilidade das concentrações elementares. A Tabela 3 apresenta a matriz dos "factor loadings" para a moda grossa do aerossol antártico. As comunalidades são altas para todas as variáveis, indicando a adequação do modelo. O primeiro fator é claramente aerossol marinho, com participação de Na, Mg, Cl, Sr, K, Ca, e CPM (massa total de aerossóis da moda grossa). O segundo fator representa aerossol da crosta terrestre, com participação de Al, Si, Fe, Ti, e Ca.

A Tabela 4 apresenta a estrutura de autovalores da matriz de correlação de 10 variáveis para a moda fina do aerossol antártico. Três fatores são estatisticamente significantes, e explicam 93.8% da variabilidade das concentrações elementares. A Tabela 5 apresenta a matriz de "factor loadings" para a moda fina. Além dos dois fatores discriminados para a moda grossa, temos também a presença de sulfatos, que são originados da oxidação de DMS emitidos por algas no oceano. As comunalidades são altas para todas as variáveis.

TABELA 2

FRAÇÃO GROSSA DO AEROSSOL ANTÁRTICO: ANÁLISE
DE AUTOVALORES DA MATRIZ DE CORRELAÇÃO

FATOR	AUTOVALOR	PERCENTAGEM DA VARIÂNCIA	PERCENTAGEM
1	7.95	66.2	66.2
2	3.44	28.7	94.9
3	0.16	1.3	96.3
4	0.13	1.1	97.4
5	0.10	0.9	98.2
6	0.06	0.5	98.7
7	0.05	0.5	99.1
8	0.04	0.3	99.5
9	0.02	0.2	99.7
10	0.02	0.2	99.8
11	0.02	0.1	99.9
12	0.01	0.1	100.0

OBS.: Somente dois fatores são estatística significantes e eles explicam 94.9% da variabilidade das variáveis.

TABELA 3

FRAÇÃO GROSSA DO AEROSSOL ANTÁRTICO - MATRIZ DE
FACTOR LOADINGS APÓS ROTAÇÃO VARIMAX JUNTAMENTE
COM A COMUNALIDADE FINAL DE CADA VARIÁVEL

VARIÁVEL	FATOR 1 (AEROSSOL MARINHO)	FATOR 2 (CROSTA TERRESTRE)	COMUNALIDADE
Na	0.947	0.033	0.898
Mg	0.978	0.072	0.961
Cl	0.989	0.033	0.980
Sr	0.878	0.372	0.910
S	0.964	0.152	0.953
CPM	0.947	0.089	0.905
Al	0.194	0.964	0.967
Si	0.057	0.971	0.946
Fe	0.101	0.981	0.973
Ti	0.134	0.979	0.978
K	0.965	0.203	0.972
Ca	0.769	0.597	0.948

TABELA 4

FRAÇÃO FINA DO AEROSOL ANTÁRTICO - ANÁLISE DE
AUTOVALORES DA MATRIZ DE CORRELAÇÃO

FATOR	AUTOVALOR	PORCENTAGEM DA VARIÂNCIA	PORCENTAGEM CUMULATIVA
1	7.39	73.9	73.9
2	1.37	13.7	87.6
3	0.62	6.2	93.8
4	0.23	2.3	96.1
5	0.16	1.6	97.7
6	0.13	1.3	99.0
7	0.05	0.5	99.5
8	0.02	0.2	99.7
9	0.02	0.2	99.9
10	0.01	0.1	100.0

OBS.: Somente 3 fatores são significantes e eles explicam 93.8% a variabilidade dos dados.

TABELA 5

MATRIZ DOS "FACTOR LOADINGS" PARA A MODA FINA
DO AEROSSOL ANTÁRTICO

VARIÁVEL	FATOR 1 (MARINHO)	FATOR 2 (SULFATOS)	FATOR 3 (CROSTA)	COMUNALIDADE
Na	0.894	0.402	-0.047	0.964
Mg	0.937	0.283	-0.110	0.969
Cl	0.963	0.168	-0.108	0.968
K	0.935	0.273	0.095	0.958
Ca	0.944	0.248	0.070	0.957
Br	0.899	-0.064	-0.207	0.856
Sr	0.852	0.371	0.011	0.863
FPM	0.884	0.103	-0.304	0.884
S	0.253	0.947	0.125	0.977
Fe	-0.099	0.107	0.982	0.986

OBS.: FPF é a massa gravimétrica do particulado.

A Tabela 6 apresenta os resultados de "cluster analysis" para as medidas de partículas individuais, para 3 amostras diferentes. É clara a predominância de partículas provenientes de aerossóis marinhos. Podemos também discriminar grupos de alumino-silicatos com participação muito baixa. Partículas orgânicas compõem cerca de 15% do número de partículas. Em cerca de 1.800 partículas, não detectamos nenhuma partícula que pudesse ser originada de fontes antropogênicas.

CONCLUSÕES

Na Estação Brasileira Comandante Ferraz observamos uma atmosfera com concentrações muito baixas de aerossóis. Os aerossóis se dividem em 3 grupos: aerossóis marinhos, que dominam cerca de 85% da população de partículas e responsáveis pelas concentrações de Na, Mg, Cl, Sr, K e Ca; aerossóis de origem do solo, responsáveis pelas concentrações de Al, Si, Fe e Ti; e um terceiro grupo que aparece somente na fração de partículas finas, com a presença de enxofre. Este terceiro grupo provém da oxidação de compostos orgânicos de enxofre emitidos pelas algas marinhas. Não se observou qualquer contribuição antropogênica, e existe uma forte variabilidade sazonal. Durante o inverno as con-

TABELA 6

ANÁLISE DE PARTÍCULAS INDIVIDUAIS PARA A MODA
FINA DO AEROSSOL ANTÁRTICO

Amostra AR7F (470 partículas)	
Tipo de partícula (% pico)	abundância (em %)
Cl [91], Na [8.8]	37.2
Cl [89], Na [10.5]	32.1
Orgânicos	15.3
S [84], Na [14.9]	10.2
Cl [100]	3.4
Cl [66], Na [16.5]	0.8
Amostra AT34F (604 partículas)	
Tipo de partícula (% pico)	abundância (3m %)
Cl [86], Na [10.7]	62.9
Cl [100]	27.6
Orgânicos	15.1
Cl [62.3], S [22], Na [10.8]	7.45
S [53.4], Ca [32.8], Cl [7.9]	2.7
Amostra AT30F (750 partículas)	
Tipo de partícula (% pico)	abundância (3m %)
Cl [87], Na [10.1]	54.9
Cl [63], Na [11.1], S [24.1]	17.6
Orgânicos	11.9
S [86.5]	7.9
Ca [47.3], S [42.9]	6.9
Si [69.9], Al [16.7]	0.8

OBS.: Análise de 3 amostras, com grupos discriminados por "Hierarchical Cluster Analysis".

centrações são reduzidas por um fator de três em relação ao verão antártico. A continuidade das medidas de metais pesados permitirá a análise de tendências de aumento das concentrações de elementos associados às atividades antropogênicas.

AGRADECIMENTOS

Este projeto foi desenvolvido com auxílio da CIRM/PROANTAR, subprojeto no. 9617.

REFERÊNCIAS

- Artaxo, P., H. Storms, F. Bruynseels, R. Van Grieken, W. Maenhaut, Composition and Sources of Aerosols from the Amazon Basin, *J. Geophys. Res.*, Vol. 93, nº D2, 1605-1615, 1988.
- Artaxo, P., and C. Orsini, PIXE and Receptor Models Applied to Remote Aerosol Source Apportionment in Brazil, *Nuclear Instruments & Methods*, B22, 259-263, 1987.
- Storms, H., P. Artaxo, F. Bruynseels, R. Van Grieken, Individual Particle Analysis by Automated EPMA for the Improvement of Source Apportionment Studies for Remote Aerosols, *Microbeam Analysis 1987*, Roy Geiss, editor, 343-346, 1987.